

Chapitre VII. Techniques de mesure

1. Techniques expérimentales de mesure
 - 1.1. Techniques séparant les espèces
 - 1.2. Techniques regroupant plusieurs espèces
 - 1.2.1. Mesure de la pression
 - 1.2.2. Conductimétrie
 - 1.2.3. Spectrophotométrie d'absorption (UV-Visible, IR)
 - 1.2.4. Spectrophotométrie d'émission de fluorescence
 - 1.2.5. Polarimétrie
 - 1.2.6. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)
 - 1.3. Réactions rapides
 - 1.3.1. Relaxation chimique
 - 1.3.2. Flux stoppé
 - 1.4. Réactions ultra-rapides
2. Echantillonnage
 - 2.1. Combien de points ?
 - 2.2. Quels points ?
 - 2.3. Préférer le bruit
 - 2.4. Multiplier les expériences indépendantes
 - 2.5. On n'a pas toujours le choix
3. Concentration en fonction des grandeurs mesurables

VII. TECHNIQUES DE MESURE

1. Techniques expérimentales de mesure

Du point de vue expérimental, une étude cinétique nécessite l'acquisition de données en fonction du temps, au cours de la réaction.

Le plus souvent, on ne mesure pas directement la concentration mais une grandeur qui est une fonction, souvent proportionnelle, des concentrations, Y . On peut utiliser diverses techniques, en fait toute méthode de dosage.

Dans cette section nous mentionnerons les plus utilisées et quelques éléments qui nous paraissent particulièrement importants pour leur utilisation en cinétique.

[Table des principales grandeurs et unités physico-chimiques.](#)

1.1. Techniques séparant les espèces

Elles permettent d'accéder, moyennant en général un étalonnage externe ou interne, aux *concentrations d'espèces isolées*. Ceci peut compenser leurs inconvénients. En effet, ces techniques impliquent en général des prélèvements du mélange réactionnel au cours de la réaction, donc une perturbation possible ou même un arrêt de la réaction. Ainsi, d'une part, les prises d'essai subséquentes pourront ne pas correspondre au déroulement réel de la réaction, et, d'autre part, il peut y avoir une

évolution dans la prise d'essai elle-même entre le moment de la prise et le moment de la mesure. Il faudra donc soit éviter soigneusement ces inconvénients, par une "trempe" de la réaction (par exemple l'ajout d'un inhibiteur) soit les inclure dans la modélisation même du système étudié, ce qui peut s'avérer délicat.

On peut citer, de façon non exhaustive :

- La résonance magnétique nucléaire (RMN), par intégration des pics correspondant à une espèce particulière
- La chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou liquide (HPLC), éventuellement couplée à la Spectrométrie de Masse
- Toute méthode de dosage chimique.

1.2. Techniques regroupant plusieurs espèces

Elles permettent en général la prise de mesure *in situ*, sans perturber le déroulement de la réaction. A ce titre, elles sont évidemment préférables. De plus elles sont généralement plus simples à mettre en œuvre. En contrepartie, elles ne permettent pas d'accéder directement aux concentrations d'espèces isolées mais seulement à une combinaison linéaire de celles-ci. Nous nous intéresserons uniquement au cas, très fréquent, où la grandeur mesurée Y est de la forme générale :

$$Y = \sum \alpha_i C_i \quad (1)$$

où α_i désigne des coefficients constants propres à chaque espèce et C_i les concentrations, variables, de ces espèces.

Si les valeurs des α_i sont connues, ou si on peut les déterminer par des méthodes indépendantes, il suffira de les inclure dans le traitement des données. Dans le cas contraire, ils constitueront autant d'**inconnues supplémentaires** qui peuvent rendre le traitement des données un peu plus difficile.

Nous rappellerons simplement les formes particulières de l'équation (1) dans quelques techniques courantes. Les deux premières, mesure de la pression et conductimétrie délivrent un signal unique. Les techniques spectroscopiques permettent d'obtenir plusieurs signaux, par exemple à différentes longueurs d'onde.

Ces techniques de mesure étant appliquées en général *in situ*, il est impératif que le temps d'homogénéisation du réacteur soit petit devant l'échelle de temps de la réaction. C'est pourquoi, il est en général impératif d'avoir recours à une **agitation efficace** de la cellule de mesure. Faute de quoi, on aura une distorsion de la courbe obtenue en fonction du temps, qui peut conduire à une mauvaise interprétation des données.

