

# Capítulo 4

## Ensemble Canônico

### 4.1 Sistema em contato com um reservatório térmico

O ensemble microcanônico descreve sistemas isolados, i.e. sistemas com  $N$ ,  $V$  fixos, e com energia total  $E$  fixa ou limitada dentro de um pequeno intervalo de energia arredor de  $E$ .

Vamos procurar um ensemble que seja apropriado para descrever sistemas não-isolados, que estejam em contato com um reservatório térmico à temperatura  $T$  (ver Fig. 4.1). O sistema está caracterizado pelas grandezas  $E_s$ ,  $V_s$  e  $N_s$  e o reservatório por  $E_r$ ,  $V_r$  e  $N_r$ , onde:

$$V_s, N_s, V_r, N_r \quad \text{são fixos,} \quad (4.1)$$

$$E_s + E_r = E_{total} = \text{constante,} \quad (4.2)$$

e a temperatura  $T$  é a mesma no reservatório e no sistema. O reservatório é por definição muito maior que o sistema, i.e.:

$$E_s \ll E_r. \quad (4.3)$$

Em principio, a energia do sistema e a do reservatório podem ter flutuações ao longo do tempo, mas, se em um instante dado o sistema está com energia  $E_s$ , o reservatório deve estar necessariamente com uma energia  $E_{total} - E_s$ , onde  $E_{total}$  é constante. Portanto, a probabilidade de encontrar o sistema com energia  $E_s$  é igual à probabilidade de encontrar o reservatório com energia  $E_{total} - E_s$ . Essas probabilidades são proporcionais ao número de microestados acessíveis no espaço das fases, logo:

$$\omega_s(E_s) \propto \omega_r(E_{total} - E_s). \quad (4.4)$$

Consideremos a entropia do reservatório,

$$S_r(E_{total} - E_s) = k \ln \omega_r(E_{total} - E_s). \quad (4.5)$$

Como  $E_s \ll E_{total}$ , podemos expandir  $S_r(E_{total} - E_s)$  em série de Taylor arredor de  $E = E_{total}$ :

$$\begin{aligned} k \ln \omega_s(E_s) &\stackrel{Eq.(4.4)}{\propto} k \ln \omega_r(E_{total} - E_s) = S_r(E_{total} - E_s) = \\ &\stackrel{Taylor}{=} S_r(E_{total}) - \left. \frac{\partial S_r}{\partial E} \right|_{E=E_{total} \approx E_r} E_s + \mathcal{O}(E_s^2) \\ &\approx k \ln \omega_r(E_{total}) - \frac{1}{T} E_s \end{aligned} \quad (4.6)$$

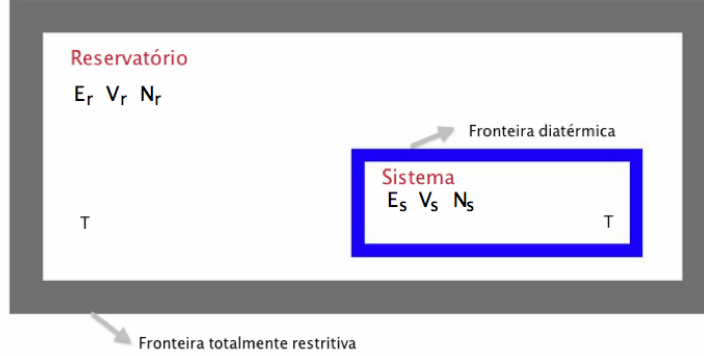


Figura 4.1: Sistema em contato com um reservatório térmico.

