Линии экстремумов вторых производных от потенциала Гиббса в 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 07.11.2014, подписана в печать 16.12.2014.

В настоящей работе найдено параметрическое выражение для потенциала Гиббса на основе использования обобщенного метода Ван Лаара для свободной энергии системы. Поскольку данное выражение используется для анализа поведения системы в сверхкритической области, то в качестве базовой системы выбрана хорошо изученная система мягких сфер. Это позволяет находить термодинамические характеристики по известным вириальным коэффициентам системы и имеющейся информации о положении критической точки. Для системы с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса вычислены линии экстремумов вторых производных для потенциала Гиббса. Линия максимумов изотермической сжимаемости и линия максимумов теплоемкости при постоянном давлении сравниваются с данными молекулярной динамики. Хорошее совпадение теоретических расчетов, основанных на аналитических в данной области функциях, и данных машинного эксперимента говорит об отсутствии фазового перехода третьего рода в сверхкритической области.

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

УДК: 536. PACS: 64.60.–i, 05.40.–a, 05.70.Jk, 61.20.Gy.

Введение

В настоящее время появилось много как теоретических, так и экспериментальных работ, посвященных исследованию сверхкритической области на предмет обнаружения фазовых переходов более высокого порядка, чем второй [1–3]. Предпринимаются попытки обнаружить фазовые переходы третьего порядка. Для этого исследуются вторые производные от потенциала Гиббса, которые в данном случае будут непрерывными, но по появлению изломов на них можно говорить о разрывах производных третьего порядка.

Исследование вторых, а не третьих производных от потенциала Гиббса обусловлено тем, что данные производные в отличие от производных третьего порядка имеют ясный физический смысл: это теплоемкость при постоянном давлении, изотермическая сжимаемость и др. [4–6]. Наиболее сложная проблема, которая появляется при экспериментальном определении данных величин, — это точность, которая должна быть достаточно высокой, чтобы оценить и дифференциальные характеристики кривых.

У вторых производных от потенциала Гиббса наибольший интерес представляют линии экстремумов [7–8]. Обычно именно их связывают с кривыми, где могут быть такие особенности фазовой диаграммы, которые можно интерпретировать как фазовый переход. В сверхкритической области имеется целый ряд линий экстремумов, представляющих интерес с этой точки зрения [9–16]. Но все они наиболее рельефно выделяются в окрестности критической точки, где сама точность измерений не достаточно высока из-за больших флуктуаций [17–30]. Поэтому экспериментальное подтверждение или опровержение наличия в данной области фазовых переходов третьего рода по классификации Эренфеста [31–34] составляет проблему.

Это обусловлено не только трудностями технического характера, но и тем, что само понятие фазы должно быть уточнено [35–36]. Должна быть уточнена и классификация фазовых переходов. Без этого одно и то же явление, например поведение вещества в критической точке, относят либо к критическим явлениям, либо к фазовым переходам второго рода [1, 2, 20, 37]. Бозе-эйнштейновскую конденсацию по тем же причинам одновременно относят к фазовым переходам третьего и первого родов [5, 35].

При исследованиях характеристик вещества в окрестности критической точки возникают проблемы, имеющие свое начало в исследованиях Д. И. Менделеева, Т. Эндрюса, Д. В. Гиббса, А. Г. Столетова, М. П. Авенариуса [38–42]. Здесь имеется в виду сильное влияние чрезвычайно малых примесей на положение критической точки. Нетривиальной также является интерпретация результатов при наличии гравитационного поля и других полей [1–5, 43–47].

Для разрешения данных проблем при исследовании явлений в сверхкритической области В.К. Семенченко построил термодинамику непрерывных фазовых переходов [48].

Построение теории фазовых переходов, исходя из первых принципов, в области, где флуктуации велики, в настоящее время невозможно. Поэтому при построении теории авторы изначально предполагают либо наличие, либо отсутствие фазовых переходов. Для этого вводятся дополнительные предположения [1–3]. Так, в работе [3] на основе использования теории фазовых переходов Л. Д. Ландау [37] построена теория фазовых переходов третьего рода. Строгих экспериментальных подтверждений этой теории в настоящее время нет [1, 2, 5].

