



Université Mohamed V Rabat

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$



Faculté des Sciences Rabat

MATHEMATIQUES POUR LA CHIMIE

Cours M20;

Département de Chimie

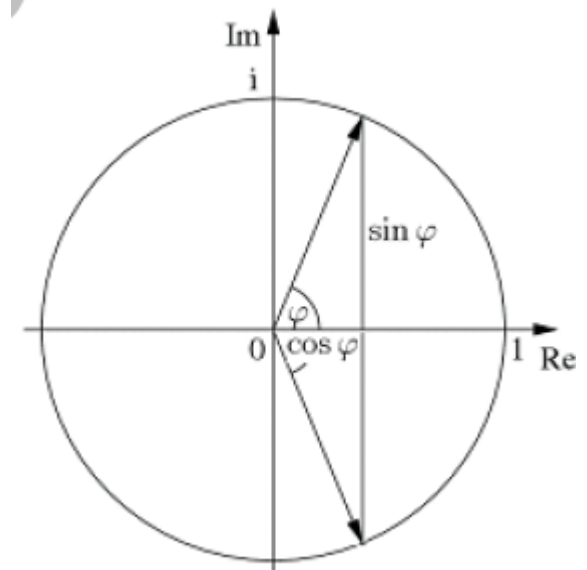
Faculté des Sciences Rabat

Université Mohamed V Rabat



Zouheir Sekkat

z.sekkat@um5r.ac.ma



Université Mohamed V Rabat
Faculté des Sciences
Département de Chimie

Généralités:

Titre: MATHÉMATIQUES POUR LA CHIMIE

Sigle: M20

Crédits: 3

Session: Automne 2017

Section B: Vendredi: 10h15-11h45,

Section A: Vendredi: 14h30-16h00

Professeur: Zouheir Sekkat

AMPHIS: Ibn Sina (Centrale)

Amphi E (Annexe 2)

Contact: sekkat@fsr.ac.ma

Plan du Cours dans le programme:

Type de Cours: Obligatoire;

Semaine	Période	Observations
S1	16 – 22 Novembre	Arithmétique, Division Euclidienne; Ecriture en base b, PGCD
S3	23 – 29 Novembre	Nombres, Variables et Algèbre; Groupes, Anneau, Corps
S4	01 – 06 Décembre	Fonctions Algébriques; Fonctions Transcendantes
S5	14 – 20 Décembre	Intégration et Différentiation: Fonctions de Plusieurs variables
S6	21 – 27 Décembre	Intégration et Différentiation: Fonctions en 3 Dimensions
S7	04 – 09 Janvier	Equations Différentielles Partielles
S8	05 – 12 Janvier	Equations Différentielles Partielles
S9	13 – 20 Janvier	Les Déterminants
S10	21 – 28 Janvier	Les Matrices et les Transformations Linéaires
S11	01 – 06 Février	Les Matrices et le Problème aux Valeurs Propres
S13	07 – 14 Février	<i>Révisions</i>
	<i>15 – 22 Février</i>	<i>Préparation aux Examens</i>
S14-S15	23 – 30 Février	<i>Control Final (à confirmer)</i>

Evaluation:

Moyen d'évaluation: Controles

Pondérations:

CONTROL FINAL: 100%

Bibliographie:

Manuels :

Les notes de cours;

Barrante, Mathematics for Chemists, Dunod 2000.

✓ **Rôle des mathématiques en sciences et chimie**

- Réponse du PDG de Airbus à qui on demandait pourquoi Airbus pourrait surpasser Boeing: "Il y a plus de mathématiques dans un avion Airbus".
- Les mathématiques permettent une approche rigoureuse d'un problème.
- Elles sont utilisées pour décrire et comprendre la Nature:
 - Mesures, prédictions, simulations de propriétés physiques
 - Relations entre propriétés physiques
- Variation de propriétés physiques dans le temps, l'espace, en fonction d'autres propriétés physiques.
- Exemple: Acétaminophène
- Différents aspects
 - Synthèse,
 - Emballage
 - Goût
 - Stabilité dans l'estomac
 - Transport au petit intestin
 - Absorption dans le sang
 - Transport et stabilité dans le sang
 - Traverser la barrière sang/cerveau
 - Interactions avec récepteur
 - Réponse du système nerveux

Comment évolue le médicament dans l'estomac → évolution de la concentration M

- En fonction du temps
- En fonction du pH

Représentation graphique, équation pour représenter le comportement → théorie → mathématique

- Mathématiques:
 - Rôle d'infrastructure
 - Raisonnement, abstractions
 - Rigueur

✓ **Nombres**

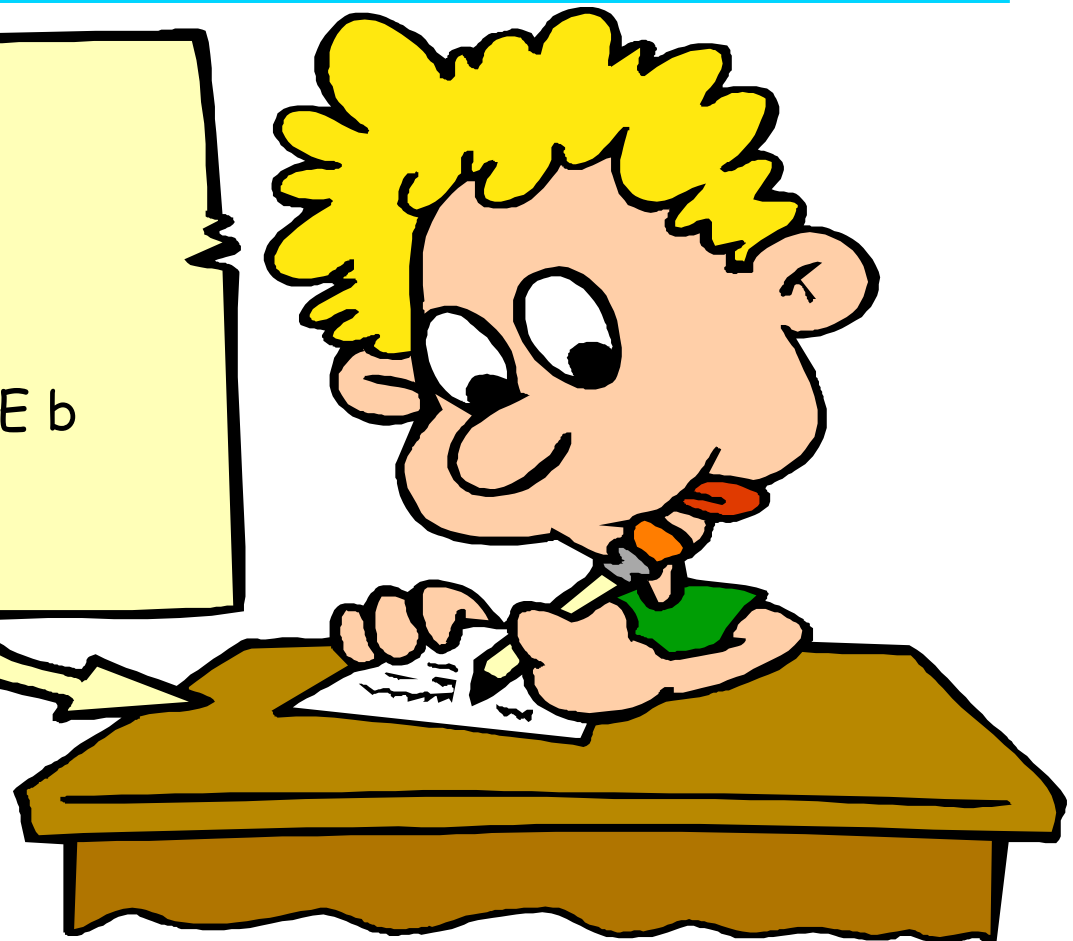
- Concept « primitif »
- Ensembles
- Entiers
- Rationnels
- Irrationnels
- Transcendants
- Réels
- Complexes

CHAPITRE I

ARITHMETIQUE

Division Euclidienne; Ecriture en Base b ; PGCD

I - DIVISEURS
II- CALCUL DU PGCD
III - PROPRIETES
IV - ECRITURE EN BASE b
V- PROBLEME



I. Divisibilité

1) Diviseurs

Soient a et b deux entiers non nuls.

Si $a = b \times q$ on dit que a est un multiple de b ou que b est un diviseur de a . (La division tombe juste !)

Remarque : dans ce cas q est également un diviseur de a !

Exemple : $21 = 3 \times 7$

7 est un diviseur de 21,

3 est un diviseur de 21.

21 est un multiple de 3

21 est un multiple de 7

avec
reste < diviseur

Formule division euclidienne:

Dividende = diviseur $\times$ quotient + reste

Éléments d'arithmétique dans l'ensemble des naturels

Diviseur d'un nombre entier naturel

Rappel :

- ❖ Un nombre entier naturel est un nombre entier positif
- ❖ Division euclidienne : division d'un entier naturel par un entier naturel
- ❖ Si le reste de la division euclidienne (division d'un entier naturel par un entier naturel) d'un entier a par un entier d est zéro alors d est un diviseur de a . Il existe ainsi un entier k tel que $a = d \times k$

Division euclidienne et PGCD

a) Division euclidienne

C'est la division de deux nombres entiers naturels

$$\begin{array}{r|l} a & b \\ r & q \end{array}$$

$$a = b \times q + r$$

$$r < b$$

b) Multiples

⇒ Le naturel a est multiple de b signifie qu'il existe un nombre entier k tel que: $a = b \times k$

a est un multiple de b et b est un diviseur de a .

ex : 12 est un multiple de 3 et 3 est un diviseur de 12

⇒ Propriétés

- Si les naturels a et b sont multiples de c alors $a + b$ aussi.
- $a > b$; si a est multiple de b et si b est multiple de c alors a est multiple de c .

Ex1:

Le reste de la division entière de 357 par 17 est 0.

On dit alors au choix :

357 est divisible par 17
17 est un diviseur de 357
357 est un multiple de 17

$$\begin{array}{r|l} 357 & 17 \\ 0 & 21 \end{array}$$

Ex2: un contre-exemple

$$\begin{array}{r|l} 945 & 37 \\ 20 & 25 \end{array}$$

945 n'est pas divisible par 37 puisque le reste de la division entière de 945 par 37 n'est pas 0.

On peut dire aussi au choix :

37 n'est pas un diviseur de 945

945 n'est pas un multiple de 37

2°) Critères de divisibilité

Un nombre entier est divisible :

par **2**, s'il se termine par 0, 2, 4, 6 ou 8

par **3**, si la somme de ses chiffres est divisible par 3,

par **4**, si le nombre formé par les 2 derniers chiffres est un multiple de 4

par **5**, si son chiffre des unités est 0 ou 5,

par **6**, critère de 2 + critère de 3

par **9**, si la somme de ses chiffres est divisible par 9.

par **10**, si son chiffre des unités est 0,

Exemples :

30 est divisible par 2, 5, 10 et 3.

1071 est divisible par 3 et 9.

3) Diviseurs communs à deux entiers

Il s'agit d'établir la liste des nombres qui divisent à la fois les deux entiers.

Exemple :

Tous les diviseurs de 60 sont :

1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 12, 15, 20, 30, 60

Tous les diviseurs de 45 sont :

1, 3, 5, 9, 15, 45

Les diviseurs communs à 60 et 45 sont :

1, 3, 5, 15

4) PGCD

Le PGCD de deux nombres entiers est le Plus Grand Commun Diviseur à ces deux entiers.

Exemple :

Le PGCD de 60 et 45 est donc 15,

on note $\text{PGCD}(60;45) = 15$

II- METHODES DE CALCUL DU PGCD

Algorithme d'Euclide

Algorithme des soustractions
successives

Algorithme d'Euclide

C'est une méthode qui permet de déterminer le PGCD de deux nombres entiers.

ALGORITHME : Désigne une suite de calcul nécessaire à la solution d'un problème dans une durée limitée. L'appellation « algorithme » est l'équivalent latin d'un terme figurant dans l'ouvrage du mathématicien arabe Mohammed Ibn Musa Abu Djefar Al-Khwarizmi.

Exemple : calculons PGCD (252 ; 360)

On effectue la division euclidienne du plus grand des deux nombres par le plus petit.

Méthode 1: L'algorithme d'Euclide

(méthode avec des divisions euclidiennes successives)

Déterminons PGCD(252;360)

- on divise le plus grand par le plus petit :

$$\begin{array}{r|l} 360 & 252 \\ \hline & 108 \\ & 1 \end{array}$$

- on divise le diviseur précédent par le reste précédent:

$$\begin{array}{r|l} 252 & 108 \\ \hline & 36 \\ & 2 \end{array}$$

- on divise le diviseur précédent par le reste précédent :

$$\begin{array}{r|l} 108 & 36 \\ \hline & 3 \\ & 0 \end{array}$$

- le reste est nul, on arrête.

$$\text{PGCD}(252 ; 360) = 36 \text{ (dernier reste non nul)}$$

Remarque :

a	b	reste	
360	252	108	
252	108	36	
108	36	0	



Méthode 2: Algorithme des soustractions successives

Déterminons PGCD(252,360)

- on soustrait le plus grand par le plus petit :

$$360 - 252 = 108$$

- on soustrait les plus petits entre eux :

$$252 - 108 = 144$$

- on soustrait les plus petits entre eux :

$$144 - 108 = 36$$

- on soustrait les plus petits entre eux :

$$108 - 36 = 72$$

- on soustrait les plus petits entre eux :
 $72 - 36 = 36$

- on soustrait les plus petits entre eux :
 $36 - 36 = 0$

- la différence est nulle, on arrête.

