

PhysicoChimie II (exercices)

Bachelier en sciences chimiques, troisième année, 30 H exercices du cours (titulaire du cours : P. Damman).

Rappels de probabilités et statistique + quelques applications

Évènements, probabilités : définitions

- **Épreuve ou expérience aléatoire** : processus dont le résultat est incertain (tirage au hasard , jets de dès,...)
- **Évènement** : ensemble de résultats d'une épreuve aléatoire
 - **Évènement élémentaire ou simple** : événement constitué d'un seul élément (e.g. avoir un 6 pour le lancer d'un seul dé)
 - **Évènement composé** : union de plusieurs événements élémentaires (e.g. avoir un multiple de 3 lors du lancer d'un seul dé ou de plusieurs dés)
 - **Évènement certain** : union de tous les événements élémentaires. Sa probabilité vaudra 1
 - **Évènement impossible** : ensemble vide d'évènement $\{\}$ dont la probabilité sera nulle
 - **Événements incompatibles** : 2 événements sont incompatibles si et seulement si leur réalisation simultanée est impossible
 - **Événements compatibles** : événements dont la réalisation simultanée est possible
 - **Événements indépendants** : événements tels que la réalisation de l'un n'influence pas la probabilité de réalisation de l'autre
 - Deux événements incompatibles, de probabilité non nulle ne sont jamais indépendants
- **Espace des observables** Ω : ensemble de tous les événements élémentaires d'une expérience aléatoire (e.g. $\{1,2,3,4,5,6\}$ pour le lancer d'un seul dé)
- **Probabilité** : quantification du caractère probable d'un événement, nombre réel compris entre 0 et 1. Plus ce nombre est grand, plus le risque, ou la chance, que l'événement se produise est grand.
 - À tout événement élémentaire, $p(E_i)$ correspond une probabilité d'obtenir cet événement, $p(E_i)$
 - $0 < p(E_i) < 1$
 - $p(E_i \cup E_j) = p(E_i) + p(E_j)$
 - $\sum_{E_i} p(E_i) = p(\Omega) = 1$
- **Évènements équiprobables** : événements élémentaires ou composés, dont la probabilité est strictement équivalente
- **Théorie des ensembles et logique booléenne** (dans le cadre des probabilités élémentaires). Soient A et B deux événements *a priori* composés d'un ensemble d'évènements élémentaires. On aura :
 - si $A = \Omega$ alors $p(A) = 1$: événement certain
 - si $A = \{\}$ alors $p(A) = 0$: événement impossible (ex. faire 0 au dé)
 - si $A \subset B$ ou en écriture logique $A \rightarrow B$, alors $p(A) \leq p(B)$ e.g. faire 2 implique un nombre pair

- **Loi de multiplication** $A \cap B$ (ET) :
 - A et B sont incompatibles alors $A \cap B = \emptyset$ et $p(A \cap B) = 0$: faire un 2 ET un nombre impair
 - A et B sont indépendants alors $p(A \cap B) = p(A) p(B)$: tirer une dame de coeur dans un jeu de 52 cartes = obtenir une dame **ET** avoir la couleur coeur, donc $p = 1/13 \cdot 1/4 = 1/52$
- **Loi d'addition** $A \cup B$ (OU) : $p(A \cup B) = p(A) + p(B) - p(A \cap B)$
 - e.g. avoir un nombre pair ou un multiple de 3, réponse: 2, 4, 6 et 3 ($p = 4/6$). En terme de probabilités : $p = 1/2 + 1/3 - 1/6 = 2/3$
 - **Attention!** si A et B sont incompatibles $A \cap B = \emptyset$ et $p(A \cup B) = p(A) + p(B)$
- **Définition expérimentale de la probabilité d'un événement** :
 - Si on réalise N événements **indépendants** lors d'une expérience (e.g. pile ou face), et si on observe n_i résultats du type E_i , alors $p(E_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N}$ (N.B. : cela peut-être testé facilement par des expériences "pile ou face")

Analyse combinatoire (éléments)

L'**analyse combinatoire** étudie les configurations de collections finies d'objets, et les dénombrements.

