

van der Waals Teorisi ve Sıvı-Buhar Dengesi

Mustafa Koyuncu¹, Ali Demirtaş¹

Özet: Bu çalışmada, maddenin gaz ve sıvı hallerinin sürekliliği ile ilgili van der Waals teorisinin yeni bir tartışması yapılmıştır. Moleküller arasındaki etkileşme potansiyelinin itici sert çekirdek ve üstel çekici bir kısımdan oluştuğu bir boyutlu akışkan modelinde, termodinamik limite tam olarak belirlenen bölüşüm fonksiyonunun hesaplanması gözden geçirilmiş ve ayrıntılı bir tartışması yapılmıştır. Daha sonra çekici kuvvetin menzilin sonsuza gittiği ancak şiddetinin orantılı olarak zayıfladığı van der Waals limitinde van der Waals denklemi ve Maxwell eşit alan kuralı yardımıyla açıklanan bir faz geçişinin ortaya çıkacağı gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar üç boyutlu durum ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: van der Waals teorisi, sıvı-buhar dengesi, hal denklemi.

van der Waals Theory and Vapor-Liquid Equilibria

Abstract: In this study, a new discussion of van der Waals theory related to the continuity of gaseous and liquid states of matter is presented. In a one dimensional fluid model where the pair interaction potential between the molecules consist of a repulsive hard core and an exponential attraction, the calculation of the exactly determined partition function in the thermodynamic limit is reviewed and further discussed. Later, in the van der Waals limit when the range of the attractive force goes to infinity while its strength becomes proportionally weaker, a phase transition appears which is described exactly by the van der Waals equation and the Maxwell equal-area rule. Obtained results are compared with the three-dimensional case.

Key words: van der Waals theory, vapor-liquid equilibria, equation of state.

Giriş

Sıfır yoğunluk limitindeki bir gazın hal denklemi $PV = NkT$ ideal gaz kanunu ile verilir. Yoğunluk artarken bu kanundan sapmalar olur ve bu sapmaları gösteren gazlar ideal olmayan yada gerçek gazlar olarak adlandırılırlar. Gerçek gazları ideal gazlar gibi kusursuz olarak tanımlayacak basit bir denklem mevcut değildir. Gerçek gazlarda moleküller sonlu bir boyuta sahiptirler. Bu nedenle kuvvetli moleküller arası itmelerin ve molekülleri bir arada tutan çekici kuvvetlerin hesaba katılması gerekir. Yoğun akışkanların denge özellikleri için tatmin edici bir teori

¹ Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü [42031] Kampüs/KONYA

geliştirmek, seyreltik gazlar yada kristalli katılarda olduğu kadar kolay değildir. Bu nedenle yoğun akışkanlar için ampirik hal denklemleri, bir çok pratik uygulama için büyük öneme sahiptir. Bu doğrultudaki çalışmaları iki ana grupta toplamak mümkündür. Birinci grup virial açılımı tipindeki denklemleri içerir. Bu tip denklemler genel olarak karmaşık fonksiyonlarla ve bazen fiziksel karşılıkları verilemeyen çok sayıda ayarlanabilir parametre ile karakterize edilirler [1]. Literatürde bu grupta yer alan çok sayıda denklem vardır [2-7]. İkinci grup ise van der Waals hal denklemi tipindeki denklemleri içerir. Bu tip denklemlerin temel karakteristiği ise itici ve çekici kuvvetlerin etkilerini içermesidir. Bu denklemler fiziksel anlamı iyi bilinen az sayıda parametreye sahiptir ve literatürde yoğun bir şekilde çalışılmıştır [8-17]. van der Waals hal denkleminin en büyük başarısı, yoğunlaşma olayının ve bir kritik noktanın varlığının ilk kinetik yorumunu sağlamış olmasıdır. van der Waals hal denklemi ve Maxwell kuralı birlikte kullanıldığında ve ayarlanabilir parametrelerin uygun bir şekilde seçilmesi durumunda, bir çok akışkan için çok daha fazla ayarlanabilir parametreye sahip tümüyle ampirik bazı hal denklemlerinden daha iyi sonuçlar verir [18,19]. Bu nedenle van der Waals hal denklemi bir çok bakımdan literatürde hala yoğun olarak incelenmektedir [20-29].

