

Л.А. БУЛАВІН,<sup>1</sup> Є.Г. РУДНИКОВ,<sup>1,2</sup> С.О. САМОЙЛЕНКО<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
факультет молекулярної фізики  
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601; e-mail: bulavin221@gmail.com)

<sup>2</sup> Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”  
(Просп. Перемоги, 37, Київ 03056; e-mail: rudnikof@yahoo.com)

<sup>3</sup> Полтавський державний медичний університет, фізичний факультет  
(Вул. Шевченка, 23, Полтава 36011; e-mail: s.samoilenko@pdmu.edu.ua)

## ФАЗОВІ ДІАГРАМИ ІЗОТОПОЛОГІВ ВОДИ ТА ІНЕРТНИХ РЕЧОВИН

УДК 539

У роботі наведено фазові діаграми, які розраховано за літературними даними для ізотопологів води та інертних речовин. Проведено перевірку принципу відповідних станів при використанні калоричних змінних. Показано, що у приведених координатах температури, тиску та хімічного потенціалу ізотопологи води складають одну групу речовин і мають подібні фазові діаграми. Разом з тим, інертні речовини, починаючи з аргону, в зазначених координатах утворюють іншу групу речовин з подібними фазовими діаграмами. В той самий час, гелій та неон, для яких квантовий параметр де Бюра за величиною є значним, мають фазові діаграми, відмінні від діаграм для інших інертних речовин. Спрогнозовано фазові діаграми тритійованої води  $T_2O$  та радону  $Rn$ .

**Ключові слова:** ізотопологи води, надважка вода, інертні речовини, радон, хімічний потенціал, фазові діаграми, рівняння Кірхгофа, функції Масьє, потрійна точка.

### 1. Вступ

На сьогодні, незважаючи на значний об'єм експериментально отриманих термодинамічних даних для більшості речовин, фундаментальний принцип відповідних станів досі ретельно не перевірений. На нашу думку, така процедура дозволить не лише перевірити адекватність зазначеного фундаментального твердження, а й спрогнозувати термодинамічні властивості деяких речовин, які за різних технічних причин досі не доступні.

Цитування: Булавін Л.А., Рудніков Є.Г., Самойленко С.О. Фазові діаграми ізотопологів води та інертних речовин. *Укр. фіз. журн.* **69**, № 3, 179 (2024).

Citation: Bulavin L.A., Rudnikov Ye.G., Samoilenko S.O. Phase diagrams of water isotopologues and noble substances. *Ukr. J. Phys.* **69**, No. 3, 179 (2024). <https://doi.org/10.15407/ujre69.3.179>.

Згідно з [1–3], незважаючи на суттєву відмінність властивостей води та аргону, при  $T \ll T_c$  ( $T_c$  – критична температура) існує область застосовності принципу відповідних станів. У наших попередніх роботах [4–6] було проведено порівняння термодинамічних властивостей одної з інертних речовин, аргону, з відповідними властивостями води. В цих роботах підтверджено існування області термодинамічної подібності між водою та аргонном. Було показано, що існує і область термодинамічних параметрів, у якій властивості води та аргону суттєво відрізняються.

Воду у рідкому стані можна віднести до найбільш складних з наявних у природі рідин завдяки низці аномальних властивостей [7–11]. Зокрема, воді притаманні унікальні особливості поведінки як розчинника [12–14].

Метою даної роботи є порівняння на основі принципу відповідних станів фазових діаграм  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{D}_2\text{O}$  та низки інертних речовин  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ , отриманих з наявних експериментальних даних. Для цього було розраховано величину хімічного потенціалу вказаних речовин для координат температури та тиску. Задля більш повного аналізу фазових діаграм, при їх побудові, окрім термодинамічних потенціалів [15], використано також функції Масьє (Масьє–Планка) [16].

## 2. Методика розрахунку хімічного потенціалу

Для побудови фазових діаграм вказаних речовин в координатах температура-тиск ( $T$ – $P$ ) нами були залучені найбільш надійні літературні експериментальні дані, що містяться у статтях, монографіях, довідниках [17–19] та в базах фізичних даних [20–27].

З метою розрахунку хімічного потенціалу уздовж кривих співіснування пароутворення, плавлення та сублімації, запропоновано спосіб вибору початку відліку ентропії  $S$  та внутрішньої енергії  $E$  [5]. При такому способі початку відліку значення ентропії починаються від абсолютного нуля температур, а внутрішньої енергії – від її значення у потрійній точці. На відміну від багатьох відомих варіантів вибору такого початку відліку [18,

Таблиця 1. Калібровочні параметри ентропія ( $S^*$  – в мольних одиницях кДж/моль-К,  $S$  – в масових одиницях кДж/кг-К) та ентальпія ( $H^*$  – в мольних одиницях кДж/моль та  $H$  в масових одиницях кДж/кг) досліджених речовин для парової (V) та рідкої (L) фаз

Речовина, фаза	$S^*(298\text{ K})$ кДж/моль-К	$H^*(298\text{ K})$ , кДж/моль	$S(298\text{ K})$ , кДж/кг-К	$H(298\text{ K})$ , кДж/кг
$\text{H}_2\text{O}$ (V)	217,485	45876,0	12,072	2546,5
$\text{H}_2\text{O}$ (L)	69,95	1888,6	3,8828	104,922
$\text{D}_2\text{O}$ (V)	228,770	47220,3	11,423	2357,8
$\text{D}_2\text{O}$ (L)	76,390	1788,4	3,8143	89,382
$\text{T}_2\text{O}$ (V)	235,413	48453,3	10,685	2199,3
$\text{T}_2\text{O}$ (L)	78,52	1741,4	3,5640	79,041
$\text{Ne}$ (V)	146,214	7500,6	7,2516	371,70
$\text{Ar}$ (V)	154,732	11042,6	3,8763	276,42
$\text{Kr}$ (V)	163,971	12936,3	1,9582	154,38
$\text{Xe}$ (V)	169,573	15579,6	1,2925	118,66
$\text{Rn}$ (V)	176,124	20159,5	0,7934	90,809

21–23], запропонований нами метод відліку  $S$  та  $E$  не протирічить принципу відповідних станів. Для біваріантної системи, якою є однокомпонентна рідина відповідно до правила фаз Гіббса [28, 29], хімічний потенціал є дійсно визначеним, якщо визначені його дві незалежні змінні, наприклад, ентропія та внутрішня енергія системи ( $\mu = \mu(E, S)$ ).

Використовується приведений хімічний потенціал  $\mu/\mu_c$ , який є безрозмірним на його критичне значення  $\mu_c$ . Після встановлення початку відліку  $S$  в одиницях кДж/(кг·К) та  $E$  в одиницях кДж/кг, значення хімічного потенціалу  $\mu$  в одиницях кДж/кг розраховувалось на основі першого начала термодинаміки [15]:

$$\mu = E - TS + PV. \quad (1)$$

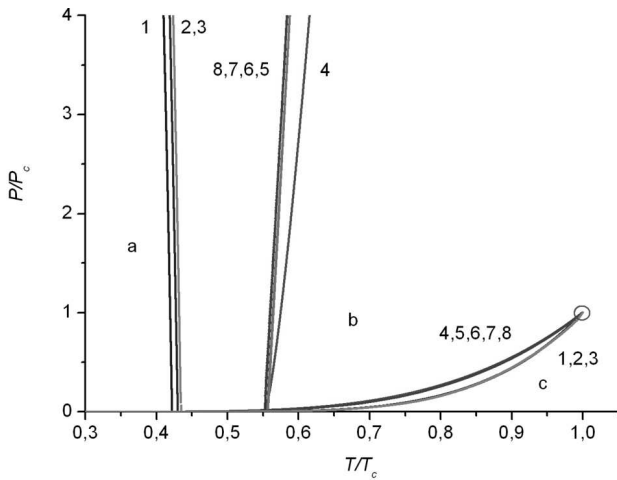
Тут  $V = 1/\rho$  (в одиницях м<sup>3</sup>/кг) – питомий об'єм,  $\rho$  (в одиницях кг/м<sup>3</sup>) – масова густина речовини. Відповідно, критичне значення хімічного потенціалу визначалось за формулою (1) у критичній точці [30, 31]. Фазові діаграми, наведені нижче, були побудовані в термінах приведених фізичних величин, безрозмірених на їх критичні значення.

