

MIT Açık Ders Malzemeleri

<http://ocw.mit.edu>

8.333 İstatistiksel Mekanik I: Parçacıkların İstatistiksel Mekaniği  
2007 Güz

Bu materyallerden alıntı yapmak veya Kullanım Şartları hakkında bilgi almak için

<http://ocw.mit.edu/terms> ve <http://tuba.acikders.org.tr>

sitesini ziyaret ediniz.

## V.C İkinci Virial Katsayısı & van der Waals Denklemi

Tipik bir gazda denklem (V.33)'ü kullanarak ikinci virial katsayısı  $B_2$ 'yi inceleyelim. Daha önce de tartışıldığı gibi, iki parçacık potansiyeli, kısa mesafelerde bir sert çekirdek itiş, uzun mesafelerde ise van der Waals çekimi ile tanımlanır. Hesaplamaları daha kolay hale getirmek için, potansiyelde bu iki özelliği birleştiren aşağıdaki yaklaşımı kullanacağız,

$$\mathcal{V}(r) = \begin{cases} +\infty & \text{for } r < r_0 \\ -u_0 (r_0/r)^6 & \text{for } r > r_0 \end{cases}, \quad (\text{V.37})$$

Bu şekilde iki parçanın katkıları ayrı olarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir,

$$\begin{aligned} b_2 &= \int_0^\infty d^3\vec{r} \left( e^{-\beta\mathcal{V}(r)} - 1 \right) \\ &= \int_0^{r_0} 4\pi r^2 dr (-1) + \int_{r_0}^\infty 4\pi r^2 dr \left[ e^{+\beta u_0 (r_0/r)^6} - 1 \right]. \end{aligned} \quad (\text{V.38})$$

İkinci integrand,  $\beta u_0 \gg 1$  yüksek sıcaklık limitinde,  $\beta u_0 (r_0/r)^6$  ile yaklaşık olarak değerlendirilebilir ve şu sonuca götürür,

$$B_2 = -\frac{1}{2} \left[ -\frac{4\pi r_0^3}{3} + 4\pi\beta u_0 r_0^6 \left( -\frac{r^{-3}}{3} \right) \Big|_{r_0}^\infty \right] = \frac{2\pi r_0^3}{3} (1 - \beta u_0). \quad (\text{V.39})$$

Atom hacminin 8 katı olan  $\Omega = 4\pi r_0^3/3$ 'lük bir *genişletilmiş hacim* tanımlayarak (minimum yaklaşma mesafesi  $r_0$  atom yarıçapının iki katı olduğundan) şu sonuca ulaşabiliriz,

$$B_2(T) = \frac{\Omega}{2} \left( 1 - \frac{u_0}{k_B T} \right). \quad (\text{V.40})$$

• Yorum ve gözlemler:

- (1) van der Waals çekici potansiyelinin uzantısı ( $\propto r^{-6}$ ) çok uzun mesafelere ulaşır. Fakat denklem (V.39)'daki integralinde  $r_0$  küçük ölçeklerden gelen katkılar ağırlıktadır. Bu kısıtlı bağlamda, van der Waals potansiyeli *kısa menzillidir* ve ideal gaz davranışı üzerinde  $n$  yoğunlukları cinsinden *analitik* düzeltmelere neden olur, bu da virial serisini doğurur.
- (2) Bunun aksine, mesafeyle  $1/r^3$  olarak ya da daha yavaş düşen potansiyeller uzun menzillidir. İkinci virial katsayısının hesaplanmasında ortaya çıkan integralde uzun mesafeler ağırlıktadır ve sonuç iraksaktır. Sonuç olarak, ideal gaz davranışı üzerindeki düzeltmeler virial serisi şeklinde yazılamaz ve *analitik değildir*.

Coulomb etkileşmelerinde (bkz test için problemler) verilen iyi bir örnekte görüldüğü üzere analitik olmayan düzeltmeler, kümülan (veya küme) açılımlarındaki tüm *halka diyagramlarının* toplamı ile elde edilebilir.

