

Note

**DETERMINATIONS CINÉTIQUES PAR MICROCALORIMÉTRIE
DIFFÉRENTIELLE EN PROGRAMMATION DE TEMPÉRATURE.
V. NOTE SUR L'ESTIMATION DES INCERTITUDES AFFECTANT
LES VALEURS DETERMINEES POUR LES PARAMETRES
D'ACTIVATION**

J.J. VILLENAVE, C. GARDRAT, C. FILLIATRE et B. MAILLARD

*Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Université de
Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cédex (France)*

(Reçu le 5 décembre 1978)

Lors des études cinétiques par AED, on arrive à des couples de valeurs k_r , T (constantes de vitesse, températures). A partir de ces couples, on détermine les paramètres cinétiques de la réaction envisagée. Si l'enthalpie libre d'activation ΔG^\ddagger peut être obtenue avec une très grande précision [1] (incertitude inférieure à 0,1 kcal mole⁻¹ quand k_r est connue à $\pm 5\%$ près) il n'en va pas de même pour E_a et $\ln Z$ (énergie d'activation et facteur préexponentiel d'Arrhénius) et, par conséquent, pour ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger (enthalpie et entropie d'activation). Nous nous proposons, dans cette note, de décrire la méthode d'estimation des incertitudes que nous avons décidé d'utiliser.

E_a et $\ln Z$ étant associés à k_r et T par l'équation

$$\ln k_r = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} + \ln Z$$

leur détermination s'effectue à partir des paramètres de la droite ($y = ax + b$) reliant les n points de coordonnées $y = \ln k_r$, $x = 1/T$. Le domaine restreint de variation de $1/T$ rendant très imprécise toute méthode graphique, les coefficients a et b sont obtenus en faisant une régression de y en x suivant la méthode des moindres carrés [2]

$$\text{pente } a = -\frac{E_a}{R} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

$$\text{ordonnée à l'origine } b = \ln Z = \bar{y} - a\bar{x}$$

$$\text{avec } \bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} \quad \text{et} \quad \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}, \quad \sum \text{ représentant } \sum_{i=1}^{i=n}$$

A partir des paramètres de régression, on calcule la somme des carrés des écarts à la droite

$$\sum d^2 = \sum (y_i - \bar{y})^2 - \frac{[\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

Sachant que la relation précédente possède $(n - 2)$ degrés de liberté, on cal-

cule le carré moyen des écarts à la droite

$$s^2 = \frac{\sum d^2}{n - 2}$$

De s^2 on déduit les valeurs des écarts-type sur la pente et sur l'ordonnée à l'origine

$$\sqrt{s_a^2} = \sqrt{\frac{s^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}; \quad \sqrt{s_b^2} = \sqrt{s_a^2 \times \frac{\sum x_i^2}{n}}$$

Souvent l'écart-type est pris comme mesure de l'incertitude sur a ou b . Ceci revient à admettre que seuls se trouvent sur la droite les points éloignés de celle-ci d'une distance inférieure ou égale à s_a . Dans le cas de nos études cinétiques, nous pensons que tous les points se trouvent sur la droite; ceci conduit à définir un domaine d'incertitude plus grand que celui déduit de l'écart-type. Nous faisons l'hypothèse que ce domaine d'incertitude peut être représenté par l'intervalle de confiance sur a ou b à un seuil de signification élevé.

On sait que a et b , obtenues par la méthode des moindres carrés, suivent une loi de Student—Fisher à $(n - 2)$ degrés de liberté [3]. Si l'on décide que la probabilité pour que des points se trouvent hors de la droite est $(1 - p)$, une table donne la valeur du coefficient t de Student correspondant aux $n - 2$ degrés de liberté [4]. La vraie valeur α de la pente se trouve alors dans l'intervalle

$$a - t \sqrt{s_a^2} \leq \alpha \leq a + t \sqrt{s_a^2}$$

On définit ainsi, l'incertitude sur la pente

$$\delta a = \pm t \sqrt{s_a^2}$$

et, de même l'incertitude sur l'ordonnée à l'origine

$$\delta b = \pm t \sqrt{s_b^2}$$

Lors de nos études cinétiques, nous réalisons, pour chaque mesure, 4 ou 5 essais dans les mêmes conditions; n est ainsi de l'ordre de 40 à 60. Nous avons alors décidé que la probabilité pour que chaque point soit sur la droite de régression devait être égale à 0,99. Systématiquement, nous évaluerons l'incertitude sur a et b en prenant le coefficient de Student correspondant à cette probabilité.