Bu çalışmada maddenin gaz ve sıvı hallerinin sürekliliği ile ilgili van der Waals denkleminin bir boyutta yeni bir türetimi sunulmuştur. Bunu yapmak için tüm hesaplamaların tam olarak yapıldığı bir boyutlu bir gaz modeli göz önüne alınmıştır. Model, L uzunluklu bir yol boyunca hareket eden ve

$$\varphi(x) = \begin{cases} +\infty & 0 \leq x < \delta \\ -\alpha \exp(-\gamma x) & x \geq \delta \end{cases} \quad (1)$$

şeklinde δ kadar bir sert çekirdek uzunluğu ve γ menzilli üstel bir çekim kuvvetine sahip potansiyel içerisinde çiftler halinde etkileşen N tane parçacıktan oluşmaktadır [30]. Bu model için termodinamik limitte ($L \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, $\ell = L/N$ sonlu) bölüşüm fonksiyonunun tam ifadesini vermek mümkündür. Bu limitteki problem, pozitif belirli bir Hilbert-Schmit kerneline sahip olan ve maksimum öz değeri sistemin termodinamik potansiyelini (Gibbs serbest enerjisini) belirleyen lineer bir integral denkleminin incelenmesi problemine indirgenebilir. Sonlu menzilli çekici bir kuvvet için yalnızca en yakın komşu etkileşmesine sahip bir boyutlu bir sistemin bir faz geçişi göstermeyeceği bilinmektedir [31]. Sonlu γ için faz geçişi olmaz fakat $\alpha = \alpha_0 \gamma$ alınırsa $\gamma \rightarrow 0$ için van der Waals hal denkleminin Maxwell kuralı uygulandığında birinci mertebeden bir faz geçişi olduğu görülür.

Materyal ve Metot

İstatistik mekaniğin hesaplamaları temelinde

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N!} \int \exp(-\beta H) dpdq \quad (2)$$

ile tanımlanan kanonik bölüşüm fonksiyonunun belirlenmesi ile başlar. Burada H, V hacimli bir bölgede bulunan N parçacıklı bir sistemin mikroskobik Hamiltoniyeni, $\beta = (kT)^{-1}$ dir ve integral 6N boyutlu faz uzayı üzerinden alınır. Moleküller arası etkileşme potansiyelinin fonksiyonel şekline bağlı olarak Denk. (2) ile verilen bölüşüm fonksiyonunun üç boyutta hesaplanması her potansiyel için kolay değildir. Bununla birlikte bir boyutlu basit sistemler için oldukça basittir [32].

Faz uzayı elemanı dt_i olmak üzere (1) ile tanımlanan etkileşme potansiyeline sahip tek boyutlu bir gazın bölüşüm fonksiyonu için,

$$\begin{aligned}
Z(N,L,T) &= \frac{1}{\Lambda^N} \frac{1}{N!} \int_0^L \dots \int_0^L \exp\left[-\frac{1}{kT} \sum_{i < j} \varphi(|t_i - t_j|)\right] dt_1 \dots dt_N \\
&= \frac{1}{\Lambda^N} \frac{1}{N!} \int_0^L \dots \int_0^L \exp\left[v \sum_{i < j} e^{-\gamma|t_i - t_j|}\right] \cdot \prod_{i < j} S(|t_i - t_j|) dt_1 \dots dt_N \quad (3)
\end{aligned}$$

yazılabilir. Burada $\Lambda^2 = h^2 / 2\pi m kT$ termal dalga boyu, $v = \alpha / kT$ ve basamak fonksiyonu

$$S(x) = \begin{cases} 0 & |x| < \delta \text{ için} \\ 1 & |x| > \delta \text{ için} \end{cases}$$

ile tanımlanır. İntegrand t_1, t_2, \dots, t_N e göre simetrik ve çekirdekler L boyunca lineer olduğundan Denk. (3),

$$Z(N,L,T) = \frac{e^{-\frac{Nv}{2}}}{\Lambda^N} \int_{0 < t_1 < \dots < t_N < L} \exp\left[\frac{v}{2} \sum_{i,j=1}^N e^{-\gamma|t_i - t_j|}\right] \cdot \prod_{j=1}^{N-1} S(|t_{j+1} - t_j|) dt_1 \dots dt_N \quad (4)$$