Exponenciando a relação anterior temos  $\omega_s(E_s) \propto \omega_r(E_{total})e^{-E_s/(kT)}$ , mas como  $\omega_r(E_{total})$  é constante, podemos escrever:

$$\omega_s(E_s) \propto e^{-\beta E_s}. \quad (4.7)$$

A probabilidade  $P_s$  de encontrar o sistema com energia  $E_s$  é proporcional ao número de estados  $\omega_s(E_s)$  no espaço das fases:

$$P_s \propto e^{-\beta E_s}. \quad (4.8)$$

Para escrever uma igualdade, devemos introduzir um fator de normalização tal que  $0 < P_s < 1$  e  $\sum_{\{E_s\}} P_s = 1$ . Assim,

$$P_s = \frac{e^{-\beta E_s}}{\sum_{\{E_s\}} e^{-\beta E_s}}. \quad (4.9)$$

O denominador desta expressão recebe o nome de *função de partição canônica*  $Q_N$ :

$$Q_N(V, T) \equiv \sum_{\{E_s\}} e^{-\beta E_s}. \quad (4.10)$$

A dependência de  $Q_N(V, T)$  com  $T$  é evidente. A dependência com  $V$  e  $N$  está implícita na energia  $E_s$ .

**Observação:** Na Eq. (4.6) foi utilizada a definição de entropia de Boltzmann  $S_B = k \ln \omega$  e não a de Gibbs  $S_G = k \ln \Sigma$  (ver capítulo anterior). Isto significa que a temperatura que aparece nas expressões anteriores, é a temperatura de Boltzmann definida como:

$$T_B(U, V, N) \equiv \left( \frac{\partial S_B}{\partial U} \right)^{-1}, \quad (4.11)$$

e não a temperatura de Gibbs, definida como

$$T_G(U, V, N) \equiv \left( \frac{\partial S_G}{\partial U} \right)^{-1}. \quad (4.12)$$

Na Seção 3.3.3 mostramos que ambas temperaturas se relacionam da seguinte maneira:

$$T_B = \frac{T_G}{1 - k/C}, \quad (4.13)$$

onde  $C$  é a capacidade calorífica associada à entropia de Gibbs:

$$C \equiv \left( \frac{\partial T_G}{\partial U} \right)^{-1}. \quad (4.14)$$

Como mostrado no capítulo anterior, a temperatura fisicamente aceitável é a temperatura de Gibbs. Porém, as diferenças entre  $T_B$  e  $T_G$  são desprezíveis na imensa maioria dos casos e por isso omitimos o subíndice na temperatura. No entanto, devemos sempre lembrar que as diferenças entre ambas temperaturas são relevantes quando  $|C|$  é próximo ou menor que a constante de Boltzmann  $k$ . Em particular,  $T_B$  pode ficar negativa se  $0 < C < k$ .

## 4.2 Função densidade no ensemble canônico

A densidade de pontos representativos no ponto  $(q, p)$  do espaço das fases é proporcional à probabilidade de encontrar o sistema na vizinhança desse ponto:

$$\rho(q, p) \propto e^{-\beta \mathcal{H}(q, p)} \quad (4.15)$$

A dependência com  $(q, p)$  aparece somente através de  $\mathcal{H}(q, p)$ , e portanto, o ensemble canônico é estacionário (veja o capítulo anterior). A constante de proporcionalidade em  $\rho \propto e^{-\beta \mathcal{H}}$  não é importante pois estamos interessados apenas na média no ensemble da grandeza física  $f(q, p)$ :

$$\langle f \rangle \equiv \frac{\frac{1}{h^{3N}} \int f(q, p) \rho(q, p) d^{3N}q d^{3N}p}{\frac{1}{h^{3N}} \int \rho(q, p) d^{3N}q d^{3N}p} = \frac{\frac{1}{h^{3N}} \int f(q, p) e^{-\beta \mathcal{H}(q, p)} d^{3N}q d^{3N}p}{\frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta \mathcal{H}(q, p)} d^{3N}q d^{3N}p}. \quad (4.16)$$

O denominador da expressão anterior é a função de partição introduzida na Eq. (4.10) no caso em que as energias possíveis do sistema formam um contínuo:

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta \mathcal{H}(q, p)} d^{3N}q d^{3N}p. \quad (4.17)$$

Para sistemas formados por partículas *indistinguíveis*, devemos introduzir o fator de correção de Gibbs:

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta \mathcal{H}(q, p)} d^{3N}q d^{3N}p. \quad (4.18)$$

## 4.3 Conexão com a termodinâmica

### 4.3.1 Relação fundamental

A termodinâmica de um sistema no ensemble canônico é obtida a partir de

$$F(T, V, N) = -kT \ln Q_N(T, V) \quad (4.19)$$

onde  $\beta \equiv 1/(kT)$ .

