

Vamos analisar movimento \Rightarrow só dossi: um sistema de N partículas de massa m contida num volume V e desrito pelo seguinte Hamiltoniana

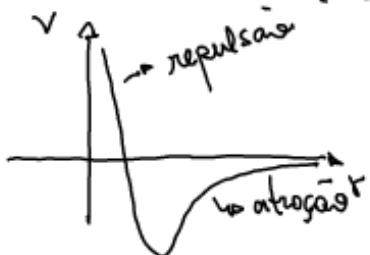
$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

→ termo de interações que só depende das distâncias entre as part.

um potencial realístico deve ter duas características

$V(r) \rightarrow \infty$ p/ $r \rightarrow 0$: as partículas são impenetráveis

$V(r) \rightarrow 0$ p/ $r \rightarrow \infty$: a interação deve se anular a distâncias muito grandes (mais rápido que $1/r$)



→ Exemplo acima de potencial com o comportamento

- Um potencial típico e que pode ser tratado analiticamente, é o potencial de Lennard-Jones

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Outro mais simples é

$$V(r) = \begin{cases} \infty & \text{p/ } r < r_0 \rightarrow \text{ímpeto rígido} \\ -n_0 (r_0/r)^6 & \text{p/ } r > r_0 \end{cases}$$

A função de partitione é um integral no espaço de fase com o peso de Boltzmann para cada microestado

$$Z_c = \underbrace{\int \dots \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N}_{\text{restrita a regi\~ao de volume } V \text{ onde a p\'os est\'a contida}} \int \dots \int d^3\vec{p}_1 \dots d^3\vec{p}_N e^{-\beta H}$$

restrita a regi\~ao de
volume V onde a p\'os
esta contida

Podemos escrever $e^{-\beta H} = \underbrace{e^{-\beta K}}_{\text{parte de cin\'etico}} \underbrace{e^{-\beta V}}_{\text{parte de interac\~ao}}$

Essa separa\~ao em ser\'o\~o n\~ao \'e poss\'ivel nos casos qu\~anticos j\'a que K_x y m\'as comutam

Assim a integra\~ao em espaço e momento fatoram. Para a parte de momento temos

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p}_1 e^{-\beta \frac{\vec{p}_1^2}{2m}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p}_2 e^{-\beta \frac{\vec{p}_2^2}{2m}} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p}_N e^{-\beta \frac{\vec{p}_N^2}{2m}}$$

Cada um dos integrais $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\pi/\alpha}$ e \'e um gaussiana temos

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p}_1 e^{-\beta \frac{\vec{p}_1^2}{2m}} = \left[\int dp e^{-\beta p^2/2m} \right]^3 = \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2}$$

Deste modo obtemos

$$Z_c = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} Q_N$$

com

$$Q_N = \int \dots \int d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N e^{-\beta \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}$$

Essa integral não fazendo é em geral é difícil de se calcular. Algumas aproximações podem ser feitas. No momento vamos considerar o caso de um gás ideal desprezando o termo de interação. Assim a integral é trivial

$$Q_N = V^N$$

Logo

$$Z_c = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} V^N$$

Note que aqui só tivemos que fazer uma integral gaussiana. No caso microcanônico para obter Z_c (equivalente a Z) tivemos que obter a área do hipersetor e obter o fator numérico é um pouco complicado (involuva a representação integral das funções fatorial)

Para fazer a conexão com a física termodinâmica usamos

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad , \quad f = \lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{1}{\beta N} \ln Z$$

Termos

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\beta N} \ln Z_c &= -\frac{1}{\beta N} \left[\frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) + N \ln V \right] \\ &= -\frac{3k_B T}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) - k_B T \ln V \end{aligned}$$

Como no caso do ensemble microcanônico vimos que há um problema no limite termo dinâmico: $N, V \rightarrow \infty$ com $N/V = \sigma$ fixo. Mas especificamente o segundo termo, $-k_B T \ln V$, diverge!

Ou seja há microestados demais.

Como no caso microcanônico, um modo de corrigir esse problema é dividir Z_c por $N!$ (o fator de correção de Boltzmann). Lembrando que podemos entender esse fator de $N!$ como dividido os fatores de que devemos considerar as partículas indistinguíveis e logo há menos microestados: permitir duas partículas não gera um novo microestado.