şeklinde yazılabilir [33]. Aynı zamanda $\exp(-\gamma|t_i - t_j|)$ nin tek boyutlu Gaussian-Markof sürecinin kovaryansı olduğu gerçeği kullanılarak integrandın çekici kısmı için

$$\begin{aligned}
\exp\left[\frac{v}{2} \sum_{i,j=1}^N \exp(-\gamma|t_i - t_j|)\right] &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[v^{1/2}(x_1 + \dots + x_N)] \\
&\quad \times W(x_1) \prod_{j=1}^N P(x_j | x_{j+1}, t_{j+1} - t_j) dx_1 \dots dx_N \quad (5)
\end{aligned}$$

yazılabilir [34]. Burada

$$\begin{aligned}
W(x) &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \exp\left(-\frac{1}{2} x^2\right) \\
P(x|y,t) &= \frac{1}{[2\pi(1 - e^{-2\gamma t})]^{1/2}} \exp\left[-\frac{(y - x e^{-\gamma t})^2}{2(1 - e^{-2\gamma t})}\right]
\end{aligned}$$

ile verilir. (5) ifadesi Denk.(4) te kullanılır ve L ye göre Laplace dönüşümü alınırsa t_i üzerinden alınan integraller çiftler halinde ayrılabilir ve

$$t_1 = \tau_1, \quad t_2 = \tau_1 + \tau_2, \quad t_N = \tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_N \text{ ve } L = \tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_N + \tau_{N+1}$$

dönüşümleri yapılırsa sonuçta

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty e^{-sL} Z(L,N) dL &= \frac{1}{\Lambda^N} \frac{e^{-Nv/2}}{s^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[v^{1/2}(x_1 + \dots + x_N)] \\
&\quad \times W(x_1) \prod_{j=1}^{N-1} p_s(x_j | x_{j+1}) dx_1 \dots dx_N \quad (6)
\end{aligned}$$

elde edilir. Burada

$$p_s(x|y) = \int_{\delta}^{\infty} d\delta e^{-s\tau} P(x|y, \tau)$$

ile verilir. x_i nin ardışık çiftler halinde düzenlenebilmesi için

$$K_s(x, y) = \frac{W(x)p_s(x|y)}{[W(x)W(y)]^{1/2}} \exp\left[\frac{v^{1/2}}{2}(x+y)\right] \quad (7)$$

kernelinin ve buna karşılık gelen

$$\int_{-\infty}^{+\infty} K_s(x, y)\psi(y)dy = \lambda\psi(x) \quad (8)$$

Kac integral denkleminin tanımlanması gereklidir. $K_s(x, y)$ simetrik olup aynı zamanda pozitif tanımlıdır ve bir Hilbert-Schmidth kernelidir [30]. Bu özellikler dikkate alınarak Denk. (8) in maksimum bir $\lambda_0(s)$ öz değerinden başlayan ve $i \rightarrow \infty$ iken sifıra yakınsayan kesikli bir $\lambda_i(s)$ pozitif öz değer takımına sahip olduğu ve karşılık gelen $\psi_i(x, y)$ öz fonksiyonlarının tam bir ortonormal set oluşturduğu ve bu nedenle $K_s(x, y)$ kernelinin

$$K_s(x, y) = \sum_i \lambda_i(s)\psi_i(x, s)\psi_i(y, s) \quad (9)$$

yakınsak serileri şeklinde açılacağı sonucuna varılabilir. Denk.(6) düzenlenir ve Denk. (9) kullanılırsa x_2, \dots, x_{N-1} üzerinden integral alınabilir ve sonuçta

$$\int_0^{\infty} e^{-sL} Z(L, N)dL = \frac{1}{\Lambda^N} \frac{e^{-Nv/2}}{s^2} \sum_{j=0}^{\infty} \lambda_j^{N-1}(s) A_j^2 \quad (10)$$

elde edilir. Burada

$$A_j = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_j(x, s) W^{1/2} \exp\left(\frac{v^{1/2}x}{2}\right) dx$$

dır. Büyük topluluk bölüşüm fonksiyonu için

$$G(L, z) = \sum_{N=1}^{\infty} Z(L, N)(\Lambda z)^N \quad (11)$$

tanımı kullanılırsa $z < e^{v/2} / \lambda_0(s)$ olmak şartıyla Denk. (10) dan

$$\int_0^{\infty} dL e^{-sL} G(L, z) = \frac{ze^{-v/2}}{s^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{A_j^2}{1 - \lambda_j z e^{-v/2}} \quad (12)$$

elde edilir. Bu ifadeden görüleceği gibi $G(L, z)$ nin Laplace dönüşümünün yakınsamasının apsisi

$$z = \frac{e^{v/2}}{\lambda_0(s)} \quad (13)$$

eşitliğini sağlayan s değeridir. Bu apsis aynı zamanda

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \ln G(L, z) \quad (14)$$

şeklinde olup bunun termodinamik anlamı p/kT alınmıştır. Dolayısıyla z ve gazın basıncı arasındaki ilişkinin

$$\lambda_o(p/kT) = \frac{e^{v/2}}{z} \quad (15)$$

şeklinde verileceği görülür. Kimyasal potansiyel ile z arasındaki ilişki

$$\mu = kT \ln(\Lambda z)$$

şeklinde olduğundan hal denklemi

$$\ell = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \frac{-\lambda'_o(s)}{\lambda_o(s)} \quad s = p/kT \quad (16)$$

eşitliğinden elde edilir. Buradaki üst indis s' ye göre türevi göstermektedir.

