

## Уравнения состояния и фазовые диаграммы

П.Н. Николаев\*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
физический факультет, кафедра квантовой статистики и теории поля  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2  
(Поступила в редакцию 23.07.2023; подписана в печать 11.08.2023)*

В работе исследуется получение уравнений состояния термодинамических систем и расчет на их основе фазовых диаграмм. Проанализированы основные аспекты данной задачи, а также ее современное состояние. Рассмотрены аналитические и геометрические представления термодинамических свойств вещества.

PACS: 01.65.+g, 01.70.+w. УДК: 53.  
Ключевые слова: история науки, философия науки.

### ВВЕДЕНИЕ

Согласно второму началу термодинамики существует температура как особая функция состояния равновесной системы. Отсюда следует, что состояние термодинамической системы определяется совокупностью внешних параметров и температурой [1]. Это приводит к существованию термических и калорических уравнений состояния системы, определяемых или экспериментально, или теоретически [2–15]. Часто термические уравнения состояния называют уравнениями состояния [5, 11, 14, 16–36].

Эмпирическая температура  $t$  определяется по изменению какого-либо параметра термометрического вещества. Но, вообще говоря, температуры, определенные с использованием различных термометрических веществ, не совпадают. Второе начало термодинамики позволяет установить термометрическую шкалу температур, температура по которой не зависит от термометрического вещества. Она называется абсолютной. За единицу термодинамической температуры принят Кельвин ( $1\text{ K}$ ). До 1968 года единица именовалась как градус Кельвина [1].

20 мая 2019 г. четыре базовые единицы системы СИ — килограмм, ампер, кельвин, моль, были переопределены путем фиксации четырех фундаментальных физических постоянных — постоянной Планка, величины элементарного электрического заряда, постоянной Больцмана, постоянной Авогадро соответственно [2, 9].

Общее число термических и калорического уравнений состояния системы равно числу ее степеней свободы. При этом между калорическим и каждым из термических уравнений состояний имеется связь в виде дифференциального уравнения в частных производных. Они получаются из основного уравнения термодинамики, представляющего объединенную запись первого и второго начала термодинамики [1, 10].

Хотя первые уравнения состояния появились давно — в эпоху формирования физики как науки, ре-

альное их широкое использование началось с уравнения Ван-дер-Ваальса [11, 37]. Предложенное как трехпараметрическое уравнение в 1873 г. [5], оно достаточно быстро превратилось в двухпараметрическое после введения представления об универсальной газовой постоянной [14].

Дополненное правилом Максвелла, предложенного почти одновременно Максвеллом и Клаузиусом [5, 38, 39], данное уравнение позволяло определять кривые фазового равновесия, то есть строить фазовые диаграммы.

Данное уравнение содержит две произвольные постоянные, которые характеризуют отталкивание и притяжение. В дальнейшем появилось большое число уравнений, которые описывали разные участки фазовой диаграммы вещества. Общего уравнения состояния, содержащего лишь два параметра, которые бы достаточно хорошо описывали всю фазовую диаграмму, построить не удавалось. В результате стали увеличивать число используемых параметров [11, 14].

В дальнейшем, после формирования представления о базовых системах в статистической термодинамике [8, 12], обобщение идей Ван-дер-Ваальса шло в том направлении, что в качестве части уравнения, определяющего отталкивание, стали использовать выражение для уравнения состояния системы твердых сфер [16]. Эти исследования получили значительное развитие, и был получен целый ряд важных результатов [17–23]. Они были обобщены и на случай квантовых систем твердых сфер [24–28].

Так как в системе твердых сфер возможен фазовый переход упорядоченная-однородная фазы [4], то обобщенное таким образом уравнение состояния Ван-дер-Ваальса уже могло описывать все агрегатные состояния вещества [1].

При крайней простоте уравнение Ван-дер-Ваальса содержит в себе принципиальные особенности молекулярной структуры однородной фазы вещества, а после введения представления о системе твердых сфер как базовой системе — и для упорядоченной фазы. Оно описывает фазовые переходы, наличие метастабильных состояний, критические и сверхкритические состояния вещества [11, 15].

