

Особые точки и фазовая диаграмма сверхкритической области веществ

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.
E-mail: nikolaev@phys.msu.ru*

Статья поступила 17.10.2013, подписана в печать 18.11.2013.

Для анализа поведения различных веществ в окрестности критической точки в работе предложено использовать сверхкритическую точку и точку максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме. Эти три точки лежат в вершинах треугольника, образованного сверхкритической изотермой, линией локальных минимумов устойчивости и линией максимумов флуктуаций. В данном треугольнике, который назван сверхкритическим, флуктуации и устойчивость ведут себя таким образом, что эта часть фазовой поверхности является наиболее интересной с точки зрения осуществления различных химических реакций. Здесь большие флуктуации, и устойчивость системы быстро уменьшается с ростом объема. Данная область исследуется в приближении уравнения Ван-дер-Ваальса и Ван Лаара.

Ключевые слова: термодинамические функции, уравнения состояния, флуктуационные явления, критическая точка.

УДК: 536. PACS: 05.40.-a, 05.70.Jk, 61.20.Gy, 64.10.+h.

Введение

В последнее время интенсивно исследуются сверхкритические области состояния различных веществ, т.е. те области на фазовой диаграмме, где абсолютная температура T превышает значение температуры в критической точке T_c [1, 2]. Из всех этих достаточно обширных областей особый интерес представляет окрестность критической точки, где уравнения состояния имеют особенности [3, 4]. До настоящего времени нет единой точки зрения на тип этих особенностей. При приближении к критической точке ряд термодинамических функций возрастает и обращается в ней в бесконечность. Это означает, что здесь мы не можем описать с достаточной степенью точности фазовую диаграмму на основе двухпараметрического уравнения состояния [5].

Данную проблему изначально понимал Ван-дер-Ваальс, который предложил свое уравнение как трехпараметрическое. Но в дальнейшем, когда было сформировано представление об идеальном газе, возникла необходимость согласования его уравнения с этим результатом. В результате один из параметров для всех веществ стал иметь одно и то же значение. Для моля вещества это универсальная газовая постоянная R . В уравнении осталось лишь два произвольных параметра. Практически для всех известных веществ они рассчитаны по критическим параметрам вещества и приведены в таблицах физических величин [6].

В настоящей работе мы исследуем сверхкритическое состояние вещества. Для очень высоких температур поведение веществ можно хорошо исследовать с помощью термодинамической теории возмущений [7–10]. Но наибольший практический интерес представляет область, которая превышает по температуре критическую не более чем в полтора раза. То есть это область больших флуктуаций и сложной топологии фазовой поверхности [11–14].

Для ограничения рассматриваемой области по шкале температур мы будем использовать положения тео-

рии В. К. Семенченко, предложенной им для объяснения целого ряда явлений [5]. Здесь удобно использовать представление о сверхкритической точке T_{sc} . Критическая точка определяет границу монотонного поведения функции давления, а сверхкритическая точка — границу монотонного поведения коэффициента устойчивости, а значит, и флуктуаций в системе. Это позволяет нам использовать сверхкритическую точку в качестве ориентира для определения той области, где необходимо проводить исследования. Для шкалы температур это будет $T_c < T < T_{sc}$. В этой области не только велики флуктуации, но и коэффициент устойчивости не является монотонной функцией. С нашей точки зрения, два этих фактора и определяют основные особенности хода химических реакций для данных термодинамических условий [15].

В силу того что температура в сверхкритической точке, как показывают вычисления, не более чем в полтора раза превышает температуру в критической точке, то в основном приближении можно считать, что параметры используемых уравнений не зависят от температуры. Это существенно упрощает вычисления, и они становятся аналогичными вычислениям в приближении постоянных коэффициентов Ван-дер-Ваальса. Но для уравнения Ван-дер-Ваальса фактор сжимаемости $z = \frac{pV}{NkT}$ (N — число частиц в системе, k — постоянная Больцмана) в критической точке для всех веществ принимает одно и то же значение $z_c = \frac{p_c V_c}{NkT_c} = \frac{3}{8}$, что далеко от реальности. Для трехпараметрических уравнений z_c является единственным параметром, который в приведенных переменных давления $p_r = \frac{p}{p_c}$, температуры $T_r = \frac{T}{T_c}$ и объема $V_r = \frac{V}{V_c}$ определяет термодинамические свойства системы.