$\text{PGCD}(252 ; 360) = 36$ (dernière différence non nulle)

Remarque :

On peut également résumer ces différentes étapes dans un tableau.

a	b	différence
360	252	108
252	108	144
144	108	36
108	36	72
72	36	36
36	36	0

III- PROPRIETES

Nombres premiers entre eux

Ecriture en base b

1) Nombres premiers entre eux

On dit que deux nombres sont premiers entre eux lorsque leur PGCD est égal à 1.

Exemple :

Tous les diviseurs de 10 sont : ①, 2, 5 et 10.

Tous les diviseurs de 7 sont : ① et 7.

$$\text{donc PGCD}(10;7) = \textcircled{1}$$

On dit que 10 et 7 sont premiers entre eux.

2) Application aux fractions

On dit qu'une fraction est irréductible, lorsque son numérateur et son dénominateur sont premiers entre eux.

On ne peut plus la réduire, la simplifier

Ex1: $\frac{10}{7}$

PGCD(10 ; 7) = 1 donc $\frac{10}{7}$ est irréductible.

Ex2: $\frac{252}{360}$

PGCD(252 ; 360) = 36 donc on simplifie par 36

$$\frac{252}{360} = \frac{252 \div 36}{360 \div 36} = \frac{7}{10}$$

Pour rendre une fraction irréductible, il faut la simplifier par le PGCD de son numérateur et son dénominateur.

Ex:

Pour rendre $\frac{182}{468}$ irréductible On calcule le PGCD

$$\text{PGCD}(182;468) = 26$$

On a finalement :

$$\frac{182}{468} = \frac{7}{18}$$

The diagram shows the simplification of the fraction $\frac{182}{468}$ to $\frac{7}{18}$. Two orange arcs with green text ':26' indicate that both the numerator and the denominator are divided by 26. The top arc connects the numerator 182 to 7, and the bottom arc connects the denominator 468 to 18.

Ecriture en base b

Comment écrire a «en base b » ?

$$\begin{aligned}a &= b q + d_0 \\&= b (b q_1 + d_1) + d_0 \\&= b (b (b q_2 + d_2) + d_1) + d_0 \\&= d_0 + d_1 b + \dots + d_{N-1} b^{N-1} \\&= d_0 b^0 + d_1 b^1 + \dots + d_{N-1} b^{N-1}\end{aligned}$$

$$a : [d_{N-1} \ d_{N-2} \ \dots \ d_2 \ d_1 \ d_0]$$

IV- PROBLEMES

Pour le 1^{er} mai, Julie dispose de 182 brins de muguet et de 78 roses.

Elle veut faire le plus grand nombre de bouquets identiques en utilisant toutes ses fleurs.

Combien de bouquets identiques pourra-t-elle faire ?

Quelle sera la composition de chaque bouquet ?

Le nombre de bouquets doit être un diviseur du nombre de brins de muguet 182

De même le nombre de bouquets doit être un diviseur du nombre de roses 78

Le nombre de bouquets est donc un diviseur commun de 182 et 78.

Mais Julie veut le plus grand nombre possible de bouquets. Il faut donc prendre le PGCD



On choisit la méthode de calcul et $\text{PGCD}(182;78) = 26$

Le nombre de bouquet est 26

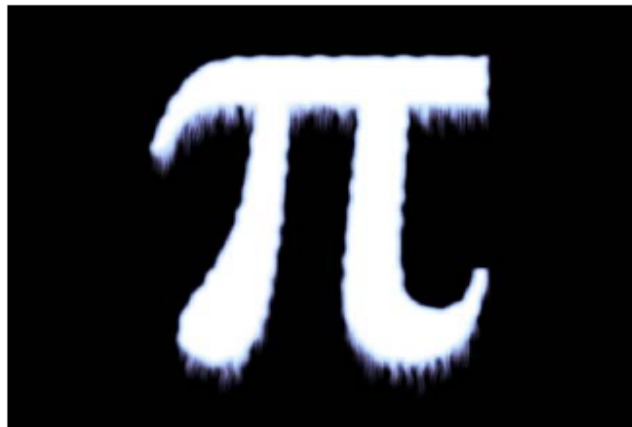
Puis $182:26 = 7$

$78:26 = 3$

Il y a 7 brins de muguet et 3 roses par bouquet

CHAPITRE II

Nombres, Variables et Algèbre



✓ Principes

Cas typique: Loi des gaz parfaits:

– Fonction $pV = nRT$ $V = f(p, n, T)$

– Quantités:

- Constante
- Variables
- Contraintes

– Unités:

Système MKSA

Toute quantité mesurée doit:

- Indiquer son unité
- Présenter la précision de la mesure

Propriété	Unité	Abbréviation
Longueur	mètre	m
Masse	kilogramme	kg
Temps	seconde	s
température	kelvin	K
quantité	mole	mol
courant	ampère	A
luminosité	candela	cd

MSC-M16:E2 MATHÉMATIQUES POUR CHIMISTES

✓ Nombres

– Concept « primitif »

– Ensembles

- Entiers: naturels $\mathbb{N}$ et relatifs $\mathbb{Z}$
 - Rationnels $\mathbb{Q}$ $1/3 = 0,333\dots = 0,\overline{3}$
 - Irrationnels $\sqrt{2}$
 - Transcendants π
 - Complexes $\mathbb{C}$ i (j)
- Réels $\mathbb{R}$ $\overline{\mathbb{R}} = \mathbb{R} + \{-\infty, +\infty\}$
- $\mathbb{N} \subset \mathbb{Z} \subset \mathbb{D} \subset \mathbb{Q} \subset \mathbb{R} \subset \mathbb{C}$

– Bases

- Décimale
- Binaire
- Hexadécimale

– Algèbre des nombres réels

- Opérations mathématiques: $+$ $-$ $\times$ $/$
- Processus limite: $a \rightarrow 0$; $\frac{1}{a} \rightarrow \infty$

- Variables
- a^m
- base $\nearrow$ $\nwarrow$ exposant

✓ Notion de groupe

- Un ensemble G muni d'une loi Θ est un groupe si :
 - Θ est une loi de composition interne sur G
 - La loi Θ est associative .
 - Θ admet un élément neutre dans G
 - Tout élément x de G admet un symétrique x' dans G
- Dans le cas où Θ est commutative, on dit que (G, Θ) est un groupe commutatif.
- Exemple : $(, +)$ est un groupe commutatif. $(, \times)$ est un groupe.

✓ Anneau

- Un ensemble A non vide, muni de deux lois de composition interne notées respectivement $+$ et $*$ est appelé un anneau si:
 - L'ensemble A muni de la première loi $+$ est un groupe commutatif.
 - La seconde loi $*$, est associative et distributive par rapport à la première loi.
- Notation $(A, +, *)$.
- Si la seconde loi $*$ est commutative alors le anneau est dit commutatif.
- Si l'anneau admet pour la seconde loi , un élément neutre, l'anneau est dit unitaire.

✓ Corps ...

✓ **Algèbre des nombres réels**

- Valeur absolue, ou module

$$|a| = \sqrt{a^2}$$

$$|a| = +a \quad \text{si } a > 0$$

$$|a| = -a \quad \text{si } a < 0$$

- Loi d'indexation

$$a^m a^n = a^{m+n} \qquad (a^m)^n = a^{mn}$$

$$a^{1/n} = \sqrt[n]{a}$$

$$a^{-n} = \frac{1}{a^n}$$

$$a^0 = 1$$

CHAPITRE III

Fonctions Algébriques



Descartes

✓ **Principes**

- Loi des gaz parfaits:

$$V(n, T, p) = \frac{nRT}{p}$$

- Fonction

$$y = ax^2 + bx + c$$

$$f(x) = ax^2 + bx + c$$

$$f(x + d) = g(x)$$

✓ **Factorisation et simplification d'une fonction**

- Factorisation

$$2ax^2 + 4bxy = 2x(ax + 2by)$$

- Identités remarquables:

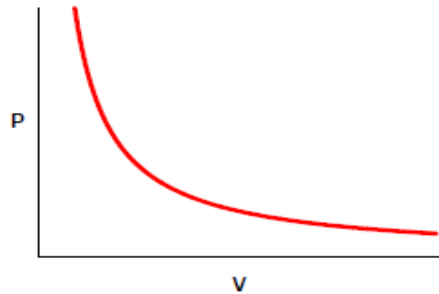
$$a^2 - b^2 = (a + b)(a - b)$$

$$(a \pm b)^2 = a^2 \pm 2ab + b^2$$

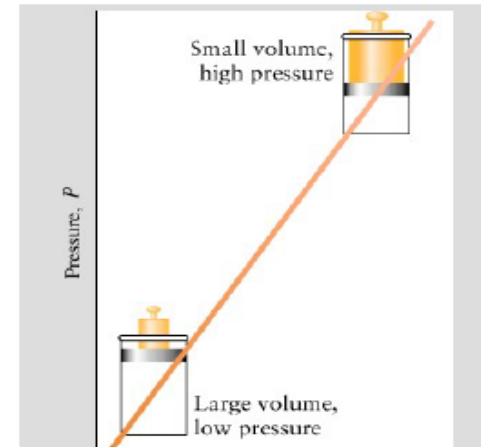
✓ Représentation graphique d'une fonction: Coordonnées cartésiennes

– 2 dim: (x,y)

- Loi des gaz parfaits: $PV = nRT$

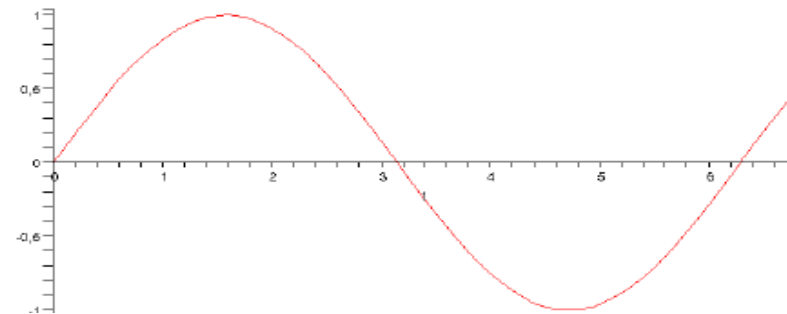


$$V \propto \frac{1}{P}$$



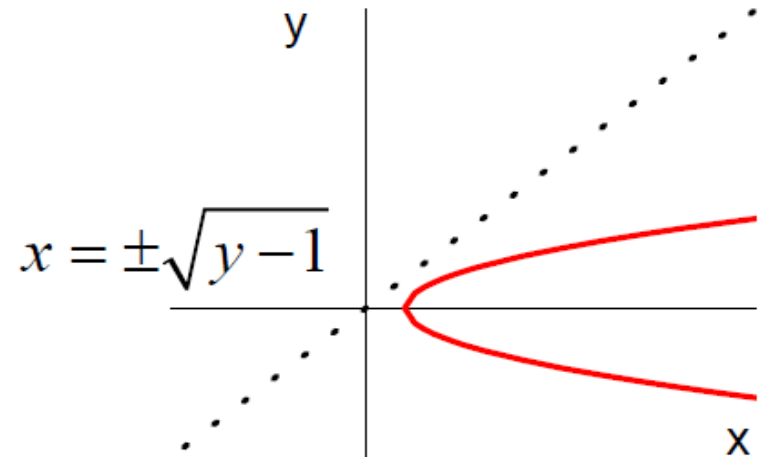
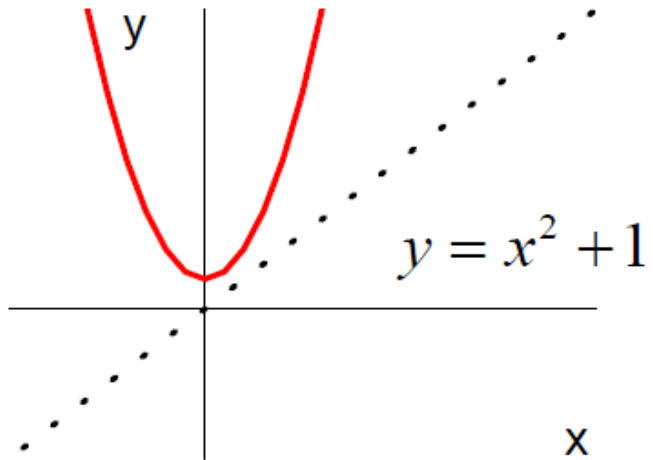
- Onde

$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$$



✓ Fonctions inverses

- si $y = f(x)$ alors $x = f^{-1}(y)$
- La recherche de la fonction inverse n'est pas toujours aisée



- Équation de van der Waals

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad \Rightarrow \quad \text{Équation du 3}^{\text{ème}} \text{ degré en } V$$