В табл. 1 для досліджених речовин наведені літературні дані та розраховані мольні і масові калібровочні параметри ентропії та ентальпії [18, 21–23, 26, 27], які отримані внаслідок запропонованого способу вибору їх початку. Зауважимо, що за температури  $T = 298\text{ K}$  та тиску  $P = 1$  бар інертні речовини знаходяться у паровому стані, а ізотопологи води – у рідкому. В табл. 1. для ізотопологів води наведено також вказані параметри для парової фази на кривій співіснування при температурі  $T = 298\text{ K}$  [32, 33].

## 3. Порівняння фазових діаграм ізотопологів води і інертних речовин

На рис. 1 наведені фазові діаграми для ізотопологів води та інертних речовин у приведених координатах ( $P/P_c$ ) – ( $T/T_c$ ).

Як випливає з рис. 1, фазові діаграми  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{D}_2\text{O}$  – є якісно подібними і суттєво відрізняються від фазових діаграм інертних речовин. Фазові діаграми інертних речовин, починаючи з аргону, утворюють іншу групу речовин з подібною між собою поведінкою. Аналіз фазових діаграм інертних речовин показує, що неон, а особливо гелій, для



**Рис. 1.** Фазові діаграми  $(P/P_c) - (T/T_c)$  ізотопологів води та інертних речовин:  $H_2O$  (1),  $D_2O$  (2),  $T_2O$  (3), Ne (4), Ar (5), Kr (6), Xe (7), Rn (8); тверде тіло (a), рідина (b), пара (c); кружечком позначено критичну точку. Залежності для  $T_2O$  та Rn є спрогнозованими

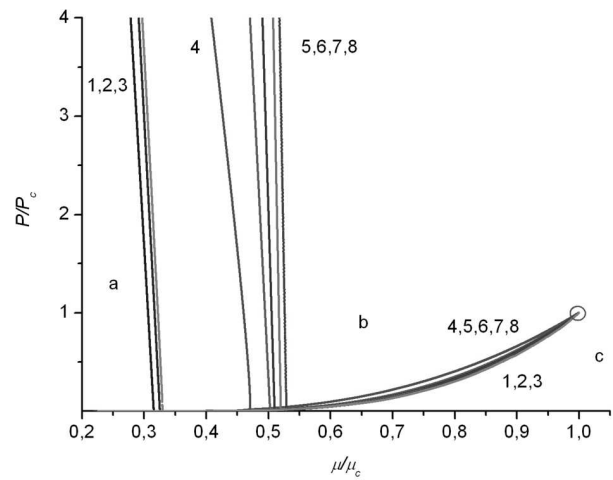
яких роль квантового параметра де Бура є значною, мають фазові діаграми, відмінні від фазових діаграм інших інертних речовин.

Для  $H_2O$  та  $D_2O$  уздовж кривої плавлення при відході від потрійної точки, на відміну від інертних речовин та більшості речовин, має місце нерівність  $(\partial P/\partial T)_u < 0$ . Із збільшенням тиску, після досягнення мінімальної температури існування термодинамічно рівноважного рідкого стану (251,165 К для  $H_2O$  [34] та 254,35 К для  $D_2O$  [35] для потрійної точки рідина-льод-льод), знак цієї похідної змінюється на зворотній:  $(\partial P/\partial T)_u > 0$ .

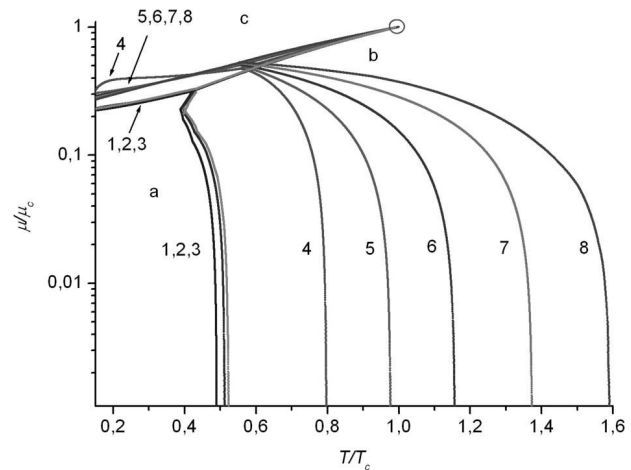
Для інертних речовин уздовж кривої плавлення має місце нерівність  $(\partial P/\partial T)_u > 0$  в усій області температур та тисків.

На рис. 2 наведені фазові діаграми для ізотопологів води та інертних речовин у координатах  $(P/P_c) - (\mu/\mu_c)$ .

В координатах  $P/P_c$  та  $\mu/\mu_c$ , як і в координатах  $P/P_c$  та  $T/T_c$ , фазові діаграми  $H_2O$  та  $D_2O$  (див. рис. 2) утворюють окрему групу, відмінну від фазових діаграм інертних речовин. Для ізотопологів води при відході від потрійної точки уздовж кривої плавлення має місце нерівність  $(\partial P/\partial \mu)_u > 0$  ( $\mu_c/P_c (\partial P/\partial \mu)_u < 0$ ). Потрійна точка  $H_2O$  та  $D_2O$  відповідає відносним тискам  $P/P_c$ , які на два порядки менші, ніж для інертних речовин, а також відповідає меншим значенням відносного параме-



**Рис. 2.** Фазові діаграми  $(P/P_c) - (\mu/\mu_c)$  ізотопологів води та інертних речовин:  $H_2O$  (1),  $D_2O$  (2),  $T_2O$  (3), Ne (4), Ar (5), Kr (6), Xe (7), Rn (8); тверде тіло (a), рідина (b), пара (c); кружечком позначено критичну точку. Залежності для  $T_2O$  та Rn є спрогнозованими

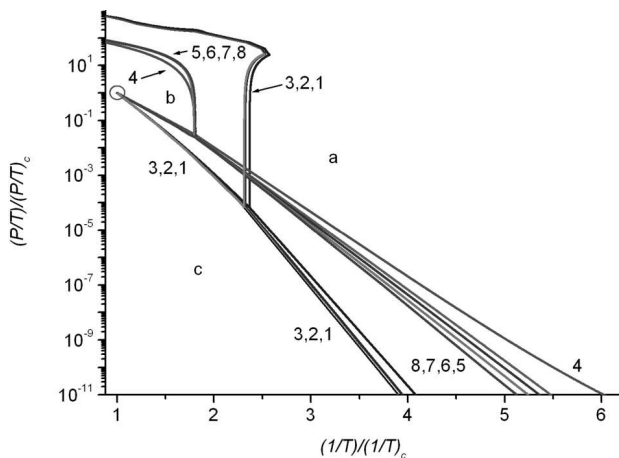


**Рис. 3.** Фазові діаграми  $(\mu/\mu_c) - (T/T_c)$  ізотопологів води та інертних речовин:  $H_2O$  (1),  $D_2O$  (2),  $T_2O$  (3), Ne (4), Ar (5), Kr (6), Xe (7), Rn (8); тверде тіло (a), рідина (b), пара (c); кружечком позначено критичну точку. Залежності для  $T_2O$  та Rn є спрогнозованими

тра  $\mu/\mu_c$ . При цьому на кривій сублімації має місце така ж нерівність, як і на кривій випаровування:  $(\partial P/\partial \mu)_u < 0$  ( $\mu_c/P_c (\partial P/\partial \mu)_u > 0$ ).