Para justificar esta relação vamos mostrar que, após a identificação  $U \equiv \langle \mathcal{H} \rangle$ , ela leva à relação  $F = U - TS$ . Para isso, começamos escrevendo a Eq. (4.19) na forma  $Q_N = \exp(-\beta F)$  e usamos a expressão para  $Q_N$  dada na Eq. (4.17):

$$e^{-\beta F} = Q_N(T, V) = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta \mathcal{H}(q,p)} d^{3N}q d^{3N}p, \quad (4.20)$$

$$\Rightarrow \quad 1 = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{\beta(F-\mathcal{H})} d^{3N}q d^{3N}p. \quad (4.21)$$

Derivando a equação anterior em relação a  $\beta$  temos:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{h^{3N}} \int e^{\beta(F-\mathcal{H})} \left( F - \mathcal{H} + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \right) d^{3N}q d^{3N}p = \\ &= \frac{e^{\beta F}}{h^{3N}} \int e^{-\beta \mathcal{H}} \left( F - \mathcal{H} - T \frac{\partial F}{\partial T} \right) d^{3N}q d^{3N}p = \\ &= \frac{1}{Q_N h^{3N}} \int e^{-\beta \mathcal{H}} \left( F - \mathcal{H} - T \frac{\partial F}{\partial T} \right) d^{3N}q d^{3N}p = \\ &= \langle F \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle - \langle T \frac{\partial F}{\partial T} \rangle = F - \langle \mathcal{H} \rangle - T \frac{\partial F}{\partial T} = F - U + TS, \end{aligned} \quad (4.22)$$

como queríamos demonstrar.

### 4.3.2 Energia interna

Podemos também obter uma relação útil para a energia interna:

$$\begin{aligned} U &= \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{Q_N h^{3N}} \int \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}} d^{3N}q d^{3N}p = \frac{1}{Q_N h^{3N}} \int \frac{-\partial e^{-\beta \mathcal{H}}}{\partial \beta} d^{3N}q d^{3N}p = \\ &= \frac{1}{Q_N} \left[ -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta \mathcal{H}} d^{3N}q d^{3N}p \right) \right] = -\frac{1}{Q_N} \frac{\partial Q_N}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Temos então:

$$U = -\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta}. \quad (4.24)$$

### 4.3.3 Entropia

Vamos calcular  $\langle \ln P_s \rangle$  lembrando que, pela Eq. (4.9), a probabilidade  $P_s$  de encontrar o sistema com energia  $E_s$  é  $P_s = e^{-\beta E_s}/Q_N$ :

$$\langle \ln P_s \rangle = \langle \ln(e^{-\beta E_s}/Q_N) \rangle = \langle -\beta E_s \rangle - \ln Q_N = -\beta U + \beta F = \beta(U - TS - U) = -S/k. \quad (4.25)$$

Temos então,

$$S = -k \langle \ln P_s \rangle \quad (4.26)$$

Lembrando que a média de uma grandeza qualquer  $f_s$  é definida como  $\langle f_s \rangle = \sum P_s f_s$ , temos  $\langle \ln P_s \rangle = \sum P_s \ln P_s$ , temos:

$$S = -k \sum_s P_s \ln P_s \quad (4.27)$$

que é conhecida como entropia de Von Neumann.

Quando  $T = 0$ , o sistema está normalmente no estado fundamental. Se esse estado for único, temos  $P_s = 1$  e conseqüentemente  $S = -k \ln 1 = 0$ ; i.e. verifica-se a terceira lei da Termodinâmica. Quando o número de estados acessíveis ao sistema aumenta, temos vários  $P_s$  não nulos e a entropia aumenta. Quando o número de estados acessíveis fica arbitrariamente grande, temos  $P_s \rightarrow 0$  e  $S \rightarrow \infty$ .

