Théorème d'équipartition de l'énergie
Modèle classique.

① Supposons $E = \underbrace{\frac{1}{2m} p^2}_{E_c} + \underbrace{\frac{1}{2} K x^2}_{E_p}$: énergie totale

D'après la loi de Boltzmann, la densité de probabilité sur l'espace des phases $(x,p) \in \mathbb{R}^2$

est $$P(x,p)\, dx\, dp = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{kT}} dx\, dp$$

vérifiant $$\int_{\mathbb{R}^2} P(x,p)\, dx\, dp = 1$$

On a $$\frac{E}{kT} = \frac{1}{2mkT} p^2 + \frac{1}{2}\frac{K}{kT} x^2$$
$$= X_2^2 + X_1^2$$
avec le changement de variables $(x,p) \Longleftrightarrow (X_1, X_2)$:

$$X_1 = \sqrt{\frac{K}{2kT}}\, x, \qquad X_2 = \frac{1}{\sqrt{2mkT}}\, p$$

alors $$E = \underbrace{kT\, X_1^2}_{E_p} + \underbrace{kT\, X_2^2}_{E_c}$$

et $$P(x,p)\,dx\,dp = \frac{1}{Z}\, e^{-X_1^2 - X_2^2}\, dX_1\, dX_2$$
$$= \left(\frac{1}{Z_1} e^{-X_1^2} dX_1\right)\left(\frac{1}{Z_2} e^{-X_2^2} dX_2\right)$$

avec $Z = Z_1 Z_2$ et Z_1, Z_2 choisis

tels que $$\int \frac{1}{Z_j} e^{-X_j^2} dX_j = 1 \iff Z_j = \int e^{-X_j^2} dX_j$$

pour $j = 1, 2$.

Alors
$$\langle E_c \rangle = kT \langle X_2^2 \rangle$$
$$= kT \int X_2^2 \frac{1}{Z_2} e^{-X_2^2} \frac{1}{Z_1} e^{-X_1^2} dX_1\, dX_2$$
$$= kT \left(\int X_2^2 \frac{1}{Z_2} e^{-X_2^2} dX_2\right) \underbrace{\left(\int \frac{1}{Z_1} e^{-X_1^2} dX_1\right)}_{=1}$$
$$= kT\, \frac{1}{Z_2}\left(\int X_2^2 e^{-X_2^2} dX_2\right) = kT\, \frac{1}{2}$$

de même $$\langle E_p \rangle = kT \langle X_1^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$$

• Plus généralement, si état $\equiv (x_1, p_1, x_2, p_2$ etc...$)$

et $\dfrac{E}{kT} = \alpha_1^2 x_1^2 + \beta_1^2 p_1^2 + \alpha_2^2 x_2^2 + \beta_2^2 p_2^2 + \cdots$

avec des coefs $\alpha_j, \beta_j \geq 0$ quelconques,

on écrit $\dfrac{E}{kT} = X_1^2 + Y_1^2 + X_2^2 + Y_2^2 + \cdots$

avec $X_1 = \alpha_1 x_1$, $Y_1 = \beta_1 p_1$ etc...

La loi de Boltzmann est

$$P(x,p)\, dx\, dp = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{kT}} dx\, dp$$

$$= \prod_j \left(\frac{1}{Z_{X_j}} e^{-X_j^2} dX_j \right) \left(\frac{1}{Z_{Y_j}} e^{-Y_j^2} dY_j \right)$$

tq $Z_{X_j} = \int e^{-X_j^2} dX_j$,

Alors $\langle X_j^2 \rangle = \dfrac{1}{Z_{X_j}} \int X_j^2 e^{-X_j^2} dX_j = \dfrac{1}{2}$

et pour le premier terme de E :

$$\langle kT \alpha_1^2 x_1^2 \rangle = kT \langle X_j^2 \rangle = \frac{1}{2} kT.$$

(2) Pour une particule de masse m, (libre)

son énergie est à 3 dim,

$$E = \frac{1}{2} m \|v\|^2 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{p_3^2}{2m}$$

en moyenne $\left\langle \frac{p_j^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} k T$

donc $\langle E \rangle = \frac{3}{2} k T$

$\Leftrightarrow \langle \|v\|^2 \rangle = \frac{3 k T}{m}$, de $\hat{m}$ $\langle \|V\|^2 \rangle = \frac{3 k T}{M}$