В настоящей работе мы вычисляем потенциал Гиббса с использованием обобщенного приближения Ван Лаара [19]. Это позволяет построить термодинамику сверхкритической фазы вещества. В работе определяются линии максимумов вторых производных для потенциала Гиббса, которые известны экспериментально [1, 2]. Сравнение теоретических и экспериментальных данных составляет основную задачу настоящей работы. Оно позволяет сделать вывод, что в настоящее время нет оснований для утверждения существования фазовых переходов третьего рода.

1. Потенциал Гиббса и его вторые производные в приближении Ван Лаара

Потенциал Гиббса $G(\theta,p)=N\mu(\theta,p)$ связан со свободной энергией $F(\theta,V)=Nf(\theta,v)$ соотношениями

$$G(\theta,p)=Nf(\theta,v)+Npv, \tag{1}$$

$$p(\theta,v)=-\frac{\partial f(\theta,v)}{\partial v}. \tag{2}$$

Система (1)–(2) определяет потенциал Гиббса параметрически, а в качестве параметра выступает $v=V/N$ — объем в расчете на одну частицу. Здесь V — объем, занимаемый системой, N — число частиц в ней, $\theta=kT$, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, p — давление, μ — химический потенциал.

Среди вторых производных от потенциала Гиббса наибольший интерес представляют теплоемкость при постоянном давлении в расчете на одну частицу

$$c_p=-\frac{1}{N}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial\theta^2}\right)_p=-\left(\frac{\partial^2 f}{\partial\theta^2}\right)_v+\theta\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_v^2}{-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta}, \tag{3}$$

изотермическая сжимаемость

$$\beta_\theta=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_\theta=-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta \tag{4}$$

и изотермический коэффициент объемного расширения

$$\alpha_\theta=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial\theta\partial p}\right)_\theta=\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_p. \tag{5}$$

Для расчетов по формулам (1)–(5) необходимо знать выражение для свободной энергии $F(\theta,V)$. Для этого используем выражение для свободной энергии в обобщенном приближении Ван Лаара [19]

$$F=F_0-Nm\varepsilon\ln[1+\varphi_1/v+\varphi_2/v^2+\ldots], \tag{6}$$

где F_0 — свободная энергия основного приближения. Параметры (в общем случае функции температуры) m, φ_1, φ_2, ... определяются из имеющейся дополнительной информации об известных вириальных коэффициентах и положении критической точки.

Соотношение (6) позволяет полностью определить потенциал Гиббса и его вторые производные из (1)–(6).

Давление, определяемое в основном силами отталкивания, в оригинальном подходе Ван Лаара [49, 50] представляет собой улучшенный вариант приближения Ван-дер-Ваальса. Оно дает выражение для свободной энергии основного приближения F_0, зависящее от двух параметров. В настоящее время разработано много других методов получения улучшенного выражения для этого приближения [25]. Единого способа выбора F_0 для всей фазовой диаграммы состояния вещества сделать невозможно, так как для различных значений температур и плотностей критерии выбора F_0 могут существенно отличаться.

Критерием выбора F_0 на первом этапе является локализация области рассматриваемых температур. В нашем случае это сверхкритические температуры, т. е. температуры выше температуры критической точки. В этом случае в качестве базовой системы можно выбрать систему с потенциалом взаимодействия мягких сфер, являющуюся хорошим приближением для относительно высоких температур. Хотя для этой системы известно небольшое число вириальных коэффициентов — до пятого включительно, — для получения эффективных при больших плотностях уравнений состояния мы можем использовать методы ускоренной сходимости рядов теории возмущений [25].