✓ Polynôme

–
$$f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots + a_nx^n$$

$$f(x) = \sum_{i=0}^n a_i x^i$$

- Degré $n=1$, fonction linéaire: droite

$$f(x) = ax + b$$

a : pente

b : ordonnée à l'origine

x_0 : racine de l'équation $f(x) = 0$

- Degré $n=2$, fonction quadratique

Équation d'une parabole

$$f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2$$

$f(x) = 0$ 2 racines possibles: 2 réelles, 1 racine double, ou 2 complexes

- Degré $n=3$, fonction cubique

$$f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$$

$f(x) = 0$ 3 racines possibles: 3 réelles, 1 triple, ou 2 complexes + 1 réelle

- Polynôme d'ordre général:

$$\begin{aligned}f(x) &= a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots + a_nx^n \\&= a_n(x - x_1)(x - x_2)\dots(x - x_n) \\&= a_n \prod_{i=1}^n (x - x_i)\end{aligned}$$

$$f(x) = 0 \quad n \text{ racines: réelles, complexes, ou multiple}$$

remarque: si $n = 2p + 1$ ($p \in \mathbb{N}$) il va exister au moins une racine réelle
(le graphe traverse l'axe des x au moins 1 fois)

Exemple: équation de van der Waals

- Fonction algébrique de x :

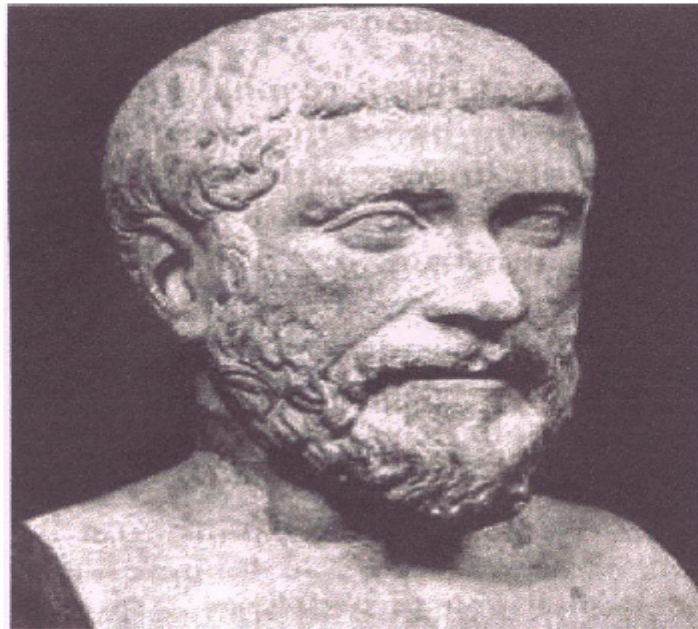
$$P(x)y^n + Q(x)y^{n-1} + \dots + U(x)y + V(x) = 0$$

- Fonction transcendante: fonction non algébrique: exponentielle, fonction trigonométrique

CHAPITRE III

Fonctions

Transcendantes

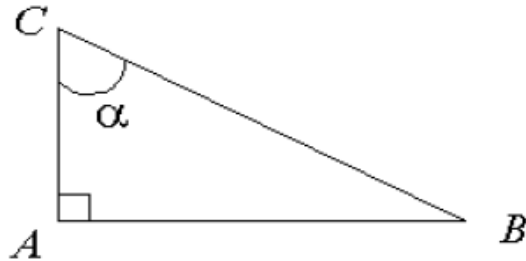


Pythagore

SMC-M20 MATHÉMATIQUES POUR LA CHIMIE

✓ Fonctions trigonométriques

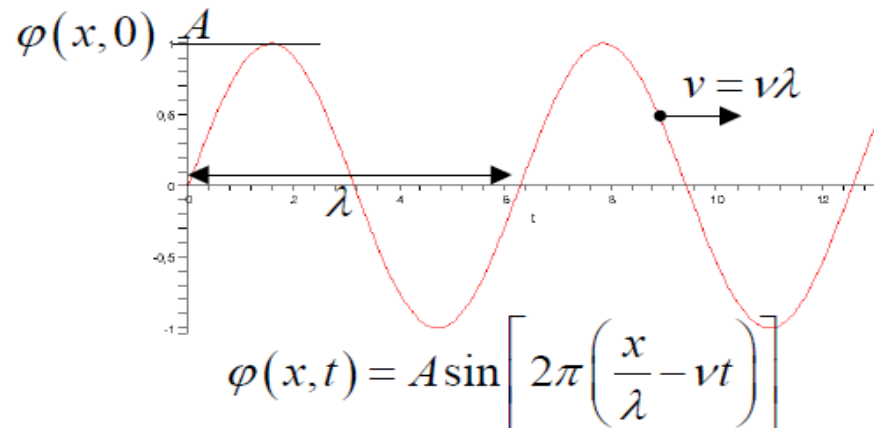
– SOHCAHTOA



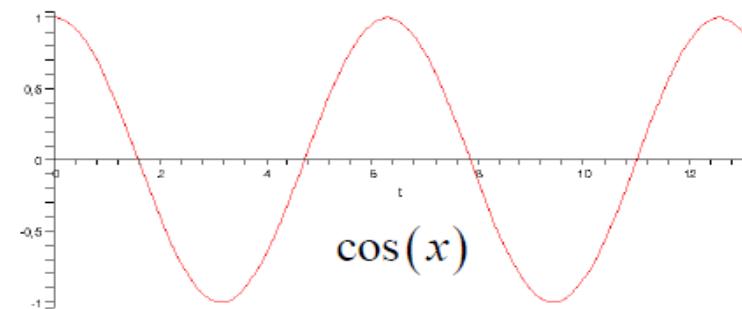
– Théorème de Pythagore

$$\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$$

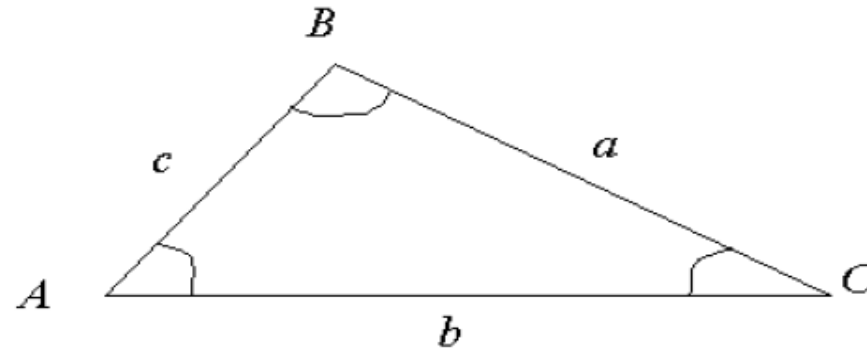
– Fonctions périodiques $f(x \pm a) = f(x)$ a = période



λ : longueur d'onde, v : fréquence



✓ Relations de trigonométrie



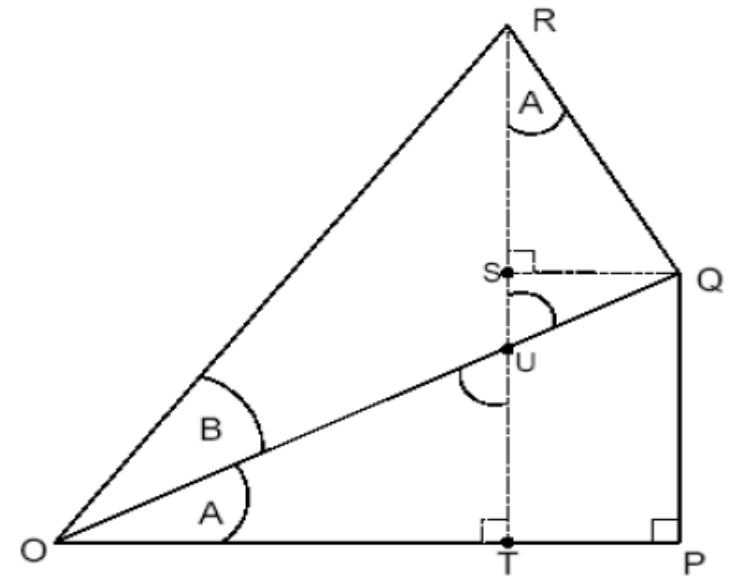
– Règle des sinus $\frac{\sin A}{a} = \frac{\sin B}{b} = \frac{\sin C}{c}$

– Règle des cosinus: $a^2 = b^2 + c^2 - 2bc \cos A$

– Identités

$$\sin(x \pm y) = \sin x \cos y \pm \cos x \sin y$$

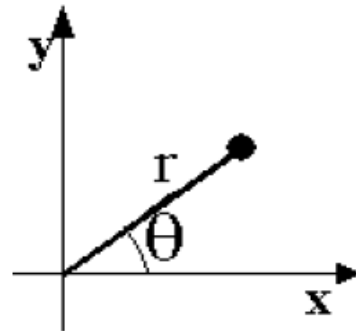
$$\cos(x \pm y) = \cos x \cos y \mp \sin x \sin y$$



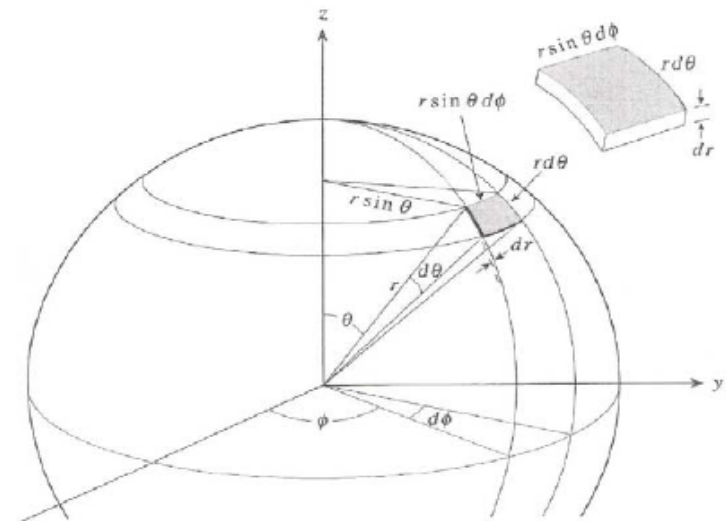
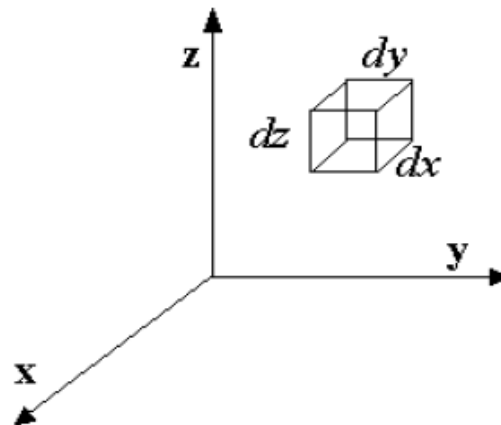
SMC-M20 MATHÉMATIQUES POUR LA CHIMIE

✓ Coordonnées polaires

- Nombreux problèmes de science non solvables en coordonnées rectangulaires
- Coordonnées polaires ou curviligne: 2D



✓ Coordonnées sphériques



✓ Fonctions trigonométriques inverses

$$\arcsin x = \sin^{-1} x$$

$$\arccos x = \cos^{-1} x$$

$$\arctan x = \tan^{-1} x$$

Comme:

$$\sin x = \sin(x \pm 2n\pi) \quad n \in \mathbb{N}$$

On va parler de valeur principale (exemple: résultat d'une calculatrice):

$$\arcsin x = \sin^{-1} x = y \quad y \in \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right]$$

$$\arccos x = \cos^{-1} x = y \quad y \in [0, \pi]$$

$$\arctan x = \tan^{-1} x = y \quad y \in \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right]$$

✓ La fonction exponentielle

- Définition: $f(x) = a^x$

a : base

x : exposant (an anglais *exponent*)

- La plus connue: $10^n \quad n \in \mathbb{N}$
- La fonction exponentielle (e de Euler): $\exp(x) = e^x$

$$\exp(x) = e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$$

- La pente de $\exp(x)$ est $\exp(x)$
- Fonction exponentielle très utilisée (statistique, population ...): fonction gaussienne