De même, il convient de s'assurer que le temps affecté à chaque mesure correspond bien au temps réel de la réaction. Supposons, par exemple, que des mesures soient obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à balayage, en effectuant des balayages répétitifs à intervalles de temps réguliers. Le temps à affecter à la mesure à la longueur d'onde λ sera celui du début du balayage correspondant plus le temps de balayage depuis la longueur d'onde initiale jusqu'à λ , ce qui conduira à affecter des temps différents pour des longueurs d'onde différentes. Cette remarque est évidemment sans objet si l'on utilise un spectrophotomètre à barrette de diodes ou à balayage très rapide.

1.2.1. Mesure de la pression

La réaction doit avoir lieu en phase gazeuse, ou hétérogène avec dégagement ou consommation de gaz, à volume constant. La pression totale mesurée, P , est la somme des pressions partielles :

$$P = \sum P_i \quad (2)$$

avec, dans l'hypothèse du gaz parfait,

$$P_i = RT n_i / V = RT C_i \quad (3)$$

d'où :

$$P = RT \sum C_i \quad (4)$$

1.2.2. Conductimétrie

Elle permet de suivre la variation de la concentration des ions en solution. La conductivité d'un ion varie avec sa nature. La conductivité totale d'une solution très diluée a pour expression :

$$\sigma = \sum \lambda_i^0 / |z_i| C_i \quad (5)$$

λ_i^0 est la conductivité molaire ionique (Siemens.m².mol⁻¹) de l'ion i (à dilution infinie) ;
 $|z_i|$ est la valeur absolue de sa charge ;
la conductivité σ est exprimée en général en Siemens.m⁻¹.

1.2.3. Spectrophotométrie d'absorption (UV-Visible, IR)

C'est une technique très employée pour les études cinétiques en phase liquide car elle permet, dans beaucoup de cas, un suivi de la réaction *in situ* et sans la perturber (ce dont il faudra s'assurer, toutefois, dans le cas où la réaction fait intervenir des composés photosensibles).

La **loi de Beer-Lambert** permet de relier l'absorbance mesurée à une longueur d'onde aux concentrations. Si une seule espèce du mélange réactionnel absorbe :

$$A^\lambda = \log(I_0^\lambda / I^\lambda) = \varepsilon^\lambda \ell C \quad (6)$$

I_0^λ et I^λ sont les intensités lumineuses incidente et transmise, respectivement ;
 ℓ est le trajet optique (habituellement en cm);
 ε^λ est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce considérée à la longueur d'onde λ , habituellement exprimé en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Mais en général plusieurs espèces absorbent et la loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$A^\lambda = \ell \sum \varepsilon_i^\lambda C_i \quad (7)$$

Choix des longueurs d'onde :

La plupart des spectrophotomètres modernes, à barrettes de diodes en particulier mais pas seulement, permettent l'acquisition du spectre entier, ou plus exactement d'une plage de longueurs d'onde étendue, dans un temps très court (de l'ordre de la seconde à quelques millisecondes). Il serait donc dommage de se priver de cette mine d'information en se limitant à l'acquisition de l'absorbance à une seule longueur d'onde.

L'acquisition des "spectres entiers" en fonction du temps étant réalisée, la première étape sera de les examiner attentivement, afin de déterminer, parmi toutes les longueurs d'onde disponibles, lesquelles devront être retenues.

D'abord, certaines d'entre elles devront être absolument écartées parce qu'elles apporteraient une information faussée. Les principales causes d'exclusion sont :

- Absorbance au delà de la limite de linéarité de l'appareil utilisé (disons > 2 pour la plupart des appareils). Dans ce cas, il sera cependant souvent possible d'utiliser des longueurs d'onde voisines, sur les flans ou les pieds de bandes, ou éventuellement de diluer la solution.
- Absorbance, au contraire, très faible, en deçà de la limite de sensibilité. Il faut tenir compte ici non seulement de la sensibilité proprement dite, mais aussi de la dérive dans le temps de l'appareil, si on ne sait pas la corriger.

Certaines longueurs d'onde n'apporteraient qu'une information redondante, il est donc en général inutile de les retenir. C'est le cas si le spectre observé correspond à une seule espèce ou à un mélange d'espèces en proportions constantes. Toutes les longueurs d'onde contiennent alors la même information et il suffira d'en choisir une. On choisit souvent le maximum car c'est là qu'il y a la plus grande amplitude de variation, mais tout autre choix peut être judicieux.

C'est le cas également si le spectre observé correspond à la transformation d'une espèce en une autre, sans intermédiaire. Cela correspond au schéma $A \rightarrow B$ (ou $A \leftrightarrow B$), sans préjuger bien sûr de la cinétique elle-même. Il peut y avoir dans ce cas la présence d'un ou plusieurs points isosbestiques. La situation se ramène alors exactement au cas ci-dessus. En effet, si C_0 est la concentration initiale totale, on peut écrire $[B] = C_0 - [A]$ et l'équation (7) prend la forme :

$$A^\lambda = \ell \left(\varepsilon^\lambda_A [A] + \varepsilon^\lambda_B (C_0 - [A]) \right) = \ell \left(\varepsilon^\lambda_B C_0 + (\varepsilon^\lambda_A - \varepsilon^\lambda_B) [A] \right) \quad (8)$$

c'est-à-dire que la variation de l'absorbance apporte la même information quelle que soit la longueur d'onde.

