$\boxed{\text{CANONICO}}$

$$a(\rho) = \frac{A(N,V)}{V} \qquad T \text{ fissato}$$

$$v \frac{\partial P}{\partial v} = -\rho^2 a''(\rho) \qquad \boxed{\rho = \frac{N}{V}, \quad v = \frac{V}{N}, \quad v = \frac{1}{\rho}}$$

$$\int_{v_A}^{v_B} dv\, v\, P'(v) = -\int_{v_A}^{v_B} dv\, \rho^2 a''(\rho) = -\int_{v_A}^{v_B} d\left(\frac{1}{\rho}\right) \rho^2 a''(\rho)$$

$$= \int_{\rho_A}^{\rho_B} d\rho\, a''(\rho) = a'(\rho_B) - a'(\rho_A)$$

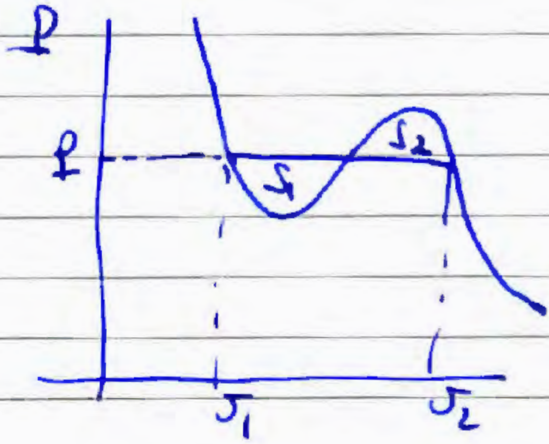
$$= v_B P(v_B) - v_A P(v_A) - \int_{v_A}^{v_B} dv\, P(v)$$

$$(a) \quad \boxed{\mu(\rho_B) - \mu(\rho_A) = v_B P(v_B) - v_A P(v_A) - \int_{v_A}^{v_B} dv\, P(v)}$$

- Quando $S_1 = S_2$

$$\mu(\rho_2) = \mu(\rho_1)$$

$$P(v_2) = P(v_1)$$



$$v\,P'(v) = -\rho^2 a''(\rho) \Rightarrow P'(v) = -\rho^3 a''(\rho)$$

$$\int_{v_A}^{v_B} dv\, P'(v) = P(v_B) - P(v_A) = -\int_{v_A}^{v_B} d\left(\frac{1}{\rho}\right) \rho^3 a''(\rho)$$

$$= \int_{\rho_A}^{\rho_B} d\rho\, \rho\, a''(\rho) = \rho_B a'(\rho_B) - \rho_A a'(\rho_A) - \int_{\rho_A}^{\rho_B} d\rho\, a'(\rho)$$

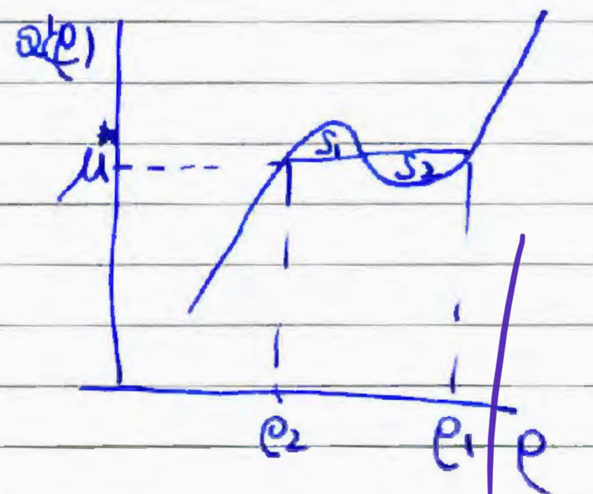
$$\boxed{P(v_B) - P(v_A) = \rho_B \mu(\rho_B) - \rho_A \mu(\rho_A) - \int_{\rho_A}^{\rho_B} d\rho\, a'(\rho)} \quad (b)$$

- Per $\rho_1 = 1/v_1$ e $\rho_2 = 1/v_2$

$P(v_2) = P(v_1)$ e $\mu(\rho_2) = \mu(\rho_1)$

$$\Rightarrow \mu(\rho_2)(\rho_2 - \rho_1) = \int_{\rho_1}^{\rho_2} d\rho\, a'(\rho) \quad ; \quad S_2 = S_1$$