Şimdi, maksimum öz değer $\lambda_o(s)$ ve öz değer spektrumu $\lambda_i(s)$ ile ilgili aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

1. Tüm öz değerler s in monoton azalan fonksiyonlarıdır ve $s \rightarrow \infty$ için sifra yaklaşırlar.

2. Maksimum öz değer $\lambda_o(s)$, $s \rightarrow 0$ için sonsuza gider ve s in hiçbir değeri için dejenere olmayıp tüm gerçek $s > 0$ için s in analitik bir fonksiyonudur. Buna göre $\lambda''_o(s)$ nın daima pozitif olduğunu gösteren

$$\lambda'_o(s)^2 - \lambda_o(s)\lambda''_o(s) < 0 \quad (17)$$

eşitsizliği vardır.

3. Diğer tüm öz değerler $s = 0$ için sonludur.

Buna göre, z nin herhangi bir değeri için Denk. (13) ü tam olarak sağlayan tek bir s değeri vardır ve Denk. (16) ve (17) e göre ℓ nin tüm pozitif s değerleri için $s = p/kT$ nin monoton azalan ve analitik bir fonksiyonu olduğu sonucuna varılabilir. Bunun matematiksel anlamı fonksiyonun sürekli olduğu, fiziksel yorumu ise herhangi bir faz geçişinin olmadığıdır.

van der Waals limiti

Şimdi $\alpha = \alpha_o \gamma$ alınması ve $\gamma \rightarrow 0$ limitine gidilmesi durumunda $\lambda_o(s)$ maksimum öz değerini inceleyelim. Bunu gerçekleştirmek için $\lambda_i(s)$ öz değerlerinin $\sum_i \lambda_i''(s)$ momentlerini araştıralım. Bu durumda

$$\begin{aligned} \sum_i \lambda_i^n &= \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} K_s(x_1, x_2) K_s(x_2, x_3) \dots K_s(x_n, x_1) dx_1 \dots dx_n \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-(v_o \gamma)^{1/2} (x_1 + \dots + x_n)] dx_1 \dots dx_n \\ &\times \int_{\delta}^{\infty} \dots \int_{\delta}^{\infty} \exp[-s(\tau_1 + \dots + \tau_n)] \prod_{i=1}^n P(x_i | x_{i+1}, \tau_i) d\tau_1 \dots d\tau_n \end{aligned}$$

elde edilir. Burada $v_o = \alpha_o / kT$ ve $x_{n+1} \equiv x_1$ alınmıştır. x_i üzerinden olan integraller hesaplanırsa $\gamma \rightarrow 0$ limiti için

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \gamma \sum_i \lambda_i^n = \frac{1}{2\pi} \int \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\exp[\eta(2v_o)^{1/2}] \int_{\delta}^{\infty} \exp[-s\tau - \frac{1}{2}(\xi^2 + \eta^2)] d\tau \right)^n d\xi d\eta \quad (18)$$

ifadesi elde edilir.

$$f(\xi, \eta) = \exp[\eta(2v_0)^{1/2}] \int_{\delta}^{\infty} \exp[-s\tau - \frac{1}{2}(\xi^2 + \eta^2)\tau] d\tau$$

olmak üzere (18) ifadesi tüm n ler için geçerli olduğundan herhangi kabul edilebilir bir $g(x)$ fonksiyonu için

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \gamma \sum_1 \lambda_i^n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} g[f(\xi, \eta)] d\xi d\eta \quad (19)$$

olması beklenir. Şimdi $g(x)$ için

$$g(x) = \begin{cases} 1 & \alpha < x < \beta \\ 0 & \text{diğer durumlarda} \end{cases}$$

basamak fonksiyonu alalım ve α ile β arasındaki öz değer sayısı $N_\gamma(\alpha, \beta)$ olsun. Buna göre Denk.(19) dan