На рис. 3 наведені фазові діаграми для  $H_2O$  і  $D_2O$  та інертних речовин у приведених координатах  $(\mu/\mu_c) - (T/T_c)$ .

В координатах  $(\mu/\mu_c) - (T/T_c)$ , як і у вказаних попередніх наборах координат, фазові діагра-



**Рис. 4.** Фазові діаграми  $(P/T)/(P_c/T_c) - (1/T)/(1/T_c)$  ізотопологів води та інертних речовин:  $H_2O$  (1),  $D_2O$  (2),  $T_2O$  (3), Ne (4), Ar (5), Kr (6), Xe (7), Rn (8); тверде тіло (a), рідина (b), пара (c); кружечком позначено критичну точку. Залежності для  $T_2O$  та Rn є спрогнозованими

ми  $H_2O$  та  $D_2O$  (рис. 3) утворюють окрему групу, відмінну від фазових діаграм інертних речовин. Для  $H_2O$  та  $D_2O$  при відході від потрійної точки уздовж кривої плавлення, на відміну від інертних речовин, має місце нерівність  $(\partial\mu/\partial T)_u < 0$  ( $T_c/\mu_c(\partial\mu/\partial T)_u > 0$ ). Із зменшенням величини  $\mu/\mu_c$ , після досягнення мінімальної температури існування термодинамічно рівноважного рідкого стану для потрійної точки рідина-льод-льод, знак цієї похідної змінюється на зворотній:  $(\partial\mu/\partial T)_u > 0$  ( $T_c/\mu_c(\partial\mu/\partial T)_u < 0$ ). Для інертних речовин уздовж кривої плавлення має місце нерівність  $(\partial\mu/\partial T)_u > 0$  ( $T_c/\mu_c(\partial\mu/\partial T)_u < 0$ ) в усьому інтервалі зміни параметрів  $T/T_c$ ,  $\mu/\mu_c$ . Для кривих сублімації та випаровування всіх розглянутих речовин має місце нерівність  $(\partial\mu/\partial T)_u < 0$  ( $T_c/\mu_c(\partial\mu/\partial T)_u > 0$ ). Як бачимо, проаналізовані фазові діаграми підтверджують адекватність принципу відповідних станів окремо для двох груп речовин: ізотопологів води та інертних речовин, починаючи з аргону.

З метою більш детального аналізу фазових діаграм, при їх побудові, окрім звичаних термодинамічних потенціалів, були залучені також функції Масье (Масье-Планка) [16]. Група функцій Масье, яка історично була запропонована раніше, ніж термодинамічні потенціали, має математичну структуру, ідентичну структурі термодинамічних потенціалів. Функції Масье мають розмірність ентро-

пії, пов'язані між собою та термодинамічними потенціалами за допомогою перетворень Лежандра. Ці функції виникають внаслідок запису величин  $\mu/T$  (потенціал Планка) та  $-P/T$  (потенціал Крамерса) у вигляді повного диференціалу відповідних характеристичних функцій:  $d(\mu/T)(P/T, 1/T)$  та  $d(P/T)(\mu/T, 1/T)$ . Для отримання диференціалів вказаних змінних, перепишемо рівняння Гібса-Дюгема [15] у двох інших можливих формах запису:

$$d(\mu/T) = V d(P/T) + E d(1/T), \tag{2}$$

$$d(P/T) = (1/V) d(\mu/T) - (E/V) d(1/T) = \rho d(\mu/T) - \varepsilon d(1/T). \tag{3}$$

Формули (2), (3) визначають зв'язок між новими змінними  $1/T$ ,  $P/T$ ,  $\mu/T$ , які, як і більш вживані на сьогодні змінні  $T$ ,  $P$ ,  $\mu$ , також не зазнають стрибка при фазовому переході першого роду. У виразі (3) використано позначення  $\varepsilon$  (в одиницях  $\text{кДж}/\text{м}^3$ ) для внутрішньої енергії одиниці об'єму. Фазові діаграми ізотопологів води та інертних речовин у приведених координатах  $(P/T)/(P_c/T_c) - (1/T)/(1/T_c)$  наведено на рис. 4.

Як бачимо з рис. 4, для  $H_2O$  і  $D_2O$  при відході від потрійної точки уздовж кривої плавлення, на відміну від групи інертних речовин, має місце нерівність  $(\partial(P/T)/\partial(1/T))_u > 0$ . Із збільшенням тиску, після досягнення мінімальної температури існування термодинамічно рівноважного рідкого стану для потрійної точки рідина-льод-льод, знак похідної змінюється на зворотній:  $(\partial(P/T)/\partial(1/T))_u < 0$ . Для інертних речовин уздовж кривої плавлення має місце нерівність  $(\partial(P/T)/\partial(1/T))_u < 0$  в усій області температур та тисків.

Аналіз рис. 4 показує, що на відміну від рис. 1, криві сублімації, а також криві випаровування за низьких температур для легкої води, важкої води та інертних речовин, окрім неону та гелію [36–39], є прямими лініями у відповідності до формули Кірхгофа, що має молекулярно-кінетичне обґрунтування [40, 41]:

$$\ln(P) = A - B/T - C \ln(T). \tag{4}$$

Тут  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – сталі. За низьких температур, згідно з (4),  $\ln(P) \sim 1/T$ . Гелій та неон, для яких роль так званого квантового параметра де Бюра є суттєвою, мають відхилення від рівняння Кірхгофа. У

табл. 2 наведено значення параметра де Бюра для інертних речовин.

Фазові діаграми легкої води, важкої води та інертних речовин у приведених координатах  $(P/T)/(P_c/T_c) - (\mu/T)/(\mu_c/T_c)$  наведено на рис. 5. Як бачимо, вплив квантового параметра де Бюра (див. рис. 4) стає помітним, починаючи з неону (табл. 2).

Для всіх досліджених речовин на фазовій діаграмі в координатах  $(P/T)/(P_c/T_c) - (\mu/T)/(\mu_c/T_c)$  (див. рис. 5) при відході від потрійної точки уздовж кривої плавлення має місце нерівність  $(\partial(P/T)/\partial(\mu/T))_u > 0$  ( $\mu_c/P_c (\partial(P/T)/\partial(\mu/T))_u < 0$ ). При цьому потрійна точка  $H_2O$  і  $D_2O$  має відносні значення величини  $(P/T)/(P_c/T_c)$ , які на два порядки менші, ніж для інертних речовин. На кривій сублімації має місце нерівність  $(\partial(P/T)/\partial(\mu/T))_u > 0$  ( $\mu_c/P_c (\partial(P/T)/\partial(\mu/T))_u < 0$ ). При цьому на кривій випаровування виконується обернена нерівність  $(\partial(P/T)/\partial(\mu/T))_u < 0$  ( $\mu_c/P_c (\partial(P/T)/\partial(\mu/T))_u > 0$ ). Отже, на відміну від фазових діаграм в координатах  $(P/P_c) - (\mu/\mu_c)$  (див. рис. 2), для кривої сублімації в координатах  $(P/T)/(P_c/T_c) - (\mu/T)/(\mu_c/T_c)$  (див. рис. 5), має місце така ж нерівність, як і для кривої плавлення.