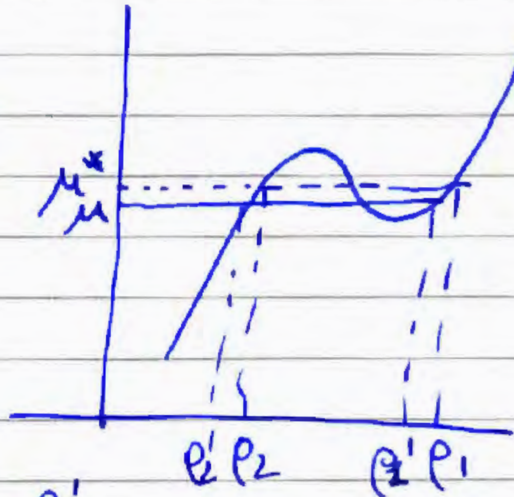
Sia μ^* il valore di $a'(\rho)$ per cui $S_1 = S_2$



Consideriamo $\mu < \mu^*$

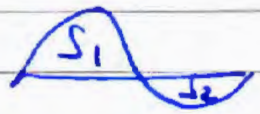
e ρ_1', ρ_2' corrispondono

$\sigma_1' > \sigma_1 \quad , \quad \sigma_2' > \sigma_1$

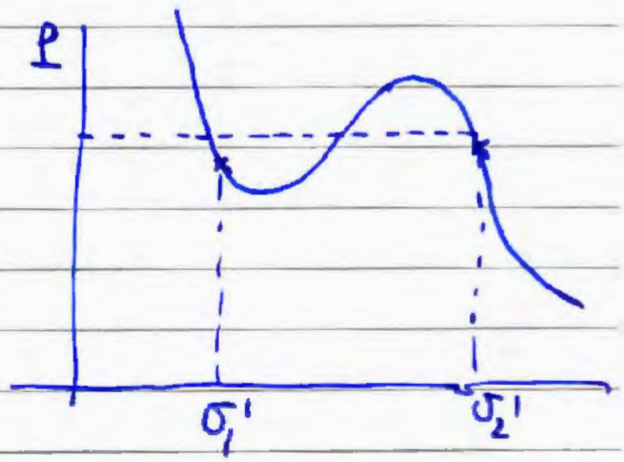


$$f(\sigma_2') - f(\sigma_1') = (\rho_2' - \rho_1')\mu - \int_{\rho_1'}^{\rho_2'} d\rho \, a'(\rho)$$

$$= \int_{\rho_2'}^{\rho_1'} d\rho \, a'(\rho) - (\rho_1' - \rho_2')\mu > 0$$

in quanto  $S_1 > S_2$

$\Rightarrow \quad f(\sigma_2') > f(\sigma_1')$



Al contrario, se

$\mu > \mu^* \quad f(\sigma_1') > f(\sigma_2')$

Per $a'(\rho)=\mu^*$, essendo $s_1=s_2$ dalla (b) segue che

$$a'(\rho_1)=a'(\rho_2)=\frac{1}{\rho_1-\rho_2}\int_{\rho_1}^{\rho_2} d\rho\, a'(\rho)=\frac{a(\rho_1)-a(\rho_2)}{\rho_1-\rho_2}.$$