- **Permutations sans répétition d'objets discernables** : si vous avez e.g. 5 objets différents à placer à 5 emplacements, vous avez 5 possibilités pour placer un des objets en premier lieu, puis, indépendamment 4 autres pour le second objet, 3 pour le troisième, et 2 pour le quatrième. Le cinquième n'a plus qu'une seule possibilité. L'indépendance des placements induit une multiplication des différentes possibilités, soit ici $5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1$ possibilités. Par généralisation, le nombre de permutations d'un nombre n d'objets discernables vaut **factorielle** de n et est noté $n!$, avec $n! = \prod_{i=1}^n i = 1 \times 2 \times 3 \times \dots \times (n-1) \times n$
- **Permutations avec répétition d'objets discernables** : si on veut déterminer le nombre total de dispositions de 9 lettres dont précisément 4 A, 3 B et 2 C, il faut réduire les $9!$ permutations en tenant compte qu'il s'agit de 3 lettres discernables, mais qu'entre elles, les lettres A, B et C sont absolument indiscernables. Dans l'exemple, il faut donc diviser par $4!$, $3!$ et $2!$. En généralisant, le nombre de permutations de n éléments, répartis dans k classes dont n_1 sont de classe 1, n_2 sont de classe 2, ..., n_k sont de classe k , indiscernables dans chaque classe, ou le nombre de permutations de n éléments avec n_1, n_2, \dots, n_k répétitions, avec $\left(\sum_{i=1}^k n_i = n \right)$, est égal à : $\frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_k!}$
- **Arrangements** de p éléments parmi n : si on effectue p tirages successifs parmi un ensemble de p objets différents, le nombre d'arrangements vaut $n(n-1)(n-2) \dots (n-p+1)$ et est noté A_n^p . En utilisant les notations factorielles, on a $A_n^p = \frac{n!}{(n-p)!}$ $\quad \text{avec } p \leq n$
 - Par exemple, au **Lotto**, sept boules sont prélevées une par une parmi 45 boules numérotées (de 1 à 45). Cela donne donc $45 \times 44 \times 43 \times 42 \times 41 \times 40 \times 39 = \frac{45!}{38!} = 228713284800$ ou deux cent vingt-huit milliards sept cent treize millions deux cent quatre-vingt-quatre mille huit cents arrangements ou tirages possibles !
- **Combinaisons sans répétition**
 - En poursuivant l'exemple du lotto, ce jeu attribue des gains ¹⁾ en fonction des numéros des 6 premières boules tirées quelque soit l'ordre de tirage de ces boules, et du numéro

- de la septième (numéro bonus). Les joueurs remplissent des grilles dont l'unité de base (combinaison de jeu) consiste à indiquer 6 numéros dans une série de 45 avec une mise de 1€. Si on s'intéresse uniquement au "gros lot", le "rang 1" pour lequel les 6 numéros de la grille correspond exactement au 6 boules tirées, le nombre de combinaisons possibles est obtenu en divisant le nombre d'arrangements de 6 boules tirées parmi 45, divisé par le nombre de permutations de ces 6 boules qui donnent toutes la même combinaison. On a donc $\frac{45!}{39! \times 6!} = \frac{45 \times 44 \times 43 \times 42 \times 41 \times 40}{6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2} = 8145060$ possibilités !
- En généralisant, le nombre de combinaison est donc obtenu en divisant le nombre d'arrangement par la factorielle du nombre d'objets tirés. On utilise les relations et notations suivantes : ${}^n C_p = \frac{{}^n A_p}{p!} = \frac{n!}{(n-p)! p!} = \text{binom}\{n\}\{p\}$
 - L'exemple du Lotto permet d'introduire une interprétation des combinaisons sans répétition comme des permutations avec répétitions de 2 objets discernables. C'est très clair si on considère qu'une grille reprenant les 45 possibilités indique une combinaison de jeu par 6 "croix", et 39 cases vierges. Le nombre de permutation de 6 croix et 39 cases vides vaut bien $\frac{45!}{39! \times 6!}$.
 - **Propriétés de ${}^n C_p$:**
 - Symétrie : ${}^n C_p = {}^n C_{n-p}$
 - Triangle de Pascal : ${}^n C_p = {}^{n-1} C_p + {}^{n-1} C_{p-1}$
 - Binôme de Newton : $(x + y)^n = \sum_{p=0}^n {}^n C_p x^p y^{n-p}$
 - Démonstration par récurrence, considérant que la relation est vraie pour $n=0, 1$ et en utilisant la formule du triangle de Pascal,
$$(x + y)^{n+1} = (x+y) \sum_{p=0}^n {}^n C_p x^p y^{n-p} = x \sum_{p=0}^n {}^n C_p x^p y^{n-p} + y \sum_{p=1}^n {}^n C_p x^p y^{n-p} = x^{n+1} + y^{n+1} + \sum_{p=1}^n \left[{}^n C_p + {}^n C_{p-1} \right] x^p y^{n-p+1} = x^{n+1} + y^{n+1} + \sum_{p=1}^n {}^{n+1} C_p x^p y^{n+1-p} = \sum_{p=0}^{n+1} {}^{n+1} C_p x^p y^{n+1-p}$$