Points isosbestiques :

Il y a un point *isosbestique* (du grec : égale extinction) à une longueur d'onde λ lorsque l'absorbance ne varie pas en fonction d'une variable comme la température, la concentration d'un additif, ou, pour ce qui nous intéresse ici, au cours du temps, . Cela se produit le plus souvent dans le cas d'une transformation d'une espèce en une autre, *sans intermédiaire*, lorsque ces deux espèces ont le même coefficient d'extinction molaire à cette longueur d'onde. La présence d'un point isosbestique peut donc être considérée comme un *signe fort* d'une telle transformation.

Toutefois, il ne doit pas en être considéré comme la preuve absolue, en effet l'égalité $\ell \cdot \sum (\varepsilon_\lambda \cdot C_i) = \text{cte}$ (voir eq (7)) pourrait en toute rigueur être vérifiée dans d'autres situations. Pour s'en convaincre il suffit de considérer, par exemple, un schéma de type $A \rightarrow B \rightarrow C$: rien n'interdit a priori que les coefficients d'extinction molaire de A, B et C soient tous trois égaux à une longueur d'onde donnée et il y aurait alors un point isosbestique. Cependant, une analyse visuelle plus précise, ou une déconvolution, de l'ensemble du spectre résulterait de déceler la présence d'un intermédiaire, à la différence du cas $A \rightarrow B$.

La prudence s'impose particulièrement en présence d'un point isosbestique à un niveau d'absorbance très faible : il peut résulter tout simplement de coefficients d'extinction molaire très faible pour toutes les espèces présentes de sorte que l'absorbance totale ne varie pratiquement pas.

Inversement, l'absence de point isosbestique ne permet évidemment pas de conclure à la présence d'un intermédiaire : il n'y aura pas de point isosbestique, même dans la situation $A \rightarrow B$, si les spectres de A et B ne se croisent pas.

Enfin, contrairement à une idée hélas assez répandue, le nombre de points isosbestiques n'a aucune signification particulière.

En dehors de ces situations, on choisira bien sûr en priorité les longueurs d'onde "pures", c'est-à-dire où une seule espèce absorbe, s'il en existe, puisque cela revient alors à une technique séparant les espèces. Cependant, c'est plutôt rare en pratique et il faudra se contenter d'un compromis en recherchant les longueurs d'onde à la fois "les plus pures" et les plus différentes possible du point de vue cinétique.

Complément : matrice d'absorbance

1.2.4. Spectrophotométrie d'émission de fluorescence

Si des espèces fluorescentes interviennent dans la réaction, il peut être possible d'en suivre les cinétiques par la mesure de l'intensité d'émission de fluorescence. Pour une espèce donnée F, excitée à la longueur d'onde λ_{EX} , l'intensité relative de fluorescence à la longueur d'onde d'émission λ_{EM} est donnée par :

$$I_F = K I_{a,F} \quad (9)$$

K est un facteur de réponse regroupant la sensibilité de l'appareil pour les réglages utilisés (λ_{EX} , largeur des fentes, gains des détecteurs, etc.) et la réponse propre de l'espèce fluorescente (rendement quantique de fluorescence rapporté à λ_{EM}).

$I_{a,F}$ est "l'intensité" ou, plus exactement, la *densité volumique de flux lumineux*, exprimée par exemple en $\text{einstein} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, absorbée par F à λ_{EX} :

$$I_{a,F} = I_0 (1 - 10^{-A_{tot}}) A_F / A_{tot} \quad (10)$$

avec I_0 l'intensité incidente, A_{tot} et A_F les absorbances totale et de F, respectivement, à λ_{EX} . On peut développer en série de Taylor :

$$I_{a,F} = I_0 \left[2.3 A_{tot} - (2.3 A_{tot})^2 / 2 + (2.3 A_{tot})^3 / 6 - \dots \right] A_F / A_{tot} \quad (10bis)$$

Ainsi, **lorsque A_{tot} reste très petit (< 0.05)**, on peut négliger les termes de degrés supérieurs dans le développement, et en posant $K' = 2.3 K I_0 \epsilon_{F,EX} \ell$, on obtient une relation linéaire entre l'intensité de fluorescence et la concentration de F :

$$I_F = K' C_F \quad (11)$$

Cette relation peut être généralisée au cas où plusieurs espèces fluorescentes interviennent au cours de la réaction :

$$I = \sum K'_i \cdot C_i \quad (12)$$

La situation est donc analogue à la spectrophotométrie d'absorption, et en présente les principales caractéristiques. La différence, qui peut être un avantage décisif, c'est qu'on peut ici, par le choix de la longueur d'onde d'excitation sélectionner un peu plus la ou les espèces suivies.