- (3) İkinci virial katsayısı hacim boyutlarına sahiptir ve (kısa menzilli potansiyeller için)  $\Omega$  atom hacmi ile orantılıdır. Yüksek sıcaklık limitinde ideal gaz davranışındaki düzeltmelerin önemi denklem (V.14)'ün ilk iki terimini karşılaştırmak suretiyle şu şekilde hesaplanabilir

$$\frac{B_2 n^2}{n} = \frac{B_2}{n^{-1}} \sim \frac{\text{Atomik hacim}}{\text{Gazda parçacık başına hacim}} \sim \frac{\text{gaz yoğunluğu}}{\text{sıvı yoğunluğu}} \quad (\text{V.41})$$

Oda sıcaklığı ve basıncındaki hava için bu oran yaklaşık olarak  $10^{-3}$ 'tür. Bu nedenle ideal gaz davranışındaki düzeltmeler düşük yoğunluklarda küçüktür. Boyutsal zeminde, virial serilerdeki daha yüksek düzeyli terimler için,  $B_l n^l / B_{l-1} n^{l-1}$ , benzer bir oran beklenir. Bu nedenle yeterince yüksek yoğunluklarda (gaz sıvılaştığı zaman) serinin yakınsaklığından kuşku duyarız.

- (4) Virial açılımı sadece yüksek yoğunluklarda değil aynı zamanda düşük sıcaklıklarda da bozular. Bu, denklem (V.40) ve (V.38)'de  $T \rightarrow 0$  limitindeki iraksamalardan anlaşılır ve çekici etkileşmelerin olması halinde parçacıkların düşük sıcaklıklarda sıvı hale gelerek enerjilerini düşürebildiklerini gösterir.
- (5) Kesilmiş virial açılımı,

$$\frac{P}{k_B T} = n + \frac{\Omega}{2} \left(1 - \frac{u_0}{k_B T}\right) n^2 + \dots, \quad (\text{V.42})$$

şu şekilde yeniden düzenlenebilir

$$\frac{1}{k_B T} \left( P + \frac{u_0 \Omega}{2} n^2 \right) = n \left( 1 + n \frac{\Omega}{2} + \dots \right) \approx \frac{n}{1 - n \Omega / 2} = \frac{N}{V - N \Omega / 2}. \quad (\text{V.43})$$

Bu tam olarak *van der Waals* denklemi

$$\left[ P + \frac{u_0 \Omega}{2} \left( \frac{N}{V} \right)^2 \right] \left[ V - \frac{N \Omega}{2} \right] = N k_B T, \quad (\text{V.44})$$

biçimindedir ve  $a = u_0 \Omega / 2$  ve  $b = \Omega / 2$  *van der Waals parametrelerini* tanımlayabiliriz.

- *Van der Waals denkleminin fiziksel yorumu:* Tarihsel olarak, van der Waals 19. yüzyılın sonlarına doğru, çeşitli gazların durum denklemi için deneysel sonuçlar temelinde denklem (V.44)'ü önermiştir. O zamanlarda, gaz parçacıkları arasındaki

mikroskopik etkileşmeler bilinmiyordu ve van der Waals basınçta gözlemlenen düşüğe dayanarak gaz atomları arasındaki bir çekici etkileşmenin gerekliliğini önerdi. Bu etkileşmelerin doğrudan gözlemlenmesi sonradan gerçekleşmiş ve o zaman London tarafından dipol dipol kuvvetlere bağlanmıştır. Düzeltme terimlerinin fiziksel gerekçeleri aşağıdaki gibidir.