Часть свободной энергии в выражении (6), определяемая в основном силами притяжения, определяется также на основе известных вириальных коэффициентов, но уже не базовой системы, а рассматриваемой. В настоящей работе мы изучаем однокомпонентные системы, для которых, как правило, тоже известны первые пять вириальных коэффициентов. Но кроме того, мы используем информацию о положении критической точки. В этом случае описание положения фазовой диаграммы в ее окрестности становится достаточно точным и можно говорить о хорошем согласии теории и эксперимента. Тот факт, что критическая точка является неаналитической особенностью, а в ван-дер-ваальсовском приближении и ему подобных используются аналитические функции, не меняет существа дела. В таком подходе критическая точка является точкой, лежащей на границе устойчивости системы. При аналитическом описании мы постоянно приближаемся к искомой точке, хотя дифференциальные характеристики самой точки и ее окружения могут и не совпадать, но эта область несовпадения постоянно уменьшается.

Аналогичная ситуация имеет место при корреляционном описании твердого тела в окрестности абсолютного нуля, где получается точное значение для теплоемкости при абсолютном нуле, хотя само стремление при конечном числе членов не является точным [51–53].

Для уточнения уравнений состояния при больших плотностях можно использовать и дополнительную информацию о поведении упорядоченной фазы для данной системы. Но для большинства веществ этого делать не приходится, так как для них область критической точки относится к не очень большим плотностям.

2. Линии экстремумов вторых производных от потенциала Гиббса на изотермах

Линии экстремумов от потенциала Гиббса на изотермах определяются из условий:

для теплоемкости при постоянном давлении

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_\theta=0, \tag{7}$$

для изотермической сжимаемости

$$\left(\frac{\partial \beta_\theta}{\partial p}\right)_\theta = 0, \tag{8}$$

для термического коэффициента объемного расширения

$$\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial p}\right)_\theta = 0. \tag{9}$$

Определив потенциал Гиббса на основе соотношений (1)–(6), мы сможем найти линии экстремумов вторых производных от потенциала Гиббса, решая уравнения (7)—(9). В результате получаем соответствующие зависимости давления от температуры $p = p(\theta)$.

Для численных расчетов возьмем систему с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса:

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right], \tag{10}$$

где ε и σ — параметры. Ниже будут использоваться безразмерные переменные для температуры $\theta^* = \theta/\varepsilon$, объема в расчете на одну частицу $v^* = v/\sigma^3$, давления $p^* = p\sigma^3/\varepsilon$.

Для системы с потенциалом (10) в течение многих лет проводятся исследования методами машинного эксперимента — методом молекулярной динамики (ММД) и методом Монте-Карло (ММК) [2]. На основе этих исследований значение температуры критической точки равно $\theta_c^* = 1.3123$ [17]. Следует отметить, что соответствующее значение, вычисленное из вириального разложения при учете пяти вириальных коэффициентов, равно $\theta_c^* = 1.291$ [54]. Соответственно для плотности числа частиц в критической точке из данных машинного эксперимента имеем $\rho_c^* = 1/v_c^* = 0.3174$, а из вириального разложения $\rho_c^* = 0.261$. Непосредственно видно, что расхождение для плотности существенно больше. Правда, следует отметить, что оценка точности данных как машинного эксперимента, так и вириального разложения, может быть осуществлена лишь приблизительно [55].

Что касается потенциала взаимодействия для базовой системы, то его выбираем в виде системы мягких сфер вида

$$\Phi_0(r) = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}. \tag{11}$$

Уравнение состояния для такой системы в силу (11) зависит лишь от одной переменной

$$\Gamma = \rho\sigma^3 \left(\frac{\theta}{4\varepsilon}\right)^{-1/4}. \tag{12}$$

Разложение для сжимаемости в степенной ряд в данном случае является разложением по степеням Γ [25]:

$$z = \frac{pv}{\theta} = 1 + b_2\Gamma + b_3\Gamma^2 + b_4\Gamma^3 + \ldots, \tag{13}$$

а коэффициенты разложения b_i постоянны, т. е. не зависят от температуры. Известны коэффициенты b_i вплоть до пятого включительно:

$$b_2 = 2.56651, \quad b_3 = 3.7908, \quad b_4 = 3.528, \quad b_5 = 2.113. \tag{14}$$

Используя методы ускоренной сходимости рядов теории возмущений, для свободной энергии основного приближения получаем выражение

$$F_0 = \widetilde{F}_0 + N\theta \frac{c_1\Gamma + c_2\Gamma^2 + c_3\Gamma^3 + \ldots}{(1 - a\Gamma)^2}, \tag{15}$$

где $\widetilde{F}_0$ — свободная энергия идеального газа [25]. Здесь c_1, c_2, ... — постоянные, определяемые из условия совпадения выражений (15) и вириального разложения для свободной энергии, найденного на основе (13), при параметре Γ из (12), стремящемся к нулю. Они определяются через коэффициенты b_i из (14).