Toutefois, l'utilisation de cette technique est plus délicate : il faut s'assurer d'une part que les espèces ne sont pas photosensibles, la source excitatrice étant relativement puissante, et d'autre part que l'absorbance totale ne dépasse pas 0.05, ce qui suppose des concentrations très faibles et tous les problèmes qui peuvent se poser alors (précision des préparations, pollution par des traces)

1.2.5. Polarimétrie

En phase liquide, on mesure le pouvoir rotatoire des espèces optiquement actives, c'est-à-dire l'angle de rotation du plan de polarisation de la lumière, donné par la loi de Biot, étendue aux cas de plusieurs espèces optiquement actives :

$$\alpha = \ell \sum [\alpha_i]_{\lambda,T} C_i \quad (13)$$

ℓ est la longueur du trajet optique;

$[\alpha_i]_{\lambda,T}$ est le pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce i à la température T et pour la longueur d'onde λ .

1.2.6. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN, déjà mentionnée dans les techniques par séparation des espèces, peut aussi être utilisée dans certains cas en considérant cette fois, non l'intégration des pics correspondant à une espèce pure, mais la *variation du déplacement chimique* de certains protons (ou autres noyaux), correspondant à des sites particuliers et impliqués dans plusieurs espèces. Si la vitesse d'échange entre ces différentes espèces est suffisamment grande par rapport à l'échelle de temps de la RMN, le déplacement chimique observé dépend des proportions relatives de ces espèces. Celui du noyau correspondant au site i a pour expression :

$$\delta^i = \sum_j \delta_j^i X_j \nu_j \quad (14)$$

δ_j^i est le déplacement chimique correspondant à l'espèce j seule ;

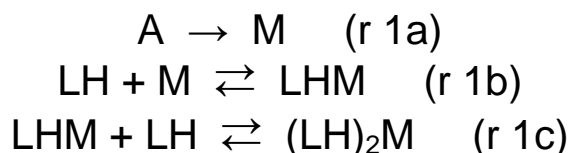
X_j est sa fraction molaire ($X_j = C_j / C_{tot}$; C_{tot} = concentration totale des espèces contenant le proton i) ;

ν_j le coefficient stœchiométrique du noyau considéré dans l'espèce j .

En fait cette technique est utilisée surtout pour la détermination de constantes d'équilibres. On peut cependant imaginer de l'utiliser en cinétique, par exemple dans le cas où la position d'un équilibre rapide serait déplacée au cours d'une réaction.

exemple :

Imaginons le mécanisme réactionnel suivant :



où la première réaction est lente tandis que les équilibres indiqués par les deux réactions réversibles suivantes sont très rapides. Au fur et à mesure de la délivrance de M, la position de ces équilibres sera donc déplacée (mais toujours à l'équilibre). LH désigne un ligand présentant un proton particulier, LHM et (LH)₂M deux complexes avec M. Le proton H est commun à ces trois espèces, mais avec un environnement différent, qui peut se traduire par un déplacement chimique différent.

Il peut être alors possible de suivre l'évolution au cours de la réaction du déplacement chimique global :

$$\delta^H = (\delta^H_{LH} C_{LH} + \delta^H_{LHM} C_{LHM} + 2 \delta^H_{(LH)_2M} C_{(LH)_2M}) / (C_{LH} + C_{LHM} + C_{(LH)_2M}) \quad (14b)$$

1.3. Réactions rapides

Lorsque l'échelle de temps de la réaction devient du même ordre de grandeur, ou plus petite, que le temps d'homogénéisation du réacteur, disons pour fixer les idées des échelles de temps inférieures à quelques secondes, il est nécessaire d'utiliser des techniques adaptées, telles que :

1.3.1. Relaxation chimique

Elle n'est utilisable que si l'état d'équilibre (ou stationnaire) de la réaction dépend de facteurs physiques qu'on est capable de faire varier très brutalement. On effectuera alors, par exemple, un *saut de température* ou un *saut de pression*, et on observera l'effet de ce saut à l'aide d'une technique à très court temps de réponse. Deux démarches sont possibles :

- soit la valeur du saut est maintenue, et on étudie alors la cinétique de relaxation vers le *nouvel état d'équilibre*

- soit le saut n'est qu'une perturbation très brève, avec retour très rapide à la valeur initiale et on étudie la cinétique de relaxation vers l'*équilibre initial*, au voisinage de ce dernier.