Фазові діаграми  $H_2O$  і  $D_2O$  та інертних речовин у приведених координатах  $(\mu/T)/(\mu_c/T_c) - (1/T)/(1/T_c)$  наведено на рис. 6.

Аналіз рис. 6 показує, що для  $H_2O$  і  $D_2O$  потрійна точка відповідає меншим значенням безрозмірного параметра  $(\mu/T)/(\mu_c/T_c)$ , ніж для групи інертних речовин. Для  $H_2O$  і  $D_2O$  при відході від потрійної точки уздовж кривої плавлення, на відміну від інертних речовин, має місце нерівність  $(\partial(\mu/T)/\partial(1/T))_u > 0$  ( $1/\mu_c (\partial(\mu/T)/\partial(1/T))_u < 0$ ). Із зменшенням величини  $(\mu/T)/(\mu_c/T_c)$  після досягнення мінімальної температури існування термодинамічно рівноважного рідкого стану для потрійної точки рідина-льод-льод знак цієї похідної змінюється на зворотній:  $(\partial(\mu/T)/\partial(1/T))_u < 0$  ( $1/\mu_c (\partial(\mu/T)/\partial(1/T))_u > 0$ ). Для інертних речовин уздовж кривої плавлення має місце нерівність  $(\partial(\mu/T)/\partial(1/T))_u < 0$  ( $1/\mu_c (\partial(\mu/T)/\partial(1/T))_u > 0$ ) в усьому інтервалі зміни параметрів  $(\mu/T)/(\mu_c/T_c)$ ,  $(1/T)/(1/T_c)$ .

Для кривих сублімації всіх розглянутих речовин має місце нерівність  $(\partial(\mu/T)/\partial(1/T))_u < 0$  ( $1/\mu_c (\partial(\mu/T)/\partial(1/T))_u > 0$ ), а для кривих випаровування – протилежна нерівність

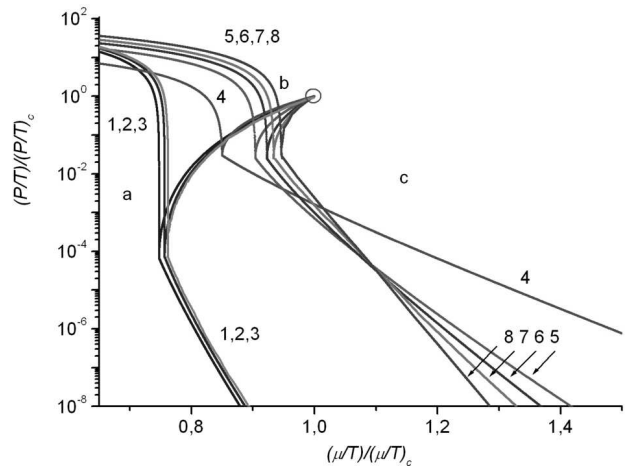


Рис. 5. Фазові діаграми  $(P/T)/(P_c/T_c) - (\mu/T)/(\mu_c/T_c)$  ізотопологів води та інертних речовин:  $H_2O$  (1),  $D_2O$  (2),  $T_2O$  (3), Ne (4), Ar (5), Kr (6), Xe (7), Rn (8); тверде тіло (a), рідина (b), пара (c); кружечком позначено критичну точку. Залежності для  $T_2O$  та Rn є спрогнозованими

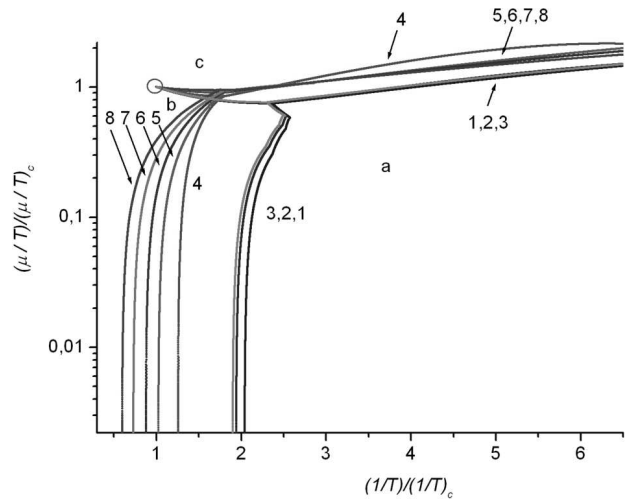


Рис. 6. Фазові діаграми  $(\mu/T)/(\mu_c/T_c) - (1/T)/(1/T_c)$  ізотопологів води та інертних речовин:  $H_2O$  (1),  $D_2O$  (2),  $T_2O$  (3), Ne (4), Ar (5), Kr (6), Xe (7), Rn (8); тверде тіло (a), рідина (b), пара (c); кружечком позначено критичну точку. Залежності для  $T_2O$  та Rn є спрогнозованими

Таблиця 2. Значення параметра де Бюра  $\Lambda = h/(\sigma\sqrt{Mu})$  [37, 42] інертних речовин

Речовина	$^3He$	$^4He$	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$\Lambda$	3,1	2,7	0,59	0,19	0,10	0,064	0,047

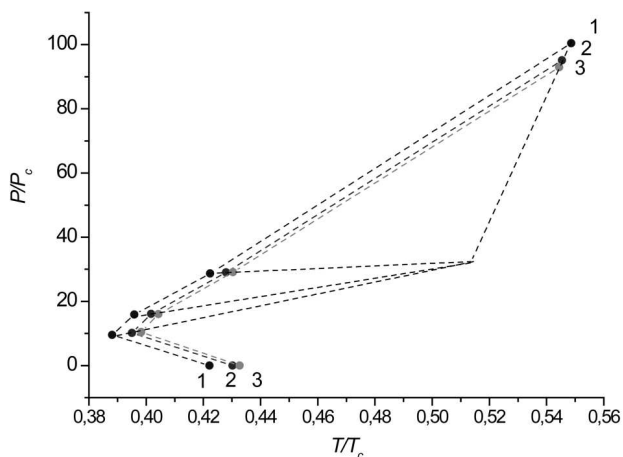


Рис. 7. Взаємне розташування потрійних точок ізотопологів води у площині приведення тиск – приведена температура ( $P/P_c - T/T_c$ ).  $H_2O$  (1),  $D_2O$  (2),  $T_2O$  (3). Потрійні точки для  $T_2O$  в області високих тисків є спрогнозованими

$(\partial(\mu/T)/\partial(1/T))_u > 0$  ( $1/\mu_c (\partial(\mu/T)/\partial(1/T))_u < 0$ ). На відміну від фазових діаграм, наведених на рис. 3, знаки вказаних нерівностей на кривих сублімації та випаровування є протилежними.

Таким чином, фазові діаграми і в приведених координатах, що визначаються функціями Масье (див. рис. 4, 5, 6) підтверджують, що ізотопологи води утворюють єдину групу речовин з подібною поведінкою, а інертні речовини утворюють іншу групу речовин з подібною між собою поведінкою з деякими відхиленнями у випадку гелію та неону.

#### 4. Прогноз фазових діаграм для $T_2O$ та $Rn$

Термодинамічна подібність фазових діаграм легкої води та важкої води дозволяє спрогнозувати вигляд фазової діаграми для надважкої води. Для цього критичні параметри надважкої води  $T_2O$  були нами взяті з [43, 44] в яких шляхом порівняння кривих температурної залежності тиску  $P(T)$  уздовж кривої пароутворення для  $H_2O$  та  $D_2O$  були спрогнозовані критичні параметри надважкої води. Проведений в подальшому аналіз показав, що прогноз залежності  $P(T)$  для  $T_2O$  уздовж кривої пароутворення серед інших фізичних залежностей є одним з найбільш надійних. На рис. 1–6 приведено спрогнозовані фазові діаграми надважкої води.