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \gamma N_\gamma(\alpha, \beta) = \frac{1}{2\pi} [\alpha < f(\xi, \eta) < \beta \text{ için } (\xi, \eta) \text{ düzlemindeki alan}] \quad (20)$$

sonucu bulunur. $f(\xi, \eta)$ nin mutlak maksimumu $\omega(s)$ olarak alınırsa $\gamma \rightarrow 0$ iken ω öz değer serisi için $\omega(s)$ bir limit noktası olacaktır. Çünkü $(\omega - \varepsilon) < f(\xi, \eta) < \omega$ alanı sonlu olduğundan $\omega - \varepsilon$ ve ε arasındaki herhangi bir aralıkta $\gamma \rightarrow 0$ limitinde sonsuz sayıda öz değer bulunacaktır. Buna göre $\gamma \rightarrow 0$ için $\omega(s)$ 'nin maksimum öz değer olmasını beklemek uygun olacaktır yada başka bir deyişle

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \lambda_o(s, \gamma) = \omega(s) = \max_{(\xi, \eta)} f(\xi, \eta) = \max_{(\eta)} F(\eta) \quad (21)$$

olarak yazılabilir. $\xi = 0$ için $f(\xi, \eta)$ daima maksimum olacağından

$$F(\eta) \equiv f(0, \eta) = \exp[-\delta(s + \frac{1}{2}\eta^2) - \ln(s + \frac{1}{2}\eta^2) + \eta(2v_0)^{1/2}]$$

olacaktır. Şimdi Denk.(21) biraz daha ayrıntılı olarak irdelenebilir. Öncelikle maksimumum

$$f_s(\eta) \equiv \eta[\delta + 1/(s + \frac{1}{2}\eta^2)] = (2v_0)^{1/2} \quad (22)$$

eşitliğini sağlayan $\eta(s)$ değerinde oluştuğuna dikkat edilmelidir. $df_s/d\eta = 0$ için

$$s + \frac{1}{2}\eta^2 = (1/2\delta)[1 \pm (1 - 8s\delta)^{1/2}] \quad (23)$$

olduğundan iki duruma ayrılabilir.

1. durum $8s\delta > 1$ hali; $f_s(\eta)$, bu durumda η nin monoton artan bir fonksiyonudur ve dolayısıyla Denk.(22), $F(\eta)$ için tek bir maksimuma karşılık gelen bir tek $\eta(s)$ çözümüne sahiptir. Denk. (22) kullanılarak

$$\ell = -\omega'(s)/\omega(s) = \delta + [1/(s + \frac{1}{2}\eta^2(s))] = (2v_0)^{1/2} / \eta(s) \quad (24)$$

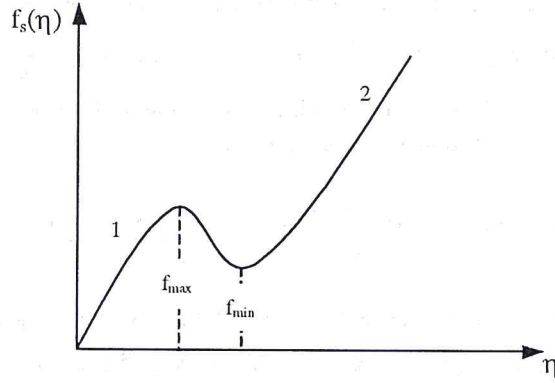
eşitliğinden hal denklemi hesaplanabilir. Denk. (22) de $s = p/kT$ ve $\eta(s) = (2v_0)^{1/2} / \ell$ alınırsa

$$p = \frac{kT}{\ell - \delta} - \frac{\alpha_o}{\ell^2}$$

van der Waals hal denklemi elde edilir.