La perturbation, ou écart initial à l'équilibre, est en général relativement petite. Or nous avons vu que dans ces conditions toute relaxation tend vers un ordre 1 (chap. III - [ordre 2 général](#) et [ordre 2 réversible](#)). Il faut donc être très prudent quant aux conclusions qu'on peut tirer de cette méthode.

1.3.2. Flux stoppé

Cette méthode très utilisée en particulier pour suivre les réactions enzymatiques, s'apparente en fait à la relaxation chimique : à l'aide d'un appareillage mécanique particulier, on fait passer brutalement le système d'une situation de *réacteur ouvert CSTR* à l'état stationnaire, dont la valeur dépend du flux, à celle de réacteur fermé, soit à flux nul. Il s'agit donc d'une relaxation chimique consécutive à un *saut de flux*.

Avec un appareillage de type voisin, on peut réaliser également un *saut de concentration*, le flux étant maintenu constant.

1.4. Réactions ultra-rapides

Pour suivre des réactions ultra rapides, comme les réactions de relaxation des états excités, on peut utiliser des techniques telles que la fluorescence résolue en temps, la photolyse éclair (de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-12} s) ou l'absorption transitoire (jusqu'à 10^{-15} s).

Le point commun à toutes ces techniques est le déclenchement de la réaction par une impulsion lumineuse, de durée aussi courte que possible. En fait, dans ces situations, les échelles de temps de tous les éléments de la chaîne de mesure interfèrent et on peut citer parmi les principaux problèmes à résoudre :

- trouver des détecteurs à temps de réponse très court, capables de mesurer pendant des temps très brefs et dont on sait corriger les éventuels défauts
- synchroniser le déclenchement de la réaction et de la prise de mesures
- savoir corriger l'influence de la forme de l'impulsion de déclenchement sur la cinétique elle-même (la cinétique obtenue est le produit de convolution de la cinétique réelle par l'impulsion).

Généralement, on utilise une technique d'accumulation, c'est-à-dire qu'on effectue la somme d'une série de cycles impulsion/réponse.

2. Echantillonnage

Un autre aspect très important de l'acquisition de données pour l'étude cinétique d'une réaction est l'échantillonnage, c'est-à-dire le nombre et la répartition des points de mesure. Nous avons mentionné dans la section 1.2.3 l'importance du choix des longueurs d'onde lors de mesures de spectroscopie d'absorption, par exemple, dans le but d'acquérir les données les plus représentatives de ce qui se passe au cours de la réaction, du point de vue des espèces suivies. Il s'agit maintenant, toujours dans le même but, d'adapter la répartition des points de mesure à l'échelle (ou aux échelles) de temps de la réaction.

2.1. Combien de points ?

Avant de répondre à cette question, il convient d'abord de préciser quand commence et quand finit la réaction.

Elle commence lorsque les réactifs, s'il y en a plusieurs, sont mis en contact ou, s'il n'y en a qu'un, lorsqu'il est mis dans les conditions où la réaction a lieu (par exemple, sa dissolution dans un solvant). Ce moment doit être pris comme le *temps zéro* de la réaction, même s'il ne se passe apparemment pas grand chose immédiatement, comme dans les réactions présentant un temps de latence.

Elle finit lorsqu'il ne se passe plus rien... évidemment ! Encore faut-il en être sûr, ou du moins être sûr que ce qu'on va couper n'apporterait aucune information supplémentaire. Si c'est possible, il est important de ne pas arrêter la prise de mesure avant cette "fin". Par contre, non seulement il ne sert à rien de la prolonger au delà, mais cela peut nuire au traitement car cela enlève du poids relatif aux points plus significatifs.

Le temps zéro et le temps final étant choisis, avec, on le voit, toujours une petite part d'arbitraire, combien de points de mesure faut-il prendre ? On ne peut guère donner qu'une fourchette. Moins d'une vingtaine de points serait sans doute sous-échantillonné. De l'autre côté, il est rare d'avoir besoin de plus d'une centaine de points, et cela ne ferait, sauf cas particulier, qu'alourdir le traitement.

Il est malheureusement courant de ne considérer que le début d'une réaction, et par conséquent de n'acquérir des données que dans cette phase, en considérant que l'étude des vitesses initiales serait suffisante. Cela peut être vrai dans quelques cas de réactions très simples. Toutefois, outre que ce

n'est guère satisfaisant pour l'esprit, c'est extrêmement dangereux. Par exemple cela peut rendre impossible de distinguer un processus bi-moléculaire d'un processus mono-moléculaire, car les courbes cinétiques correspondantes se ressemblent beaucoup en leur début. Plus grave encore, cela peut occulter la présence d'une réaction réversible aboutissant à un état final où des produits sont en équilibre avec des réactifs ou des intermédiaires. Bref, s'il est important de savoir comment démarre une réaction, il est aussi important de savoir où elle va et comment elle y va.

