République Algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique

Universitaire de Relizane

Faculté des sciences et technologie

Département de chimie

Thermochimie et Thermodynamique

Filière « Chimie »

Master 1 « Chimie des matériaux »

Introduction

Les degrés de liberté microscopiques d'un système thermodynamique (pensez par exemple aux molécules d'un gaz) seront caractérisés, typiquement, par une dynamique aléatoire et imprévisible. On peut s'attendre à un comportement aléatoire similaire, à des échelles macroscopiques, dans des conditions de non-équilibre

les processus aléatoires ou stochastiques, contrairement aux processus déterministes, il n'y a pas un seul résultat dans l'évolution temporelle d'un système, même lorsque les conditions initiales restent identiques. Au lieu de cela, il peut y avoir des résultats différents, chacun avec une certaine probabilité

- dans une séquence de variables aléatoires, indexées dans le temps, comme un processus stochastique. L'indexation peut être effectuée en temps discret ou continu (processus stochastique discret ou continu).

- On parle de champ aléatoire, lorsque les variables aléatoires sont indexées dans l'espace ou dans l'espace-temps.

2

marche au hasard

Le modèle de marche aléatoire est un modèle mathématique d'un système ayant une dynamique discrète composée d'une succession d'étapes aléatoires, prises au hasard. Ces étapes aléatoires sont par ailleurs totalement décorrélées les unes des autres.

A tout moment (t), l'avenir du système dépend de son état actuel (présent), mais pas de son passé, même le plus proche. En d'autres termes, le système est perdu sa mémoire, à mesure qu'il évolue au fil du temps. Pour cette raison, une marche au hasard est parfois aussi appelée «marché de l'ivrogne».

3

La marche aléatoire est un concept important. Revenons à l'ivrogne en partant du lampadaire et en trébuchant soit à droite, soit à gauche. Prenons un ensemble d'ivrognes *M*. Soit x_i (*N*) la position du i^{ème} ivre après N étapes. Supposons que tout le monde commence à l'origine de sorte que xi (N = 0) = 0 pour tout i. Soit la taille du pas soit de longueur fixe (*s*). alors

$$x_i(N) = x_i(N-1) \pm s$$

Le déplacement moyen depuis l'origine est :

$$\bar{x}(N) = \frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M} x_i(N)$$

$$\bar{x}(N) = \frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M} x_i(N-1) \pm s$$

$$\bar{x}(N) = \bar{x}(N-1)$$

$$\boxed{\bar{x}(N) = 0}$$

Le déplacement moyen est donc nul car en moyenne, la moitié des déplacements sont négatifs et la moitié sont positifs. Mais cela ne veut pas dire que tous les ivrognes sont assis à l'origine après N pas

Une mesure pratique de l'étalement est le déplacement de la moyenne quadratique (*dmq*) $\sqrt{\bar{x}(N)^2}$

$$x_i(N)^2 = x_i{}^2(N-1) \pm 2sx_i(N) + s^2$$

$$\bar{x}^2(N) = \frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M} x_i(N)^2$$

$$\bar{x}^2(N) = \frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M} x_i{}^2(N-1) \pm 2sx_i(N) + s^2$$

6

$$\bar{x}^2(N) = \bar{x}^2(N-1) + s^2$$

$\bar{x}^2(0) = 0$, $\bar{x}^2(1) = s^2$ et $\bar{x}^2(2) = 2s^2$ **donc** $\bar{x}^2(N) = Ns^2$

$$\boxed{\sqrt{\bar{x}(N)^2} = \sqrt{N}\ s}$$

Le déplacement efficace est une bonne mesure de la distance typique que l'ivrogne atteint. Notez qu'il correspond à la racine carrée du nombre d'étapes. Si τ est le temps entre les étapes successives, alors il faut un temps ($t = N\ \tau$) pour effectuer N étapes. Alors

$$\sqrt{\bar{x}(N)^2} = \sqrt{\frac{t}{\tau}}\ s$$

7

Soit (p) la probabilité de faire un pas vers la droite et (q = 1 – p) la probabilité de faire un pas vers la gauche. Après avoir effectué *N* pas, le nombre moyen n_1 de pas vers la droite est:

$$\overline{\mathrm{n}_1} = \sum_{\mathrm{n}_1=0}^{N} P(\mathrm{n}_1, N)\mathrm{n}_1 = Np$$

$$\overline{\mathrm{n}_2} = \sum_{\mathrm{n}_1=0}^{N} P(\mathrm{n}_1, N)\mathrm{n}_1 = Nq = N(1-p)$$

$$\Delta x = m\, s = (\mathrm{n}_1 - \mathrm{n}_2)s$$

8

$$\overline{\Delta x} = \overline{m}\, s = (\overline{\mathrm{n}_1} - \overline{\mathrm{n}_2})s$$

$$\overline{\Delta x} = \overline{m}\, s = (p-q)Ns$$

$$\overline{\Delta x^2} = \Delta\overline{m^2}s^2 = 4\mathrm{Npq}s^2$$

$$\sqrt{\overline{\Delta x^2}} = \Delta\overline{m^2}s^2 = 2s\sqrt{\mathrm{Npq}}$$

Si l'ivrogne fait un pas vers la droit et un pas vers la gouache, alors $\mathrm{q} = \mathrm{p} = \frac{1}{2}$, donc déplacement est nul $\overline{\Delta x} = 0$ et

$$\boxed{\sqrt{\overline{\Delta x^2}} = \sqrt{\mathrm{N}}\, s}$$

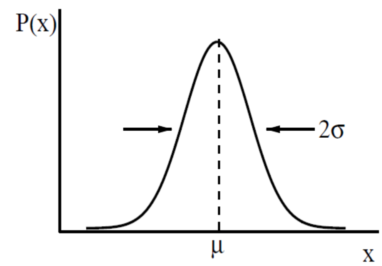
9

distributions gaussiennes

L'une des distributions les plus utiles est la distribution gaussienne. Ceci est parfois appelé la courbe en cloche qui est bien connue comme la note idéale, la distribution de gaussiennes est donner par la formule :

$$P(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\exp\left(\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)dx$$

où $\mu = \bar{x}$ est la moyenne. Le coefficient est défini de sorte que la condition de normalisation soit satisfaite. $\sigma^2 = \overline{(\Delta x)^2} = \overline{(x-\bar{x})^2}$. 2σ est la largeur de la distribution. Il y a 68% de chances que $-\sigma \leq x \leq \sigma$. On l'obtient en intégrant P (x) de −σ à + σ. σ est parfois appelé écart quadratique moyen (*eqm*) ou écart type.



10

distributions binomiales

Découvrons un exemple simple de modèle binomiales, pensez à une ligne de pirouettes qui peuvent être vers le haut (↑) ou vers le bas (↓). Les spins correspondent à des moments magnétiques ± m. + m correspond à ↑ et −m correspond à ↓. Supposons que nous ayons N sites, chacun avec un spin. Sur chaque site, la rotation peut être vers le haut ou vers le bas

Le nombre total d'arrangements est de $2 \times 2 \times 2 \times 2 \ldots 2 = 2^N$.

11

Supposons maintenant que nous voulions le nombre de configurations avec n sites en haut, quel que soit leur en bas. Le nombre de sites en bas sera N-n, puisque le nombre total de sites est N. Le nombre de ces configurations es

$$\frac{N!}{n!\,(N-n)!}$$

a probabilité d'un état avec n spins en haut et (N-n) spins en bas sera est

$$P\,(n\uparrow N) = \frac{N!}{n!\;(N\;-\;n)!}\frac{1}{2^N}$$

12

Supposons maintenant que la probabilité qu'un site obtienne ↑ soit p et que la probabilité d'obtenir ↓ soit q = 1 - p.

Si nous voulons n tours vers le haut et (N-n) tours vers le bas, alors la probabilité est

$$P\,(n\;\uparrow, N) = \frac{N!}{n!\;(N-n)!}p^n q^{N-n}$$

L'équation est appelée distribution binomiale car le préfacture $\frac{N!}{n!\;(N-n)!}$ est le coefficient de l'expansion binomiale

13