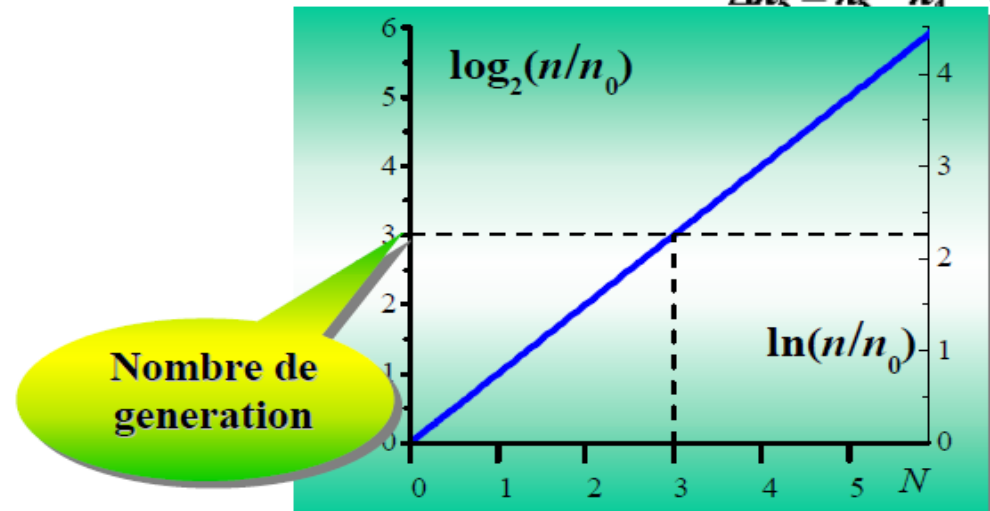
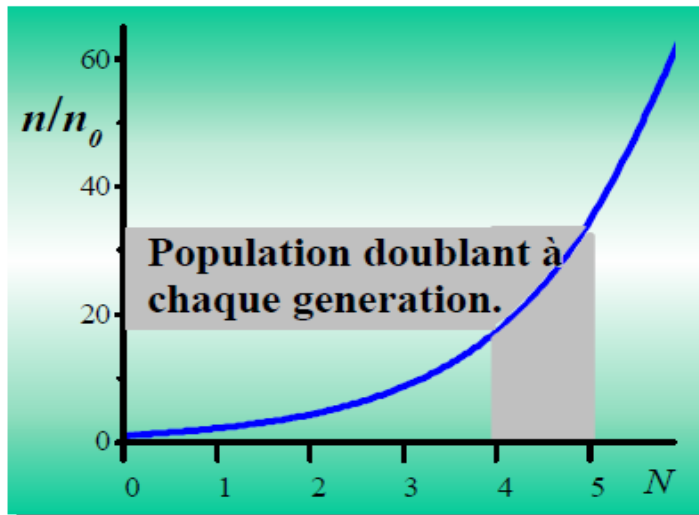
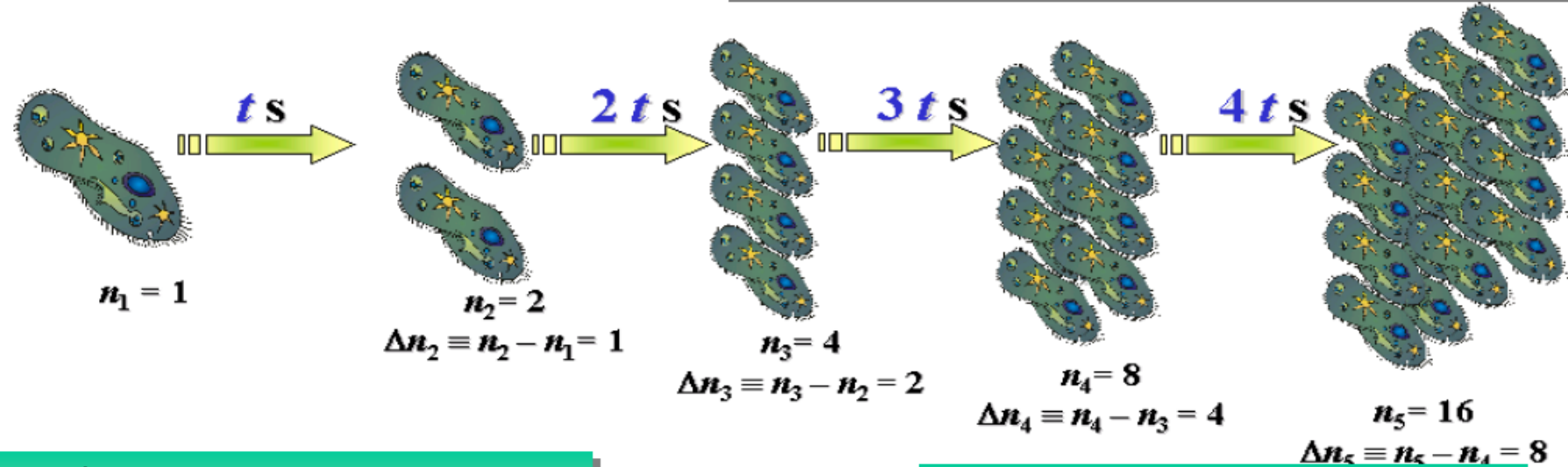


— $\exp(x)$
— $\exp(-x)$

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

Exemple d'utilisation de l'exponentielle

$$\Delta n_k = A \times n_{k-1} \Rightarrow n = n_0 \exp(t/t_0)$$



✓ La fonction logarithme

- Définition: si $y = a^x$ alors $x = \log_a y$
- Logarithme décimal: $y = 10^x$, $x = \log_{10} y = \log y$
- Logarithme naturel ou népérien: $y = e^x$, $x = \log_e y = \ln y$

- Propriétés: $\ln xy = \ln x + \ln y$

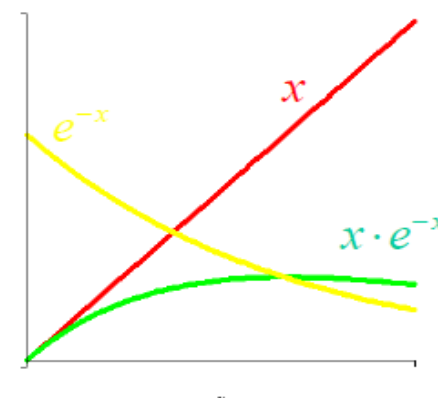
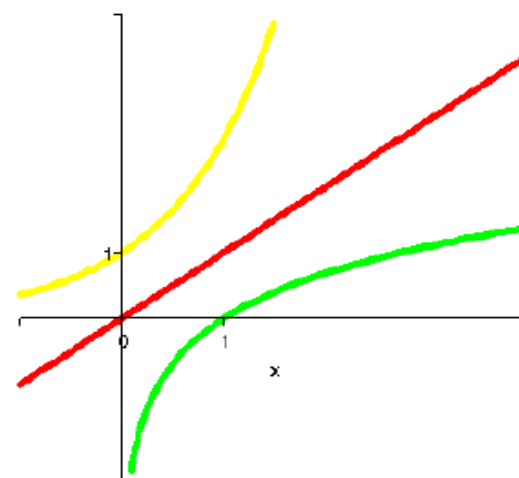
$$\ln \frac{x}{y} = \ln x - \ln y$$

$$\ln x^n = n \ln x$$

- Conversion: $\ln x = \ln 10 \times \log_{10} x \approx 2,303 \log x$

- Exemple:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$



SMC-M20 MATHÉMATIQUES POUR LA CHIMIE

Logarithme en tant que méthode d'échelle

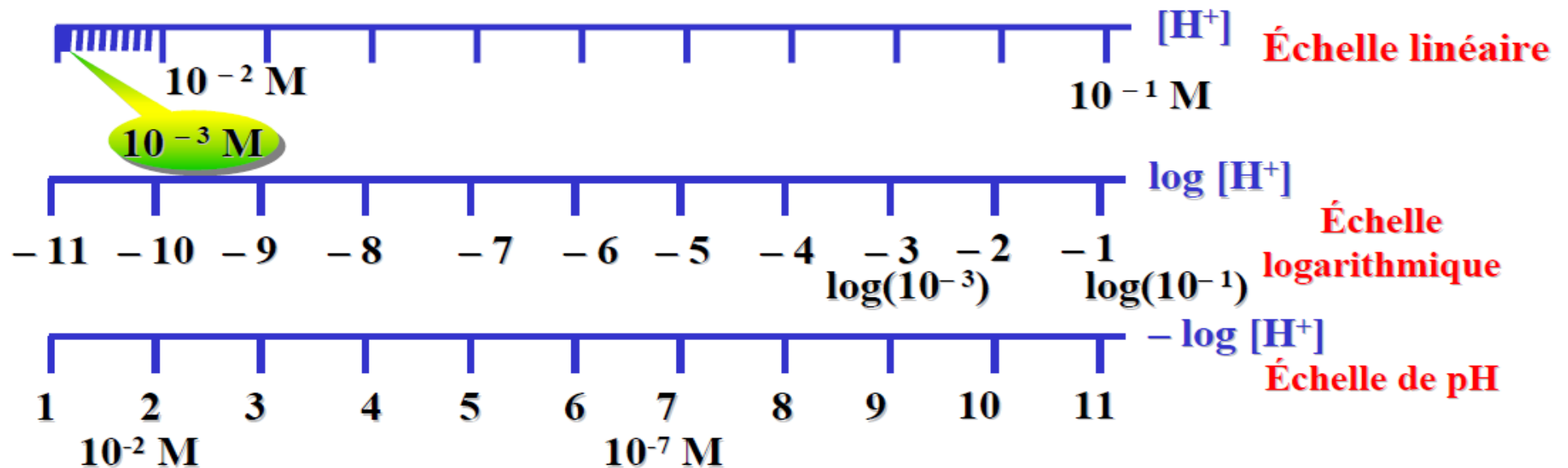
$$10^{-3} \text{ M} + 10^{-5} \text{ M} = 1.01 \cdot 10^{-3} \text{ M} \approx 10^{-3} \text{ M}$$

Augmentation va avoir
peu d'impact sur
l'estomac des
mammifères.

$$10^{-7} \text{ M} + 10^{-5} \text{ M} = 1.01 \cdot 10^{-5} \text{ M} \approx 10^{-5} \text{ M}$$

Augmentation va avoir
un effet dévastateur
sur une cellule.

Changement *relatifs* égaux amènent à des effets *similaires* !



✓ Fonctions hyperboliques

$$\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \quad \sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

$$\cosh^2 x - \sinh^2 x = 1$$

- Équation d'une hyperbole:

$$x^2 - y^2 = a^2$$

- Les fonctions hyperboles inverses

$$\cosh^{-1} x = \ln \left[x \pm \sqrt{x^2 - 1} \right]$$

$$\sinh^{-1} x = \ln \left[x + \sqrt{x^2 + 1} \right]$$

$$\tanh^{-1} x = \frac{1}{2} \ln \left[\frac{1+x}{1-x} \right]$$

SMC-M20 MATHEMATIQUES POUR LA CHIMIE

Simplifier :

- (i) $\log_{10} 100 = \log_{10} 10^2 = 2$
- (ii) $\log_2 16 = \log_2 2^4 = 4$
- (iii) $\ln e^{-5} = \log_e e^{-5} = -5$
- (iv) $\ln e^{x^2} = x^2$
- (v) $\ln e^{-(ax^2+bx+c)} = -(ax^2 + bx + c)$
- (vi) $\ln e^{-kt} = -kt$

Exprimer en log d'un nombre unique :

- (i) $\ln 2 + \ln 3 = \ln (2 \times 3) = \ln 6$
- (ii) $\ln 2 - \ln 3 = \ln (2/3)$
- (iii) $5 \ln 2 = \ln 2^5 = \ln 32$
- (iv) $\ln 3 + \ln 4 - \ln 6 = \ln \frac{3 \times 4}{6} = \ln 2$

SMC-M20 MATHEMATIQUES POUR LA CHIMIE

Problème : The Bragg equation for the reflection of radiation of wavelength λ from the planes of a crystal is $n\lambda = 2d \sin \theta$ where d is the separation of the planes, θ is the angle of incidence of the radiation, and n is an integer. Calculate the angles θ at which X-rays of wavelength 1.5×10^{-10} m are reflected by planes separated by 3.0×10^{-10} m.

Solution : We have, $d = 3.0 \times 10^{-10}$ m and $\lambda = 1.5 \times 10^{-10}$ m, so that $\frac{\lambda}{2d} = \frac{1.5 \times 10^{-10}}{2 \times 3 \times 10^{-10}} = \frac{1}{4}$.

$$\text{Therefore } \theta = \sin^{-1} \left(\frac{n\lambda}{2d} \right) = \sin^{-1} \left(\frac{n}{4} \right):$$

$$n = 1 \quad \sin^{-1} (1/4) \approx 14.48^\circ$$

$$n = 2 \quad \sin^{-1} (1/2) = 30^\circ$$

$$n = 3 \quad \sin^{-1} (3/4) \approx 48.59^\circ$$

$$n = 4 \quad \sin^{-1} (1) = 90^\circ$$

SMC-M20 MATHEMATIQUES POUR LA CHIMIE

Problème : The function

$$\phi(x) = a \sin \frac{2\pi x}{\lambda} + b \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$$

represents the superposition of two harmonic waves with the same wavelength. Show that ϕ is

(i) also harmonic with the same wavelength, and

(ii) can be written as $\phi(x) = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda} + \alpha\right)$ where $A = \sqrt{a^2 + b^2}$ and $\tan \alpha = b/a$.

Solution : (i)
$$\begin{aligned}\phi(x + \lambda) &= a \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda} + 2\pi\right) + b \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda} + 2\pi\right) \\ &= a \left[\sin \frac{2\pi x}{\lambda} \cos 2\pi + \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \sin 2\pi \right] + b \left[\cos \frac{2\pi x}{\lambda} \cos 2\pi - \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \sin 2\pi \right] \\ &= a \sin \frac{2\pi x}{\lambda} + b \cos \frac{2\pi x}{\lambda} = \phi(x)\end{aligned}$$

Therefore $\phi(x)$ is periodic with period λ , and represents a harmonic wave with wavelength λ .