2.2. Quels points ?

La méthode la plus répandue consiste à acquérir des points à intervalle de temps régulier. Cela convient en général pour l'étude de réactions se déroulant sur une échelle de temps uniforme, c'est-à-dire ne présentant pas de très grandes variations de vitesse.

Si la réaction commence, comme c'est souvent le cas, par une phase rapide suivie d'une phase lente, les intervalles de temps devront être plus courts au début qu'à la fin. On pourra les faire varier de façon logarithmique, par exemple (voir [Fig. VII.1](#)).

A l'inverse, si la réaction traverse une phase plus rapide après une phase lente, il faudra prendre autant de points dans la phase rapide, et donc diminuer l'intervalle de temps.

En résumé : il faut prendre des points quand ça bouge !

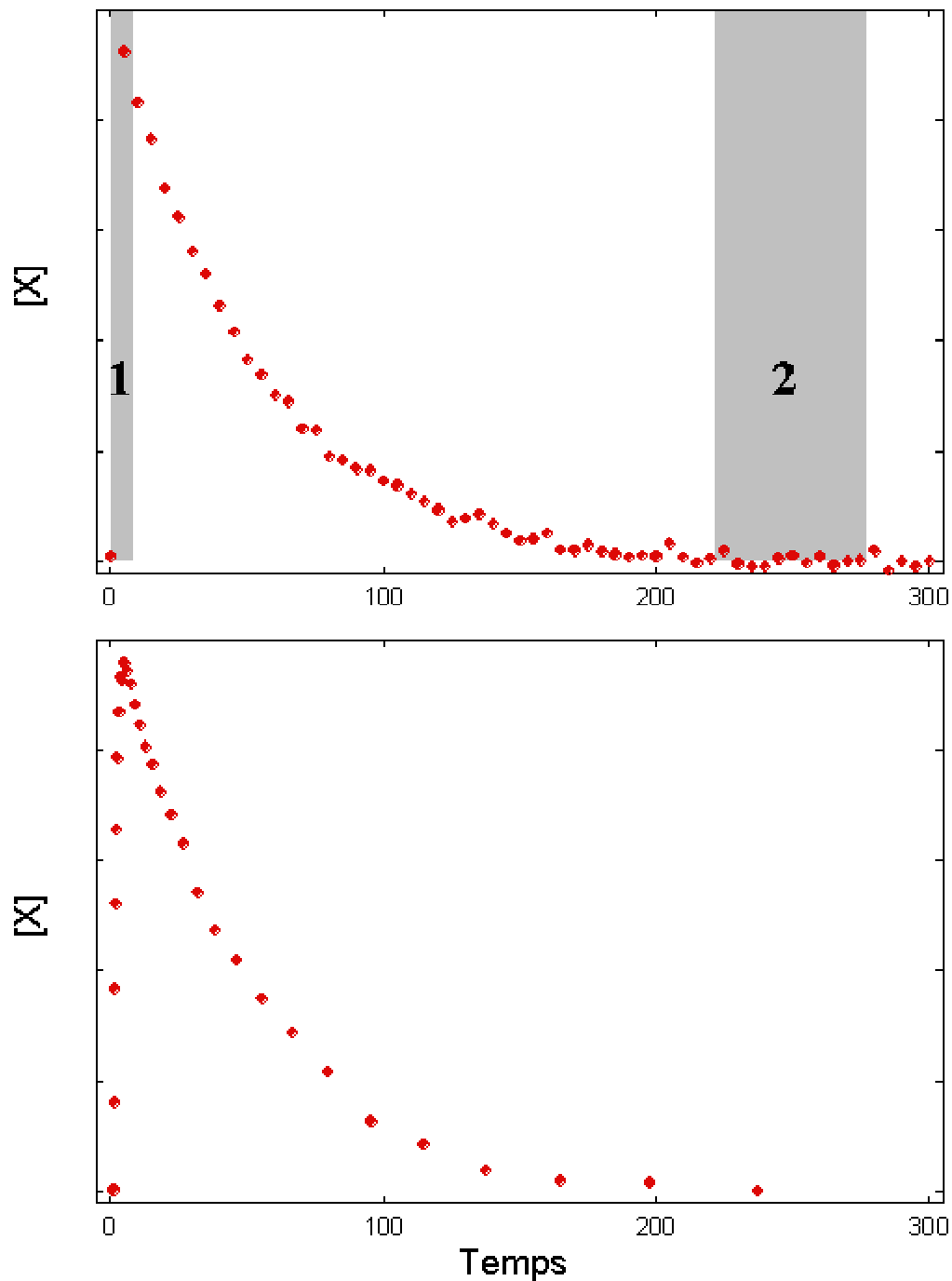


Fig.VII.1

- En haut, exemple de mauvais échantillonnage : pas de points dans la montée (zone 1) et points inutiles à la fin (zone 2), bien qu'il y ait globalement beaucoup de points.
- En bas, échantillonnage correct de la même expérience, bien qu'avec moins de points : incrémentation logarithmique des intervalles de temps.

2.3. Préférer le bruit

Le traitement des données cinétiques consiste à faire passer au plus près des points expérimentaux la ou les courbes calculées grâce à un modèle dont on *ajuste* les paramètres. Ce faisant, cela revient à effectuer un *lissage* des points expérimentaux, mais un lissage par un modèle qui a une signification physique (du moins on l'espère). C'est pourquoi il est tout à fait déconseillé de procéder à un lissage préalable, dont on ignore en général le modèle empirique sous-jacent, et d'une façon générale, à tout pré-traitement. **Il vaut mieux des données bruitées et brutes que des données biaisées.**

En présence de données très bruitées, cependant, il conviendra d'augmenter le nombre de points de mesure, de façon à ce que le modèle puisse les moyenner correctement.

2.4. Multiplier les expériences indépendantes