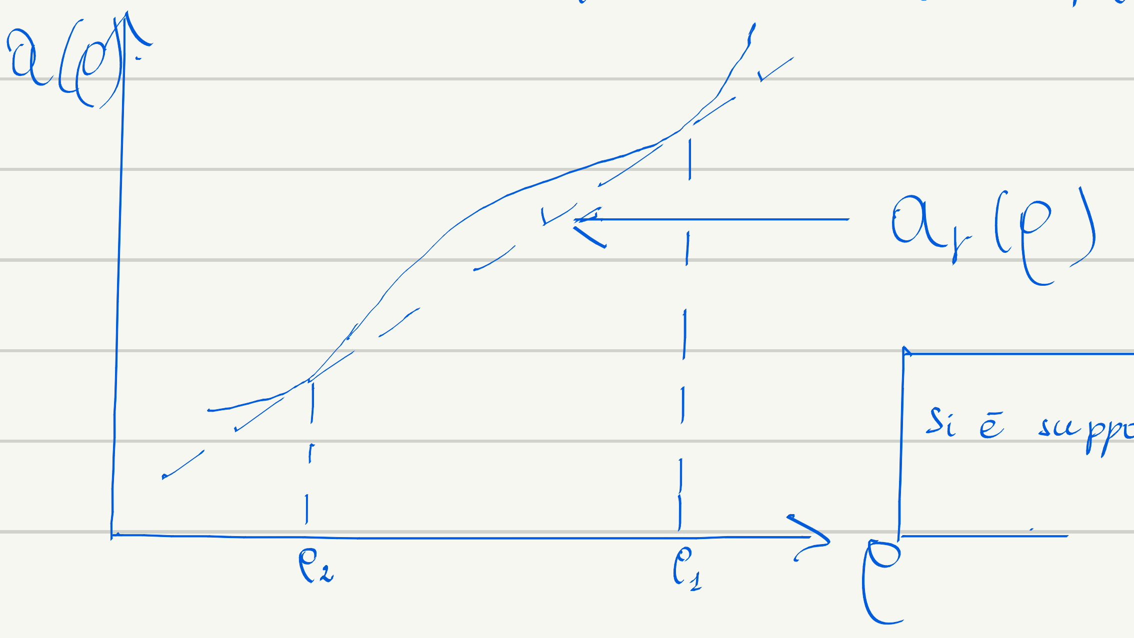
Consideriamo la retta con pendenza μ^* che passa da $a(\rho_1)$ e $a(\rho_2)$

$$
\begin{aligned}
a_r(\rho) &= [a(\rho_1)-a(\rho_2)]\frac{\rho-\rho_2}{\rho_1-\rho_2}+a(\rho_2)\\
&= a(\rho_1)\frac{\rho-\rho_2}{\rho_1-\rho_2}+a(\rho_2)\left[1-\frac{\rho-\rho_2}{\rho_1-\rho_2}\right]\\
&= a(\rho_1)\frac{\rho-\rho_2}{\rho_1-\rho_2}+a(\rho_2)\frac{\rho_1-\rho}{\rho_1-\rho_2}
\end{aligned}
$$

Utilizzando $P(\rho)=\rho a'(\rho)-a(\rho)$ da $a_r(\rho)$ si ottiene una pressione costante

$$P_r(\rho)=\frac{a(\rho_1)\rho_2-a(\rho_2)\rho_1}{\rho_1-\rho_2}.$$

Considerando la forma di $a'(\rho)$ a pag. 55-2 si ha



Si è supposto $a(\rho_1)>a(\rho_2)$

Osserviamo che $a_r(\rho)$, per $\rho_2 \leq \rho \leq \rho_1$ descrive un sistema fatto di due sottosistemi, uno a densità ρ_1 ed uno a densità ρ_2, con percentuali $x_1 = (\rho-\rho_2)/(\rho_1-\rho_2)$, $x_2 = 1-x_1 = (\rho_1-\rho)/(\rho_1-\rho_2)$. Evidentemente per $\rho_2 \leq \rho \leq \rho_1$ $0 \leq x_1 \leq 1$. NOTIAMO che $a_r(\rho)$ da $1/K_T = -\rho^2 a_r''(\rho) = 0$, ovvero una compressibilità infinita!

Consideriamo un volume V fissato e $\rho_2 \leq \rho \leq \rho_1$:

$$A_r(N,V,T) = V a_r(\rho) = V x_1 a(\rho_1) + V x_2 a(\rho_2) \equiv V_1 a(\rho_1) + V_2 a(\rho_2), \quad V_1 + V_2 = V.$$

Evidentemente V_1 e V_2 sono i volumi occupati dai sistemi a densità ρ_1 e ρ_2. E' anche chiaro che il sistema 1 contiene $N_1 = V_1\rho_1$ particelle ed il sistema 2 $N_2 = V_2\rho_2$ particelle. Per $\rho < \rho_2$ o $\rho > \rho_1$, A_r perde significato in quanto uno dei due volumi (V_1 o V_2) diventa negativo.

Per $\rho_2 \leq \rho \leq \rho_1$, A_r descrive un sistema composto da due sottosistemi omogenei e fornisce una energia libera più bassa di quella corrispondente ad un sistema omogeneo a densità ρ, descritto da $Va(\rho)$.

Quindi per $\rho_2 \leq \rho \leq \rho_1$ il sistema all'equilibrio è inomogeneo, separa in due fasi ed è descritto da A_r.