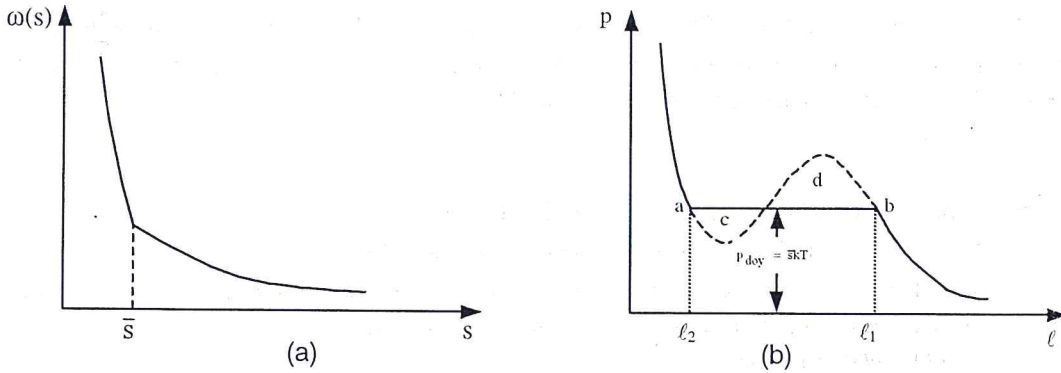
2. durum $8s\delta < 1$ hali; $f_s(\eta)$, bu durumda bir maksimuma ve bir minimuma sahiptir (Şekil 1). $s = 1/8\delta$ için $f_{\min} = f_{\max} = \frac{3}{2}(3\delta)^{1/2}$ dir. s azaldıkça f_{\min} ve f_{\max} monoton olarak artar fakat $s \rightarrow 0$ için f_{\max} sonsuza giderken f_{\min} sonlu kalır. Eğer $(2v_0)^{1/2} < f_{\min}$ ise bu durumda Denk.(22) in yine sadece bir çözümü vardır ve bu $F(\eta)$ nin tek bir maksimumuna karşılık gelir. Bu aynı zamanda $(2v_0)^{1/2} > f_{\max}$ için de geçerlidir. Ancak $f_{\min} < (2v_0)^{1/2} < f_{\max}$ ise Denk.(22) üç köke sahip olup

ikisi $F(\eta)$ nin lokal maksimumlarına ve birisi lokal minimuma karşılık gelir. Bu durumda iki maksimumdan hangisinin mutlak maksimum olduğunun belirlenmesi gerekir. Sabit bir s için v_0 değiştirilir yada $\delta s \delta < 1$ durumu korunmak şartıyla sabit bir v_0 için s değiştirilirse iki maksimumun eşit olduğu bir $\bar{s}(v_0)$ değeri vardır. Bu değer $\omega(s)$ nin analitik davranışını keskin bir şekilde değiştirdiği değerdir (Şekil 2a). Çünkü $\eta(s)$, $f_s(\eta)$ eğrisinin 1 bölgesinden 2 bölgesine ani şekilde atlayabilir (Şekil 1).



Şekil 1. İki faz bölgesinde $f_s(\eta)$ fonksiyonu.

$s = \bar{s}$ için $\omega(s)$, eğimde bir süreksizliğe sahip olduğundan ve $\ell = -\omega'(s)/\omega(s)$ ile verildiğinden bu, yatay kısma sahip bir izoterme karşılık gelir (Şekil 2). Ayrıca Denk.(24) hala geçerliliğini koruduğundan hem sıvı hem de buhar kısımlar hala van der Waals denklemiyle tanımlanacaktır. Sonuç olarak $s = \bar{s}$ için $F(\eta)$ nin maksimumlarının eşitliği veya $\omega(s)$ nin temsil ettiği iki öz değerlerin eşitliği iki fazın Gibbs serbest enerjilerinin eşitliği anlamına gelir. Bu ise; $T < T_c$ için Şekil 2b ile verilen izotermdeki c bölgesinin alanının d bölgesinin alanına eşit olduğunu ve izoterm kesikli çizgi ile gösterilen kısmının sabit basınçlı ab yatay çizgisi ile değiştirilebileceğini söyleyen Maxwell kuralına eşdeğerdir.



Şekil 2. (a) Kritik sıcaklığın altındaki bir sıcaklık için van der Waals limitindeki maksimum öz değer, (b) karşılık gelen izoterm.

Sonuçlar ve Tartışma

Üç boyutlu durum ile burada elde edilen sonuçların uygunluğunu görmek için ilk olarak van der Waals denkleminin bölüşüm fonksiyonundan türetimine bakalım. Eğer çekici kuvvetin menzili çok uzun ise çekici kuvvetin toplam potansiyel enerjisi moleküllerin hemen hemen bütün konfigürasyonları için

$$\langle \Phi_{\text{çek}} \rangle = \frac{N^2}{2V} \int \varphi_{\text{çek.}}(r) d\bar{r} \quad (25)$$

ortalama değerine eşit olacaktır [35]. Denk.(25) e göre ortalama olarak her bir molekülün potansiyel enerjisi N/V sayı yoğunluğu ile orantılı olup gerçekte $\frac{N}{V} \int \varphi_{\text{çek.}}(r) d\bar{r}$ ye eşittir. Denk.(25) da görülen iki çarpanı her bir molekülün diğer moleküllerle etkileşmesini temsil eder. Uzun menzilli kuvvetler için yaklaşık bölüşüm fonksiyonu

$$Z(V, N, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N}} \frac{1}{N!} \exp[CN^2 / 2kTV] \cdot \int_V \dots \int_V d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N \cdot \prod_{i < j} S(|\bar{r}_i - \bar{r}_j|) \quad (26)$$