Também temos tb que para ter um número bem definido de microestados devemos "discretizar" o espaço de fase associando um microestado não com um ponto mas como uma pequena região de volume $\hbar = \delta r \delta p$. Logo Z_c deve ser dividido por \hbar^{3N} . Isso tb é necessário para $N! Z_c$ adimensional!

Portanto temos

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{\hbar^{3N}} Z_c = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{3N/2} Q_N$$

Com isso

$$f = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[-\frac{3k_B T}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) - k_B T \ln V - \underbrace{\frac{1}{\beta N} (-\ln N! h^{3N})}_{\text{termos adicionais}} \right]$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left[-\frac{3k_B T}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) - k_B T \ln V + \frac{k_B T}{\beta} (N \ln N - N + \dots + 3\beta \ln h) \right]$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left[-\frac{3k_B T}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) - k_B T (\ln V - \ln N) + k_B T (-1 + 3 \ln h) \right]$$

Onde usar Stirling $\ln N! \approx N \ln N - N$ que se torna exata no $\lim_{N \rightarrow \infty}$.

Logo

$$f = -\frac{3k_B T}{2} \left(\underbrace{\ln \frac{1}{\beta}}_{\ln k_B + \ln T} + \ln 2\pi m - 2 \ln h + 1 \right) - k_B T \ln \left(\frac{V}{N} \right)$$

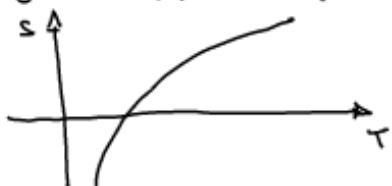
$$f = -\frac{3}{2} k_B T \ln T - k_B T \ln V - k_B C T$$

$$\text{com } C = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + 1$$

Podemos então obter a densidade de entropia

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = -\left(-\frac{3}{2} k_B \ln T - \frac{3}{2} k_B T \frac{1}{T} - k_B \ln V - k_B C \right)$$
$$s(T) = \frac{3}{2} k_B \ln T + k_B \ln V + k_B C + \frac{3}{2} k_B$$

A função $s(T)$ tem a seguinte forma



ou seja, se torna negativo para T suficientemente baixas.
Isto está em conflito com as previsões do termo dinâmico.

Este defeito se deve ao fato de usarmos a mecânica clássica. No limite de baixas temp. devemos considerar os efeitos quânticos, o que levará a $s \rightarrow 0$ no limite de $T \rightarrow 0$.

Analisamos agora o calor específico a volume constante

$$c_V \equiv T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_V \quad (c_V = \frac{\partial U}{\partial T} \text{ com } \Delta U = \Delta Q \text{ p/ volume constante})$$

$$c_V = \frac{3}{2} k_B \rightarrow \text{de acordo com os resultados do termo p/ gás ideal monatômico}$$

Obtemos tb a pressão

$$p = - \frac{\partial f}{\partial V} \Big| = \frac{K_B T}{V}$$

O que leva a conhecido lei de Boyle

$$pV = K_B T$$

Lembremos que a energia interna no conômico é

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int dE E e^{-\beta E}}{\int dE e^{-\beta E}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\hbar} \right)^{3N/2} Q_N \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{3N}{2} \ln \beta + \text{const} \right] \\ &= \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} N K_B T \end{aligned}$$

Logo $u = \frac{3}{2} K_B T$

Usando $s(T)$ pode-se obter $T(s)$ e logo $u(s)$. Invendo obtem-se

$$s(u) = \frac{3}{2} K_B \ln u + K_B \ln \sigma + \text{constante}$$

que está de acordo com o obtido na microeconomia.