Con V fissato $N = V(x_1\rho_1 + (1-x_1)\rho_2) \equiv N(x_1)$. Se vogliamo fissare N, allora $V(x_1) = N/(\rho_2 + x_1(\rho_1-\rho_2))$.

Poniamo $A(N,V) = N\tilde{a}(\sigma)$, $\sigma = N/V$; con N fisso e $\sigma_1 \le \sigma \le \sigma_2$, σ_1 e σ_2 essendo tali che $S_1 = S_2$.

Ora $p = -\dfrac{\partial A}{\partial V} = -\tilde{a}'(\sigma)$ e $\tilde{a}'(\sigma_1) = \tilde{a}'(\sigma_2)$, ovvero $f(\sigma_1) = f(\sigma_2)$ (dalla (a)).

Sempre dalla (a) di p. 55-1 otteniamo

$$f(\sigma_1)(\sigma_2 - \sigma_1) = -\tilde{a}'(\sigma_1)(\sigma_2 - \sigma_1) = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} d\sigma\, f(\sigma)$$
$$= -\tilde{a}(\sigma_2) + \tilde{a}(\sigma_1),$$

ovvero

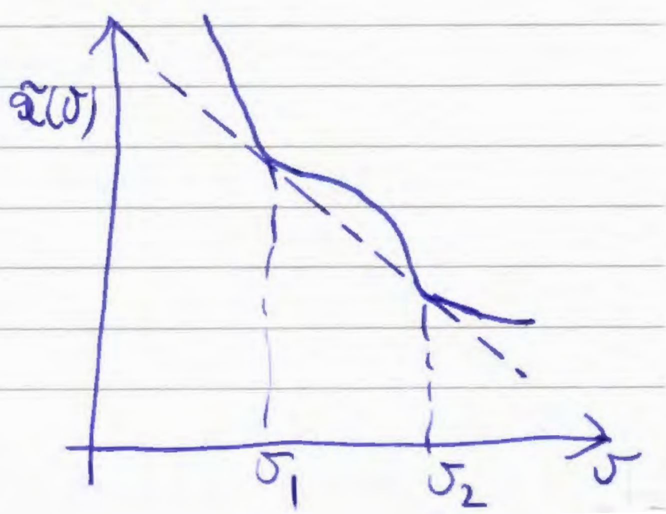
$$\tilde{a}'(\sigma_1) = \tilde{a}'(\sigma_2) = \frac{\tilde{a}(\sigma_2) - \tilde{a}(\sigma_1)}{\sigma_2 - \sigma_1} \qquad (c)$$

Consideriamo la retta congiungente i punti σ_1 e σ_2

$$\tilde{a}(\sigma) = \tilde{a}(\sigma_1) - [\tilde{a}(\sigma_1) - \tilde{a}(\sigma_2)]\frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma_2 - \sigma_1} \qquad (d)$$

E' evidente che da (d) segue

$$\tilde{a}'(\sigma) = \tilde{a}'(\sigma_1) = \tilde{a}'(\sigma_2)$$



Per $v_1 < v < v_2$ la retta (d) è sotto la curva continua (sistema omogeneo), ovvero ha energia libera più bassa e dà lo stato d'equilibrio.

Riscriviamo la (d):

$$\tilde{a}(v) = \tilde{a}(v_1)\frac{v_2 - v}{v_2 - v_1} + \tilde{a}(v_2)\frac{v - v_1}{v_2 - v_1}$$