\* nikolaev@phys.msu.ru

В начале двадцатых годов XX века были проведены первые рентгеноструктурные исследования жидкостей, и возникло понятие ближнего порядка в жидкостях [4, 29, 30]. В рамках моделей, предложенных Я.И. Френкелем и П. Дебаем, строятся уравнения состояния жидкости. Но здесь основным приближением является не однородная фаза, а упорядоченная фаза. Хотя это позволило значительно продвинуться в описании фазового перехода жидкость–твердое тело, фазовый переход жидкость–газ в рамках такого рассмотрения описать было сложно.

Для решения возникших проблем построения уравнений состояния для широких областей изменения термодинамических параметров стали широко использовать метод функций распределения, а также различные варианты теории возмущений [8, 12, 31]. В 70 гг. XX века возникает современная теория жидкости — теория Вика–Чандлера–Андерсона [4, 12].

По известным термическим и калорическим уравнениям состояния с помощью начал термодинамики можно определить все термодинамические свойства системы. Сами уравнения состояния устанавливаются из опыта, либо находятся методами статистической физики [1, 6]. В последнем случае используется либо метод Гиббса [7], либо строится статистическая термодинамика по методу Боголюбова [8], который является развитием метода Гиббса. Для построения термодинамики по методу Боголюбова необходимо определить младшие функции распределения (или младшие матрицы плотности в квантовой области), а затем найти термическое и калорическое уравнения состояния [31].

На основе найденных уравнений состояния мы можем найти химический потенциал [1, 6], который играет ключевую роль в определении равновесия и устойчивости как в гомогенной, так и в гетерогенной системе [7]. Гиббс впервые ввел четко определенное понятие химического потенциала, дал определения фазы и компонента. Он создал метод термодинамических потенциалов, позволяющий не только найти условия термодинамического равновесия, но и исследовать устойчивость равновесных гомогенных и гетерогенных систем, а также определить границы устойчивости [4, 7, 9, 10].

Метод фазовых диаграмм [6] (или диаграмм состояния) Гиббс использовал уже в первых термодинамических работах «Графические методы в термодинамике жидкостей» [40] и «Метод геометрического представления термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей» [41]. Здесь были разработаны удобные и наглядные диаграммные методы представления термодинамических соотношений на плоскости и в пространстве.

Особенно полезно использование фазовых диаграмм в общем случае многофазной и многокомпонентной системы. Этим вопросам посвящена основополагающая работа Гиббса «О равновесии гетерогенных веществ» [42].

Обладание информацией о термодинамической ста-

бильности веществ при различных условиях, которое наиболее наглядно представляется на фазовых диаграммах, имеет большое практическое значение в многочисленных технологических приложениях. Кроме того, знание границ областей стабильности, а также метастабильных состояний, может помочь в разработке оптимальных экспериментальных путей к новым фазам с потенциально интересными свойствами.

Уравнения состояния, как отмечено выше, могут быть определены на основе целого ряда способов: экспериментально (на основе данных термического анализа, рентгеновского структурного анализа, оптической и электронной микроскопии, нейтронографии и других методов), на основе методов численного эксперимента [18, 19, 27], путем прямых теоретических расчетов [17, 31]. В последнем случае можно использовать либо непосредственно метод канонических распределений Гиббса [10], либо другие производные от него методы. Например, метод интегральных уравнений, использующий функции распределения, характеризующие вероятностные распределения для комплексов из  $s$  ( $s = 1, 2, 3, \dots$ ) молекул и удовлетворяющие системе интегро-дифференциальных уравнений [8, 12].

Если для простых веществ проблема определения уравнений состояния и построения фазовых диаграмм практически решена [4], то для сложных веществ необходимо использовать все доступные средства. При этом, несмотря на возросшие возможности вычислительной техники, приходится оптимизировать процесс вычислений, используя для этого наиболее подходящую стратегию [6].