(a) Sert çekirdek dışlamalarına bağlı olarak gaz hacmi  $V$  üzerinde bir düzeltme söz konusudur. İlk bakışta denklem (V.44)'te *dışlanmış hacim*  $b$ 'nin her bir parçacık çevresinde dışlanmış olan hacmin yarısı olması şaşırtıcı olabilir. Bunun nedeni, bu faktörün faz uzayındaki tüm parçacıkları kapsayan *birleşik* dışlanmış hacmi ölçmesidir. Aslında *düşük yoğunluklarda*, koordinatların sert çekirdekli gazın üleşim fonksiyonuna katkısı şu şekilde hesaplanabilir,

$$\mathcal{S}_N = \int' \frac{\prod_i d^3 \vec{q}_i}{N!} = \frac{1}{N!} V(V - \Omega)(V - 2\Omega) \cdots (V - (N - 1)\Omega) \approx \frac{1}{N!} \left( V - \frac{N\Omega}{2} \right)^N. \quad (\text{V.45})$$

Yukarıdaki sonuç her seferinde bir parçacık ekleyerek ve *minci* parçacık için mevcut hacmin  $(V - m\Omega)$  olduğu dikkate alınarak elde edilmiştir. Düşük yoğunluklarda genel etki, her bir parçacık için mevcut hacimde yaklaşık  $\Omega/2$  azalma şeklindedir. Elbette ikiden fazla parçacık içeren dışlanmış hacmin etkileri doğru şekilde dikkate alınmamış olduğu için yukarıdaki sonuç yaklaşık bir değerdir. Denklem (V.45)'in nispeten basit şekli ancak, uzaysal boyutlar için  $d = 1$  ve sonsuzlukta kesindir.. Sınava hazırlık problemlerinde kanıtlandığı gibi  $d = 1$ 'de dışlanmış hacim tam olarak aslında  $\Omega$ 'dır.

(b) Çekici etkileşmelere bağlı olarak  $P$  basıncında düşüşün niceliğe dökülmesi daha zordur. Kısım III.F'de gaz basıncı aşağıdaki şekilde parçacıkların bir duvara yaptıkları çarpmalara bağlanmıştır,

$$P = \overline{(nv_x)(2mv_x)} \Big|_{v_x < 0} = nm \overline{v_x^2}, \quad (\text{V.46})$$

burada, ilk terim birim zaman ve alan için çarpışmaların sayısını verirken ikinci terim her bir parçacığın aktardığı momentumu gösterir. İdeal gaz için olağan durum denklemi, ortalama kinetik enerjinin  $m \overline{v_x^2}/2 = k_B T/2$  olduğu dikkate alınarak bulunur. Çekici etkileşmeler aşağıda verildiği şekilde basınçta bir azalmaya neden olur

$$\delta P = \delta n \left( m \overline{v_x^2} \right) + n \delta \left( m \overline{v_x^2} \right). \quad (\text{V.47})$$

Farklı istatistiksel topluluklar aynı basıncı verirken, ki bu bir yığınsal durum fonksiyonudur, yüzeyde farklı davranışlara yol açabilirler. Bu nedenle, yüzey özelliklerine bağlı olan denklem (V.47)'nin değerlendirmesinde dikkatli ve tutarlı olmamız gerekir.

Bir kanonik toplulukta, gaz yoğunluğu duvarlarda *azalır*. Bunun nedeni, kutunun orta kısmındaki parçacıklar tüm kenarlardan çekici bir  $V$  potansiyeline maruz kalırken kenardaki parçacıkların sadece uzayın yarısından gelen  $V/2$  lik bir çekici enerjiye maruz kalmalarıdır. Yoğunlukta ortaya çıkan değişiklik yaklaşık olarak

$$\delta n \approx n \left( e^{-\beta V/2} - e^{-\beta V} \right) \approx \beta n V / 2. \quad (V.48)$$

Yığın içindeki bir parçacığın geri kalanlarla etkileşmesinin integrali şunu verir

$$V = \int d^3 \vec{r} \mathcal{V}_{\text{attr.}}(r) n = -n \Omega u_0. \quad (V.49)$$

Sonuç olarak yoğunluktaki değişim denklem (V.44)'te hesaplanan  $\delta P = -n^2 \Omega u_0 / 2$  basınç düzeltmesini verir. Kanonik formülasyonda momentum ve konum olasılıkları bağımsız değişkenler olduğu için duvara çarpan parçacıkların kinetik enerjisinde bir düzeltme mevcut değildir. Momentum için uzayda *tekdüze* olan olasılık dağılımı, her bir hareket yönü için  $k_B T / 2$ 'lik ortalama kinetik enerji verir.