На рис. 7 показано взаємне розташування параметрів потрійних точок ізотопологів води. На цій

фазовій діаграмі положення потрійних точок, що межують з рідкою фазою, для  $H_2O$  взято з [19, 34, 45, 46], для  $D_2O$  взято з [19, 35], положення потрійної точки  $T_2O$  рідина–пара–тверде тіло взято з [43, 44] (табл. 3).

Згідно з даними [19, 34, 35, 45, 46], для потрійних точок з температурами  $T_{fus}/T_c < 0,5$  виконується нерівність  $(T_{fus}/T_c)(H_2O) < (T_{fus}/T_c)(D_2O)$ , у той час як для області  $T_{fus}/T_c > 0,5$  виконується зворотня нерівність  $(T_{fus}/T_c)(H_2O) > (T_{fus}/T_c)(D_2O)$ . Також згідно з даними [34, 35], криві плавлення  $P/P_c - T/T_c$   $H_2O$  та  $D_2O$  є термодинамічно подібними (див. рис. 7), а згідно з [43, 44, 47] криві випаровування  $H_2O$ ,  $D_2O$  та  $T_2O$  у координатах  $P - T$  (а отже і в координатах  $P/P_c - T/T_c$ ) також є термодинамічно подібними. Виходячи з цих результатів, нами спрогнозовано координати потрійних точок рідина–льод–льод  $T_2O$  за високих тисків, як показано на рис. 7 та наведено в табл. 3.

Зауважимо, що у порівнянні з легкою водою  $H_2O$ , для важкої води  $D_2O$  більш низьке значення температури потрійної точки рідина–льод VI–льод VII (див. рис. 7 та табл. 3), як і її критичної температури (див. табл. 4), вказує на більш слабкі D-зв'язки у порівнянні із H-зв'язками [19, 60], у той час як з пониженням температури тенденція змінюється на зворотню (див. рис. 7, табл. 3, 5).

Можна припустити [33, 48–50], що для низки інших ізотопологів води фазові діаграми є термодинамічно подібними до фазових діаграм, наведених на рис. 1–8 для  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $T_2O$ .

За аналогічною методикою, подібність фазових діаграм інертних речовин Ar, Kr, Xe дозволила запропонувати вигляд фазової діаграми інертної речовини радону Rn (див. рис. 1–6). Критичні параметри радону Rn було взято з [17].

Значення критичних параметрів та параметрів потрійної точки досліджених речовин відповідно наведено у табл. 4 та 5. Зауважимо, що наведені для  $H_2O$ ,  $D_2O$ , Ne, Ar, Kr, Xe значення калоричних змінних є розрахованими, а для  $T_2O$  та Rn – спрогнозованими.

#### 5. Загальний аналіз фазових діаграм досліджених речовин

Як зазначається в [51], для фазового переходу I роду рідина–гексагональний лід у воді за температур  $\theta < 4$  °C та тисків  $P < 28,33$  МПа коефіцієнт

Таблиця 3. Значення приведених параметрів  $T_{\text{fus}}/T_c$  та  $P_{\text{fus}}/P_c$  потрійних точок ізотопологів води згідно з літературними даними [19, 34, 35, 45, 46], параметри  $T_2O$  при високих тисках є спрогнозованими

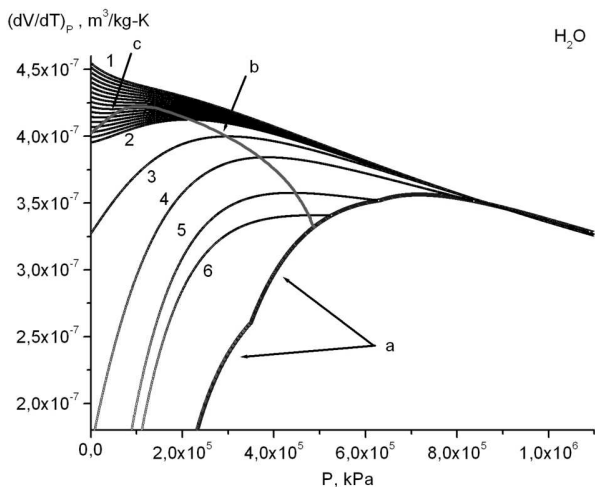
Параметр	Речовина					
	$H_2O$		$D_2O$		$T_2O$	
	$T_{\text{fus}}/T_c$	$P_{\text{fus}}/P_c$	$T_{\text{fus}}/T_c$	$P_{\text{fus}}/P_c$	$T_{\text{fus}}/T_c$	$P_{\text{fus}}/P_c$
Рідина–пара–льод Ih	0,4221295	$2,77216 \times 10^{-5}$	0,4301778	$3,05438 \times 10^{-5}$	0,4326902	$3,09745 \times 10^{-5}$
Рідина–льод Ih–льод III	0,3881394	9,5132342	0,3950454	10,1560336	0,3983	10,44
Рідина–льод III–льод	0,3958646	15,8674764	0,401724	16,0649986	0,4043	16,02
Рідина–льод V–льод VI	0,4223613	28,662074	0,4279724	29,0370234	0,4304	29,10
Рідина–льод VI–льод VII	0,5486015	100,435098	0,545391	95,0974056	0,5444	92,95

Таблиця 4. Значення термодинамічних критичних параметрів ізотопологів води та інертних речовин

Речовина	$M_r$	$T_c$ , К	$P_c$ , МПа	$\mu_c^*$ , кДж/моль	$\rho_c^*$ , кг/моль	$S_c^*$ , кДж/моль-К	$E_c^*$ , кДж/моль
$H_2O$	18,015	647,1	22,064	-54809,9	17,87373	142,73	36314
$D_2O$	20,027	643,89	21,671	-59676,2	17,77555	153,67	38041,7
$T_2O$	22,032	641,66	21,385	-64662,5	17,70193	164,69	39805,9
Ne	20,18	44,4	2,662	-1461,1	23,88058	62,043	1187,17
Ar	39,95	150,69	4,863	-8869,7	13,40743	89,919	4317,58
Kr	83,8	209,48	5,525	-15479,5	10,84976	105,24	6055,47
Xe	131,29	289,73	5,842	-24781,4	8,400488	116,95	8408,49
Rn	222,0	377,0	6,28	-35942,4	7,142793	126,8	10982,01

Таблиця 5. Значення термодинамічних параметрів потрійної точки рідина–пара–тверде тіло ізотопологів води та інертних речовин

Речовина, фаза	$T_{\text{fus}}$ , К	$P_{\text{fus}}$ , кПа	$\mu_{\text{fus}}^*$ , кДж/кмоль	$\rho_{\text{fus}}^*$ , кмоль/м <sup>3</sup>	$S_{\text{fus}}^*$ , кДж/кмоль-К
$H_2O$ (V)	273,16	0,61166	-17300,5	0,0002695	228,274
$H_2O$ (L)				55,4970	63,3348
$D_2O$ (V)	276,969	0,65989	-19434,3	0,0002874	238,090
$D_2O$ (L)				55,1884	70,1702
$T_2O$ (V)	277,64	0,66239	-21048,6	0,0003055	247,555
$T_2O$ (L)				54,8855	77,0950
Ne (V)	24,55	43,355	-685,1	0,21870	101,0594
Ne (L)				61,9276	28,109
Ar (V)	83,806	68,891	-4459,8	0,10150	131,2692
Ar (L)				35,4653	55,6436
Kr (V)	115,78	73,5336	-7896,5	0,07845	146,6670
Kr (L)				29,1962	111,689
Xe (V)	161,36	81,7723	-12891,4	0,06263	158,3069
Xe (L)				22,5926	106,860
Rn (V)	202,16	93,06	-18332,8	0,04029	176,6454
Rn (L)				12,38	90,687