Исследованию соотношения аналитических и геометрических представлений термодинамических свойств веществ посвящена данная работа.

## 1. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Для реальных газов эмпирически установлено большое количество термических уравнений состояния. Среди них выделяется уравнение Ван-дер-Ваальса, установленное сто пятьдесят лет назад [37]. При своей крайне простой форме данное уравнение описывает все характерные особенности изотропной фазы вещества — фазовый переход жидкость–газ, наличие метастабильных состояний, критическое и сверхкритическое состояния вещества.

При построении своего уравнения Ван-дер-Ваальс использовал результаты экспериментов Эндрюса для углекислого газа, который в течении почти двенадцати лет исследовал поведение вещества в газообразном и жидком состояниях [3, 4]. В уравнении Ван-дер-Ваальса постоянные  $b$  и  $a$  учитывают соответственно наличие собственного объема у молекул и притяжение между ними. В 70 гг. XIX века постоянная  $R$  рассматривалась как дополнительный параметр. Для температур ниже критической данное уравнение было дополнено правилом Максвелла, полученным, как от-

мечал А.Г. Столетов, почти одновременно Максвеллом и Клаузиусом [5, 38, 39]. В результате данное уравнение стало описывать и двухфазную гетерогенную систему жидкость–газ.

Рассмотрим уравнение Ван Лаара [15, 43]

$$p = \frac{kT}{v - b} - \frac{a}{v(v + c)}. \tag{1}$$

В (1)  $p$  — давление,  $v$  — объем в расчете на одну частицу,  $T$  — абсолютная температура системы,  $k$  — постоянная Больцмана. Параметры  $a$ ,  $b$  и  $c$  определяются по значениям термодинамических величин в критической точке  $(p_c, v_c, T_c)$ .

Уравнение (1) переходит в уравнение Ван-дер-Ваальса при условии  $c = 0$ . Среди трехпараметрических уравнений состояния это уравнение является одним из наиболее эффективных [15]. В отличие от современного двухпараметрического уравнения Ван-дер-Ваальса данное уравнение точно воспроизводит положение критической точки.

В приведенном виде уравнение (1) принимает форму

$$p_r = \left( \frac{T_r}{v_r - b_r} - \frac{a_r}{v_r(v_r + c_r)} \right) / z_c, \tag{2}$$

где  $c_r$  находится как единственный действительный корень кубического уравнения  $z_c(c_r + 2)^3 = c_r^2 + 3c_r + 3$  [15], а постоянные выражаются через  $c_r$ :  $a_r = (c_r^2 + 3c_r + 3)^2 / (c_r + 2)^3$ ,  $b_r = 1 / (c_r^2 + 3c_r + 3)$ . Здесь использованы обозначения  $p_r = p/p_c$ ,  $T_r = T/T_c$ ,  $v_r = v/v_c$ ,  $z_c = p_c v_c / kT_c$ .

Таким образом, в приведенной форме уравнение состояния (2) является однопараметрическим с единственным параметром  $z_c$ , определяющим особенности вещества.

В ван-дер-ваальсовском приближении  $z_c = \frac{3}{8}$  для всех веществ,  $c_r = 0$ ,  $a_r = \frac{9}{8}$ ,  $b_r = \frac{1}{3}$  и (2) переходит в уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенном виде

$$p_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2}. \tag{3}$$

На рис. 1 приведены изотермы при различных температурах для уравнения состояния (3) в переменных  $(\rho_r, p_r)$ , где  $\rho_r = 1/v_r$ . Линия из зеленых точек — уравнение бинадали, определяющей двухфазную область. Линия из красных точек — уравнение спинодали, определяющей область неустойчивых состояний. Обе эти линии проходят через критическую точку  $(\rho_r = 1, p_r = 1)$ . Ниже критической точки проведены по правилу Максвелла горизонтальные прямые, соответствующие двухфазным состояниям.