(ii)
$$\begin{aligned}A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda} + \alpha\right) &= A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \cos \alpha + A \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \sin \alpha \\ &= a \sin \frac{2\pi x}{\lambda} + b \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \quad \text{if } a = A \cos \alpha \text{ and } b = A \sin \alpha \\ b/a = \tan \alpha \quad a^2 + b^2 &= A^2 (\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha) = A^2 \quad \sqrt{a^2 + b^2} = A\end{aligned}$$

SMC-M20 MATHEMATIQUES POUR LA CHIMIE

Problème : The barometric formula

$$p = p_0 e^{-Mgh/RT}$$

gives the pressure of a gas of molar mass M at altitude h , when p_0 is the pressure at sea level. Express h in terms of the other variables.

Solution : $p = p_0 e^{-Mgh/RT} \rightarrow p/p_0 = e^{-Mgh/RT} \rightarrow \ln(p/p_0) = -Mgh/RT$

Therefore $h = -\frac{RT}{Mg} \ln(p/p_0)$

Problème : The chemical potential of a gas at pressure p and temperature T is

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln(f/p^\ominus)$$

where $f = \gamma p$ is the fugacity and γ is the fugacity coefficient. Express p as an explicit function of the other variables.

Solution : $\mu = \mu^\ominus + RT \ln(f/p^\ominus) \rightarrow \frac{\mu - \mu^\ominus}{RT} = \ln(f/p^\ominus) \rightarrow e^{(\mu - \mu^\ominus)/RT} = f/p^\ominus$

Therefore, putting $f = \gamma p$, $p = \frac{p^\ominus}{\gamma} \exp\left[(\mu - \mu^\ominus)/RT\right]$

SMC-M20 MATHEMATIQUES POUR LA CHIMIE

Problème : In a first-order decomposition reaction, $A \rightarrow \text{products}$, the amount of substance A at time t is

$$x(t) = x(0)e^{-kt}$$

where $x(0)$ is the initial amount of A, and k is the rate constant. The time taken for the amount of A to fall to half of its initial value is called the half-life, $\tau_{1/2}$, of the reaction. Find the half-life for rate constants: **(i)** $k = 3 \text{ s}^{-1}$, **(ii)** $k = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Solution : We have $x(\tau_{1/2}) = x(0)e^{-k\tau_{1/2}} = x(0)/2$.

$$\text{Therefore } \frac{x(\tau_{1/2})}{x(0)} = e^{-k\tau_{1/2}} = \frac{1}{2} \rightarrow -k\tau_{1/2} = \ln \frac{1}{2} = -\ln 2$$

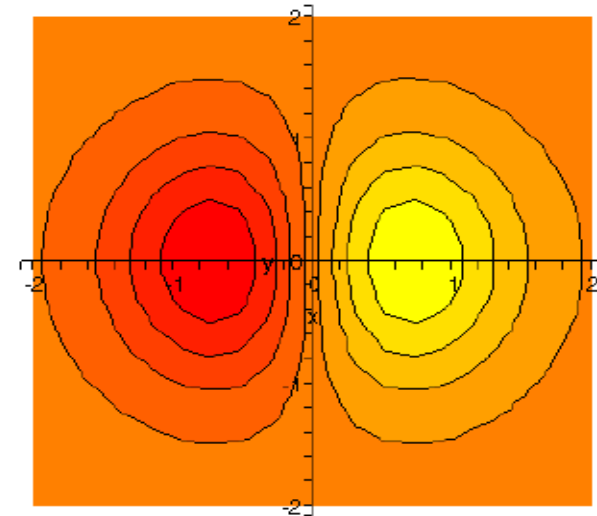
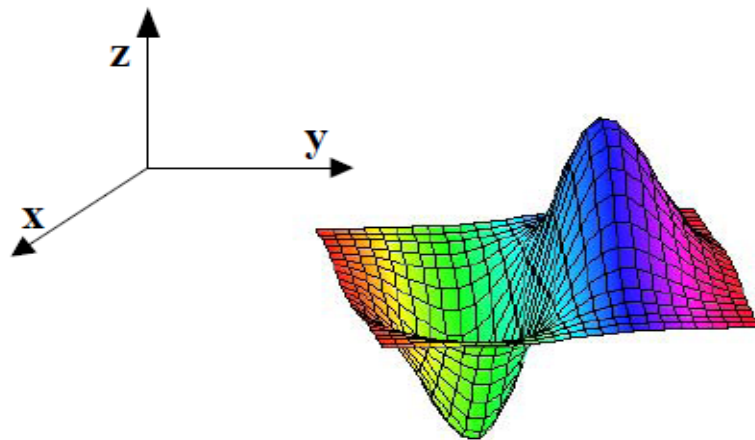
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{0.6931}{k}$$

$$\text{(i) } k = 3 \text{ s}^{-1}, \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{3 \text{ s}^{-1}} \approx 0.2310 \text{ s}$$

$$\text{(ii) } k = 10^{-5} \text{ s}^{-1}, \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{10^{-5} \text{ s}^{-1}} \approx 0.6931 \times 10^5 \text{ s}$$

SMC-M20 MATHEMATIQUES POUR LA CHIMIE

- 3 dim (x,y,z)
 - Transfert de représentation: 2D $\rightarrow$ 3D
 - Isocontour: géographie



- Nous vivons dans un monde à 3 dim ou 4 dim (11 dim peut-être)
 - Coordonnées polaires
 - Coordonnées sphériques

$$U \propto \frac{1}{r^2}$$

CHAPITRE IV

INTEGRATION & DIFFÉRENTIATION DE

Fonctions de plusieurs variables



Lagrange

MSC-M16:E2 MATHEMATIQUES POUR CHIMISTES

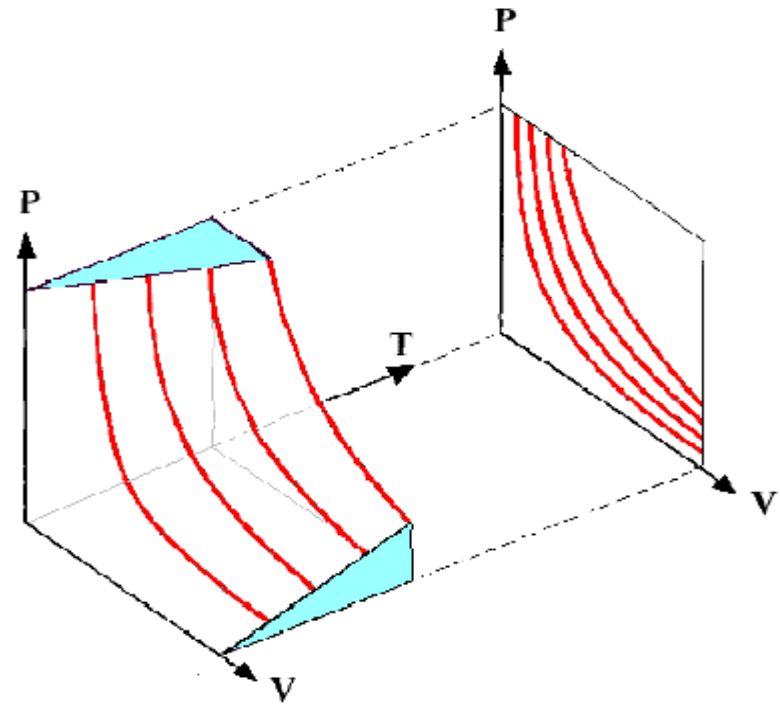
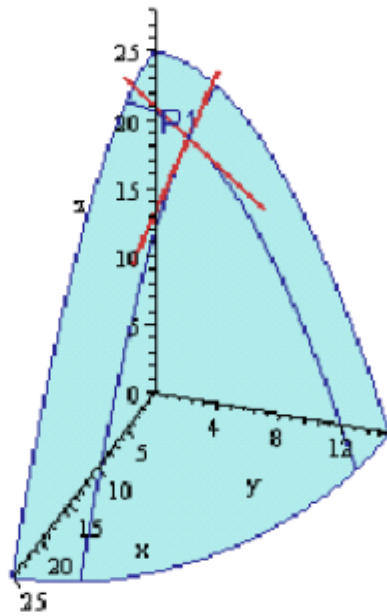
✓ Principes

$$V(n, T, p) = \frac{nRT}{p}$$

$$z = f(x, y) = x^2 - 3xy + 2y^3$$

x et y : variables indépendantes

✓ Représentation graphique

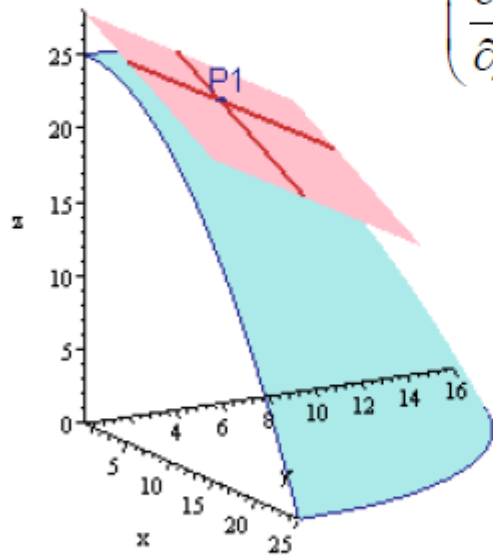


✓ Différentiation partielle

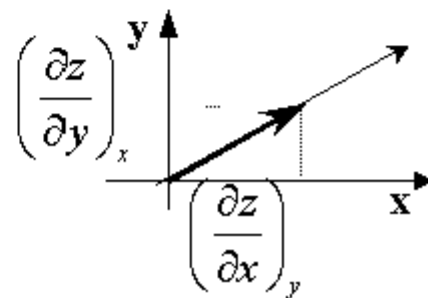
$$z = f(x, y) = x^2 - 3xy + 2y^3$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 2x - 3y \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \left\{ \frac{f(x + \delta x, y) - f(x, y)}{\delta x} \right\}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -3x + 6y^2 \quad \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \lim_{\delta y \rightarrow 0} \left\{ \frac{f(x, y + \delta y) - f(x, y)}{\delta y} \right\}$$



$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ Pente de la courbe dans le plan pour lequel $y = \text{constante}$



$$\left(\frac{\partial z}{\partial r}\right) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cos \theta + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \sin \theta$$

MSC-M16:E2 MATHÉMATIQUES POUR CHIMISTES

- Dérivées plus élevées

$$z = f(x, y) = x^2 - 3xy + 2y^3$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = 2 \quad \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} = 6$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) = -3 \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) = -3$$

Dans le cas des fonctions cubiques: $\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$

Égalité a une grande importance en thermodynamique

- Optimisation avec des contraintes

Méthode des multiplicateurs de Lagrange

Soit: $f(x, y)$ et la contrainte $g(x, y)$

Alors:

$$\frac{\partial f}{\partial x} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial f}{\partial y} - \lambda \frac{\partial g}{\partial y} = 0$$

λ : multiplicateur de Lagrange

Cela peut être généralisé ...



✓ **Différentielle totale**

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

$$dz = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial z}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} dx_i$$



✓ **Propriétés des différentielles**

- Dérivée totale

$$\frac{dz}{dt} = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \frac{dx}{dt} + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \frac{dy}{dt}$$

$$\frac{dz}{dx} = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \frac{dy}{dx}$$

- Le long d'un contour:

$$\delta z = 0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \delta x + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \delta y$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1$$

Règle de chaîne

MSC-M16:E2 MATHÉMATIQUES POUR CHIMISTES

– Équation de Laplace en 2D

Soit: $f(x, y)$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = 0 \quad \text{Équation très importante en sciences physiques}$$

Opérateur différentiel, ou le laplacien: $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \Delta$

$$\nabla^2 f = 0$$

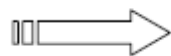
Une solution f de cette équation est appelée fonction harmonique

✓ Différentielle exacte

$$F(x, y)dx + G(x, y)dy = dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

Condition pour que la différentielle soit exacte, est que les deux fonction F et G satisfassent la Relation de Réciprocité d'Euler:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_y$$



Relations de Maxwell; primordiales en thermodynamique

✓ Intégrales de ligne

$$\int_a^b f(x) dx$$

Autre interprétation que « l'aire sous la courbe »

$f(x)$ est une propriété physique

Intégrale de ligne

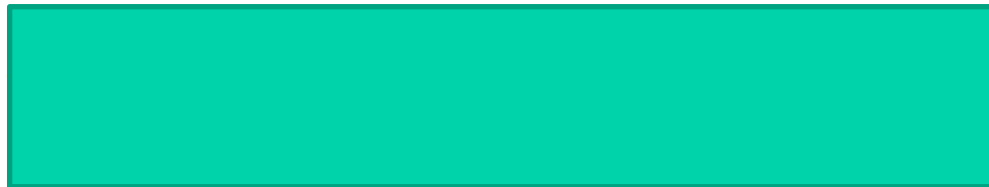
$$I = \int_C f(x, y) ds = \int_C f(x, y(x)) \left[1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right] dx$$

C : chemin d'intégration

$$I = \int_C \left[F(x, y) + G(x, y) \frac{dy}{dx} \right] dx \qquad I = \int_{t_1}^{t_2} \left[F(x, y) \frac{dx}{dt} + G(x, y) \frac{dy}{dt} \right] dt$$

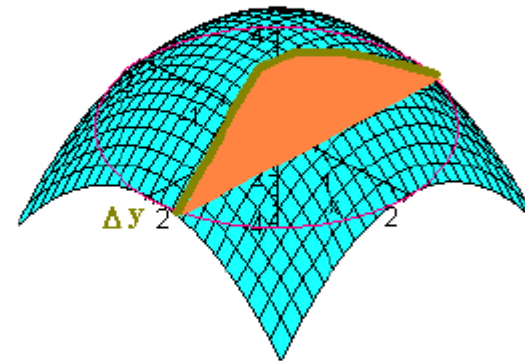
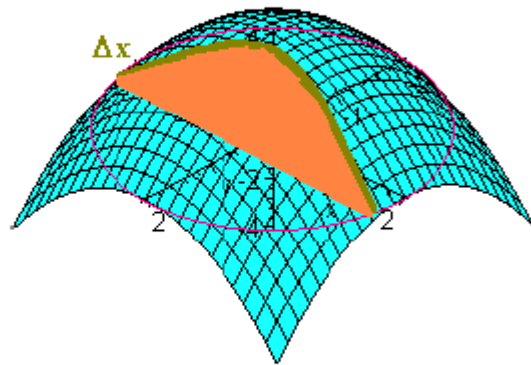
La ligne d'intégration dépend du chemin suivi.