şeklinde yazılabilir. Eğer V , moleküllerin gerçek toplam hacmi Nv_o ($v_o = \frac{4}{3} \pi r_o^3$) ile kıyaslandığında çok büyük ise integralin V^N e yaklaşacağı açıktır. Diğer taraftan V , Nv_o ile aynı mertebeli ise integral $(V - Nv_o)^N$ şeklinde hızla sifira gidecektir. $b \equiv Nv_o$ alınırsa $(V - b)^N$ interpolasyon formülü ile

integral yaklaşımı yapılırsa $a = -\frac{N^2}{2V} \int \varphi_{\text{çek.}}(r) d\bar{r}$ olmak üzere doğrudan

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (27)$$

van der Waals denklemi elde edilir.

Benzer bir düşünce ile bir boyutlu sistem için

$$Z(L, N, T) = \frac{1}{\Lambda^N} \frac{1}{N!} \exp[\alpha_o N^2 / kTL] \cdot \int_L \dots \int_L dt_1 \dots dt_N \cdot \prod_{i < j} S(|t_i - t_j|) \quad (28)$$

yazılabilir çünkü çekim kuvveti $-\alpha_o \gamma \exp[-\gamma|t|]$ çift yönlü olduğundan $C = -\int \varphi_{\text{çek.}}(r) d\bar{r}$ olmak üzere $C = 2\alpha_o$ olacaktır. Denk. (26) ve (28) arasındaki en büyük fark Denk.(28) deki integralin sert çekirdeklerin oluşturduğu lineer düzenden dolayı tam olarak çözülebilmesidir. δ uzunluklu sert çubuklar şeklindeki bir gaz için elde edilen hal denklemi

$$p = \frac{kT}{(\ell - \delta)}$$

tam olarak van der Waals formundadır [32]. Dolayısıyla van der Waals limitinde Denk.(27) de $b = N\delta$ ve $a = \alpha_o N^2$ alınarak tam olarak çözülebilir hale gelecektir.

Sonuç olarak, van der Waals örneğini izleyerek hal denkleminde itici ve çekici kuvvetlerin etkilerini ayırmayı denemek ve tüm termodinamik fonksiyonları

$$\rho = \frac{\text{itici kuvvet menzili}}{\text{çekici kuvvet menzili}}$$

oranına göre geliştirmek iyi bir fikirdir. $\rho \ll 1$ için yoğunlaşma olayına ve kritik noktanın varlığına götüren van der Waals benzeri bir hal denkleminin elde edilmesi beklenir. Termodinamik denge şartları doğrudan termodinamik limite gitmekle sağlanır. Yalnızca bir boyutta $\rho \rightarrow 0$ limitinde sert

çekirdek itmesi için tam olarak van der Waals hal denklemi elde edilir. Üç boyutta katı küreler şeklindeki bir gazın hal denklemi $p = kT/(v - b)$ değildir fakat benzer nitel davranışlar gösterebilir. Çok uzun menzilli çekici kuvvetler için bile van der Waals benzeri bir hal denklemi elde edilmesi beklenebilir. Sert küreler şeklindeki bir gazın sıkı paketlenmeye yakın yoğunluklar için bir faz geçişi gösterip göstermeyeceği bilinen açık bir sorudur. Belki de böyle bir geçiş akışkan-katı geçişinin bir idealizasyonu olabilir. Bir boyutta böyle bir geçiş söz konusu değildir ve bu nedenle uzun menzilli kuvvetlerle bile en fazla bir faz geçişinin meydana gelebileceği sonucuna varılabilir.