Distribuições de Maxwell-Boltzmann

Qual a probabilidade de achar ums dols partícula com velocidade entre \vec{v} e $\vec{v} + d\vec{v}$?
L^a os podem ter qualqur posicão nos velas. entre \vec{v} e $\vec{v} + d\vec{v}$

Como os prob. fatram nos prob. de cada partíulo

Termo

$$g(\vec{v}) d\vec{v} = \frac{1}{Z_1} \propto e^{-\beta p^2/2m} d^3 p$$

normalizar termo de integração
no espaço de coordenadas

com $Z_1 = \sqrt{\int d^3 p e^{-\beta p^2/2m}} = \sqrt{\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}}$

Assim

$$\begin{aligned} g(\vec{v}) d\vec{v} &= \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{-3/2} e^{-\beta p^2/2m} m^3 d^3 p \\ &= \left(\frac{2\pi K_B T}{m}\right)^{-3/2} e^{-\frac{mv^2}{2K_B T}} d^3 v \end{aligned}$$

$$\text{Logo } \tilde{\beta}(\vec{v}) = \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{-3/2} e^{-mv^2/2k_B T}$$

Este resultado é igual ao obtido no limite de contínuo dos gás de Boltzmann com níveis discretos de energia.

Vejam tb que $\tilde{\beta}(\vec{v})$ só depende do módulo da velocidade, ou seja é simétrico no eixo v . Assim

$$\overline{v_x} = \int_{-\infty}^{\infty} v_x \tilde{\beta}(\vec{v}) dv = \overline{v_y} = \overline{v_z}$$

Como não deve haver direção preferencial no espaço (isotropia) devemos ter

$$\tilde{\beta}(\vec{v}) d^3v = \tilde{\beta}(v) 4\pi v^2 dv \equiv \tilde{\beta}_0(v) dv$$

$$\text{Logo } \tilde{\beta}_0(v) = 4\pi \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{-3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

A velocidade média provável é obtida com

$$\frac{d\tilde{\beta}_0(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{-3/2} \left[2v \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) + v^2 \left(-\frac{2mv}{2k_B T} \right) \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \right] = 0$$

$$2\tilde{v} - \frac{m}{k_B T} \tilde{v}^3 = 0$$

$$\tilde{v} \left(2 - \frac{m}{k_B T} \tilde{v}^2 \right) = 0$$

$$\tilde{v} = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

Note que $\tilde{\beta}_0(v)$ não é gaussiana (a dist. de cada componente podemos obter \tilde{v} é uma gaussiana)

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} dv v \left(v^2 e^{-mv^2/2k_B T} \right)$$

$$\text{Usando } y = \frac{mv^2}{2k_B T} \quad dy = \frac{m}{k_B T} v dv$$

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \left(\frac{k_B T}{m} \right) dy \left(\frac{2k_B T}{m} \right) y e^{-y}$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2 \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dy y e^{-y}$$

Usando a definição do fatorial gamma

$$\Gamma(n+1) = \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx \quad \text{que é o fatorial de } n \text{ inteiro e positivo}$$

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{1}{\pi}\right)^{3/2} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2} \rightarrow \sum_{\vec{v}} \frac{\Gamma(v)}{v} < \bar{v}$$

Do mesmo modo pode-se obter (usando $\Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1)$
e $\Gamma(1) = 1$ e $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$)

$$\bar{v^2} = \frac{3k_B T}{m}$$

Assim temos $\bar{v} < \bar{v^2}$

A energia cinética média por partícula

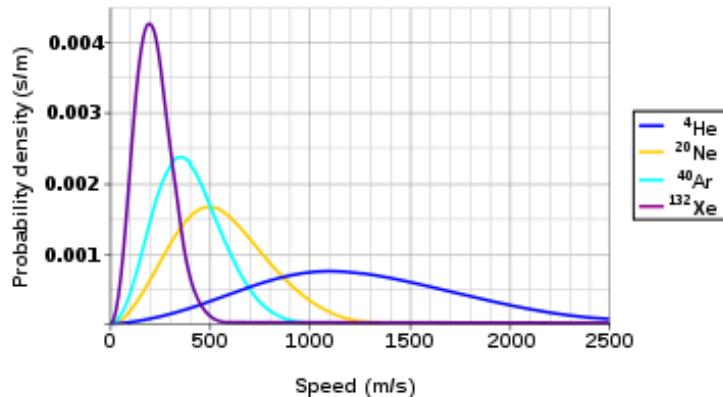
$$\frac{1}{2} m \bar{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