Variable aléatoire et distributions

- **Variable aléatoire** : une variable aléatoire X est définie sur l'espace des observables (espace des événements possibles). À chaque valeur possible x correspond une probabilité $P(x)$ que X soit égale à x
 - Variable aléatoire discrète : si x_1, x_2, x_3, \dots constitue l'ensemble discret des valeurs possibles de X , les $P(x_i)$ forment la **distribution de probabilité** de la variable aléatoire X
 - Variable aléatoire continue : si x peut varier continûment, $P(x)$ est la densité de probabilité que la variable prenne une valeur comprise entre x et $x+dx$. L'unité de $P(x)$ est donc en inverse de celle de l'espace des x et seul $P(x) dx$ a la dimension d'une probabilité (nombre) : $P(x) dx = P(x | X < x+dx)$
 - Positivité :
 - $P(x_i) \geq 0$ pour tout x_i (variable aléatoire discrète)
 - $P(x) \geq 0$ pour tout x (variable aléatoire continue)
 - Normalisation :
 - $\sum_{x_i} P(x_i) = 1$ (variable aléatoire discrète)
 - $\int_{\Omega} P(x) dx = 1$ (variable aléatoire continue)
- Toute l'information sur une expérience est contenue dans la distribution $P(x)$
- Une description **équivalente** est donnée par l'ensemble de toutes les grandeurs

caractéristiques appelées **moments de la distribution** :

- $\langle X^n \rangle = \sum_i x_i^n P(x_i)$ (variable aléatoire discrète, avec n fini)
- $\langle X^n \rangle = \int_{\Omega} x^n P(x) dx$ (variable aléatoire continue, avec n infini)
- Une description **simplifiée** est obtenue en ne tenant compte que de quelques plus petites valeurs de n :
 - Premier moment: moyenne $\langle X \rangle$ (ou **espérance mathématique**)
 - Second moment: largeur de la distribution (**variance** σ^2)
 - Troisième moment : asymétrie (**skewness**)
 - Quatrième moment : aplatissement (**kurtosis**)
 - ...
- Les deux premiers moments
 - **Valeur moyenne ou espérance**
 - $\langle X \rangle = \sum_i x_i P(x_i)$ ou $\langle X \rangle = \int_{\Omega} x P(x) dx$ avec Ω le volume de l'espace des phases/observables
 - **Variance**
 - La variance $\text{Var}(X)$ ou σ^2 caractérise la largeur de la distribution (ou l'écart à la moyenne) : $\sigma^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$. La racine carrée est l'écart type, σ .

Exercices de base

- [Lancer d'un dé](#)
- [Lancer d'un dé polyédrique](#)
- [Tirage d'une carte](#)
- [Lancers consécutifs d'un dé](#)
- [Lancers de plusieurs dés](#)
- [Moyennes concernant des déplacements de véhicules](#)

Exercices classiques (et similaires)

- [Paradoxe des anniversaires](#)
- [Poker menteur](#)
- [Marche aléatoire symétrique à 1D \(nombre réduit de pas\)](#)
- [Marche aléatoire asymétrique à 1D \(grand nombre de pas\)](#)
- [Production de flacons : statistiques sur les défauts](#)
- [Simulations numériques de marches aléatoires \(en Python\)](#)

Exercices inédits

- [Synthèse de molécules en étoile : statistiques](#)
- [Conformères d'alcane linéaires : statistiques et entropie configurationnelle](#)
- [Marche aléatoire bidimensionnelle de cellules dans des canaux microfluidiques](#)

Thermodynamique statistique

- [Exercices simples sur l'entropie configurationnelle](#)
- [Entropie gazeuse d'alcalins et de gaz rares](#)

Références diverses

- [Théorie des probabilités](#) (Wikipédia)
- [Algèbre de Boole](#) (Wikipédia)
- [Approfondissements de lycée en mathématiques, probabilités discrètes](#) (wikibooks)
- [La physique de l'eau dans les arbres](#) (yc vidéo)

¹⁾
en fait statistiquement des “pertes” puisque le taux de redistribution est d'environ 50%

From:

<https://dvillers.umons.ac.be/wiki/> - **Didier Villers, UMONS - wiki**

Permanent link:

<https://dvillers.umons.ac.be/wiki/teaching:exos:physicochimie2-exercices?rev=1385970061>

Last update: **2013/12/02 08:41**

