

# 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**  $\Omega$  : 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,  $p(E_i)$ 
    - $0 < p(E_i) < 1$
    - $p(E_i \cup E_j) = p(E_i) + p(E_j)$
    - $\sum_{E_i} p(E_i) = p(\Omega) = 1$
- **Événements 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'événements 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 <sup>1)</sup> 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 :  ${}^nC_n^p = \frac{A_n^p}{p!} = \frac{n!}{(n-p)! p!} = \text{binom}\{n\}\{p\}$
  - 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  ${}^nC_n^p$  :**
    - Symétrie :  ${}^nC_n^p = {}^nC_n^{n-p}$
    - Triangle de Pascal :  ${}^nC_n^p = {}^nC_{n-1}^p + {}^nC_{n-1}^{p-1}$
    - Binôme de Newton :  $(x + y)^n = \sum_{p=0}^n {}^nC_n^p x^p y^{n-p}$ 
      - Démonstration par récurrence, considérant que la relation est vraie pour  $n=0, 1$  et en utilisant la formule du triangle de Pascal, 
$$\begin{aligned} (x + y)^{n+1} &= (x+y) \sum_{p=0}^n {}^nC_n^p x^p y^{n-p} \\ &= x \sum_{p=0}^n {}^nC_n^p x^p y^{n-p} + y \sum_{p=1}^n {}^nC_n^p x^p y^{n-p} \\ &= x^{n+1} + y \sum_{p=1}^n \left[ {}^nC_n^p + {}^nC_{n-1}^{p-1} \right] x^p y^{n-p} \\ &= x^{n+1} + y \sum_{p=1}^n {}^nC_{n+1}^p x^p y^{n-p} \\ &= \sum_{p=0}^{n+1} {}^nC_{n+1}^p x^p y^{n+1-p} \end{aligned}$$

## 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**  $\sigma^2$ )
  - 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  $\Omega$  le volume de l'espace des phases/observables
  - **Variance**
    - La variance  $\text{Var}(X)$  ou  $\sigma^2$  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,  $\sigma$ .

## 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
- Comparaison microcanonique-canonique, vibreurs et cristal d'Einstein
- Rotation de molécules biatomiques
- Spectres de rotation-vibration de molécules biatomiques
- Gaz de photons
- Gaz d'électrons

## 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)
- Cours de B. Cowan

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=1398857932>

Last update: **2014/04/30 13:38**