Parçacıkların deterministik Hamilton hareket denklemini izledikleri bir kinetik formülasyonda farklı bir açıklama sunulur. Bu formülasyonda, çarpan parçacıklar, yığınsal parçacıkların oluşturmuş oldukları potansiyel kuyusunu tırmanmak zorunda kaldıkları için, yüzeyden duvara yaklaşırken kinetik enerji kaybederler. Kinetik enerji kaybı şöyle verilir,

$$\delta \frac{mv_x^2}{2} = \frac{1}{2} \int d^3 \vec{r} \mathcal{V}_{\text{attr.}}(r) n = -\frac{1}{2} n \Omega u_0. \quad (V.50)$$

Bu durumda daha yavaş olan parçacıklar duvar çevresinde daha uzun  $\tau$  zamanı harcadığı için, azalan hızlar yüzey yoğunluğunda artışa neden olur. Yoğunluktaki bağlı değişim şöyle verilir,

$$\frac{\delta n}{n} = \frac{\delta \tau}{\tau} = -\frac{\delta v_x}{v_x} = -\frac{1}{2} \frac{\delta v_x^2}{v_x^2}, \quad \implies \quad \delta n = -\beta n V / 2. \quad (V.51)$$

Yoğunluktaki artış, kanonik formülasyonda denklem (V.48)'in sonucunun tam zıttıdır. Ancak denklem (V.50)'de hesaplanan kinetik enerji azalmasıyla birlikte, yine basınçtaki doğru azalmaya yolaçar.

### **V.D Van der Waals denkleminin çöküşü**

Kısım I.'de tartışıldığı gibi bir gazın mekanik kararlılığı,  $\kappa_T = -V^{-1}\partial V/\partial P|_T$  eşitsiz sıkışabilirliğin pozitif olmasını gerektirir. Bu koşul yoğunluk dalgalanmalarının büyük kanonik toplulukta incelenmesi ile elde edilebilir. Bir  $V$  hacimde  $N$  tane parçacık bulma olasılığı denklem (IV.102) ile şöyle verilmektedir,

$$p(N, V) = \frac{e^{\beta\mu N} Z(T, N, V)}{Q}. \quad (V.52)$$

Bir gaz için  $\ln Q = -\beta G = PV/k_B T$  olduğundan denklem (IV.103) ve (IV.104) aşağıdaki gibi sadeleşir,

$$\begin{cases} \langle N \rangle_c = N = \frac{\partial(\ln Q)}{\partial(\beta\mu)} = V \frac{\partial P}{\partial \mu} \Big|_{T,V}, \\ \langle N^2 \rangle_c = \frac{\partial^2(\ln Q)}{\partial(\beta\mu)^2} = \frac{\partial \langle N \rangle_c}{\partial(\beta\mu)} = k_B T \frac{\partial N}{\partial \mu} \Big|_{T,V}. \end{cases} \quad (V.53)$$

Bu iki denklemin bölünmesi ve zincir kuralının kullanılması şu sonucu verir,

$$\frac{\langle N^2 \rangle_c}{N} = \frac{k_B T}{V} \frac{\partial N}{\partial P} \Big|_{T,V} = -\frac{k_B T}{V} \frac{\partial N}{\partial V} \Big|_{P,T} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_{N,T} = n k_B T \kappa_T. \quad (V.54)$$

$\kappa_T$ 'nin pozitif olması, bu nedenle  $N$ 'nin varyansına bağlıdır. Kararlı bir  $N$  değeri,  $p(N, V)$  olasılığının bir *maksimum* değerine, yani pozitif sıkışabilirliğe takabül eder. Negatif bir  $\kappa_T$  değeri de  $p(N, V)$ 'de bir *minimuma* tekabül eder ve sistemin bu yoğunluklarda bulunma olasılığının çok az olduğunun göstergesidir. O zaman yoğunluktaki dalgalanmalar kendiliğinden ortaya çıkacak ve yoğunluğu kararlı bir değere getirecektir.