E' chiaro che per $v_1 \leq v \leq v_2$

$$0 \leq x = \frac{v_2 - v}{v_2 - v_1} \leq 1$$

e $$\frac{v - v_1}{v_2 - v_1} = 1 - x$$

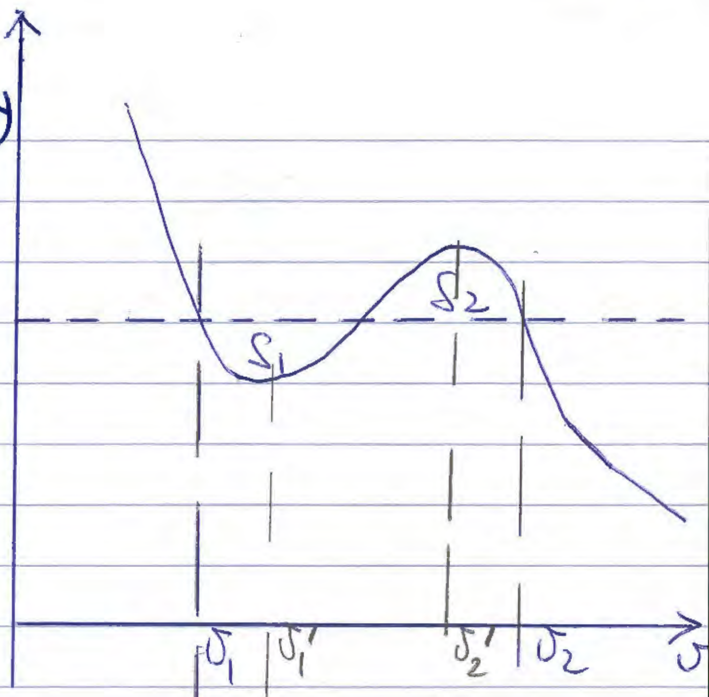
Quindi al variare di x tra 0 e 1

$$N\tilde{a}(v) = Nx\,\tilde{a}(v_1) + N(1-x)\,\tilde{a}(v_2)$$

$$\equiv N_1\,\tilde{a}(v_1) + N_2\,\tilde{a}(v_2)$$

il sistema è composto da 2 regioni: una con densità $\rho_1 = 1/v_1$ e N_1 particelle ed una a densità $\rho_2 = 1/v_2$ e N_2 particelle, ovvero una regione di volume $V_1 = N_1 v_1 = N v_1 x$ a densità ρ_1 ed una regione di volume $V_2 = N_2 v_2 = N v_2 (1-x)$ a densità ρ_2.

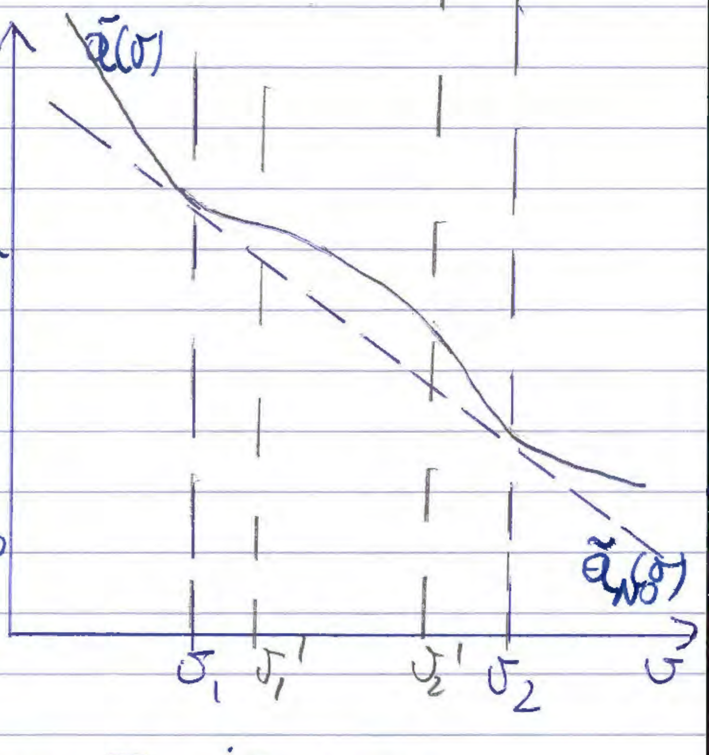
Dalla relazione $\tilde{a}'(v) = -P(v)$ segue che:



(i) v_1', v_2' punti di flesso per $\tilde{a}(v)$;

(ii) per $v_1' < v < v_2'$ $\tilde{a}(v)$ è concava;

(iii) per $v < v_1'$, $v > v_2'$ $\tilde{a}(v)$ è convessa.



Infine per $v_1 < v < v_2$ la retta tratteggiata (eq. (d)) descrive una combinazione lineare con pesi positivi delle due fasi $\tilde{a}_{NO}(v)$ ed essendo $\tilde{a}_{NO}(v) < \tilde{a}(v)$ è anche l'energia del sistema stabile (principio di minimo della energia libera di Helmoltz.

Per $v > v_2$ ($v < v_1$) $\tilde{a}_{NO}(v)$ non è più una combinazione lineare con pesi positivi di $\tilde{a}(v_1)$, $\tilde{a}(v_2)$ e non ha più significato fisico.