Для определения всех термодинамических свойств системы с помощью начал термодинамики наряду с термическим уравнением состояния (1) необходимо и калорическое уравнение состояния. Эти уравнения могут быть получены разными способами, например,

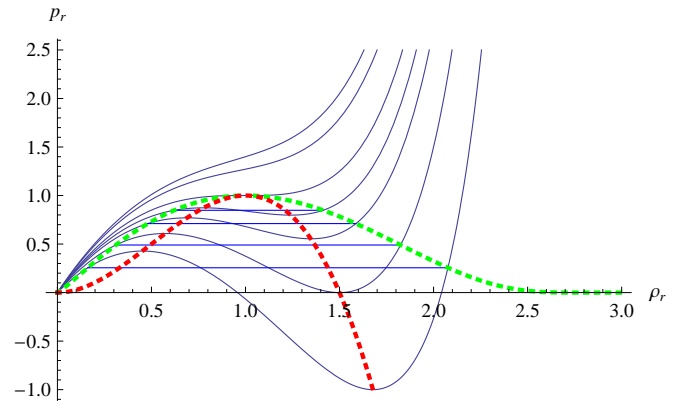


Рис. 1. Изотермы для уравнения состояния Ван-дер-Ваальса при различных температурах в переменных  $(\rho_r, p_r)$ , где  $\rho_r = \frac{1}{v_r}$ . Линия из зеленых точек — уравнение бинадали, определяющей двухфазную область. Линия из красных точек — уравнение спинодали, определяющей область неустойчивых состояний. Обе эти линии проходят через критическую точку  $(\rho_r = 1, p_r = 1)$ . Ниже критической точки проведены по правилу Максвелла горизонтальные прямые, соответствующие двухфазной системе

из опыта, либо находятся методами статистической физики. При этом можно использовать либо непосредственно метод Гиббса, либо свести к задаче, основанной на применении метода функций распределения. Весьма эффективной является статистическая термодинамика по методу Боголюбова [8]. Она представляет собой развитие метода Гиббса.

Преимущество последнего подхода состоит в том, что для систем с бинарным взаимодействием, которые чаще всего и исследуются, необходимо определить лишь младшие функции распределения (или младшие матрицы плотности в квантовой области) — унарную и бинарную, а уже затем найти термическое и калорическое уравнения состояния. Если учитывать многочастичные взаимодействия, то возрастает порядок используемых функций распределения.

Уравнение Ван-дер-Ваальса позволяет определять многие свойства вещества вблизи критической точки с хорошей степенью точности вплоть до температур  $0.96 T_c$  [11]. С развитием теорий возмущений и получения более точных уравнений состояния степень совпадения теоретических результатов и экспериментальных данных удается улучшить. Что касается описания поведения веществ при приближении к критической точке, то оно основано на учете крупномасштабных флуктуаций [10, 32]

В 70 гг. XX века возникает теория жидкого состояния Вика–Чандлера–Андерсона [4, 12], которую принято называть современной теорией жидкости. В рамках этой теории широко используются функции распределения, причем последние находятся из решения систем интегро-дифференциальных уравнений. Важную роль в этом подходе играет представление о базовой системе, то есть основном приближении. Урав-

нение состояния в большинстве случаев здесь можно записать в виде

$$p = p_{rs}(T, V) - p_1(T, V),$$

где  $p_{rs}(T, V)$  — давление базовой системы,  $p_1(T, V)$  — член, учитывающий наличие притяжения в системе. Хотя уравнение состояния сохранило все основные особенности уравнения Ван-дер-Ваальса, структура двух этих членов зависит от целого ряда факторов и определяется численно.

## 2. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

По найденным уравнениям состояния проще всего вначале найти свободную энергию системы в переменных  $(v, T)$ , в которых она является термодинамическим потенциалом. Для уравнения Ван Лаара (1) для этого достаточно использовать выражение для давления

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial f}{\partial v}, \quad (4)$$

дополненное условием, что при малых плотностях свободная энергия должна переходить в выражение для свободной энергии идеального газа. Газ считаем одноатомным. В (4)  $f = F/N$  — свободная энергия в расчете на одну частицу.