Mais si les forces sont conservatives, alors l'intégrale est indépendante du chemin



✓ Double intégrale

$$\int_c^d \int_a^b f(x, y) dx dy = \lim_{\substack{m \rightarrow 0 \\ n \rightarrow 0}} \sum_{s=1}^n \sum_{r=1}^m f(x_r, y_s) \delta x_r \delta y_s$$



- Double intégrale peut être interprétée comme le volume sous la courbe

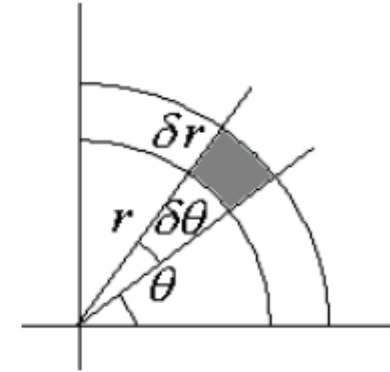
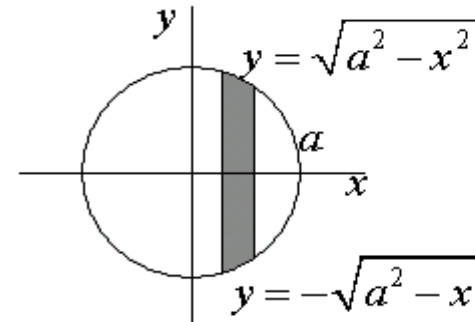
$$\int_R f(x, y) dA = \int_c^d \left\{ \int_{g(x)}^{h(x)} f(x, y) dy \right\} dx$$

✓ **Changement de variables**

$$- \int_a^b f(x) dx = \int_{u(a)}^{u(b)} f(x(u)) \frac{dx}{du} du$$

- Cas général:

$$x = x(u, v) \quad y = y(u, v)$$



$$\iint_R f(x, y) dx dy = \iint_{R^*} f(x(u, v), y(u, v)) |J| du dv$$

$|J|$ est la norme du **Jacobien** de la transformation:

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} \end{vmatrix} = \frac{\partial x}{\partial u} \frac{\partial y}{\partial v} - \frac{\partial x}{\partial v} \frac{\partial y}{\partial u}$$

si $x = r \cos \theta$ et $y = r \sin \theta$

$$J = \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial y}{\partial \theta} - \frac{\partial x}{\partial \theta} \frac{\partial y}{\partial r} = r$$

$$dA = dx dy \rightarrow dA = r dr d\theta$$

- L'intégrale:

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx$$

Transformation de coordonnées cartésiennes en coordonnées polaires

$$I = \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$$

$$I^2 = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy$$

$$I^2 = \frac{1}{4} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr d\theta = \frac{1}{4} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr = \frac{\pi}{4}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

SMC-M20 MATHEMATIQUES POUR LA CHIMIE

Problème : If $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ find $\frac{\partial r}{\partial x}, \frac{\partial r}{\partial y}, \frac{\partial r}{\partial z}$.

Solution : Let $u = x^2 + y^2 + z^2, \quad r = u^{1/2}.$

$$\text{Then} \quad \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial u} \times \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{2} u^{-1/2} \times 2x = \frac{x}{r}$$

$$\text{Similarly,} \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r}, \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r}$$

Problème : If $\phi = f(x - ct) + g(x + ct)$, where c is a constant, show that $\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}$.

Solution : Let $u = x + ct, \quad v = x - ct$

$$\text{Then} \quad \phi = f(u) + g(v), \quad \frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial u} + \frac{\partial g}{\partial v}, \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial v^2}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial g}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t} = c \frac{\partial f}{\partial u} - c \frac{\partial g}{\partial v} \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 f}{\partial u^2} + c^2 \frac{\partial^2 g}{\partial v^2}$$

$$\text{Therefore} \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}$$

CHAPITRE V

INTEGRATION & DIFFÉRENTIATION DE Fonctions en 3 dimensions



Laplace

✓ Principes

- $f(x, y, z)$: fonction de position, ou un champ
- Plus importantes coordonnées:
 - Cartésiennes,
 - Sphériques.

✓ Coordonnées sphériques

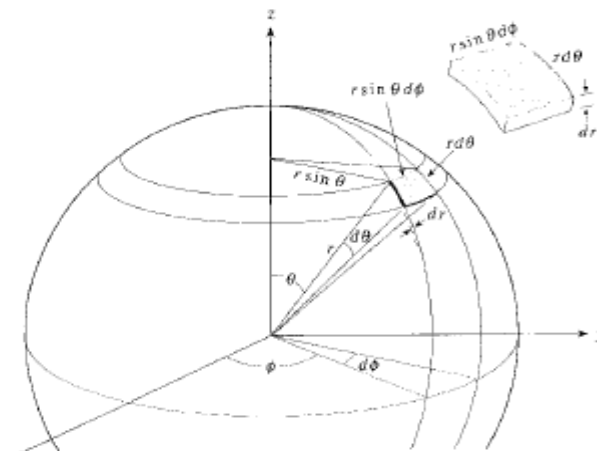
- r : coordonnée radiale
- θ : latitude
- axe z : axe polaire
- ϕ : longitude

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{z}{r}\right)$$

$$\phi = \begin{cases} \tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right) & \text{si } x > 0 \\ \tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right) + \pi & \text{si } x < 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$



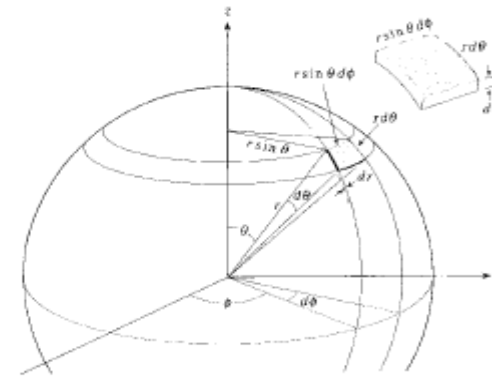
✓ Intégrales de volume

- Généralité

$$\int_V f(x, y, z) dv = \int_{z_1}^{z_2} \int_{y_1}^{y_2} \int_{x_1}^{x_2} f(x, y, z) dx dy dz$$

- Coordonnées sphériques

$$\int_V f(r, \theta, \varphi) dv = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{r_1}^{r_2} f(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$



- Intégrales dans tout l'espace:

$$\int_V f dv = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y, z) dx dy dz$$

en coordonnées cartésiennes

$$= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty f(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

en coordonnées sphériques

$$\text{Angle solide: } \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = 4\pi \text{ stéradians}$$

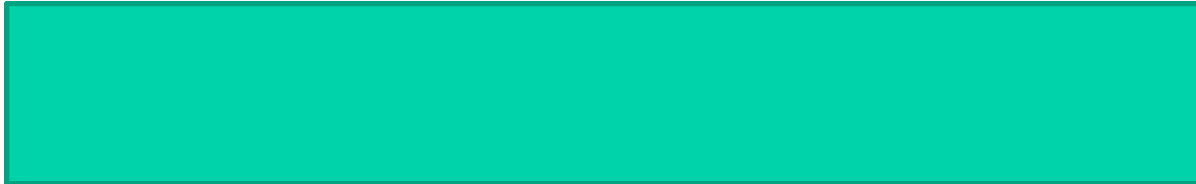
- Valeurs moyennes:

$$\bar{f} = \int_a^b f(x) p(x) dx$$

✓ **L'opérateur de Laplace (laplacien)**

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$



✓ Autres systèmes de coordonnées

- Coordonnées curvilinéaires orthogonales

exemples d'utilisation:

- canevas de Wulf,
- orientation des polymères (rayons X)

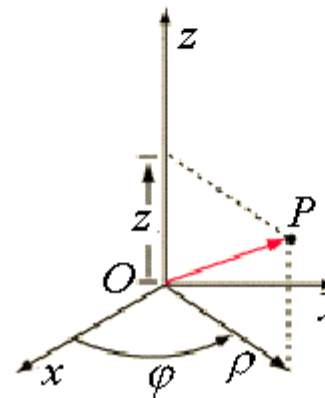
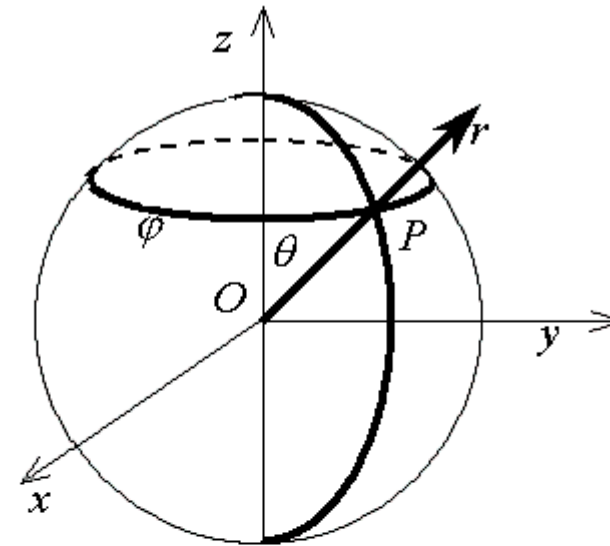
- Coordonnées polaires

$$\begin{cases} x = \rho \cos \phi \\ y = \rho \sin \phi \\ z = z \end{cases}$$

$$dv = \rho d\rho d\phi dz$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

- Coordonnées elliptiques



CHAPITRE VI

Équations différentielles partielles



d'Alembert

✓ Principes

Équation qui contient des dérivées partielles $\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}$ $\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}$

– Équation de diffusion 1D $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial f}{\partial t}$

– Équation de Laplace 3D $\nabla^2 f = 0$

– Équation de Poisson 3D $\nabla^2 f = g(x, y, z)$

– Équation de Schrödinger indépendante du temps $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(x, y, z) \psi = E \psi$

– Équation de Schrödinger dépendante du temps $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(x, y, z) \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$

✓ Solutions générales

– Équation d'une onde 1D $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2}$

solution: $f(x, y) = F(x + vt)$

solution générale: $f(x, y) = F(x + vt) + G(x - vt)$

✓ Séparation des variables

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = 0$$

Principe

$$f(x, y) = X(x)Y(y)$$

$$\left[\frac{1}{X(x)} \frac{dX(x)}{dx} \right] + \left[\frac{1}{Y(y)} \frac{dY(y)}{dy} \right] = 0$$

$$\frac{1}{X(x)} \frac{dX(x)}{dx} = C \quad \frac{1}{Y(y)} \frac{dY(y)}{dy} = -C$$

C est la constante de séparation

$$X(x) = Ae^{Cx}, \quad Y(y) = Ae^{Cy}$$

$$f(x, y) = X(x)Y(y) = De^{C(x-y)}$$

✓ La particule dans une boîte rectangulaire

Cours de chimie quantique ...