E como $\bar{v^2}$ é isótopo puro $\bar{v_x^2} = \bar{v_y^2} = \bar{v_z^2} > \bar{v^2} = \frac{k_B T}{m}$

Para $T \approx 300\text{ K}$ e $m \approx \frac{28 \cdot 10^{-3}}{6.02 \cdot 10^{23}}$ (nitrogênio) temos
que o valor típico de v é 500 m/s (próximo da veloc. da som)

A distribuição $\rho_v(v)$ tem a forma

Maxwell-Boltzmann Molecular Speed Distribution for Noble Gases



Essa distribuição foi proposta por Maxwell em 1866, argumentando que essa era a dist. de probabilidade isótopo. Usando essa distribuição se obtiveram resultados do termo dinâmico, o que é comum de teoria cinética dos gases. Depois Boltzmann obteve a distribuição usando o princípio ergódico atômico.

Aqui vemos que ela pode ser obtida a partir das principais leis fundamentais da física estatística

Essa distribuição já foi testada experimentalmente diversas vezes.

Gases Reais

Iremos agora tentar analisar o termo de interações entre as partículas. Isso pode ser relevante no caso de altas densidades ou baixas temperaturas onde a aprox. de gás ideal se torna ruim.

A dificuldade é esta em obter a integral

$$Q_N = \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta \sum_{i < j} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}$$

$$= \int d^3 r \prod_{i < j} e^{-\beta V_{ij}} \quad \text{com } V_{ij} = V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

Como mencionamos em geral essa integração não pode ser feita exatamente. Assim iremos considerar o caso onde a interação é mais nula mas fraca tal que $\beta V_{ij} \ll 1$. Assim

$$e^{-\beta V_{ij}} \approx 1$$

Para fazer uma expansão mais apropriada considerarmos a função

$$f_{ij} = e^{-\beta V_{ij}} - 1$$

Assim quando a interação for fraca tal que $\beta V_{ij} \ll 1$ temos $f_{ij} \approx 0$ e podemos expandir em termos de f_{ij} . Note que $f_{ij} \approx 0$ tanto para $r_{ij} \rightarrow \infty$ ($V_{ij} \rightarrow 0$) ou para $T \rightarrow \infty$ ($\beta \rightarrow 0$)

Logo escrevemos $\prod_{i < j} e^{-\beta V_{ij}} = \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < k} \text{termos fixos} \dots$

Iremos considerar somente os dois primeiros termos (até 2ª ordem)

$$Q_N = \int d^3 r \left(1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \dots \right)$$

$$= V^N + V^{N-2} \sum_{i < j} \int d^3 \vec{r}_i \int d^3 \vec{r}_j f_{ij} + \dots$$

↳ integração sobre todas as coord. com exceção de $i = j$

A interação só depende da distância $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ e para um sistema de partículas idênticas $r_{ij} = r$. Ou seja todos os partículas tem a mesma configuração.

$$Q_N = V^N + V^{N-2} \frac{N(N-1)}{2} \int d^3 \vec{r}_i \int d^3 \vec{r}_j f_{ij}(r)$$

Usando coordenadas relativas $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ do centro de massa $\vec{R} = \frac{\vec{r}_i + \vec{r}_j}{2}$

$$Q_N = V^N + V^{N-2} \frac{N(N-1)}{2} V \int d^3 r f(r) \quad \text{↳ \# de pares de partículas com } i < j$$

$$= V^N + V^{N-2} \frac{N(N-1)}{2} a(T) \quad \text{à integral em } \vec{R}$$

$$\text{com } a(T) = \int d^3 r f(r)^2 = 4\pi \int dr r^2 f(r)$$

Para $N \gg 1$ usamos $N(N-1) \approx N^2$ e temos

$$\Omega_N = V^N + V^{N-1} \frac{N^2}{2} \alpha(T)$$

Assum

$$Z \approx \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \left[V^N + V^{N-1} \frac{N^2}{2} \alpha(T) \right]$$

$$\approx \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} V^N \left[1 + \frac{N^2}{V} \frac{\alpha(T)}{2} \right]$$