Тогда, подставляя в (4) выражение для давления (1), после интегрирования и учета поведения свободной энергии при малых плотностях имеем

$$f = -kT \ln(v - b) + \frac{a}{c} \ln\left(\frac{v}{v + c}\right) - kT \ln\left(\frac{e}{\lambda^3}\right), \quad (5)$$

где  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mkT}}$  — тепловая длина волны де Бройля.

На основе найденного выражения для свободной энергии в расчете на одну частицу (5) и выражения для давления (1) мы можем найти химический потенциал  $\mu$ , играющий ключевую роль в определении равновесия и устойчивости как в гомогенной, так и в гетерогенной системе

$$\mu = f + pv = -kT \ln(v - b) + \frac{a}{c} \ln\left(\frac{v}{v + c}\right) + \frac{kTv}{v - b} - \frac{a}{v + c} - kT \ln\left(\frac{e}{\lambda^3}\right). \quad (6)$$

Выражение (6) дает нам химический потенциал в переменных  $(v, T)$ , но чаще его надо знать в переменных  $(p, T)$ . Для этого можно, например, рассматривать совместно уравнения (1) и (6) как параметрическое задание  $\mu(p, T)$ , где в качестве параметра выступает  $v$ .

Поскольку уравнение (1) допускает аналитическое решение  $v = v(p, T)$ , то его можно подставить в (6) и получить аналитическое выражение  $\mu(p, T)$ . Но для температур ниже критической оно будет состоять из

нескольких выражений в зависимости от рассматриваемой характеристики [1].

Запишем теперь (6) в приведенном виде

$$\mu_r \equiv \frac{\mu}{p_c v_c} = \left[ -T_r \ln(3(v_r - b_r)) + \frac{a_r}{c_r} \ln\left(\frac{v_r}{v_r + c_r}\right) + \frac{T_r v_r}{v_r - b_r} - \frac{a_r}{v_r + c_r} - T_r \ln\left(\frac{e v_c T_r^{3/2}}{3\lambda_c^3}\right) \right] / z_c. \quad (7)$$

В (7)  $\lambda_c = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T_c}}$  — тепловая длина волны де Бройля при температуре  $T_c$ .

В ван-дер-ваальсовском приближении (7) переходит в выражение для химического потенциала вида

$$\mu_r = -\frac{8}{3} T_r \ln(3v_r - 1) - \frac{6}{v_r} + \frac{8T_r v_r}{3v_r - 1} - \frac{8}{3} T_r \ln\left(\frac{e v_c T_r^{3/2}}{3\lambda_c^3}\right). \quad (8)$$

Анализ выражения (8) на основе предложенного Гиббсом метода, позволяет найти уравнение бинодали [1, 7, 10]. На рис. 2 приведена зависимость величины

$$\Delta\mu_r = \mu_r + \frac{8}{3} T_r \ln\left(\frac{e v_c T_r^{3/2}}{3\lambda_c^3}\right) = -\frac{8}{3} T_r \ln(3v_r - 1) - \frac{6}{v_r} + \frac{8T_r v_r}{3v_r - 1} \quad (9)$$

от приведенного давления  $p_r$  при  $T_r = 0.95$ . Синяя линия соответствует выражению  $\Delta\mu_r$  для газа, красная — для жидкости, точка их пересечения дает значение давления фазового перехода при заданной температуре. Желтая линия соответствует области неустойчивых состояний.

Из (9) видно, что в приближении Ван-дер-Ваальса уравнение бинодали в приведенных переменных  $p_r = p_r(T_r)$  для всех веществ имеет одинаковый вид. Что касается абсолютных значений химического потенциала, то, как следует из (8), зависимость от параметров критической точки сохраняется.