В настоящей работе исследуется положение сверхкритической точки. Изучается поведение флуктуаций. Определяется положение линии локальных минимумов изотермического коэффициента устойчивости в области между критической и сверхкритической точками.

Для этого используется двухпараметрическое уравнение Ван-дер-Ваальса и трехпараметрическое уравнение Ван Лаара. Изучается согласованность найденных параметров с основными физическими положениями, которые лежат в основе этих уравнений. Предложен способ обобщения найденных результатов на более сложные типы уравнений.

1. Флуктуации и устойчивость в сверхкритической области

Флуктуации во многом определяют скорость хода физико-химических процессов. Ниже мы будем рассматривать равновесные флуктуации. Эти флуктуации наблюдаются в равновесных системах. Локальные флуктуации плотности, а значит, и показателя преломления среды являются причиной молекулярного рассеяния света. Наиболее сильное рассеяние наблюдается в жидкости в окрестности критической точки. Оно получило название критической опалесценции.

Флуктуации вызывают шумы в электрических цепях и снижают чувствительность всех измерительных приборов. С флуктуациями связаны также диссипативные характеристики необратимых процессов переноса, например диффузии, теплопроводности, вязкости и др.

Определим флуктуации числа частиц согласно соотношению

$$\frac{(N - \bar{N})^2}{\bar{N}} = -\frac{kT\bar{N}}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{T_r}{z_c V_r^2} \left(\frac{\partial V_r}{\partial p_r} \right)_T. \quad (1)$$

Линия максимумов флуктуаций на изотермах определяется условием

$$\left(\frac{\partial \left[\frac{(N - \bar{N})^2}{\bar{N}} \right]}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (2)$$

При фиксированной температуре соотношения (1) и (2) дают положение точки на заданной изотерме, где флуктуации достигают максимального значения.

При исследовании поведения термодинамической системы важна и степень ее устойчивости. Для характеристики устойчивости мы будем использовать изотермический коэффициент устойчивости, определяемый выражением

$$K = - \left(\frac{\partial p(V, T)}{\partial V} \right)_T. \quad (3)$$

Найдем линию экстремумов изотермического коэффициента устойчивости на изотермах из условия

$$\left(\frac{\partial K}{\partial V} \right)_{T_{sc}} = 0. \quad (4)$$

В критической точке флуктуации обращаются в бесконечность, а устойчивость системы равна нулю. При повышении температуры линия максимумов флуктуаций и линия локальных минимумов изотермического коэффициента устойчивости начинают отдаляться друг от друга. В окрестности критической точки в сверхкритической области при увеличении объема при фиксированной температуре начиная с объема, соответствующего максимуму флуктуаций, флуктуации

монотонно уменьшаются. При этом коэффициент устойчивости не является монотонной функцией. Он вначале уменьшается до точки локального минимума, затем возрастает до точки локального максимума и окончательно начинает уменьшаться. Наибольший интерес с точки зрения прохождения интенсивных физических и физико-химических процессов представляет область между линией максимумов флуктуаций и линией локальных минимумов коэффициента устойчивости.

Дальнейшее исследование данной области требует конкретизации выражения для уравнения состояния. Первичный анализ удобно провести с помощью двухпараметрического уравнения Ван-дер-Ваальса, которое запишем в приведенной форме

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}. \quad (5)$$

Согласно выражениям (1), (2) и (5), находим линию максимумов флуктуаций числа частиц в переменных (V_r, T_r) :

$$T_r = \frac{(3V_r - 1)^3}{8V_r^3}, \quad (6)$$

а также в переменных (V_r, p_r) :

$$p_r = \frac{(3V_r - 1)^2}{V_r^3} - \frac{3}{V_r^2}. \quad (7)$$

Выражений (6) и (7) достаточно для построения искомой линии в трехмерном пространстве.