\rightarrow correcções devida a interacções

Note que não pode se fazer $N-1 \approx N$ no prefator de V . Isso pq haveria o termo V^N e esse é -1 difílimo go 2 termos

$$f = \ln \frac{1}{N!} - \frac{1}{N!} \ln Z \approx -\frac{3}{2} k_B T \ln T - k_B T \ln \sigma - k_B c T - \frac{k_B T}{N} \ln \left[1 + \frac{N^2}{V} \frac{\alpha(T)}{2} \right]$$

$\overbrace{\text{correcções}}$

Como os termos de correcções devem ser $\ll 1$ usamos $\ln(1+\epsilon) \approx \epsilon$

$$f = -\frac{3}{2} k_B T \ln T - k_B T \ln \sigma - k_B c T - \frac{k_B T}{2} \alpha(T) \frac{1}{\sigma}$$

A pressão fico

$$p = -\frac{\partial f}{\partial \sigma} = \frac{k_B T}{\sigma} - \frac{k_B T}{2} \alpha(T) \left(-\frac{1}{\sigma^2} \right)$$

$$= k_B T \left(\frac{1}{\sigma} + \frac{\alpha(T)}{2} \frac{1}{\sigma^2} \right)$$

Assum a ex. de estados com interacções fico

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\sigma} + \frac{\alpha(T)}{2} \frac{1}{\sigma^2} + \dots$$

\rightarrow termos de ordem superior que iriam aparecer se considerarmos $f_{\text{ext}} + \dots$

\rightarrow Essa expansão em termos de $1/\sigma$ é chamado de expansão do Virial

Note que o termo da para baixas densidades $v \gg 1$

Umos das primeiros eqs de estado para um gás real é a de Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{\sigma^2} \right) (\sigma - b) = k_B T$$

Dessa a se deve a interacções atrativas e b a repulsivo

$$p(\sigma - b) + \frac{a}{\sigma^2} (\sigma - b) = k_B T$$

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\sigma - b} - \frac{a}{\sigma^2} \frac{1}{k_B T}$$

$$\frac{1}{\sigma - b} = \frac{1}{\sigma(1 - b/\sigma)} = \frac{1}{\sigma} \left(1 + \frac{b}{\sigma} + \left(\frac{b}{\sigma} \right)^2 + \dots \right)$$

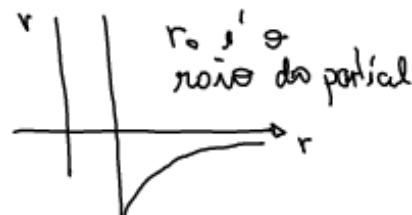
$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{r^3} + \frac{b}{r^2} - \frac{a}{k_B T} \frac{1}{r^2} + \frac{b^2}{r^3} + \dots$$

$$= \frac{1}{r^3} + \left(\frac{b-a}{k_B T} \right) \frac{1}{r^2} + \dots$$

Ou seja b é uma expansão em potências de $1/r$. Assim pode-se conectar os parâmetros a, b que são fenômenos lógicos com grandezas microscópicas.

Vamos considerar agora um potencial $V(r)$

$$V(r) = \begin{cases} \infty \frac{p}{r}, r < r_0 \\ -u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6, r > r_0 \end{cases}$$



$$a(T) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 (e^{-\beta V(r)} - 1)$$

$$= 4\pi \int_0^{r_0} dr r^2 (-1) + 4\pi \int_{r_0}^\infty dr r^2 (e^{\beta u_0 (r_0/r)^6} - 1)$$

Assumindo $\beta u_0 \ll 1$
 $e^{\beta u_0 (r_0/r)^6} \approx 1 + \beta u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 + \dots$

$$a(T) = 4\pi \left(-\frac{r_0^3}{3}\right) + 4\pi \beta u_0 r_0^6 \int_{r_0}^\infty dr \frac{1}{r^4}$$

$$= -\frac{4\pi}{3} r_0^3 + 4\pi \beta u_0 r_0^6 \left(\frac{1}{3r_0^3}\right)$$

$$= -\frac{4\pi}{3} r_0^3 \left(1 - \frac{u_0}{k_B T}\right)$$

A eq. de estado fico

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{r^3} + \frac{2\pi r_0^3}{3} \left(1 - \frac{u_0}{k_B T}\right) \frac{1}{r^2}$$