✓ La corde vibrante

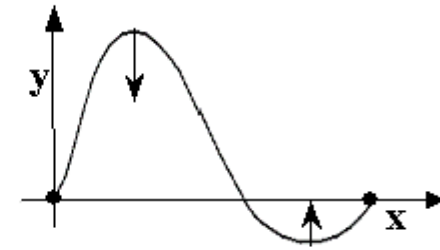
- (Exemple: corde de guitare)

Longueur l , densité linéaire uniforme, ρ

$$y = y(x, t)$$

Mouvement décrit par: $\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$

Conditions limites et périodiques: $y(0, t) = y(l, t) = 0$



- Séparation des variables: $y(x, t) = F(x)G(t)$

$$\frac{1}{F} \frac{d^2 F}{dx^2} = \frac{1}{Gv^2} \frac{d^2 G}{dt^2} = -\lambda^2$$

$$\lambda_n = \frac{n\pi}{l} \quad F_n(x) = \sin \frac{n\pi x}{l}$$

$$\frac{d^2 F}{dx^2} + \omega_n^2 G = 0 \quad \omega_n = \lambda_n v = \frac{n\pi v}{l} \quad G_n(t) = A_n \cos \omega_n t + B_n \sin \omega_n t$$

Fonctions propres:

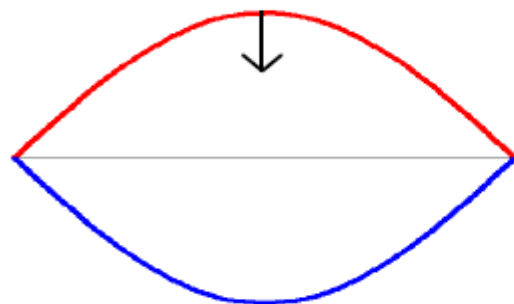
$$y_n(x, t) = \sin \frac{n\pi x}{l} [A_n \cos \omega_n t + B_n \sin \omega_n t]$$

Valeurs propres: $\omega_n = \frac{n\pi v}{l}$

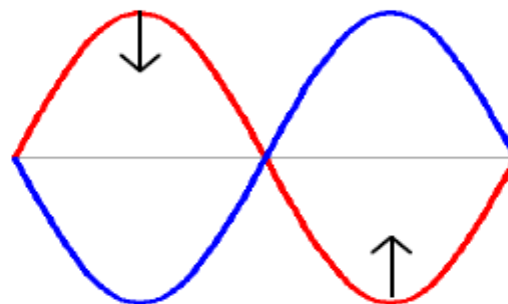
MSC-M16:E2 MATHÉMATIQUES POUR CHIMISTES

- Modes normaux de mouvement

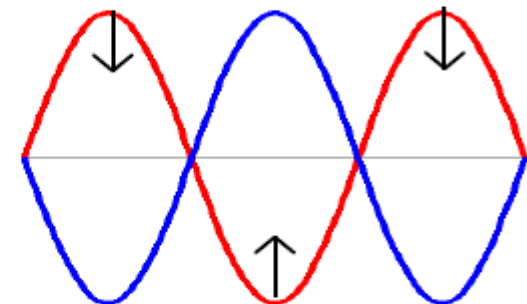
Le n ème mode normal de la corde vibrante: $v_n = \frac{\omega_n}{2\pi}$



$n=1$; la fondamentale



$n=2$; première harmonique



$n=3$; deuxième harmonique

Le n ème mode présente $n-1$ nœuds: points où il n'y a aucun déplacement (*standing wave*)

- La solution complète

Le mouvement n'est pas un pure mode normal, mais une superposition de modes normaux.

$$y_n(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{l} [A_n \cos \omega_n t + B_n \sin \omega_n t]$$

Cette solution satisfait les conditions initiales

$$y(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin \frac{n\pi x}{l} \quad \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_{t=0} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \omega_n \sin \frac{n\pi x}{l}$$

Pb: Trouver la solution de l'équation suivante avec la méthode de séparation des variables

$$2\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

Soit $f(x, t) = F(x) \times G(t)$

Alors $\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{dF(x)}{dx} \times G(t)$, $\frac{\partial f}{\partial t} = F(x) \times \frac{dG(t)}{dt}$

$$2\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial t} = 0 \rightarrow 2\frac{dF(x)}{dx}G(t) + F(x)\frac{dG(t)}{dt} = 0$$

Divisons par $f = F(x) \times G(t)$

alors

$$\left[\frac{2}{F(x)} \frac{dF(x)}{dx} \right] + \left[\frac{1}{G(t)} \frac{dG(t)}{dt} \right] = 0$$

$$\left[\frac{2}{F(x)} \frac{dF(x)}{dx} \right] = C \rightarrow \frac{dF(x)}{dx} = \frac{C}{2} F(x) \quad \text{alors} \quad F(x) = ae^{Cx/2}$$

$$\left[\frac{1}{G(t)} \frac{dG(t)}{dt} \right] = -C \rightarrow \frac{dG(t)}{dt} = -CG(t) \quad \text{alors} \quad G(t) = be^{-Ct}$$

$$f(x, t) = F(x) \times G(t)$$

$$= ae^{Cx/2} \times be^{-Ct} = abe^{C(x/2-t)}$$

$$= Ae^{B(x-2t)}$$

CHAPITRE VII

Les Déterminants



Cauchy



Slater

MSC-M16:E2 MATHEMATIQUES POUR CHIMISTES

✓ Principes

- Comment résoudre un système à n équations linéaires ?
- Généralisation à n dimensions ...
- Résolution d'une paire d'équations:

$$(1) \quad a_1x + b_1y = c_1$$

$$(2) \quad a_2x + b_2y = c_2$$

$$x = \frac{b_2c_1 - b_1c_2}{a_1b_2 - a_2b_1} \quad y = \frac{a_1c_2 - a_2c_1}{a_1b_2 - a_2b_1}$$

Dénominateur $\rightarrow$ déterminant

$$D = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix} = a_1b_2 - a_2b_1$$

$$x = \frac{D_1}{D} \quad D_1 = \begin{vmatrix} c_1 & b_1 \\ c_2 & b_2 \end{vmatrix}$$

$$y = \frac{D_2}{D} \quad D_2 = \begin{vmatrix} a_1 & c_1 \\ a_2 & c_2 \end{vmatrix}$$

– Généralisation

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = |a_{ij}|$$

✓ Déterminants d'ordre 3

$$(1) \quad a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z = b_1$$

$$(2) \quad a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z = b_2$$

$$(3) \quad a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z = b_3$$

$$D_1 = \begin{vmatrix} b_1 & a_{12} & a_{13} \\ b_2 & a_{22} & a_{23} \\ b_3 & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \dots$$

– Mineurs et cofacteurs

• Mineur $\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ \cancel{a_{21}} & \cancel{a_{22}} & \cancel{a_{23}} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = M_{21}$

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}M_{11} - a_{21}M_{21} + a_{31}M_{31}$$

Signe: $(-1)^{i+j}$

- Cofacteur:

$$C_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij}$$

Expansion de Laplace du déterminant:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = \sum_{j=1}^n a_{ij} C_{ij}$$

Remarque: quand n devient grand, il est difficile de résoudre des équations linéaires aussi facilement, cela implique beaucoup de calculs ...

✓ La solution d'équations linéaires

- Règle de Cramer: $x_i = \frac{D_i}{D}$
- Cas où $D=0$
 - (1) $2x + 2y + z = 10$
 - (2) $x + 2y - 2z = -3$
 - (3) $3x + 2y + 4z = 20$

Les équations sont linéairement dépendantes

$$x = 13 - 3z \quad y = \frac{1}{2}(5z - 16)$$

MSC-M16:E2 MATHÉMATIQUES POUR CHIMISTES

– Équations homogènes

Quand tous les b_i sont égaux à 0, les équations sont dites homogènes.

Il suffit qu'un b_i soit différent de 0, pour que le système d'équations soit dit inhomogène.

équation homogène: $x_1 = x_2 = \dots = x_n = 0$ si $D \neq 0$

Si $D = 0$; soit une solution triviale (comme dans le cas précédent), ou une solution non-triviale.

Une solution unique est alors trouvée s'il existe une autre relation entre les variables.

– Équations séculaires

$$\begin{array}{lcl} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = \lambda x_1 & & (a_{11} - \lambda)x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = 0 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = \lambda x_2 & \text{soit} & a_{21}x_1 + (a_{22} - \lambda)x_2 + \dots + a_{2n}x_n = 0 \\ \vdots & & \vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n = \lambda x_n & & a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + (a_{nn} - \lambda)x_n = 0 \end{array}$$

Ces équations séculaires ont une solution non triviale si le déterminant séculaire est nul:

Polynôme d'ordre n en $\lambda \rightarrow$ valeurs de λ sont les n racines du polynôme

Applications: Hückel, vibrations IR

$$\begin{vmatrix} (a_{11} - \lambda) & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & (a_{22} - \lambda) & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & (a_{nn} - \lambda) \end{vmatrix} = 0$$

✓ Propriétés des déterminants

1. Transposition

La valeur d'un déterminant est inchangée si ses lignes et colonnes sont interchangées:

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix}$$

2. Multiplication par une constante:

$$\begin{vmatrix} \lambda a_1 & \lambda b_1 & \lambda c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = \lambda \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

3. Ligne ou colonne de 0

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = 0$$

4. Règle d'addition:

$$\begin{vmatrix} a_1 + d_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 + d_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 + d_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} d_1 & b_1 & c_1 \\ d_2 & b_2 & c_2 \\ d_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

MSC-M16:E2 MATHÉMATIQUES POUR CHIMISTES

5. Interchanger 2 lignes (ou colonnes): antisymétrie

Si 2 lignes (ou 2 colonnes) d'un déterminant sont interchangées,
la valeur du déterminant est multipliée par (-1)

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} a_2 & b_2 & c_2 \\ a_1 & b_1 & c_1 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

6. Égalité entre 2 lignes ou 2 colonnes:
Dû à l'antisymétrie

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_1 & b_1 & c_1 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = 0$$

7. Proportionnalité entre lignes (ou colonnes)

$$\begin{vmatrix} \lambda a_2 & \lambda b_2 & \lambda c_2 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = \lambda \begin{vmatrix} a_2 & b_2 & c_2 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = 0$$

8. La valeur du déterminant reste inchangée si un
multiple d'une ligne (ou colonne) est additionné
à une autre ligne (ou colonne)

$$\begin{vmatrix} a_1 + \lambda a_2 & b_1 + \lambda b_2 & c_1 + \lambda c_2 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

9. Dérivé d'un déterminant

$$\frac{d}{dx} \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{da_1}{dx} & \frac{db_1}{dx} & \frac{dc_1}{dx} \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ \frac{da_2}{dx} & \frac{db_2}{dx} & \frac{dc_2}{dx} \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ \frac{da_3}{dx} & \frac{db_3}{dx} & \frac{dc_3}{dx} \end{vmatrix}$$

✓ Réduction à une forme diagonale

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \dots & a_{1n} \\ 0 & a_{22} & a_{23} & \dots & a_{2n} \\ 0 & 0 & a_{33} & \dots & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22}a_{33} \dots a_{nn}$$

Tout déterminant peut être réduit sous une forme diagonale

✓ Fonctions alternatives

- Fonction alternative ou antisymétrique

$$f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = -f(x_2, x_1, x_3, \dots, x_n)$$

$$f(x_1, x_1, x_3, \dots, x_n) = 0$$

$$\begin{vmatrix} f_1(x_1) & f_1(x_2) & \dots & f_1(x_n) \\ f_2(x_1) & f_2(x_2) & \dots & f_2(x_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_n(x_1) & f_n(x_2) & \dots & f_n(x_n) \end{vmatrix}$$

$n!$ permutations

Particules identiques: fermions, bosons

Déterminant de Slater

CHAPITRE VIII

Les matrices et les transformations linéaires



Sylvester



Cayley

✓ Principes

- Une des applications importantes des matrices en chimie: transformation linéaire lors de la représentation matricielle d'opérations de symétrie dans la description de la symétrie des propriétés d'une molécule, de ces fonctions d'onde, des modes normaux de vibration, ...
- Une matrice: $m \cdot n$ quantités

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix} = (a_{ij}) = [a_{ij}]$$

- Origine: transformation linéaire

Changement de coordonnées de (x,y) à (x',y')

$$\begin{aligned} x' &= a_1x + b_1y \\ y' &= a_2x + b_2y \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Soit

$$\mathbf{r}' = \mathbf{A}\mathbf{r}$$

$\mathbf{r}'$ $\mathbf{r}$ colonnes matrices (vecteurs)

$\mathbf{A}$ matrice carrée

✓ Matrices spéciales

– Matrice carrée

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

termes de la diagonale: a_{ii}

termes hors-diagonale (termes croisés) $a_{ij} \quad i \neq j$

Matrice diagonale

$$\begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix}$$

Matrice unité: $\mathbf{I} =$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Déterminant d'une matrice: $|\mathbf{A}| = \det \mathbf{A} =$

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

Trace d'une matrice: $\text{tr} \mathbf{A} = a_{11} + a_{22} + \dots + a_{nn} = \sum_{i=1}^n a_{ii}$

- Vecteurs

Une matrice colonne: vecteur colonne

Une matrice ligne: vecteur ligne

$$\mathbf{a} = (a_1 \quad a_2 \quad \dots \quad a_n)$$

$$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix}$$

- Transposé d'une matrice:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \\ a_3 & b_3 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{A}^t = \tilde{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \end{pmatrix}$$