## 4.4 Sistemas de partículas não interagentes

### 4.4.1 Teorema

Consideremos um sistema de  $N$  partículas não-interagentes, onde o hamiltoniano de *uma* partícula é  $h(q, p)$ . A função de partição do sistema de  $N$  partículas pode ser escrita como

$$Q_N(V, T) = \begin{cases} [Q_1(V, T)]^N & \text{para partículas distinguíveis} \\ \frac{1}{N!} [Q_1(V, T)]^N & \text{para partículas indistinguíveis} \end{cases} \quad (4.28)$$

onde  $Q_1(V, T)$  é a função de partição de *uma* partícula, definida por

$$Q_1(V, T) = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta h(q, p)} d^3q d^3p. \quad (4.29)$$

**Demonstração:** O Hamiltoniano do sistema é da forma:

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{i=1}^N h_i(q_i, p_i) \quad (4.30)$$

onde o Hamiltoniano  $h_i(q_i, p_i)$  da  $i$ -ésima partícula depende apenas da coordenada  $q_i$  e do momento  $p_i$  dessa partícula. Como as partículas são idênticas entre si, todos os  $h_i(q_i, p_i)$  são iguais entre si, i.e. todos tem a mesma forma  $h(q, p)$ . A função de partição do sistema pode ser escrita da seguinte

maneira:

$$\begin{aligned}
Q_N(V, T) &= \frac{1}{h^{3N}} \int \cdots \int \exp \left( -\beta \sum_{i=1}^N h_i(q_i, p_i) \right) d^{3N}q d^{3N}p = \\
&= \frac{1}{h^{3N}} \int \cdots \int \left( \prod_{i=1}^N e^{-\beta h_i(q_i, p_i)} \right) d^{3N}q d^{3N}p = \\
&= \frac{1}{h^{3N}} \int \cdots \int \prod_{i=1}^N \left( e^{-\beta h_i(q_i, p_i)} d^3q_i d^3p_i \right) = \\
&= \prod_{i=1}^N \left( \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta h_i(q_i, p_i)} d^3q_i d^3p_i \right) = \\
&= \left( \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta h(q, p)} d^3q d^3p \right)^N = \\
&= [Q_1(V, T)]^N. \quad Q.E.D.
\end{aligned}$$

#### 4.4.2 Exemplo: Gás ideal sem graus de liberdade internos

Consideremos um sistema formado por  $N$  partículas livres idênticas, sem graus de liberdade internos (e.g. moléculas monoatômicas), confinadas em um volume  $V$ , em equilíbrio a uma temperatura  $T$ . O Hamiltoniano do sistema é:

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (4.31)$$

mas, de acordo com o teorema apresentado acima, é suficiente considerarmos apenas o hamiltoniano de *uma* partícula:

$$h(q, p) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}. \quad (4.32)$$

A função de partição de uma partícula é:

$$Q_1(V, T) = \frac{1}{h^3} \int d^3q \int \exp \left( -\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right) d^3p = \frac{V}{h^3} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left( -\frac{p^2}{2mkT} \right) dp \right]^3. \quad (4.33)$$

Na expressão anterior temos uma integral gaussiana cuja solução é dada por

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}}, \quad (4.34)$$

sendo  $A$  uma constante. Logo,

$$Q_1(V, T) = \frac{V}{h^3} [\sqrt{\pi} \sqrt{2mkT}]^3 = \frac{V}{\lambda^3}, \quad (4.35)$$

onde introduzimos o comprimento de onda térmico  $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$  definido no capítulo anterior. A função de partição de  $N$  partículas é:

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} [Q_1(V, T)]^N = \frac{1}{N!} \left[ \frac{V}{\lambda^3} \right]^N. \quad (4.36)$$

A energia livre de Helmholtz é:

$$F(V, T) = -kT \ln Q_N(V, T) = -kT \ln \left( \frac{1}{N!} \left[ \frac{V}{\lambda^3} \right]^N \right) = -NkT \ln \left[ \frac{V}{\lambda^3} \right] + kT \ln N!. \quad (4.37)$$

Usando a fórmula de Stirling,  $\ln N! \approx N \ln N - N$ , obtemos:

$$F(V, T) = -NkT \ln \left[ \frac{V}{\lambda^3} \right] + NkT \ln N - NkT = -NkT \left( \ln \left[ \frac{V}{N\lambda^3} \right] + 1 \right). \quad (4.38)$$