Функции температуры m, φ_1, φ_2, ... определяем по имеющимся пяти вириальным коэффициентам и информации о положении критической точки для системы с потенциалом Леннард-Джонса (10) [16]. В результате выражение для свободной энергии (6) определено полностью и, таким образом, полностью определено согласно (1)–(2) выражение для потенциала Гиббса.

В работе [2] методом молекулярной динамики для системы с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса получена зависимость изотермической сжимаемости как функция давления при трех фиксированных температурах $\theta_1^* = 1.36$, $\theta_2^* = 1.38$ и $\theta_3^* = 1.42$. Эти температуры находятся в непосредственной близости от критической точки. Целью работы было подтвердить или опровергнуть наличие излома на данных кривых, т. е. наличие или отсутствие фазового перехода третьего рада, предсказанного в работе [3]. Излом обнаружен не был, и при этом были найдены достаточно четко очерченные максимумы кривых. Мы используем эти экспериментальные данные для сравнения теоретически найденной из уравнения (8) линии максимумов изотермической сжимаемости как функции давления в зависимости от температуры с данными молекулярной динамики. Они представлены на рис. 1.

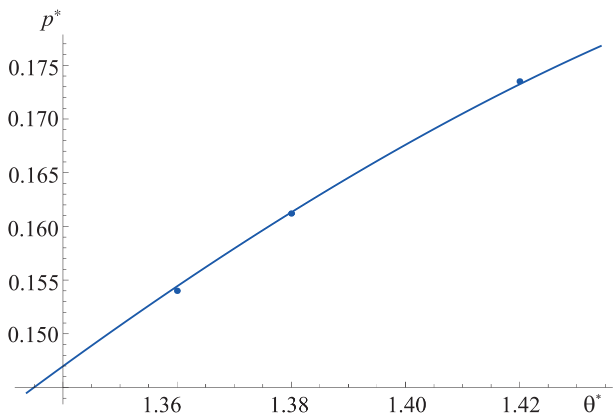

Рис. 1. Линия максимумов изотермической сжимаемости как функция давления в зависимости от температуры. Точками обозначены данные молекулярной динамики

Хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных говорит о том, что изотермическая сжимаемость может быть описана на классе аналитических функций, не имеющих разрывов производных. Это подтверждает вывод, сделанный в работе [1], об отсутствии фазовых переходов третьего рода.

В той же работе методом молекулярной динамики определена зависимость теплоемкости при постоянном давлении как функция давления при тех же трех указанных выше температурах. Задача стояла та же самая — подтвердить или опровергнуть наличие изломов на данных кривых. Изломов также не было обнаружено, но были найдены хорошо очерченные максимумы кривых теплоемкости при рассматриваемых температурах.

На рис. 2 изображена линия максимумов теплоемкости при постоянном давлении, определенная теоретически из уравнения (7). Точками здесь обозначены данные молекулярной динамики. Хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных также говорит о том, что и теплоемкость при постоянном давлении может быть описана на классе аналитических функций, не имеющих разрывов производных.