В области малых давлений по отношению к точке пересечения красной и синей кривых синяя линия идет ниже, чем красная. Это соответствует газу как более устойчивой фазе при этих давлениях [1, 10]. Справа от точки пересечения более устойчивой является жидкая фаза. Желтая кривая, соответствующая области неустойчивых состояний, объединяет все три кривые в единую непрерывную кривую. Именно в этом предположении правило Максвелла и условие фазового равновесия в виде равенства химических потенциалов фаз совпадают [10].

Точки излома на кривой  $\Delta\mu_r$  соответствуют точкам спинодали, то есть границе устойчивости системы.

Рассмотренное выше простейшее ван-дер-ваальсовское приближение для однокомпонентной

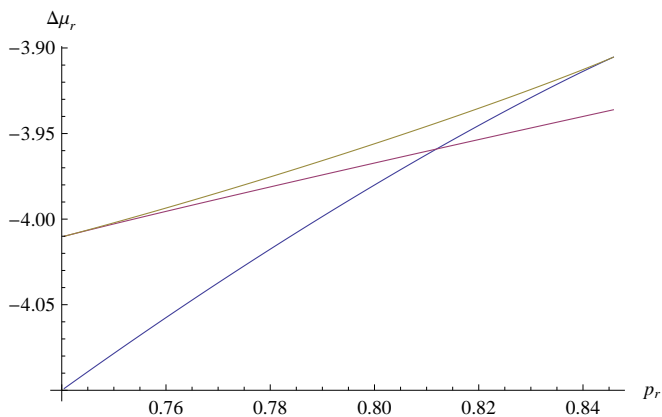


Рис. 2. Зависимость величины  $\Delta\mu_r$  от приведенного давления  $p_r$  при  $T_r = 0.95$ . Синяя линия соответствует выражению  $\Delta\mu_r$  для газа, красная — для жидкости, точка их пересечения дает значение давления фазового перехода при заданной температуре. Желтая линия соответствует области неустойчивых состояний

системы однородной фазы позволяет найти линию термодинамического равновесия для системы жидкость–газ, то есть уравнение бинодали, уравнение спинодали, то есть границу устойчивости системы, а также критическую точку, где бинодаль и спинодаль совпадают.

Рассмотренные уравнения позволяют проанализировать и сверхкритическую область фазовой диаграммы, то есть область, где  $T_r > 1$ . Кроме того, здесь мы можем выделить наиболее интересную с точки зрения практических приложений ее часть — сверхкритический треугольник [15]. Именно в этой области быстрее всего протекают химические реакции, представляющие значительный практический интерес [33].

Вершинами сверхкритического треугольника, расположенного на фазовой диаграмме вещества, являются критическая точка, сверхкритическая точка и точка максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме [34]. Сторонами данного треугольника являются сверхкритическая изотерма, линия максимумов флуктуаций на изотермах и линия локальных минимумов устойчивости.

Если рассматривать фазовую поверхность в пространстве приведенных переменных  $(p_r, V_r, T_r)$ , то положение критической точки определится как  $(1, 1, 1)$ , а в приближении Ван-дер-Ваальса для сверхкритической точки имеем  $(\frac{297}{256}, \frac{4}{3}, \frac{2187}{2048})$ , и для точки максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме —  $(\frac{27}{256} (192 \times 6^{1/3} - 337), 8 / (24 - 9 \times 6^{1/3}), \frac{2187}{2048})$  [34]. В приближении Ван-дер-Ваальса сверхкритический треугольник имеет для всех веществ один и тот же вид.

Но, как показано в [34], уже в приближении Ван Лаара можно найти ряд характерных закономерностей в изменении вида сверхкритического треугольника в зависимости от параметра  $z_c$ . Так с уменьшением

$z_c$  сверхкритический треугольник заметно вытягивается в область больших объемов.

Если рассматривать многокомпонентную систему, то даже в случае однородной системы, для которой можно использовать классический подход Ван-дер-Ваальса, в общем случае получается сложная фазовая диаграмма. Для нее геометрические построения позволяют существенно упростить расчеты, если следовать методу, предложенному в основополагающей работе Гиббса «О равновесии гетерогенных веществ» [7, 42].