Van der Waals gibi her türlü yaklaşık durum denklemi en azından kararlılık gerekliliklerini karşılamak zorundadır. Ancak, van der Waals izotermi,  $T_c$  kritik değerinin altındaki sıcaklıklar için  $-\partial P/\partial V|_T < 0$  olan bir kısma sahiptir. Negatif sıkışabilirlik, daha düşük ve daha yüksek yoğunluk alanları oluşturma yönünde bir kararsızlık, yani faz ayrışması göstergesidir. Reel gazlardaki çekici etkileşimler, düşük sıcaklıklarda bir sıvı-gaz faz ayrışmasına neden olur. İzotermi iki fazın

birlikte bulunması durumunda  $\partial P/\partial V|_T = 0$  olan bir düz kısım içerir. (Kararsız) van der Waals eşisil eğrileri reel bir gazın faz diyagramını oluşturmada kullanılabilir mi? Bunu yapmanın yollarından bir tanesi *Maxwell yorumunu* izlemektir: Bir eşisil eğrisi boyunca  $\mu(T, P)$  kimyasal potansiyelinin değişimleri denklem (V.53)'ün integrali alınarak şöyle elde edilebilir,

$$d\mu = \frac{V}{N}dP, \quad \Rightarrow \quad \mu(T, P) = \mu(T, P_A) + \int_{P_A}^P dP' \frac{V(T, P')}{N}. \quad (\text{V.55})$$

$T < T_c$  için van der Waals izotermi monoton olmadığı için kimyasal potansiyelin üç ayrı değerine,  $\{\mu_\alpha\}$ , tekabül eden bir dizi basınç bulunur. Belirli bir sıcaklık ve basınçta çeşitli  $\mu$  değerlerinin mümkün olması, farklı fazların birarada bulunduğu işaret eder. Denge durumunda, her bir  $N_\alpha$  fazındaki parçacık sayısı,  $G = \sum_\alpha \mu_\alpha N_\alpha$  Gibbs serbest enerjisini minimize edecek şekilde ayarlanır. Dolayısıyla en düşük  $\mu_\alpha$  değerine sahip faz tüm parçacıkları bünyesine katacaktır. İzin verilen iki kimyasal potansiyelin kesişmesi halinde bir faz geçişi oluşur. Denklem (V.55)'ten, bu kesişme için  $P_c$  kritik basıncı şu koşuldan elde edilir,

$$\oint_{P_c}^{P_c} dP' V(T, P') = 0. \quad (\text{V.56})$$

Yukarıdaki sonucun geometrik yorumu,  $P_c$ 'nin her bir kenarda eşit monoton olmayan izoterm alanı kapsayan bir basınca tekabül ettiği şeklindedir. Faz yoğuşmasına Maxwell yorumu yaklaşımı, fiziksel olmadığı açıkça belli van der Waals izotermi kısmının integraline dayandığı için tatmin edici değildir. İlgili yaklaşımları daha açık hale getiren daha iyi bir yöntem gelecek bölümde sunulmaktadır.