Согласно выражениям (3), (4) и (5), находим линию локальных минимумов устойчивости в переменных (V_r, T_r) :

$$T_r = \frac{(3V_r - 1)^3}{8V_r^4} \quad (8)$$

и в переменных (V_r, p_r) :

$$p_r = \frac{(3V_r - 1)^2}{V_r^4} - \frac{3}{V_r^2}. \quad (9)$$

Выражений (8) и (9) также достаточно для построения искомой линии локальных минимумов устойчивости в трехмерном пространстве.

Найденные выражения позволяют в общих чертах охарактеризовать положение искомой области на фазовой диаграмме. Эта область лежит в сверхкритической области и ограничена найденными кривыми, начинающимися в критической точке. При этом линия локальных минимумов устойчивости заканчивается в точке, характеризующей конечными значениями объема, давления и температуры. Положение этой точки, очевидно, зависит от свойств вещества. Данную точку В. К. Семенченко назвал сверхкритической.

Для более реалистического описания рассматриваемой области необходимо использовать трехпараметрическое уравнение состояния. Будем использовать уравнение Ван Лаара, которое в приведенной форме имеет вид [5]

$$p_r = \left(\frac{T_r}{V_r - b_r} - \frac{a_r}{V_r(V_r + c_r)} \right) / z_c, \quad (10)$$

где c_r находится как единственный действительный корень кубического уравнения $z_c(c_r + 2)^3 = c_r^2 + 3c_r + 3$, а $a_r = (c_r^2 + 3c_r + 3)^2 / (c_r + 2)^3$, $b_r = 1 / (c_r^2 + 3c_r + 3)$.

Согласно выражениям (1), (2) и (10), находим линию максимумов флуктуаций числа частиц в переменных (V_r, T_r) :

$$T_r = \frac{a_r(V_r - b_r)^3}{b_r(V_r + c_r)^3}, \quad (11)$$

а также в переменных (V_r, p_r) :

$$p_r = \frac{a_r}{z_c b_r} \left(\frac{(V_r - b_r)^2}{(V_r + c_r)^3} - \frac{b_r}{V_r(V_r + c_r)} \right). \quad (12)$$

Выражений (11) и (12) достаточно для построения искомой линии в трехмерном пространстве.

Согласно выражениям (3), (4) и (10), находим линию локальных минимумов устойчивости в переменных (V_r, T_r) :

$$T_r = \frac{a_r(3V_r^2 + 3V_r c_r + c_r^2)(V_r - b_r)^3}{(V_r^2 + V_r c_r)^3} \quad (13)$$

и в переменных (V_r, p_r) :

$$p_r = \frac{a_r}{c_r} \left(\frac{(3V_r^2 + 3V_r c_r + c_r^2)(V_r - b_r)^2}{(V_r^2 + V_r c_r)^3} - \frac{1}{V_r(V_r + c_r)} \right). \quad (14)$$

Выражений (13) и (14) также достаточно для построения искомой линии локальных минимумов устойчивости в трехмерном пространстве.

При исследовании данной задачи исходя из первых принципов, т.е. решая задачу по определению уравнения состояния для системы, для которой нам известен потенциал взаимодействия между частицами, в данном случае удобно использовать обобщенное приближение Ван Лаара [3]. Зависимость давления от объема и особенно от температуры в этом случае более сложная, и необходимо использовать приближенные методы. Но найденная картина описания проблемы на основе уравнения Ван Лаара позволяет без труда найти основное приближение и построить эффективную теорию возмущений и для обобщенного варианта данного уравнения [3].

2. Критическая и сверхкритическая точки

Линии максимумов флуктуации числа частиц и локальных минимумов изотермического коэффициента устойчивости на изотермах в сверхкритической области, выражения для которых найдены нами выше, начинаются в критической точке, т.е. в точке, положение которой определяется системой уравнений

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_c} &= 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_c} &= 0, \end{aligned} \quad (15)$$

что дает V_c и T_c . Подставляя их в соотношение

$$p = p(V, T), \quad (16)$$

находим p_c . То есть полностью определяем положение критической точки.