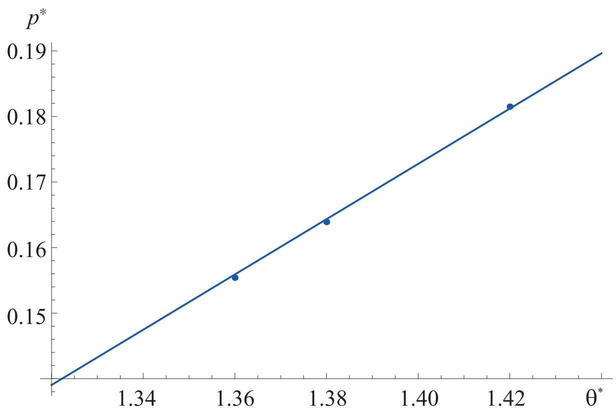

Рис. 2. Линия максимумов теплоемкости при постоянном давлении. Точками обозначены данные молекулярной динамики

Обращает на себя внимание и тот факт, что кривые на рис. 1, 2 заметно разнесены на плоскости (θ, p), что также может служить аргументом в пользу отсутствия фазовых переходов третьего рода [2].

Заключение

В настоящей работе были исследованы линии экстремумов вторых производных от потенциала Гиббса в сверхкритической области. Для этого найдено выражение для свободной энергии в обобщенном приближении Ван Лаара. В сверхкритической области в данном приближении все термодинамические функции являются аналитическими. Таким образом, они не предполагают наличия в рассматриваемой области фазовых переходов третьего рода.

Развитый метод используется в работе для расчетов в системе частиц с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса. Для данного потенциала взаимодействия известно много аналитических результатов, в том числе и рассчитанных вириальных коэффициентов, а также разработанных методов теории возмущений с анализом возможностей выбора той или иной базовой системы для определенной области фазовой диаграммы [55]. В нашем случае, т. е. при изучении сверхкритической области, в качестве потенциала взаимодействия для базовой системы можно выбрать систему мягких сфер (11).

Все это говорит о том, что в данном случае мы получаем достаточно точное выражение для свободной энергии, а значит, и для потенциала Гиббса рассматриваемой системы.

Система с потенциалом Леннард-Джонса является модельной системой, поэтому естественно в рассматриваемом случае использовать данные машинного эксперимента для сравнения полученных в работе аналитических результатов с численными результатами машинного эксперимента.

Для систем с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса накоплено исключительно большое число данных, полученных на основе машинного эксперимента, как методом молекулярной динамики, так и методом Монте-Карло [1, 2, 17, 54, 55]. Правда, точность исследований, особенно на первом этапе исследований, была недостаточно высокой. Кроме того, существует проблема самой оценки точности. Но в последние десятилетия эти проблемы успешно решаются.

Что касается исследований модельных систем, то методы машинного эксперимента имеют несомненные преимущества перед обычным экспериментом, где особенно существенны проблемы чистоты вещества, особенно в окрестности критической точки [55].

Поэтому в работе используются данные, полученные методом молекулярной динамики для изотермической сжимаемости β_θ и теплоемкости при постоянном давлении при температурах $\theta_1^* = 1.36$, $\theta_2^* = 1.38$ и $\theta_3^* = 1.42$. Для системы с потенциалом Леннард-Джонса, по последним данным, критическая температура равна $\theta_c^* = 1.3123$ [17]. Таким образом, это температуры, находящиеся в непосредственной близости от критической точки.

Чем ближе к критической точке, тем рельефнее выступают особенности исследуемых функций. Но при этом возникают проблемы с точностью машинного эксперимента, и этим определяется значение нижней граничной температуры $\theta_1^* = 1.36$ [2]. Для температур выше $\theta_3^* = 1.42$ происходит размытие экстремумов, и картина становится не достаточно характерной.

Полученные в работе [2] результаты позволили авторам говорить об аналитической зависимости изотермической сжимаемости и теплоемкости при постоянном давлении, т. е. об отсутствии фазовых переходов третьего рода. При этом зависимость данных величин от давления представлена в виде отдельных точек, что составляет проблему при поисках излома на кривой.

Этот излом ищется на кривой в точках максимума кривых. Хотя в [2] проведен подробный анализ влияния различных факторов на точность результатов, всегда остаются вопросы о поведении кривой, например для систем с очень большим числом частиц. Особенно если это касается такого тонкого эффекта, как излом непрерывной кривой.