A partir de  $F(V, T)$  obtemos as grandezas termodinâmicas  $P$ ,  $S$ ,  $\mu$  e  $U$ :

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = \frac{NkT}{V}, \quad (4.39)$$

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} = Nk \left( \ln \left[ \frac{V}{N\lambda^3} \right] + \frac{5}{2} \right), \quad (4.40)$$

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} = kT \ln \left[ \frac{N\lambda^3}{V} \right], \quad (4.41)$$

$$U = F + TS = \frac{3}{2} NkT. \quad (4.42)$$

#### 4.4.3 Sistema de osciladores harmônicos

Consideremos um sistema de  $N$  osciladores harmônicos unidimensionais independentes e distinguíveis.

**Análise clássica:** O Hamiltoniano de uma partícula é:

$$h(q, p) = \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 + \frac{p^2}{2m}, \quad (4.43)$$

e função de partição de uma partícula é:

$$\begin{aligned} Q_1(V, T) &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dq dp \exp \left( -\beta \left[ \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 + \frac{p^2}{2m} \right] \right) = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^2}} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \\ &= \frac{1}{\beta \hbar \omega}. \end{aligned} \quad (4.44)$$

A função de partição do sistema de  $N$  osciladores é:

$$Q_N(V, T) = [Q_1(V, T)]^N = (\beta \hbar \omega)^{-N} \quad (4.45)$$

A energia livre de Helmholtz é dada por

$$F = -kT \ln Q_N(V, T) = -kT \ln (\beta \hbar \omega)^{-N} = -NkT \ln (\beta \hbar \omega), \quad (4.46)$$

portanto, temos

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = kT \ln(\beta \hbar \omega), \quad (4.47)$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = 0, \quad (4.48)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial N} = Nk [\ln(\beta \hbar \omega) + 1], \quad (4.49)$$

$$U = F + TS = NkT, \quad (4.50)$$

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = -\frac{\partial}{\partial T}(NkT) = Nk, \quad (4.51)$$

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial(U - PV)}{\partial T} \right|_{P(P=0)} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P = -\frac{\partial}{\partial T}(NkT) = Nk. \quad (4.52)$$

Nas relações acima vemos que se verifica o teorema de equipartição, já que a energia média por oscilador resulta  $2 \times \frac{1}{2}kT$  correspondentes aos dois termos quadráticos independentes do Hamiltoniano de uma partícula.

**Análise quântica:** Os autovalores de energia de um oscilador harmônico unidimensional são dados por  $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$  onde  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Logo, a função de partição de uma partícula é:

$$\begin{aligned} Q_1(V, T) &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} \left( e^{-\beta\hbar\omega} \right)^n \stackrel{\text{série geométrica}}{=} \\ &= \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = [2 \sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)]^{-1}, \end{aligned} \quad (4.53)$$

onde usamos que a soma da série geométrica é  $\sum q^n = (1 - q)^{-1}$  para  $0 < q < 1$ , e introduzimos  $\sinh x \equiv \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$ . A função de partição do sistema de  $N$  osciladores é:

$$Q_N(V, T) = [Q_1(V, T)]^N = [2 \sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)]^{-N}. \quad (4.54)$$

A energia livre de Helmholtz é dada por

$$F = -kT \ln Q_N(V, T) = NkT \ln [2 \sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)] = N \left[ \frac{1}{2}\hbar\omega + kT \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right], \quad (4.55)$$

portanto, temos

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = kT \ln [2 \sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)], \quad (4.56)$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = 0, \quad (4.57)$$

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial N} = Nk \left[ \frac{1}{2}\beta\hbar\omega \coth(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega) - \ln(2 \sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)) \right] \\ &= Nk \left[ \frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right], \end{aligned} \quad (4.58)$$

$$U = F + TS = \frac{1}{2}\beta\hbar\omega \coth(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega) = N \left[ \frac{1}{2}\beta\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right], \quad (4.59)$$

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = Nk \left( \frac{1}{2}\beta\hbar\omega \right)^2 \operatorname{cosech}^2(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega) = Nk(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}. \quad (4.60)$$



No caso quântico,  $C_V$  depende da temperatura e é sempre menor que o valor clássico  $Nk$ . No limite clássico ( $T \rightarrow \infty$ ) temos  $\beta\hbar\omega \rightarrow 0$  e portanto  $C_V \rightarrow Nk$ . No limite  $T \rightarrow 0$  temos  $C_V \rightarrow 0$ . Em geral, todas as fórmulas acima tendem aos valores clássicos quando  $kT \ll \hbar\omega$ .