Для уравнения Ван-дер-Ваальса решение системы (15), (16) можно представить в аналитическом виде, а уже для уравнения Ван Лаара хотя это и можно сде-

лать, но выражение получается достаточно громоздким. Для этого вначале необходимо определить параметр c_r как единственный действительный корень кубического уравнения, что и приводит к громоздкости формы решения.

Конечно, можно найти и другие трехпараметрические уравнения состояния, которые дают более простые решения. Например, это широко известное уравнение Клаузиуса. Но последнее уравнение для целого ряда веществ (аммиака, ацетона, воды, озона, этанола и др.) дает отрицательное значение для параметра, соответствующего характеристике исключенного объема, что противоречит самой идее получения этого уравнения. Это было одной из причин, приведших к использованию уравнения Ван Лаара [5].

Что касается обобщенного уравнения Ван Лаара [3], то, очевидно, положение критической точки здесь можно найти только численно. Но в принципе это не составляет большой проблемы, так как нам известно основное приближение из уравнения Ван Лаара.

Положение сверхкритической точки находится как решение системы уравнений

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial K}{\partial V} \right)_{T_{sc}} &= 0, \\ \left(\frac{\partial^2 K}{\partial V^2} \right)_{T_{sc}} &= 0, \end{aligned} \quad (17)$$

что дает V_{sc} и T_{sc} . Подставляя их в соотношение (16), находим p_{sc} . То есть полностью определяем положение сверхкритической точки.

Критическая точка определяет границу монотонного поведения функции давления, а сверхкритическая точка — границу монотонного поведения коэффициента устойчивости. Это позволяет нам использовать сверхкритическую точку в качестве ориентира для определения той области, где необходимо проводить исследования. То есть для шкалы температур это будет $T_c < T < T_{sc}$. В этой области не только велики флуктуации, но и коэффициент устойчивости не является монотонной функцией. С нашей точки зрения, два этих фактора и определяют основные особенности хода химических реакций для данных термодинамических условий.

В пространстве приведенных переменных (p_r, V_r, T_r) положение критической точки соответствует значению $(1, 1, 1)$. Но при этом для уравнения Ван-дер-Ваальса значение фактора сжимаемости для всех веществ принимает, согласно (15), одно и то же значение $z_c = \frac{p_c V_c}{N k T_c} = \frac{3}{8}$. Что касается положения сверхкритической точки, то, согласно (17), оно будет $(p_r, V_r, T_r) = \left(\frac{297}{256}, \frac{4}{3}, \frac{2187}{2048} \right) \approx (1.160, 1.333, 1.068)$ и не зависит от типа вещества.

Для трехпараметрического уравнения Ван Лаара значение z_c соответствует экспериментальным данным. По его значению мы находим три параметра данного уравнения (a_r, b_r, c_r) . Согласно системе уравнений (17), значение приведенного объема в сверхкритической точке V_{rsc} будет единственным действительным решением уравнения четвертого порядка

$$(3 + 3c_r + c_r^2)V_{rsc}^4 - 4V_{rsc}^3 - 6c_r V_{rsc}^2 - 4c_r^2 V_{rsc} - c_r^3 = 0, \quad (18)$$

а значение приведенной температуры в сверхкритической точке T_{rsc} будет равно

$$T_{rsc} = \frac{a_r(3V_{rsc}^2 + 3V_{rsc}c_r + c_r^2)(V_{rsc} - b_r)^3}{(V_{rsc}^2 + V_{rsc}c_r)^3}. \quad (19)$$

Теперь, согласно (10), мы можем найти и приведенное давление в сверхкритической точке:

$$p_{rsc} = \left(\frac{T_{rsc}}{V_{rsc} - b_r} - \frac{a_r}{V_{rsc}(V_{rsc} + c_r)} \right) / z_c. \quad (20)$$

Таким образом, соотношения (18)–(20) полностью определяют положение сверхкритической точки.