## **V.E Yoğuşmanın Ortalama Alan Teorisi**

İlke olarak, faz ayrışması dahil, etkileşen sistemin tüm özellikleri  $Z(T, N)$  veya  $Q(T, \mu)$ 'nin hesaplanmasıyla elde edilebilen termodinamik potansiyellerde içerilir. Ancak faz geçişleri, çeşitli durum fonksiyonlarında süreksizliklerle tanımlanır ve üleşim fonksiyonlarında tekilliklerin ortaya çıkmasına karşılık gelir. İlk bakışta, (kısa menzilli etkileşmeler için) bu derece iyi davranışlı integrallerin aşağıdaki gibi hesaplanmasından bir tekil davranışın doğması şaşırtıcıdır,

$$Z(T, N, V) = \int \frac{\prod_{i=1}^N d^3\vec{p}_i d^3\vec{q}_i}{N! h^{3N}} \exp \left[ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \beta \sum_{i<j} \mathcal{V}(\vec{q}_i - \vec{q}_j) \right]. \quad (\text{V.57})$$

İntegralleri pertürbatif olarak almak yerine, şimdi makul bir yaklaşım tasarısı oluşturalım. Potansiyelin sert çekirdek ve çekici kısımlarının katkıları yine ayrı ayrı ele alınır ve üleşim fonksiyonu yaklaşık olarak şöyle yazılır,

$$Z(T, N, V) \approx \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} \underbrace{V(V - \Omega) \dots (V - (N - 1)\Omega)}_{\text{Dışlanan hacim etkileri}} \exp(-\beta \bar{U}). \quad (\text{V.58})$$

Burada  $\bar{U}$ ,  $n = N/V$  tekdüze yoğunluğu varsayılarak aşağıdaki şekilde elde edilmiş bir ortalama çekim enerjisini temsil eder,

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathcal{V}_{\text{attr.}}(\vec{q}_i - \vec{q}_j) = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \mathcal{V}_{\text{attr.}}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \\ &\approx \frac{n^2}{2} V \int d^3\vec{r} \mathcal{V}_{\text{attr.}}(\vec{r}) \equiv -\frac{N^2}{2V} u. \end{aligned} \quad (\text{V.59})$$

$u$  parametresi çekici etkileşmelerin net etkisini tanımlar. Denklem (V.58)'de yerine koymak üleşim fonksiyonu için şu yaklaşık ifadeyi doğurur,

$$Z(T, N, V) \approx \frac{(V - N\Omega/2)^N}{N! \lambda^{3N}} \exp\left[\frac{\beta u N^2}{2V}\right]. \quad (\text{V.60})$$

Ortaya çıkan serbest enerjiden,

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln(V - N\Omega/2) + N k_B T \ln(N/e) + 3N k_B T \ln \lambda - \frac{u N^2}{2V}, \quad (\text{V.61})$$

kanonik topluluktaki basınç için ifadeyi aşağıdaki gibi elde ederiz,

$$P_{\text{can}} = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = \frac{N k_B T}{V - N\Omega/2} - \frac{u N^2}{2V^2}. \quad (\text{V.62})$$

Çarpıcı biçimde, tekdüze yoğunluk yaklaşımı, van der Waals durum denklemini üretir. Ancak, şimdi bu yaklaşımın öz tutarlılığını kontrol edelim.  $\kappa_T$  pozitif olduğu sürece denklem (V.54), yoğunluk varyansının büyük hacimler için  $\langle n^2 \rangle_c = k_B T n^2 \kappa_T / V$  olarak sifıra gitmesini gerektirir. Fakat  $\kappa_T$ ,  $T_c$ 'de ıraksar ve daha düşük sıcaklıklarda negatifliği daha önceki bölümde tartışıldığı gibi yoğunluk dalgalanmalarına doğru bir kararsızlığı gerektirir. Yoğuşma gerçekleştiğinde, yüksek (sıvı) ve düşük (gaz) yoğunluk durumlarına doğru faz ayrımı söz konusu olur ve tek tip yoğunluk varsayımı doğru olmaktan çıkar. *Büyük kanonik toplulukta* bu zorluğun üstesinden gelinir. Kimyasal potansiyel sabitlendiğinde bu topluluktaki parçacık sayısı (ve dolayısıyla yoğunluk) otomatik olarak uygun fazınkine ayarlanır.