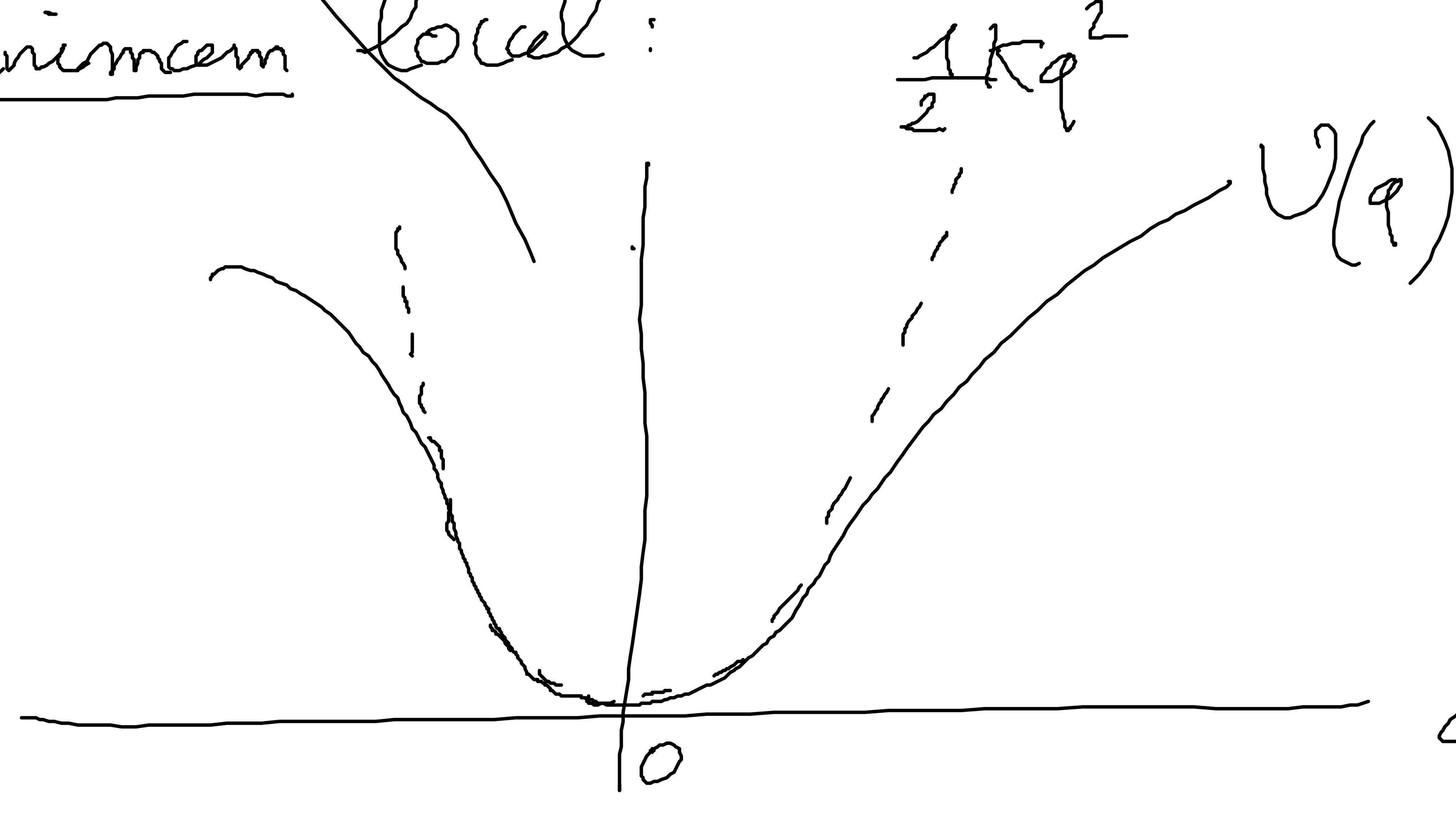
Ainsi $$\frac{\langle \|V\|^2 \rangle}{\langle \|v\|^2 \rangle} = \frac{m}{M}$$

---

③ Si $U(q)$: énergie potentielle

a un <u>minimum</u> local :

en $q=0$:



D'après Taylor, $$U(q) = \frac{1}{2} U''(0)\, q^2 + o(q^2)$$
$$= \frac{1}{2} K q^2 + o(q^2)$$

avec $K = U''(0) \geq 0$.

: potentiel Harmonique.

Alors l'énergie d'un atome :

$$E = \frac{1}{2m}\left(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2\right) + \frac{1}{2}\left(K_1 q_1^2 + K_2 q_2^2 + K_3 q_3^2\right)$$

en moyenne, $\langle E \rangle = 6 \cdot \frac{1}{2} kT = 3\, kT$

Pour N_A (1 mole) d'atomes,

$$\langle E_{mole} \rangle = 3 (N_A k) T = 3RT$$

$$C_{mole} = \frac{d\langle E_{mole}\rangle}{dT} = 3R = 25 \ J/K.$$