В рамках обобщенного приближения Ван Лаара определение положения сверхкритической точки осуществляется по той же схеме. То есть сначала мы решаем систему уравнений (17) и находим V_{sc} и T_{sc} , что в данном случае сопряжено с некоторыми сложностями, а затем подставляем найденные значения в (16) и определяем p_{sc} .

3. Точка максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме и сверхкритический треугольник

Полученные значения для положения сверхкритической точки позволяют в общих чертах исследовать структуру сверхкритической области $T_r > 1$ в приведенных переменных. Сверхкритическая изотерма T_{rsc} делит ее на две части, первая из которых представляет область $T_r = 1 < T_r < T_{rsc}$, где изотермический коэффициент устойчивости изменяется немонотонно, а во второй области, $T_r > T_{rsc}$, — монотонно. С точки зрения практических приложений первая область представляет большой интерес. Предлагаемый в работе подход и позволяет ее локализовать. Для этого определим параметры точки максимума флуктуаций при сверхкритической температуре исходя из уравнения (2).

В приближении уравнения Ван-дер-Ваальса из (6) и (7) при температуре $T = T_{rsc}$ получаем

$$\begin{aligned} (p_{rmi}, V_{rmi}, T_{rsc}) = \\ = \left(\frac{27}{256} (192 \cdot 6^{1/3} - 337), 8 / (24 - 9 \cdot 6^{1/3}), \frac{2187}{2048} \right) \approx \\ \approx (1.254, 1.046, 1.068). \end{aligned}$$

Для уравнения Ван Лаара из уравнения (11) при $T = T_{rsc}$ определяем V_{rmi} :

$$V_{rmi} = \frac{b_r + (T_{rsc}b_r/a_r)^{1/3}c_r}{1 - (T_{rsc}b_r/a_r)^{1/3}}. \quad (21)$$

Подставляя найденное в (21) значение V_{rmi} в (12), получаем p_{rmi} :

$$p_{rmi} = \frac{a_r}{z_c b_r} \left(\frac{(V_{rmi} - b_r)^2}{(V_{rmi} + c_r)^3} - \frac{b_r}{V_{rmi}(V_{rmi} + c_r)} \right). \quad (22)$$

Таким образом, T_{rsc} из (19) совместно с уравнениями (21) и (22) определяют положение точки максимума изотермических флуктуаций на сверхкритической изотерме в приближении Ван Лаара.

Аналогичным образом находится данная точка в приближении обобщенного уравнения Ван Лаара численно.

Найденная точка, критическая и сверхкритическая точки определяют положение сверхкритического треугольника на фазовой диаграмме. Стороны этого треугольника образованы сверхкритической изотермой, линией локальных минимумов устойчивости и линией максимумов флуктуаций. Как отмечено выше, поведение веществ в этой области фазовой диаграммы представляет, с нашей точки зрения, большой интерес для исследования хода протекания химических реакций [15].

В приближении Ван-дер-Ваальса данный треугольник ограничен кривыми, определяемыми в трехмерном пространстве (p_r, V_r, T_r) уравнениями (6), (7) — линией максимумов флуктуаций, уравнением (5) при $T = T_{rsc}$ — сверхкритической изотермой, уравнениями (8), (9) — линией локальных минимумов устойчивости. Этот треугольник изображен на рис. 1, где его вершины обозначены точками: C — критическая точка, SC — сверхкритическая точка, MSC — точка максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме. В рассматриваемом приближении в приведенных переменных для всех веществ данный треугольник имеет один и тот же вид.