Tek tip yoğunluk varsayımı hem sıvı hem gaz fazları için doğru olduğuna göre büyük üleşim fonksiyonunu hesaplamak için denklem (V.59) ve (V.60)'ın yaklaşımlarını kullanabiliriz,

$$Q(T, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(T, N, V) \approx \sum_{N=0}^{\infty} \exp \left[ N \ln \left( \frac{V}{N} - \frac{\Omega}{2} \right) + \frac{\beta u N^2}{2V} + \Delta N \right], \quad (\text{V.63})$$

burada  $\Delta = 1 + \beta\mu - \ln(\lambda^3)$ 'dir.  $N$ 'nin üssel fonksiyonlarının her türlü toplamında olduğu gibi, yukarıdaki ifadede belirli bir parçacık sayısı (dolayısıyla yoğunluk) değeri hakimdir ve şöyle verilir,

$$Q(T, \mu, V) \approx \exp \left\{ \max \left[ N\Delta + N \ln \left( \frac{V}{N} - \frac{\Omega}{2} \right) + \frac{\beta u N^2}{2V} \right]_N \right\}. \quad (\text{V.64})$$

Böylece, gaz basıncı için büyük kanonik ifade

$$\beta P_{g.c} = \frac{\ln Q}{V} = \max[\Psi(n)]_n, \quad (\text{V.65})$$

kullanılarak elde edilir, burada,

$$\Psi(n) = n\Delta + n \ln \left( n^{-1} - \frac{\Omega}{2} \right) + \frac{\beta u}{2} n^2. \quad (\text{V.66})$$

Mümkün yoğunluk değerleri  $d\Psi/dn|_{n_\alpha} = 0$ 'dan elde edilir ve aşağıdaki eşitliği sağlar,

$$\Delta = -\ln \left( n_\alpha^{-1} - \frac{\Omega}{2} \right) + \frac{1}{1 - n_\alpha \Omega/2} - \beta u n_\alpha. \quad (\text{V.67})$$

Yukarıdaki denklem gerçekten yoğunluk için  $n_\alpha$  çoklu çözümlerini verir. Ortaya çıkan  $\Delta$ 'nin denklem (V.65)'te yerine konması biraz düzenlendikten sonra aşağıdaki ifadeye yol açar,

$$P_{g.c.} = \max \left[ \frac{n_\alpha k_B T}{1 - n_\alpha \Omega/2} - \frac{u}{2} n_\alpha^2 \right]_\alpha = \max[P_{can}(n_\alpha)]_\alpha, \quad (\text{V.68})$$

yani, belirli bir yoğunlukta büyük kanonik ve kanonik basınç değerleri aynıdır. Fakat, denklem (V.67) belirli bir kimyasal potansiyelde yoğunluk için çoklu çözümlere izin verirse, doğru yoğunluk, basınç için (veya  $\psi(n)$  için) kanonik ifadeyi maksimize eden değer olarak belirlenir.

Sıvı-gaz faz geçişi mekanizması, dolayısıyla, şu şekildedir. Denklem (V.63)'teki toplamda, sıvı ve gaz yoğunluklarındaki iki büyük terim ağırlıklıdır. Belirli bir kimyasal potansiyelde stabil faz bu iki terimden büyük olanıyla belirlenir. Faz

geçiş, sıcaklık değişimi üzerine baskın terimin değişmesiyle ortaya çıkar. Matematiksel olarak,

$$\ln Q = \lim_{V \rightarrow \infty} \ln [e^{\beta V F_{\text{sıvı}}} + e^{\beta V F_{\text{gaz}}}] = \begin{cases} \beta V P_{\text{gaz}}, & \text{eğer } T > T^* \\ \beta V P_{\text{sıvı}}, & \text{eğer } T < T^* \end{cases}. \quad (\text{V.69})$$

Bu nedenle yoğunluktaki tekilliğin kaynağı  $V \rightarrow \infty$  termodinamik limitine bağlanabilir. Sonlu sistemlerde faz geçişi yoktur!