Os parâmetros fenomenológicos do eq. de van der Waals ficam

$$b = \frac{2\pi}{3} r_0^3 \quad a = \frac{2\pi}{3} u_0 r_0^3$$

\hookrightarrow b depende do volume dos partículas
 \hookrightarrow que o potencial repulsivo
 de esferas rígidas

\hookrightarrow depende do potencial atômico u_0

Teorema do equipartição do energio

Tal teorema diz que o valor médio de cada termo quodrático independente do Hamiltoniana é igual a $\frac{1}{2} k_B T$. Vamos provar tal teorema no caso do sistema consideraremos um sistema com f grupos de lizes donde tal que

$$S_f = S_f(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$$

Agora iremos assumir duas coisas

a) $S_f = H_i(p_i) + S'_f(q_1, \dots, p_f) \rightarrow$ energio é aditivo
 → só depende de p_i → não depende de q_i

b) $S_i(p_i) = b p_i^2$ energio é quadrático em p_i

Note que p_i pode ser uma coordenada espacial também queremos obter o valor médio de S_i :

$$\bar{S}_i = \frac{\int \dots \int dq_1 \dots dq_f S_i e^{-\beta H_i}}{\int \dots \int dq_1 \dots dq_f e^{-\beta H_i}}$$

Com o costume a integral fatora (usando a hipótese a)

$$\bar{S}_i = \frac{\int \dots \int dq_1 \dots dq_f e^{-\beta H_i} \int dp_i S_i e^{\beta H_i}}{\int \dots \int dq_1 \dots dq_f e^{-\beta H_i} \int dp_i e^{\beta H_i}}$$

As integrais nas coordenadas q_i e p_j com $j \neq i$ se cancelam

$$\begin{aligned} \bar{S}_i &= \frac{\int dp_i S_i e^{-\beta H_i}}{\int dp_i e^{-\beta H_i}} = \frac{-\partial \beta}{\int dp_i e^{-\beta H_i}} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int dp_i e^{-\beta H_i} \right) \end{aligned}$$

Usando a hipótese b temos uma integral gaussiana

$$\int dp_i e^{-\beta b p_i^2} = \left(\frac{\pi}{\beta b} \right)^{1/2}$$

$$\bar{S}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\frac{\pi}{\beta b} \right)^{1/2} \right] = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} (-\ln \beta)$$

$$\bar{S}_i = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T$$

Assim obtemos o teorema do equipartição do energio. Em hipótese nenhuma que ele tb é valido caso p_i sejam suas coordenadas espaciais q_i . A única restrição é que sua dependência seja quadrática. Tb temos que assumir que cada grupo de lizes é independente e não interfere com os outros: não há termos

"grados" $\frac{p_i^2}{2m} + \frac{p_j^2}{2m}$ em. Nesse sentido é um pouco óbvio que os valores médios sejam independentes. Mas note que \bar{H}_i não depende da constante b : o grau de liberdade de velocidade ($b = m/2$) tem a mesma energia média que o espacial ($b = K/2$ p/ $H = Kx^2/2$).

No entanto o teorema só é válido no mecanico clássico. No caso quântico o sistema só pode assumir alguns valores discretos de energia. Ou seja, os graus de liberdade não podem ser excitados livremente. A temperatura baixa pode ocorrer de não haver energia suficiente para excitar alguns graus de liberdade: eles ficam "congelados" e portanto não contribuem para a energia do sistema.

A desordem clássica; portanto o teorema de Virial é uma boa aproximação quando $kT \gg \Delta E$ (diferença entre níveis de energia em torno de \bar{E})

Noto também que o teorema da equipartição da energia é um caso especial do teorema de Virial para potenciais quadráticos.

O teorema do Virial relaciona médias de energia cinética com médias na energia potencial. Na mecanica clássica essas médias são, no tempo, ao longo de uma trajetória no espaço de fases. Preme-se sobre essas médias no ensemble e obtemos resultados semelhantes.