Mieux encore que d'augmenter le nombre de points de mesure, on devrait toutes les fois possibles multiplier le nombre d'expériences entièrement indépendantes, c'est-à-dire refaire la réaction de A à Z. Cela permet bien sûr de moyenner le bruit, mais aussi de tester la reproductibilité de la réaction. On a souvent bien des surprises à ce sujet, et cela peut permettre d'améliorer le protocole de mise en œuvre, ou en tout cas de relativiser les résultats.

2.5. On n'a pas toujours le choix

Nous venons d'énoncer quelques règles de bon sens. Faute d'être suivies, le traitement des données risque de souffrir d'imperfection, voire d'aboutir à des conclusions erronées. Toutefois, il n'est pas toujours possible de les appliquer toutes. C'est le cas par exemple si l'on doit traiter des données acquises par d'autres, ou en d'autres temps, et qu'on n'a pas les moyens de refaire les expériences, ou si l'acquisition de chaque point de mesure a un prix (au sens large) très élevé, ou si, encore, les conditions physiques même de la réaction ne permettent pas la prise de mesure comme on le voudrait. Est-ce à dire qu'on ne peut rien faire de ces données ? Non, on peut toujours les analyser et tenter de les expliquer par un modèle, mais il faudra être particulièrement critique par rapport aux résultats obtenus.

3. Concentration en fonction des grandeurs mesurables

En général, il n'est pas possible de calculer directement les concentrations des différentes espèces en fonction du temps à partir des mesures expérimentales obtenues par des techniques regroupant plusieurs espèces selon la relation générale [\(1\)](#).

C'est cependant possible dans les cas où le mécanisme se ramène à une réaction **monovariante**, sans intermédiaire réactionnel. Nous la réduisons, pour simplifier l'écriture, à seulement 2 réactifs et 2 produits :



Nous supposons de plus que le réactif B est en excès (compte tenu de la stœchiométrie : $bB > aA$), que les concentrations des produits sont nulles à $t = 0$ et que *la réaction est totale*, c'est-à-dire que le réactif A est entièrement consommé. Soit x l'[avancement volumique](#). Les concentrations évoluent selon le tableau suivant :

(r 2)	aA	bB	cC	dD
t = 0	A_0	B_0	0	0
t	$A_0 - ax ; x = (A_0 - A)/a$	$B_0 - bx$	cx	dx
t = ∞	0 ; $x_{\infty} = A_0/a$	$B_0 - bA_0/a$	cA_0/a	dA_0/a

Expérimentalement, la grandeur mesurée Y se présente par exemple comme sur la [Fig. VII.2](#).