**Рис. 8.** Баричні залежності похідної  $(\partial V/\partial T)_P$  уздовж ізотерм для води: крива співіснування рідина–тверде тіло (а), лінія максимумів похідної  $(\partial V/\partial T)_P$  ( $(\partial^2 V/\partial T \partial P) = 0$ ,  $(\partial^3 V/\partial T \partial P^2) < 0$ ) (b), лінія мінімумів похідної  $(\partial V/\partial T)_P$  ( $(\partial^2 V/\partial T \partial P) = 0$ ,  $(\partial^3 V/\partial T \partial P^2) > 0$ ) (c);  $T = 1$ –322 К, 314 К (2), 306 К (3), 290 К (4), 273 К (5), 268 К (6)

об’ємного розширення

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial \ln \rho}{\partial T} \right)_P = \frac{\langle \Delta S \Delta V \rangle}{k_B T V} \quad (5)$$

є від’ємним, що означає антикорельованість флуктуацій ентропії та об’єму [51]. Для важкої води коефіцієнт об’ємного розширення (5) є від’ємним за температур  $\theta < 11$  °С нижче лінії  $\theta = \theta_{\max}(P, \rho_{\max})$  максимумів густини  $\rho = \rho_{\max}$ . Згідно з нашою оцінкою, отриманою на основі експериментальних даних [52], ця лінія максимумів відповідає тискам  $P < 53,7$  МПа. Для надважкої води, згідно нашого прогнозу на основі принципу термодинамічної подібності,  $\alpha_P < 0$  виконується за умови  $P < 65,3$  МПа. Оскільки для  $H_2O$   $\text{Log}(P) < 1,45$ , для  $D_2O$   $\text{Log}(P) < 1,73$  і для  $T_2O$   $\text{Log}(P) < 1,82$ , а тиск уздовж кривої плавлення цих речовин змінюється більше, ніж на сім порядків (див. рис. 1), то ці умови можна вважати досить близькими.

У зазначеній області температур та тисків для  $H_2O$  та  $D_2O$  зменшення флуктуацій об’єму пов’язане із збільшенням флуктуацій ентропії. Згідно з двоструктурною моделлю води у рідкому стані [53–58], це означає, що рівновага динамічного фазового переходу між двома структурами (LDW та HDW фази [57, 58]) при зниженні температу-

ри нижче 4 °С зміщується у бік більш розширеної структури, яка є більш впорядкованою. При цьому ентропія зменшується, а питомий об’єм системи, відповідно, збільшується ( $(\partial S/\partial V)_P < 0$ ) [51].

З точки зору термодинаміки, це відбувається шляхом, так званої, термодинамічної компенсації: процес зменшення питомого об’єму  $V$  внаслідок зменшення кінетичної енергії молекул  $\sim k_B T$  компенсується переважаючим процесом збільшення об’єму внаслідок перебудови динамічної структури води. При цьому термодинамічна робота відбувається з протилежним знаком і записується як  $-PdV$ , замість  $PdV$ , а тиск  $P(V)$  змінюється із зміною питомого об’єму  $V$  [59].

В недавніх роботах [4–6] авторами було досліджено термодинамічні аномалії води в околі її особливої температури  $\theta = 42$  °С [60–63]. Зокрема, у статті [6] показано, що за аномальну поведінку об’ємного розширення  $\alpha_P$  та термодинамічного коефіцієнта  $(\partial V/\partial T)_P = \alpha_P V$  нижче особливої температури води 42 °С відповідає ентропійний внесок в ці величини. Зроблений висновок узгоджується із припущенням, що нижче цієї температури локальний порядок у воді змінюється. При цьому час існування локальної мережі водневих зв’язків стає досить довгим, аби поступово розвивалася характерна для води тетраедрична мережа [64], утворена тетраедричними структурами низької густини (LWD фаза [57, 58]).

Також, у роботі [4] показано, що мінімум похідної  $-(\partial V/\partial P)_T$  уздовж кривої співіснування рідина–пара при температурі 42 °С пов’язаний із лінією максимумів  $(\partial V/\partial T)_P = \alpha_P V$  у площині тиск–температура. У свою чергу, лінія максимумів  $(\partial V/\partial T)_P$  виникає у взаємозв’язку із аномальним немонотонним характером зміни величини  $(\partial V/\partial T)_P$  уздовж кривої співіснування рідина–тверде тіло [65]. Більш повна фазова діаграма  $(\partial V/\partial T)_P$ , ніж у попередній роботі [4], наведена на рис. 8.

Для важкої води  $D_2O$  та надважкої води  $T_2O$  фазова діаграма похідної  $(\partial V/\partial T)_P$  має вигляд, аналогічний  $H_2O$  (див. рис. 8) і є зсунутою уздовж осі температур у напрямку більш високих температур відповідно на  $\Delta\theta \approx 3,5$  °С та  $\Delta\theta \approx 5,5$  °С відповідно.

З фазової діаграми, наведеної на рис. 8 випливає, що особлива температура води  $\theta = 42$  °С є кінцевою точкою лінії мінімумів похідної  $(\partial V/\partial T)_P$ ,



у яку переходить лінія максимумів цієї величини у площині тиск-температура. З іншого боку лінія максимумів похідної  $(\partial V/\partial T)_P$  завершується на кривій співіснування рідина–тверде тіло, для якої виконуються характерні для води аномальні умови  $(\partial P/\partial T)_u < 0$  (див. рис. 1),  $(\partial \mu/\partial T)_u > 0$  (див. рис. 3),  $(\partial(P/T)/\partial(1/T))_u > 0$  (див. рис. 4) і  $(\partial(\mu/T)/\partial(1/T))_u > 0$  (див. рис. 6). Тут індексом  $u$  позначено криву фазового переходу I-го роду.

Таким чином, аномальний фазовий перехід у воді рідина–тверде тіло  $((\partial P/\partial T)_u < 0)$  виникає одночасно у взаємозв'язку із аномальними особливостями води [4–6] як в околі її особливої температури  $\theta = 42$  °C уздовж кривої співіснування рідина–пара  $((\partial P/\partial T)_u > 0)$ , так і в площині температура–тиск, нижче цієї температури.

Згідно з двоструктурною моделлю води [53–58], із зменшенням температури  $\theta$  зменшення питомого об'єму  $V$  завдяки зменшенню кінетичної енергії молекул  $\sim k_B T$  конкурує із зменшенням ентропії рідини  $S$  [51]: зменшення ентропії  $S$  води та її ізотопологів при пониженні температури  $\theta$  відбувається внаслідок зростання ролі більш розширеної, більш впорядкованої структури, що протидіє зменшенню питомого об'єму. При температурах  $\theta < \theta_{\max}$ , нижче лінії  $\theta_{\max} = \theta_{\max}(P, \rho_{\max})$  максимумів густини  $\rho = \rho_{\max}$  (де  $\theta_{\max} \leq 3,984$  °C для  $H_2O$ ,  $\theta_{\max} \leq 11,185$  °C для  $D_2O$ ,  $\theta_{\max} \leq 13,403$  °C для  $T_2O$  [18, 20, 66–69]), роль більш розширеної, більш впорядкованої структури стає визначальною  $((\partial P/\partial T)_u < 0, (\partial V/\partial T)_P < 0)$  [65].