Метод, предложенный Гиббсом для исследования гетерогенных веществ, позволяет прийти к пониманию физических причин стабильности либо метастабильности тех или иных материалов. Они во многих случаях наиболее наглядно проявляются на фазовых диаграммах и имеют значительное практическое применение в технологических процессах [6]. Это может помочь в разработке экспериментальных исследований в нужном и более эффективном направлении, приводящим к веществам, способных быть в тех состояниях, которые представляют практический интерес.

Современные методы исследования термодинамического фазового поведения вещества включают целый комплекс способов — экспериментальных, на основе методов численного эксперимента, путем теоретических расчетов разного типа. В целом ряде случаев все эти подходы, особенно для сложных систем, сводятся к современным способам вычисления свободной энергии [6], а уже потом осуществляется переход к потенциалу Гиббса с анализом фазовой диаграммы, когда внешними параметрами являются давление и температура.

Для простых веществ фазовая диаграмма, как правило, имеет области, относящиеся к трем агрегатным состояниям — газообразному, жидкому и твердому. На фазовой диаграмме, например, неона, аргона, криптона и ксенона имеется одна критическая точка и одна тройная точка. В тройной точке находятся в равновесии три фазы — газообразная, жидкая и твердая.

Но у изотопов гелия  ${}^3\text{He}$  и  ${}^4\text{He}$  в силу больших квантовых эффектов для малых давлений не возникает кристаллическое состояние ни при каких температурах, включая  $0\text{ K}$  [35]. У гелия нет тройной точки, где находятся в равновесии газ, жидкость и твердое тело. Вместе с тем, число тройных точек у гелия больше. Это обусловлено тем, что кристаллическое состояние как у  ${}^3\text{He}$ , так и у  ${}^4\text{He}$ , имеет несколько модификаций. То же самое относится и к жидкому гелию [35, 36].

Тем не менее, проблема определения уравнений состояния и построения фазовых диаграмм для простых веществ практически решена. Для сложных веществ это составляет проблему, которую приходится решать, используя все доступные средства, включая возросшие возможности вычислительной техники. При этом приходится выбирать подходящую стратегию и оптимизировать процесс вычислений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследуется получение уравнений состояния термодинамических систем и расчет на их основе фазовых диаграмм. Дан анализ этих уравнений от уравнения Ван-дер-Ваальса до уравнений, полученных на основе теории Вика–Чандлера–Андерсона. Расчеты проводились на примере трехпараметрического уравнения Ван Лаара, которое в частном случае переходит в современное представление для уравнения Ван-дер-Ваальса, являющегося двухпараметрическим. Это позволяет лучше понять основные идеи, заложенные Ван-дер-Ваальсом в это уравнение сто пятьдесят лет назад, которое изначально было трехпараметрическим.

Рассмотрены аналитические и геометрические представления термодинамических свойств вещества. Показано, что правило Максвелла и условие фазового равновесия в виде равенства химических потенциалов фаз совпадают при условии, что уравнение состояния представляет собой непрерывную кривую.

Предложенный Гиббсом метод исследования гетерогенных веществ позволяет исследовать как стабильные, так и метастабильные области фазовой диаграммы, а также сверхкритическую область. Сочетание аналитических и геометрических подходов значительно повышают эффективность поисков веществ, обладающих свойствами, представляющими практический интерес. Особенно это важно для многокомпонентных систем.