Kaynaklar

1. Solana, J.R. et al., **Behaviour of the equation of state of simple liquids at high pressures**, Physica B, 145:50-55 (1987).
2. Benedict, M. et al., **An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures**, J. Chem. Phys., 8:334 (1940).
3. Yamada, T., **An improved generalized equation of state**, AIChE, J., 19:286 (1973).
4. Nishiumi, H. and Saito, S., **An improved generalized BWR equation of state applicable to low reduced temperatures**, J. Chem. Eng. Jpn., 8:356 (1975).
5. Sandri, R., **An empirical equation of state for gases and vapors**, Can. J. Chem. Eng., 65:330 (1987).
6. Toscani, S. and Szwarc, H., **An empirical equation of state for liquids**, J. Chem. Eng. Data, 38:591 (1993).
7. Soave, G.S., **An effective modification of the BWR equation of state**, Fluid Phase Equilibria, 164:157 (1999).
8. Redlich, O. and Kwong, J.N.S., **On the thermodynamics of solutions V.**, Chem. Rev., 44:234-244 (1949).
9. Soave, G., **Equilibrium constants from a modified RK equation of state**, Chem. Eng. Sci., 27:1197-1203 (1972).
10. Peng, D.Y. and Robinson, D.B., **A new two constant equation of state**, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15:49-54 (1976).
11. Stryjek, R. and Vera, J.H., **An improved PR equation of state for pure compounds and mixtures**, Can. J. Chem. Eng., 64:323-333 (1986).
12. Schmidt, G. and Wenzel, H., **A modified van der Waals type equation of state**, Chem. Eng. Sci., 35:1503-1512 (1980).
13. Adachi, Y., et al., **Development of van der Waals type of equation of state**, J. Chem. Eng. Jpn., 18:20 (1985).
14. Soave, G., **Improvement of the van der Waals equation of state**, Chem. Eng. Sci., 39:357-369 (1984).
15. Ohta, T., **Prediction of ternary phase equilibria by PRSV2 equation of state with NRTL mixing rule**, Fluid Phase Equilibria, 47:1-15 (1989).
16. Wong, D.S.H. and Sandler, S.I., **A theoretically correct mixing rule for cubic equation of state**, AIChE J., 38:671-680 (1992).

17. Kutney, M.C. et al., **A hard sphere volume translated van der Waals equation of state for supercritical process modeling 1. Pure components**, Fluid Phase Equilibria, 128:149-171 (1997).
18. Sandler, S.I., **Chemical and Engineering Thermodynamic**, John Wiley&Sons, New York (1989).
19. Lebowitz, J.L. and Waisman, E.M., **Statistical mechanics of simple fluids: Beyond van der Waals**, Physics Today, March:24 (1980).
20. Vera, J.H. and Prausnitz, J.M., **Interpretative review: Generalized van der Waal theory for dense fluids**, Chem. Eng. J., 3:1 (1972).
21. Prausnitz, J.M., **Equations of state from van der Waals theory: The legacy of Otto Redlich**, Fluid Phase Equilibria, 24:63 (1985).
22. Tsonopoulos, C. and Heidman, J.L., **From Redlich-Kwong to the present**, Fluid Phase Equilibria, 24:1 (1985).
23. Abbott, M.M., **Thirteen ways of looking at the van der Waals equation**, Chem. Eng. Progress, February:25 (1989).
24. Abbott, M.M., **Generalized van der Waals theory: A classical perspective**, Fluid Phase Equilibria, 37:29 (1987).
25. Cuadros, F. et al., **The perturbative theories of fluids as a modern version of van der Waals theory**, J. Chem. Edu., 71:956 (1994).
26. Kontogeorgis, G.M. et al., **Application of the van der Waals equation of state to polymers I. Correlation**, Fluid Phase Equilibria, 96:65 (1994).
27. Van Nhu, N. and Deiters, U.K., **Application of a generalized van der Waals equation of state to several nonpolar mixtures**, Fluid Phase Equilibria, 118:153 (1996).
28. Kutney, M.C. et al., **A hard sphere volume-translated van der Waals equation of state for supercritical process modeling I. Pure components**, Fluid Phase Equilibria, 128:149 (1997).
29. Alexander, F.J. et al., **The consistent Boltzmann algorithm for the van der Waals equation of state**, Physica A, 240:196 (1997).
30. Kac, M., **On the partition function of a one dimensional Gas**, Phys. Fluids, 2:8 (1959).
31. Kac, M. et al., **On the van der Waals theory of the vapor-liquid equilibrium I. Discussion of a one dimensional model**, J. Math. Phys., 4:216 (1963).
32. Thompson, C.J., **Classical equilibrium statistical mechanics**, Clarendon Press, Oxford (1988).
33. Koyuncu, M., **Yüksek Lisans Tezi**, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya (1994).
34. Stell, G., **Equilibrium theory of classical fluids**, Benjamin Inc., New York (1964).
35. McQuarrie, D.A., **Statistical Mechanics**, HarperCollins Publishers, New York (1976).