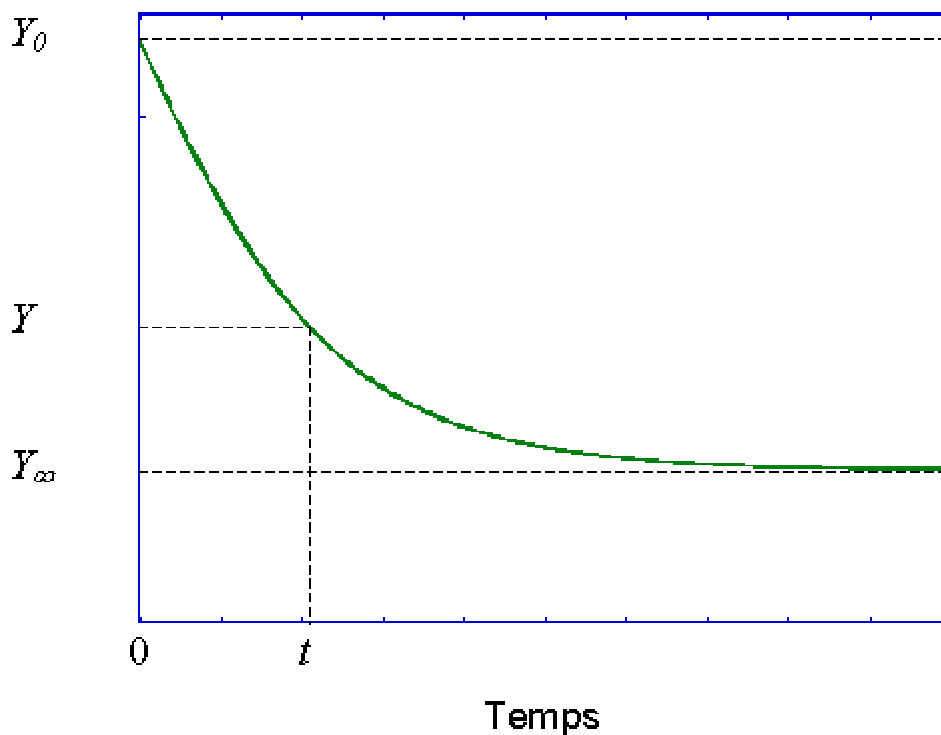


Fig. VII.2

Exemple d'évolution de la grandeur mesurée Y au cours d'une réaction monovariante. Cette évolution est monotone : à une valeur de Y correspond une seule valeur du temps et réciproquement. L'avancement peut alors être calculé par l'expression (18).

Nous avons vu à la section 1 que la plupart des grandeurs mesurables au cours d'une réaction sont de la forme :

$$Y = \sum \alpha_i C_i \quad (1)$$

On peut ainsi écrire :

$$\text{à } t = 0 : \quad Y_0 = \alpha_A A_0 + \alpha_B B_0 \quad (15)$$

$$\text{à } t : \quad Y = \alpha_A(A_0 - ax) + \alpha_B(B_0 - bx) + \alpha_C cx + \alpha_D dx$$

$$Y = Y_0 + x (\alpha_C c + \alpha_D d - \alpha_A a - \alpha_B b) \quad (16)$$

$$\text{à } t = \infty : \quad Y_\infty = Y_0 + (\alpha_C c + \alpha_D d - \alpha_A a - \alpha_B b) A_0/a$$

d'où

$$\alpha_C c + \alpha_D d - \alpha_A a - \alpha_B b = (Y_\infty - Y_0) a / A_0 \quad (17)$$

ainsi, en combinant les équations (16) et (17), on obtient l'expression de l'avancement en fonction de la grandeur mesurée :

$$x = (A_0/a) (Y - Y_0) / (Y_\infty - Y_0) \quad (18)$$

on peut à partir de là exprimer la concentration instantanée $A = A_0 - ax$:

$$A = A_0 (Y_\infty - Y) / (Y_\infty - Y_0) \quad (19)$$

ainsi que $B = B_0 - bx$, $C = cx$ et $D = dx$.

Ces expressions, faciles à retrouver, sont très utilisées en pratique. Elles méritent de plus quelques commentaires.

D'abord, elles montrent la nécessité de poursuivre la réaction jusqu'à sa fin : on ne peut pas calculer l'avancement ou la concentration sans connaître la **valeur finale** de la grandeur mesurée.

Ensuite, examinons chacun des termes :

A_0 (ou A_0/a) est tout simplement un terme d'**échelle** de grandeur,

$Y_\infty - Y_0$ est l'**amplitude de la variation** de la grandeur mesurée,

$Y - Y_0$ est l'**écart à la valeur initiale** (de la grandeur mesurée),

et $Y_\infty - Y$ est l'**écart à l'équilibre** (de la grandeur mesurée), changé de signe.

Les expressions (18) et (19) ne sont pas correctes si la réaction est multi-variables, puisqu'il n'est pas possible alors de définir un avancement unique.

Si la réaction est réversible, les équations (16) et (17) sont toujours valables mais on ne peut plus écrire $x_\infty = A_0/a$. Il faut donc disposer d'un moyen complémentaire de déterminer x_∞ .