В данной работе мы используем статистическое описание линий максимумов изотермической сжимаемости и теплоемкости при постоянном давлении, т. е. для случая, когда статистический предельный переход уже осуществлен. Хорошее согласие теоретических данных с данными машинного эксперимента говорит о том, что искомые кривые в наиболее интересной с точки зрения поисков фазовых переходов третьего рода области найдены с высокой степенью точности.

Поэтому можно утверждать, что в сверхкритической области системы, взаимодействие между частицами которой описывается потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса, фазовых переходов третьего рода по классификации Эренфеста нет.

Учитывая универсальный характер потенциала взаимодействия Леннард-Джонса, мы можем утверждать, что в данной области нет фазового перехода данного типа как универсального явления, линия которого, как предполагалось, должна была начинаться в критической точке [3].

Вместе с тем вопрос о существовании таких фазовых переходов для более сложных потенциалов взаимодействия остается открытым. Данный вопрос требует дополнительного исследования.

Список литературы

1. *Zhu J., Zhang P., Wang H., Site L.D.* // J. Chem. Phys. 2014. **140**. 014502.
2. *Wang H., Site L.D., Zhang P.* // J. Chem. Phys. 2011. **135**. 224506.
3. *Ma T., Wang S.* // AIP Advances 2011. **1**. 042101.
4. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2008. № 4. С. 12 (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2008. **63**, N 4. P. 238).
5. *Базаров И.П., Бондаренко В.В.* // Журн. физ. хим. 1996. **70**. С. 1198.
6. *Базаров И.П.* Термодинамика. М., 2010.
7. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2012. № 5. С. 3 (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2012. **67**, N 5. P. 413).
8. *Hlushak S.P., Hlushak P.A., Trukhymchuk A.* // J. Chem. Phys. 2013. **138**. 164107.
9. *Nishikawa K., KusanoK., Arai A.A., Morita T.* // J. Chem. Phys. 2003. **118**. P. 1341.
10. *Arai A.A., Morita T., Nishikawa K.* // Chem. Phys. 2005. **310**. P. 123.
11. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2014. № 2. С. 31 (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2014. **69**, N 2. P. 134).
12. *Sato T., Sugiuama M., Itoh K., Fukunaga T.* et al. // Phys. Rev. 2008. **E 78**. 051503.
13. *Sakuma H., Ichiki M., Kawamura K., Fujita K.* // J. Chem. Phys. 2013. **138**. 134506.
14. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2014. № 2. С. 43 (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2014. **69**, N 2. P. 146).
15. *Stanley H.E.* Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. Oxford, 1971.
16. *Nishikawa K., Morita T.* // J. Supercrit. Fluids. 1998. **13**. P. 143.
17. *Peres-Pellitero J.P., Ungerer P., Orkaulas G., Mackie A.D.* // J. Chem. Phys. 2006. **125**. 054515.
18. *Morita T., Kusano K., Ochiai H.* et al. // J. Chem. Phys. 2000. **112**. P. 4203.
19. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 3. С. 20 (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2013. **68**, N 3. P. 196).
20. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М., 1982.
21. *Panagiotopoulos A.Z.* // Int. J. Thermophys. 1994. **15**. P. 1057.
22. *Анисимов М.А.* // УФН. 1974. **114**. С. 249 (*Anisimov M.A.* // Sov. Phys. Usp. 1975. **18**. P. 722).
23. *Гинзбург В.Л., Леванюк А.П., Собянин А.А.* // УФН. 1980. **130**. С. 615.
24. *Potoff J.J., Panagiotopoulos A.Z.* // J. Chem. Phys. 1998. **109**. P. 10914.
25. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 6. С. 48 (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2011. **66**, N 6. P. 541).
26. *Smit B.* // J. Chem. Phys. 1992. **96**. P. 8639.
27. *Lotfi A., Vrabec J., Fischer J.* // Mol. Phys. 1992. **76**. P. 1319.
28. *Fisher M.E.* The Nature of Critical Points. Colorado, 1965.
29. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 3. С. 3 (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2011. **66**, N 3. P. 207).