## 6. Висновки

Порівняння фазових діаграм ізотопологів води та інертних речовин дозволяє зробити такі висновки:

1. Проаналізовані фазові діаграми підтверджують адекватність принципу відповідних станів: ізотопологи води утворюють одну групу речовин з подібною поведінкою. У свою чергу, інертні речовини, окрім гелію та неону, утворюють іншу групу речовин з подібною поведінкою.

2. Подібність фазових діаграм легкої води та важкої води дозволила запропонувати вигляд фазової діаграми для надважкої води  $T_2O$ , а подібність фазових діаграм інертних речовин Ar, Kr, Xe дозволила запропонувати вигляд фазової діаграми для радону Rn.

3. Запропоновано спосіб вибору початку відліку для ентропії та внутрішньої енергії, який дозволив провести перевірку принципу відповідних станів у калоричних змінних.

4. Показано, що для води аномальний фазовий перехід першого роду рідина–гексагональний лід виникає у взаємозалежності із наявністю у воді її особливої температури води  $\theta = 42$  °C, за якої термодинамічний коефіцієнт  $-(\partial V/\partial P)_T$  досягає мінімального значення, що може знайти своє пояснення на основі двоструктурної моделі води (LDW та HDW фази).

1. A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh, A.V. Oleynik. To what extent are thermodynamic properties of water argon-like? *Chem. Phys. Lett.* **450** (4–6), 297 (2008).
2. I.V. Zhyganiuk, M.P. Malomuzh. Physical nature of hydrogen bond. *Ukr. J. Phys.* **60** (9), 960 (2015).
3. L.A. Bulavin, V.YA. Gotsulskyi, N.P. Malomuzh, A.I. Fisenko. Crucial role of water in the formation of basic properties of living matter. *Ukr. J. Phys.* **65** (9), 794 (2020).
4. L.A. Bulavin, Ye.G. Rudnikov. Temperature and pressure effect on the thermodynamic coefficient  $(dV/dT)_P$  of water. *Ukr. J. Phys.* **68** (2), 122 (2023).
5. L.A. Bulavin, Ye.G. Rudnikov. The influence of the temperature and chemical potential on the thermodynamic coefficient  $-(dV/dP)_T$  of water. *Ukr. J. Phys.* **68** (6), 390 (2023).
6. L.A. Bulavin, Y.G. Rudnikov, A.V. Chalyi. Thermodynamic anomalies of water near its singular temperature of 42 °C. *J. Mol. Liq.* **389**, 122849 (2023).
7. G.M. Kontogeorgis, A. Holster, N. Kottaki, E. Tsochan-taris, F. Topsøe, J. Poulsen, M. Bache, X. Liang, N.S. Blom, J. Kronholm. Water structure, properties and some applications – A review. *Chem. Thermodyn. Thermal Anal.* **6**, 100053 (2022).
8. H. Tanaka, Roles of liquid structural ordering in glass transition, crystallization, and water's anomalies. *J. Non-Crystalline Solids: X* **13**, 100076 (2022).
9. M.F. Chaplin. Structure and properties of water in its various states. In: *Encyclopedia of Water: Science, Technology, and Society*. Edited by P.A. Maurice (Wiley, 2019).
10. V. Pogorelov, I. Doroshenko, G. Pitsevich, V. Balevicius, V. Sablinskas, B. Krivenko, L.G.M. Pettersson. From clusters to condensed phase – FT IR studies of water. *J. Mol. Liq.* **235**, 7 (2017).
11. G. Pitsevich, I. Doroshenko, A. Malevich, E. Shalamberidze, V. Sapesko, V. Pogorelov, L.G.M. Pettersson. Temperature dependence of the intensity of the vibration-rotational absorption band  $\nu_2$  of  $H_2O$  trapped in an argon matrix. *Spectrochimica Acta A* **172**, 83 (2017).
12. O.V. Tomchuk, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, V.M. Garamus, O.I. Ivankov, A.Y. Vul', A.T. Dideikin, M.V. Avdeev. Small-angle scattering from polydisperse particles with a

- diffusive surface. *J. Appl. Crystallography* **47**, (2), 642 (2014).
13. E.A. Kyzyma, A.A. Tomchuk, L.A. Bulavin, V.I. Petrenko, L. Almasy, M.V. Korobov, D.S. Volkov, I.V. Mikheev, I.V. Koshlan, N.A. Koshlan, P. Bláha, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov. Structure and toxicity of aqueous fullerene C<sub>60</sub> solutions. *J. Surf. Investig. X-ray Synchr. Neutr. Techn.* **9**, 1 (2015).
  14. V.I. Petrenko, O.P. Artykulnyi, L.A. Bulavin, L. Almásy, V.M. Garamus, O.I. Ivankov, N.A. Grigoryeva, L. Vekas, P. Kopcansky, M.V. Avdeev. On the impact of surfactant type on the structure of aqueous ferrofluids. *Colloid. Surface. A* **541**, 222 (2018).
  15. J.H.S. Lee, K. Ramamurthi. *Fundamentals of Thermodynamics* (CRC Press, 2022) [ISBN: 1032123125, 9781032123127].
  16. V.V. Sychev. *The Differential Equations Of Thermodynamics* (CRC Press, 1991) [ISBN: 1560321210, 9781560321217].
  17. C. Yaws. *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons Second Edition* Gulf Professional Publishing (2014) [ISBN: 9780323286596].
  18. M.Z. Southard, D.W. Green. *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (Mcgraw-Hill Education, 2019) [ISBN: 9780071834087].
  19. M.F. Chaplin. Water Structure and Science; [https://water.lsbu.ac.uk/water/water\\_structure\\_science.html](https://water.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html).
  20. *Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook, SRD 69*; <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
  21. *MiniRefprop Database, NIST*; <https://trc.nist.gov/refprop/MINIREF/MINIREF.HTM>.
  22. I.H. Coolprop Database, J. Bell, S. Wronski, V. Quoilin. Lemort pure and pseudopure fluid thermophysical property evaluation and the open-source thermophysical property library coolprop. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** (6), 2498 (2014).
  23. *Refprop Database, NIST*; <https://www.nist.gov/programs-projects/reference-fluidthermodynamic-and-transport-properties-database-refprop>.
  24. *ThermodataEngine Database, NIST*; <https://trc.nist.gov/tde.html>.
  25. *WTT Database, NIST*; <https://wtt-pro.nist.gov/wtt-pro/>.
  26. *MOL-Instincts Database, ChemEssen*; <https://www.molinstincts.com/>.
  27. *ChemRTP Database, ChemEssen*; <http://www.chemrtp.com/>.
  28. *Phase Diagrams: Understanding the Basics*. Edited by F.C. Campbell (ASM International, 2012).
  29. B. Cantor. *The Equations of Materials* (Oxford University Press, 2020).
  30. M.A. Anisimov. *Critical Phenomena in Liquids and Liquid Crystals* (CRC Press, 1991).
  31. A. Oleinikova, L. Bulavin, V. Pipich. The viscosity anomaly near the lower critical consolute point. *Int. J. Thermophys.* **20**, 889 (1999).
  32. JANAF Thermochemical Tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11**, 695 (1982).
  33. LV. Gurvich, I.V. Veits, C.B. Alcock. *Thermodynamics Properties of Individual Substances*. 4th edition (RAS, 1989) [ISBN: 0-8493-9926-2].
  34. W. Wagner, T. Riethmann, R. Feistel, A.H. Harvey. New equations for the sublimation pressure and melting pressure of H<sub>2</sub>O Ice Ih. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **40**, 043103, (2011).
  35. S. Herrig, M. Thol, A.H. Harvey, E.W. Lemmon. A reference equation of state for heavy water. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **47**, 043102 (2018).
  36. F.A. Deeney, J.P. O'Leary. Zero point energy and the origin of the density maximum in water. *Phys. Lett. A* **372**, 1551 (2007).
  37. G. Boato, G. Casanova. A self-consistent set of molecular parameters for neon, argon, krypton and xenon. *Physica* **27**, 571 (1961).
  38. D. Santamaria-Perez, G.D. Mukherjee, B. Schwager, R. Boehler. High-pressure melting curve of helium and neon: Deviations from corresponding states theory. *Phys. Rev. B* **81**, 214101 (2010).
  39. W.E. Keller. *Helium-3 and Helium-4 The International Cryogenics Monograph Series* (Springer Science + Business Media, LLC, 1969) [ISBN: 978-1-4899-6232-4].
  40. *The McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms*. 7th edition (McGraw-Hill, 2016) [ISBN: 0071608990, 9780071608992].
  41. J. Wisniak. Historical development of the vapor pressure equation from Dalton to Antoine. *J. Phase Equil.* **22**, 622 (2001).
  42. A.M.A. Dias, J.C. Pamies, L.F. Vega, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho. Modelling the solubility of gases in saturated and substituted perfluoroalkanes. *Polish J. Chem.* **80**, 143 (2006).
  43. N. Matsunaga, A. Nagashima. Prediction of the critical constants and the saturation vapor pressure of tritium oxide. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **25**, 115 (1986).
  44. H.W. Xiang. Vapor pressure and critical point of tritium oxide. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **32**, 1707 (2003).
  45. N.H. Fletcher. *The Chemical Physics of Ice* (Cambridge University Press, 1970).
  46. P.W. Bridgman. Water, in the liquid and five solid forms, under pressure. *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **47**, 439 (1912).
  47. W. Wagner, A. Pruss. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31**, 387 (2002).
  48. G.S. Kell. Effect of isotopic composition, temperature, pressure, and dissolved gases on the density of liquid water. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6**, 1109 (1977).
  49. J. Horita, D.R. Cole. Stable isotope partitioning in aqueous and hydrothermal systems to elevated temperatures. In: *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions*. Edited by D.A. Palmer, R. Fernández-Prini, A.H. Harvey (Elsevier, 2004).