- [1] Базаров И.П. Термодинамика. Санкт-Петербург–Москва–Краснодар: Лань, 2010.
- [2] Gaiser C., Fellmuth B., Gavioso R.M. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data 2022. **51**. 043105.
- [3] Andrews T. // Phil. Trans. Royal Soc. 1869. **159**. Part 2. 575.
- [4] Николаев П.Н. // Ученые записки физического ф-та Московского университета. 2019. № 3. 1931101.
- [5] Столетов А.Г. Избранные сочинения. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950.
- [6] Chew P.Y., Reinhardt A. // J. Chem. Phys. 2023. **158**. 030902.
- [7] Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая физика. М.: Наука, 1982.
- [8] Боголюбов Н.Н. Избранные университетские лекции. М.: изд-во Моск. ун-та, 2009.
- [9] The international system of units (SI). 9th edition. 2019.
- [10] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. 5-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.
- [11] Уравнения состояния газов и жидкостей. М.: Наука, 1975.
- [12] Kroxton C.A. Liquid state physics. Cambridge, 2009.
- [13] Мейсон Э., Сперлинг Т. Виральное уравнение состояния. М.: Мир, 1972.
- [14] Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. М.-Л., 1948.
- [15] Николаев П.Н. Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2012. № 5. С. 3.
- [16] Guggenheim E.A. // Mol. Phys. 1965. **9**. N 2. 199.
- [17] Carnahan N.F., Starling K.E. // J. Chem. Phys. 1969. **51**. 635.
- [18] Woodcock L.V. // Nature 1997. **385**. 141.
- [19] Kolař J., Labík S., Malijeřský A. // Phys. Rev. E 2005. **71**. 021105.
- [20] Zhou S. // J. Chem. Phys. 2009. **130**. 054103.
- [21] Torquato S., Stillinger F.H. // Rev. Mod. Phys. 2010. **82**. 2633.
- [22] Schultz A.J., Kofke D.A. // Phys. Rev. E 2014. **90**. 023301.
- [23] Zha X., Travesset A. // J. Chem. Phys. 2020. **152**. 094502.
- [24] Jancovici B. // Phys. Rev. 1969. **178**. 295.
- [25] Hansen J.-P., Levesque D., Schiff D. // Phys. Rev. A 1971. **3**. 776.
- [26] Kalos M.H., Levesque D., Verlet L. // Phys. Rev. A 1974. **9**. 2178.
- [27] Runge K.J., Chester G.V. // Phys. Rev. B 1988. **38**. 135.
- [28] Sesū L.M. // J. Chem. Phys. 2013. **139**. 044502.
- [29] Дебай П. // УФН 1939. **21**. С. 120.
- [30] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975.
- [31] Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филинов В.С. Теория возмущений и псевдопотенциал в статистической термодинамике. М.: Наука, 1981.
- [32] Ma Sh. Modern theory of critical phenomena. New York, 2001.
- [33] Chen J.-Y., Yoo C.-S. // J. Chem. Phys. 2012. **136**. 114513.
- [34] Николаев П.Н. // 14-2-43 Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2014. № 2. 43.
- [35] Rare gas solids. V. 1. London, Academic Press, 1976.
- [36] Леггетт Э.Дж. // УФН 2004. **174**. 1256.
- [37] Van der Waals J.D. Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistoftoestand. Leiden, 1873.
- [38] Maxwell J.C. // Nature 1875. **11**. 357.
- [39] Clausius R.J. // Ann. Phys. 1880. **9**. S. 337.
- [40] Gibbs J.W. // Trans. Connect. Acad. 1873. **2**. 309.
- [41] Gibbs J.W. // Trans. Connect. Acad. 1873. **2**. 382.
- [42] Gibbs J.W. // Trans. Connect. Acad. 1876. **3**. 108.
- [43] Van Laar J. Die Zustandsgleichung von gasen und flüssigkeiten. Leipzig, 1924.

## State equations and phase diagrams

**P.N. Nikolaev**

*Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of Physics Lomonosov Moscow State University  
Moscow 119991, Russia  
E-mail: nikolaev@phys.msu.ru*

In the paper it is investigated the derivation of the thermodynamic systems equation of state and the calculation of phase diagrams on their basis. The main aspects of this problem, as well as its current state, are analyzed. Analytical and geometric representations of the thermodynamic properties of matter are considered.

PACS: 01.65.+g, 01.70.+w.

*Keywords:* history of science, philosophy of science.

*Received 23 July 2023.*

### **Сведения об авторе**

Николаев Павел Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-12-90,  
e-mail: nikolaev@phys.msu.ru.