30. *Baidakov V.G., Protsenko P.* // J. Chem. Phys. 2014. **141**. 114503.
31. *Ehrenfest P.* // Leiden Comm. Suppl. 1933. N 75b. P. 8.
32. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2010. № 3. С. 3 (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2010. **65**, N 3. P. 159).
33. *Mayer J.E., Streeter S.F.* // J. Chem. Phys. 1939. **7**. P. 1019.
34. *Mayer J.E.* // J. Chem. Phys. 1948. **16**. P. 665.
35. *Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.* Термодинамика. Статистическая физика и кинетика. М., 1977.
36. *Litster J.D., Birgeneau R.J.* // Phys. Today. 1982. **35**, N 5. P. 26.
37. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М., 1976.
38. *Andrews T.* // Proc. R. Soc. London. 1875. **24**. P. 455.
39. *Gibbs J.W.* // Trans. Connect. Acad. 1876. P. 108.
40. *Столетов А.Г.* Очерк развития наших сведений о газах. М., 1879.
41. *Столетов А.Г.* Собрание сочинений. Т. 1. М.; Л., 1939.
42. *Николаев П.Н.* // УФН. 2011. **181**. С. 1195 (*Nikolaev P.N.* // Phys. Usp. 2011. **54**. P. 1155).
43. Уравнения состояния газов и жидкостей. М., 1975.
44. *Palmer H.B.* // J. Chem. Phys. 1954. **22**. P. 625.
45. *Hill T.L.* Statistical Mechanics. N. Y.; Toronto; L., 1956.
46. *Вагин Д.В., Поляков П.А., Русакова Н.Е.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2009. № 2. С. 29 (*Vagin D.V., Polyakov P.A., Rusakova N.E.* // Moscow University Phys. Bull. 2009. **64**, N 2. P. 133).
47. *Герасименко Т.Н., Поляков П.А.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2012. № 3. С. 56 (*Gerasimenko T.N., Polyakov P.A.* // Moscow University Phys. Bull. 2012. **67**, N 3. P. 296).
48. *Семенченко В.К.* Избранные главы теоретической физики. М., 1966.
49. *Laar J. van.* Zustandsgleichung von Gasen und Flussigkeiten. Leipzig, 1924.
50. *Вукалович М.П., Новиков И.И.* Уравнение состояния реальных газов. М.; Л., 1948.
51. *Эйнштейн А.* Собрание научных трудов. Т. 3. М., 1966.
52. *Базаров И.П., Николаев П.Н.* // Теор. матем. физ. 1993. **94**. С. 153 (*Bazarov I.P., Nikolaev P.N.* // Theor. and Math. Phys. 1993. **94**. P. 109).
53. *Базаров И.П., Николаев П.Н.* // Теор. матем. физ. 1977. **31**. С. 125 (*Bazarov I.P., Nikolaev P.N.* // Theor. and Math. Phys. 1977. **31**. P. 361).
54. *Croxton C.A.* Liquid State Physics — A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge, 2009.
55. *Barker J.A., Henderson D.* // Rev. Mod. Phys. 1976. **48**. P. 587.

The lines of extremes for the second derivatives of the Gibbs potential in the supercritical regions of substances

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.

A parametric expression for the Gibbs potential was found using the generalized Van Laar method for the free energy of a system. Since this expression is used in order to analyze the behavior of a system in the supercritical region, the well-studied system of soft spheres was selected as a reference system. This allows one to find thermodynamic characteristics from known virial coefficients of the system and available information on the position of the critical point. The lines of the extremes for the second derivatives of the Gibbs potential were calculated for a system with the Lennard-Jones interaction potential. The line of the maxima of the isothermal compressibility and the line of the maxima of the constant-pressure heat capacity were compared with the molecular-dynamics data. The good agreement between the theoretical calculations, which are based on analytic functions in this domain, and the molecular-dynamics data shows the absence of a third-order phase transition in the supercritical region.

Keywords: thermodynamic functions, equations of state, fluctuation phenomena, critical point, phase transitions.
PACS: 64.60.–i, 05.40.–a, 05.70.Jk, 61.20.Gy.
Received 7 November 2014.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2015).

Сведения об авторе

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