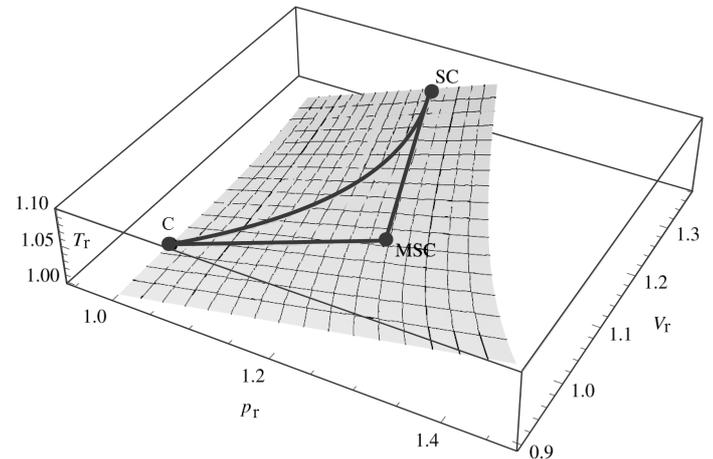


Рис. 1. Сверхкритический треугольник на фазовой диаграмме вещества в приближении Ван-дер-Ваальса. Точками обозначены: C — критическая точка, SC — сверхкритическая точка, MSC — точка максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме

В приближении Ван Лаара неизменным остается положение лишь критической точки, а положение двух других точек и форма кривых зависят от параметра z_c . Но так как z_c изменяется в относительно небольших границах, то для разных веществ форма сверхкритического треугольника меняется не сильно. При этом следует учесть, что в окрестности критической точки флуктуации и устойчивость системы изменяются значительно. Отсюда и следует несомненное преимущество описания с помощью трехпараметрического уравнения состояния данных функций в рассматриваемой области.

На рис. 2 приведены фазовая диаграмма и сверхкритический треугольник для воды, у которой значение фактора сжимаемости $z_c = 0.23$, в приближении Ван Лаара. Из рисунка непосредственно видно, что с уменьшением фактора сжимаемости сверхкритический треугольник заметно вытягивается в сторону

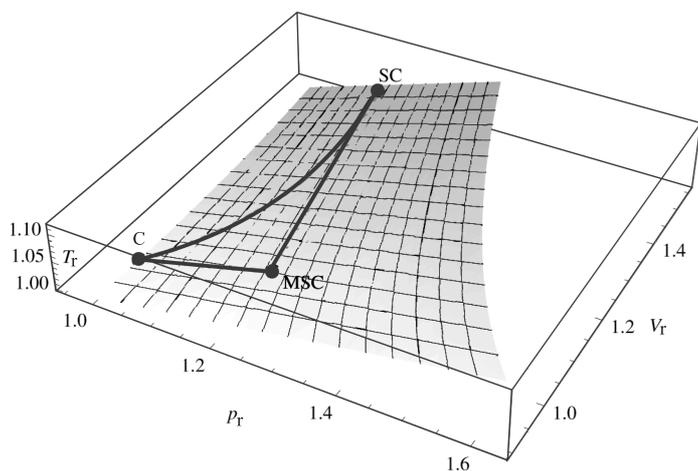


Рис. 2. Сверхкритический треугольник на фазовой диаграмме воды в приближении Ван Лаара. Точками обозначены: C — критическая точка, SC — сверхкритическая точка, MSC — точка максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме

больших объемов при незначительных изменениях по осям температур и давлений.

Обобщенное приближение Ван Лаара [3] имеет особое значение для описания поведения флуктуаций и устойчивости в непосредственной близости от критической точки. Здесь даже небольшие изменения в положении на фазовой диаграмме приводят к значительным изменениям как устойчивости, так и величины флуктуаций.

Заключение

В настоящей работе исследованы флуктуации и устойчивость системы в сверхкритической области. Для анализа поведения веществ в непосредственной окрестности критической точки наряду со сверхкритической точкой была введена точка максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме. Указанные три точки являются вершинами треугольника, расположенного на фазовой диаграмме вещества. Сторонами данного треугольника являются сверхкритическая изотерма, линия максимума флуктуаций и линия локальных минимумов устойчивости. Данный треугольник назван сверхкритическим.

Выбор данного треугольника обусловлен тем, что на фазовой диаграмме, ограниченной его сторонами, происходит одновременное уменьшение устойчивости и флуктуаций. При этом уменьшение флуктуаций начинается с максимума. Это приводит к тому, что данная область представляет несомненный интерес с точки зрения анализа фазовой диаграммы на предмет протекания различных химических реакций [15].