- Si la matrice est symétrique, $\mathbf{A}^t = \mathbf{A}$

- Déterminant: $\det \mathbf{A}^t = \det \mathbf{A}$

✓ Algèbre matriciel

- Égalité des matrices $\mathbf{A} = (a_{ij}) \quad \mathbf{B} = (b_{ij})$

$$\mathbf{A} = \mathbf{B} \quad \text{si } a_{ij} = b_{ij} \quad \forall i, j$$

- Addition de matrices: $\mathbf{A} + \mathbf{B} = (a_{ij} + b_{ij})$

MSC-M16:E2 MATHEMATIQUES POUR CHIMISTES

– Multiplication par un scalaire $c\mathbf{A} = (ca_{ij})$

– Multiplication de matrices $\mathbf{C} = \mathbf{AB} = (c_{ij})$

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^n a_{ik} b_{kj}$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{AB} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{a_{i1} \quad a_{i2} \quad \dots \quad a_{in}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & \mathbf{b_{1j}} & \dots & b_{1p} \\ b_{21} & b_{22} & \dots & \mathbf{b_{2j}} & \dots & b_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ b_{n1} & b_{n2} & \dots & \mathbf{b_{nj}} & \dots & b_{np} \end{pmatrix}$$

$\swarrow \quad \searrow$
 n

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1j} & \dots & c_{1p} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2j} & \dots & c_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{j1} & c_{j2} & \dots & \mathbf{c_{ij}} & \dots & c_{jp} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & \dots & c_{mj} & \dots & c_{mp} \end{pmatrix}$$

MSC-M16:E2 MATHÉMATIQUES POUR CHIMISTES

– Propriétés de la multiplication de matrices

- Associativité $\mathbf{A}(\mathbf{BC}) = (\mathbf{AB})\mathbf{C} = \mathbf{ABC}$
- Loi de distribution: $\mathbf{A}(\mathbf{B} + \mathbf{C}) = \mathbf{AB} + \mathbf{AC}$
- Non-Commutativité (en général): $\mathbf{AB} \neq \mathbf{BA}$

Commutateur: $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{AB} - \mathbf{BA}$

- Multiplication par matrice unité: $\mathbf{I}_m \mathbf{A} = \mathbf{A} = \mathbf{A} \mathbf{I}_n$ $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 1 & 2 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 1 & 2 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 1 & 2 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
- Produit nul: $\mathbf{AB} = \mathbf{0}$ n'implique pas qu'une des matrices soit nulle
- Déterminant d'un produit de matrices: $\det \mathbf{AB} = \det \mathbf{A} \cdot \det \mathbf{B} = \det \mathbf{BA}$
- Trace d'un produit de matrices: $\text{tr} \mathbf{AB} = \text{tr} \mathbf{BA}$ *matrices carrées*
- Transposé d'un produit de matrices: $(\mathbf{AB})^t = \mathbf{B}^t \mathbf{A}^t$

✓ **Matrice inverse**

- Soient 2 matrices carrées, **A** et **B**, alors **B** est la matrice inverse de **A** (et inversement) si:

$$\mathbf{AB} = \mathbf{BA} = \mathbf{I}$$

$$\mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{AA}^{-1} = \mathbf{I}$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A}^{-1} = \frac{1}{\det \mathbf{A}} \begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix}$$

$$\text{if } \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} \text{ then } \mathbf{A}^{-1} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 4 & -2 \\ -3 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 4 & -2 \\ -3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -2 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

A est dire matrice non-singulière

- Procédure générale d'obtention d'une de l'inverse d'une matrice non-singulière

1. Obtention de la matrice des cofacteurs: $\mathbf{A} = (a_{ij}) \rightarrow (C_{ij})$

2. Transposition de cette matrice: $(C_{ij}) \rightarrow \hat{\mathbf{A}} = (C_{ji})$

Obtention de la matrice adjointe $\hat{\mathbf{A}}$

3. Division de la matrice adjointe par le déterminant: $\mathbf{A}^{-1} = \frac{\hat{\mathbf{A}}}{\det \mathbf{A}}$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

$$\det \mathbf{A} = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta = 1, \quad \mathbf{B} = \mathbf{A}^{-1}$$

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \cos(-\theta) & -\sin(-\theta) \\ \sin(-\theta) & \cos(-\theta) \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

- Inverse du produit de matrices: $(\mathbf{AB})^{-1} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}^{-1}$

$$\mathbf{BA} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbf{I}$$

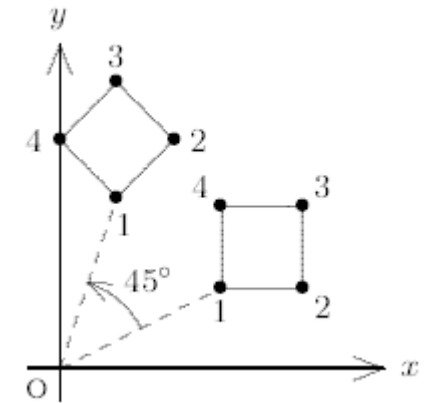
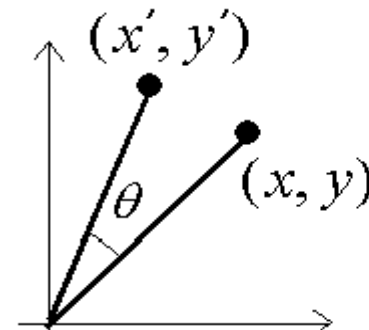
cas particulier: $\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^T$.

✓ Transformations linéaires

$$\mathbf{x}' = \mathbf{A}\mathbf{x}$$

- $\mathbf{A}$ est la matrice de transformation

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$



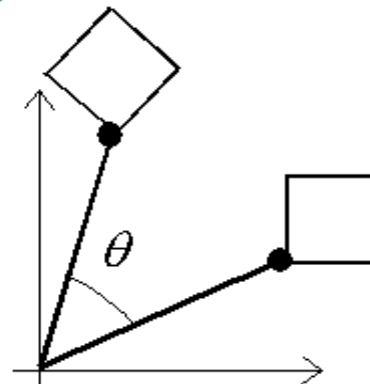
- Si 2 transformations

$$\mathbf{x}'' = \mathbf{B}\mathbf{x}'$$

$$\mathbf{x}'' = \mathbf{B}\mathbf{A}\mathbf{x} = \mathbf{C}\mathbf{x}$$

- Transformation de matrices

$$\mathbf{X}' = \mathbf{A}\mathbf{X}$$



$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 3 & 3 & 2 \\ 1 & 1 & 2 & 2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 & 0 \\ 3 & 4 & 5 & 4 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{2}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{3}{\sqrt{2}} & \frac{4}{\sqrt{2}} & \frac{5}{\sqrt{2}} & \frac{4}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

$$(x, y) = (2, 1), (3, 1), (3, 2), (2, 2)$$

$$\theta = \frac{\pi}{4} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(x', y') ?$$

✓ Matrice orthogonale

$$\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^t$$

– Exemple:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

– Les colonnes (et les lignes) forment alors un système de vecteurs orthonormés

– Transformations orthogonales

Le produit scalaire des vecteurs est préservé.

Exemple: transformation du carré → la taille et la forme ont été préservés

$$\mathbf{x}' = \mathbf{A}\mathbf{x}$$

✓ Opérations de symétrie

– cours de spectroscopie

CHAPITRE IX

Les matrices et le problème aux valeurs propres



Frobenius



d'Alembert

✓ Principes

Détermination des valeurs propres et vecteurs propres d'une matrice carrée: problème aux valeurs propres: Importance majeure en sciences physiques

✓ Systèmes d'équations linéaires

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{y}$$

Si $\det \mathbf{A} \neq 0$, i.e. $\mathbf{A}$ n'est pas singulière, alors:

$$\mathbf{A}^{-1}(\mathbf{Ax}) = (\mathbf{A}^{-1}\mathbf{A})\mathbf{x} = \mathbf{Ix} = \mathbf{x}$$

Soit:

$$\mathbf{x} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{y}$$

ce qui est équivalent à la règle de Cramer

Dans le cas homogène: $\mathbf{Ax} = 0$

si $\mathbf{A}$ n'est pas singulière, $\mathbf{x} = 0$

si $\mathbf{A}$ est singulière, solution triviale ($\mathbf{x}=0$), ou autres solutions ...

MSC-M16:E2 MATHÉMATIQUES POUR CHIMISTES

✓ Problème aux valeurs propres

– Soit l'équation associée à une matrice carrée: $\mathbf{Ax} = \lambda \mathbf{x}$

Celle-ci peut se réécrire: $(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{I}) \mathbf{x} = \mathbf{0}$

Nous obtenons alors les équations séculaires, et donc:

déterminant séculaire (ou caractéristique) de $\mathbf{A}$ $\det(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{I}) = 0$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -2 & 1 & 1 \\ -11 & 4 & 5 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\det(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{I}) = D = \begin{vmatrix} -2-\lambda & 1 & 1 \\ -11 & 4-\lambda & 5 \\ -1 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$D = -(\lambda + 1)(\lambda - 1)(\lambda - 2) = 0$$
$$\lambda = -1, +1, \text{ and } +2.$$

Les valeurs de λ pour lesquelles l'équation aux valeurs propres présentent des solutions non nulles, sont les **valeurs propres** (*eigenvalue*) de la matrice $\mathbf{A}$.

Une matrice d'ordre n a n valeurs propres, qui forment ainsi le spectre de valeurs propres de $\mathbf{A}$.

En général, 2, ou davantage, valeurs propres sont égales $\rightarrow$ valeurs propres **dégénérées**.

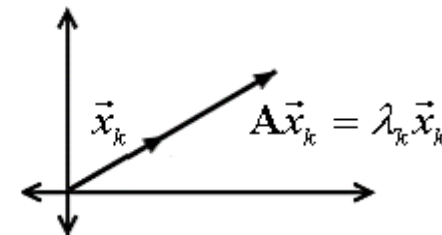
À λ_k , correspond une solution: $\mathbf{x}_k$ appelée **vecteur propre**

$$\mathbf{Ax}_k = \lambda_k \mathbf{x}_k$$

2 matrices d'importance dans les sciences physiques

- Matrices symétriques réelles
- Matrices d'Hermite complexes, il n'y a que des valeurs propres distincts, i.e. non-dégénérées.

Les valeurs propres obtenues sont réelles.



MSC-M16:E2 MATHÉMATIQUES POUR CHIMISTES

– Propriétés des vecteurs propres

- Propriété 1:

Si $\mathbf{x}$ est un vecteur propre correspondant à une valeur propre, λ , alors $k\mathbf{x}$ est aussi un vecteur propre correspondant à la même valeur propre.

- Propriété 2:

Si A est une matrice symétrique (réelle), les vecteurs propres correspondant à des valeurs propres distinctes sont orthogonaux.

- Propriété 3:

Pour une matrice symétrique, les vecteurs propres correspondant à la même valeur propre sont soit orthogonaux, peuvent le devenir.

- Théorème:

Les n vecteurs propres d'une matrice symétrique réelle d'ordre n forment (ou peuvent former) un système de n vecteurs unités orthogonaux (i.e. orthonormés).

$$\mathbf{x}_k^t \mathbf{x}_l = \delta_{kl}$$

✓ **Diagonalisation de matrice**

$$\mathbf{A}\mathbf{x}_k = \lambda_k \mathbf{x}_k \quad k \in \mathbb{N}^*$$
$$\mathbf{X} = (\mathbf{x}_1 \quad \mathbf{x}_2 \quad \dots \quad \mathbf{x}_n) = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{m1} & x_{m2} & \dots & x_{mn} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{AX} &= (\mathbf{Ax}_1 \quad \mathbf{Ax}_2 \quad \dots \quad \mathbf{Ax}_n) \\ &= (\lambda_1 \mathbf{x}_1 \quad \lambda_2 \mathbf{x}_2 \quad \dots \quad \lambda_n \mathbf{x}_n) \\ &= \mathbf{XD} \end{aligned}$$

D: Matrice de diagonalisation dont les éléments de la diagonale sont les valeurs propres de **A**

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{AX} \implies \mathbf{A} \text{ a été réduite à la forme diagonale } \mathbf{D}$$

– Implications

1. La trace de $\mathbf{A}$ est égale à la somme des valeurs propres de $\mathbf{A}$

$$\sum_{k=1}^n \lambda_k = \text{tr} \mathbf{A}$$

2. Le déterminant de $\mathbf{A}$ est égal au produit des valeurs propres de $\mathbf{A}$

$$\prod_{k=1}^n \lambda_k = \det \mathbf{A}$$

✓ **Matrices complexes**

$$\mathbf{A} = \mathbf{B} + i\mathbf{C}$$

– Matrice conjuguée hermitique

$$\mathbf{A}^\dagger = (\mathbf{A}^*)^t = (\mathbf{A}^t)^*$$

Elle joue le même rôle que les matrices transposées pour les matrices réelles

– **Matrices hermitiques**

$$\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}$$

Une matrice hermitique réelle est une matrice symétrique

- Les valeurs propres d'une matrice hermitique sont réelles
- Les vecteurs propres d'une matrice hermitique d'ordre n forment un système de n vecteurs orthogonaux
- Une matrice hermitique $\mathbf{A}$ est réduite à sa forme diagonale par le biais d'une transformation unitaire

$$\mathbf{D} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{U}$$

$$\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1} \quad (\text{matrice unitaire})$$

FIN

Bon Courage