50. D.R. White, W.L. Tew. Improved estimates of the isotopic correction constants for the triple point of water. *Int. J. Thermophys.* **31**, 1644 (2010).
51. F. Mallamace, C. Corsaro, D. Mallamace, S. Vasi, C. Vasi, H.E. Stanley. Thermodynamic properties of bulk and confined water. *J. Chem. Phys.* **141**, 18C504 (2014).
52. A. Khan, M. Rezwani Khan, M. Ferdouse Khan, F. Khanam. A liquid water model: Explaining the anomalous density variation of liquid D<sub>2</sub>O and shifting of density maximum under pressure. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **679**, 165 (2004).
53. P. Gallo, K. Amann-Winkel, Ch.A. Angell, M.A. Anisimov, F. Caupin, Ch. Chakravarty, E. Lascaris, T. Loerting, A.Z. Panagiotopoulos, J. Russo, J.A. Sellberg, H.E. Stanley, H. Tanaka, C. Vega, L. Xu, L.G.M. Pettersson. Water: A tale of two liquids. *Chem. Rev.* **116**, 7463 (2016).
54. J. Russo, H. Tanaka. Understanding water's anomalies with locally favoured structures. *Nat. Commun.* **5**, 3556 (2014).
55. A. Nilsson, L.G.M. Pettersson. The structural origin of anomalous properties of liquid water. *Nat. Commun.* **6**, 8998 (2015).
56. R. Shi, H. Tanaka. Direct evidence in the scattering function for the coexistence of two types of local structures in liquid water. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 2868 (2020).
57. A. Kholmanskiy, N. Zaytseva. Physically adequate approximations for abnormal temperature dependences of water characteristics. *J. Mol. Liq.* **275**, 741 (2019).
58. A. Kholmanskiy. Hydrogen bonds and dynamics of liquid water and alcohols. *J. Mol. Liq.* **325**, 115237 (2021).
59. A. Stepanov. Thermodynamics of substances with negative thermal expansion and negative compressibility. *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 1168 (2010).
60. O. Khorolskyi, N.P. Malomuzh. pH and H-bonding energy for pure water. *Chem. Phys. Lett.* **828**, 140713 (2023).
61. O. Khorolskyi, A. Kryvoruchko. Non-trivial behavior of the acid-base balance of pure water near the temperature of its dynamic phase transition. *Ukr. J. Phys.* **66**, 972 (2021).
62. A.I. Fisenko, O.V. Khorolskyi, N.P. Malomuzh, A.A. Guslitsy. Relationship between the major parameters of warm-blooded organisms' life activity and the properties of aqueous salt solutions. *AIMS Biophysics* **10**, 372 (2023).
63. M.M. Lazarenko, O.M. Alekseev, S.G. Nedilko, A.O. Sobchuk, V.I. Kovalchuk, S.V. Gryn, V.P. Scherbatskyi, S.Yu. Tkachev, D.A. Andrusenko, E.G. Rudnikov, A.V. Brytan, K.S. Yablochkova, E.A. Lysenkov, R.V. Dinzhos, S. Thomas, T.R. Abraham. Impact of the alkali metals ions on the dielectric relaxation and phase transitions in water solutions of the hydroxypropylcellulose. In: *Nanoelectronics, Nanooptics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. NANO 2022* (Springer, 2022).
64. C. Andreani, C. Corsaro, D. Mallamace, G. Romanell, R. Senesi, F. Mallamace. The onset of the tetrahedral structure in liquid water. *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **62**, 107008 (2019).
65. A.G. Lyapin, O.V. Stal'gorova, E.L. Gromnitskaya, V.V. Brazhkin. Crossover between the thermodynamic and nonequilibrium scenarios of structural transformations of H<sub>2</sub>O Ih ice during compression. *J. Exper. Theor. Phys.* **94**, 283 (2002).
66. G.S. Kell. Precise representation of volume properties of water at one atmosphere. *J. Chem. Eng. Data* **12**, 66 (1967).
67. P.G. Hill, R.D.Ch. MacMillan, V. Lee. A fundamental equation of state for heavy water. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11**, 1 (1982).
68. M. Goldblatt, The density of liquid T<sub>2</sub>O. *J. Phys. Chem.* **68**, 147 (1964).
69. F. Franks. *Water. A Matrix of Life* (Royal Society of Chemistry, 2000).

Одержано 24.01.23

L.A. Bulavin, Ye.G. Rudnikov, S.O. Samoilenko

## PHASE DIAGRAMS OF WATER ISOTOPOLOGUES AND NOBLE SUBSTANCES

Phase diagrams calculated using the literature data for water isotopologues and noble substances have been presented. The principle of corresponding states when caloric variables are applied was verified. It was shown that in the reduced temperature, pressure, and chemical potential coordinates, the water isotopologues form a group of substances and have similar phase diagrams. On the other hand, inert substances, starting from argon, form another group with similar phase diagrams in the same coordinates. At the same time, helium and neon, for which the de Boer quantum parameter is substantial, have phase diagrams different from those for other noble substances. Phase diagrams of tritiated water, T<sub>2</sub>O, and radon, Rn, have been predicted.

*Keywords:* water isotopologues, superheavy water, noble substances, radon, chemical potential, phase diagrams, Kirchhoff equation, Massier functions, triple point.