Сначала анализ проведен в приближении двухпараметрического уравнения Ван-дер-Ваальса. В приведенных переменных как фазовая диаграмма, так и форма и положение сверхкритического треугольника

не зависят от свойств вещества, что далеко от реальности. Вместе с тем это позволяет сформировать общее представление о предлагаемой схеме. Видно, что сверхкритический треугольник находится на том скате гребня поверхности максимумов флуктуаций, который обращен в сторону больших объемов.

Гораздо более реалистичным является приближение Ван Лаара. В этом случае, даже когда используются приведенные переменные, форма фазовой поверхности, а также форма и положение сверхкритического треугольника зависят от одного параметра — фактора сжимаемости z_c . В результате проведенных вычислений было установлено, что форма и размеры сверхкритического треугольника в проекциях на оси температур и давлений слабо зависят от z_c . Что касается проекции на ось объемов, то с уменьшением фактора сжимаемости сверхкритический треугольник заметно вытягивается в сторону больших объемов.

В результате получен способ локализации той части сверхкритической области фазовой диаграммы, которая представляет несомненный интерес с точки зрения хода протекания химических реакций. Эта область интересна и с точки зрения целого ряда физических процессов, таких, как различные процессы переноса.

Список литературы

1. Yadav V.K., Chandra A. // *J. Chem. Phys.* 2013. **138**. 224501.
2. Yigzawe T.M., Sados R.J. // *J. Chem. Phys.* 2013. **138**. 194502.
3. Николаев П.Н. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2013. № 3. С. 20 (*Moscow University Phys. Bull.* 2013. **68**. P. 196).
4. Ruppeiner G., Sahay A., Sarkar T., Sengupta G. // *Phys. Rev. E.* 2012. **86**. 052103.
5. Николаев П.Н. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2012. № 5. С. 3 (*Moscow University Phys. Bull.* 2012. **67**. P. 413).
6. Физические величины: Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М., 1991.
7. Alavi F., Feizi F. // *J. Chem. Phys.* 2013. **139**. 074104.
8. Boublik T., Nezbeda I., Hlavaty K. *Statistical Thermodynamics of Simple Liquids and Their Mixtures*. Amsterdam, 1980.
9. Mahoric T., Hribar-Lee B. // *J. Chem. Phys.* 2013. **139**. 024101.
10. Hlushak S.P., Hlushak P.A., Trukhymchuk A. // *J. Chem. Phys.* 2013. **138**. 164107.
11. Pathria R.K. *Statistical Mechanics*. 2nd ed. Singapore, 2001.
12. Zhao W., Wang L., Li L., Cai J. // *J. Chem. Phys.* 2013. **138**. 234502.
13. Marchall B.D., Chapman W.G. // *J. Chem. Phys.* 2013. **138**. 174109.
14. De Looos T.W., Poot W., Lichtenthaler R. // *J. Supercrit. Fluids*. 1995. **8**. P. 282.
15. Gillespie D.T., Hellander A., Pezold L.R. // *J. Chem. Phys.* 2013. **138**. 170901.

The singular points and phase diagram of the supercritical region of a substance

P. N. Nikolaev

Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: nikolaev@phys.msu.ru.

This paper suggests using the supercritical point and the maximum fluctuation point on the supercritical isotherm for the analysis of the behavior of various substances in the vicinity of the critical point. These three points lie at the vertices of a triangle that is formed by the supercritical isotherm, the line of the local minima of stability, and the line of maxima of fluctuations. In this triangle, which is called supercritical, the fluctuations and instability behave such that this part of the phase surface is most interesting from the viewpoint of performing various chemical reactions. Here, large fluctuations and the stability of the system rapidly decrease with increasing volume. This region is studied in the approximation of the van der Waals and Van Laar equations.

Keywords: thermodynamic functions, fluctuation phenomena, critical point.

PACS: 05.40.-a, 05.70.Jk, 61.20.Gy, 64.10.+h.

Received 17 October 2013.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2014).

Сведения об авторе

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