## 4.5 Flutuações de energia no ensemble canônico

O ensemble canônico descreve situações nas quais a energia do sistema não é fixa, i.e.  $E_s$  pode ter flutuações compatíveis com a condição  $E_{tot} = E_r + E_s = \text{constante}$ . Para determinar quanto se afasta o sistema da energia média  $U = \langle \mathcal{H} \rangle$  calcularemos o desvio quadrático,

$$\begin{aligned}
\langle (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle)^2 \rangle &= \langle \mathcal{H}^2 - 2\mathcal{H}\langle \mathcal{H} \rangle + \langle \mathcal{H} \rangle^2 \rangle = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - 2\langle \mathcal{H} \rangle \langle \mathcal{H} \rangle + \langle \mathcal{H} \rangle^2 = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = \\
&= \frac{1}{Q_N} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} \mathcal{H}^2 e^{-\beta\mathcal{H}} - \left[ \frac{1}{Q_N} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} \mathcal{H} e^{-\beta\mathcal{H}} \right]^2 = \\
&= \frac{1}{Q_N} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} \frac{\partial^2 e^{-\beta\mathcal{H}}}{\partial \beta^2} - \left[ \frac{1}{Q_N} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} \frac{\partial e^{-\beta\mathcal{H}}}{\partial \beta} \right]^2 = \\
&= \frac{1}{Q_N} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} e^{-\beta\mathcal{H}} - \left[ \frac{1}{Q_N} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} e^{-\beta\mathcal{H}} \right]^2 = \\
&= \frac{1}{Q_N} \frac{\partial^2 Q_N}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Q_N^2} \left[ \frac{\partial Q_N}{\partial \beta} \right]^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Q_N} \frac{\partial Q_N}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta} \right) \stackrel{Eq.(??)}{=} \\
&= -\frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{V,N} = kT^2 C_V. \tag{4.61}
\end{aligned}$$

Na expressão anterior, todas as derivadas em relação a  $\beta$  são realizadas mantendo  $V$  e  $N$  constantes; portanto  $C_V$  é a capacidade calorífica a volume constante do sistema.

O desvio relativo é:

$$\frac{\sqrt{\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2}}{\langle \mathcal{H} \rangle} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{U} = \frac{\sqrt{kT^2 N c_V}}{Nu} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}, \tag{4.62}$$

onde  $c_V$  é o calor específico por partícula a volume constante e  $u$  é a energia interna por partícula. No limite termodinâmico,  $N \rightarrow \infty$ , o desvio relativo se anula, desde que  $c_V$  seja finito. Isto significa que, embora o sistema possa adotar muitos valores diferentes de energia (compatíveis com  $E_r + E_s = \text{constante}$  e  $E_s \ll E_r$ ), ele praticamente não se afasta da energia média  $\langle \mathcal{H} \rangle$ . Contudo, se o calor específico for divergente (e.g. como nas transições de fase de segunda ordem) grandes flutuações podem acontecer no sistema.

O resultado anterior pode ser entendido da maneira seguinte. No ensemble canônico, os sistemas estão distribuídos no espaço das fases de acordo com  $\rho \propto \exp(-\beta\mathcal{H})$ , i.e. a densidade de estados decai exponencialmente à medida que nos afastamos da origem do espaço das fases. Porém, ao nos afastarmos da origem, as superfícies com energia constante possuem uma área cada vez maior. Em consequência, o número de pontos sobre superfícies com energia constante aumenta primeiro e decresce depois quando nos afastamos da origem. O máximo, que sempre está localizado na energia média, tende a ser extremamente estreito quando  $N \rightarrow \infty$ .

4.6 Gás ideal com graus de liberdade internos

4.7 Paramagnetismo

4.8 Sistema de dois níveis: temperaturas absolutas negativas?