EXEMPLE NUMERIQUE

Tous les calculs de $E_a(-aR)$, $\ln Z(b)$, $\Delta H_T^\ddagger(E_a - RT)$, $\Delta S_T^\ddagger(R \ln Z - 1 - \ln kT/h)$, incertitude sur E_a ou $\Delta H_T^\ddagger(R\delta a)$, incertitude sur $\Delta S_T^\ddagger(R\delta b)$ peuvent être réalisés avec une calculatrice électronique possédant des fonctions statistiques. Nous avons établi un programme sur une machine Hewlett-Packard HP 19 C, donnant ces différentes valeurs pour $t(0,99; n - 2)$ et T

(en fait θ en °C). Le calcul de $\Delta G_T^\ddagger = \Delta H_T^\ddagger - T \Delta S_T^\ddagger$ peut être effectué à titre de vérification, son résultat pouvant être rapproché des valeurs obtenues directement à partir de k_r et T .

Nous avons choisi, comme exemple, la décomposition de l'AIBN dans le phtalate de di-*n*-butyle dont les résultats ont été analysés dans une publication précédente [1]. L'ensemble des données sont rassemblées dans le Tableau 1.

Dans le Tableau 1, on constate que la méthode d'estimation des incertitudes que nous avons choisi d'appliquer donne des résultats proches de ceux obtenus empiriquement d'après la reproductibilité entre différents essais. On constate également, qu'en se fiant au seul écart-type, on court le risque d'avoir une estimation des incertitudes éloignée de celle que donne la reproductibilité.

Remarquons que la méthode statistique met l'accent sur l'imprécision de beaucoup de déterminations de paramètres cinétiques. Avec peu de points, en effet, les coefficients de Student sont élevés et les incertitudes estimées ne peuvent qu'être importantes: ceci, d'ailleurs, ne ressort pas toujours des études publiées.

TABLEAU 1

Paramètres cinétiques de la thermolyse de l'AIBN dissous dans le phtalate de di-*n*-butyle

θ (°C)	$k_r (\times 10^4 \text{ sec}^{-1})$					Moyennes ^a
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	
85	1,93	1,85	1,87	2,1	2,0	2,0
87,5	2,7	2,7	2,7	2,8	2,8	2,7
90	3,7	3,7	3,8	3,9	3,8	3,8
92,5	5,4	4,9	5,2	5,9	5,4	5,4
95	7,0	6,9	7,1	7,3	7,0	7,1
97,5	9,6	9,3	9,5	10,0	9,4	9,6
100	13,0	12,5	12,8	13,3	12,6	12,9
102,5	17,6	16,6	16,9	17,4	16,6	17,0
105	24	23	23	24	—	23
E_a ^b	33,7	33,3	33,1	32,5	32,1	32,9 ± 0,8 ^c
$\ln Z$	38,8	38,2	38,0	37,2	36,6	37,8 ± 1,2
ΔG_{100}^\ddagger	26,9	27,0	27,0	26,9	27,0	27,0 ± 0,1
ΔH_{100}^\ddagger	33,0	32,5	32,4	31,7	31,4	32,2 ± 0,8
ΔS_{100}^\ddagger	16,1	14,9	14,5	12,9	11,7	14,1 ± 2,4
t	1 ^d		2,8 ^e			
E_a	33,0 ± 0,3		33,0 ± 0,8			
$\ln Z$	37,8 ± 0,4		37,8 ± 1,1			
ΔG_{100}^\ddagger	27,0 ± 0,1		27,0 ± 0,1			
ΔH_{100}^\ddagger	32,2 ± 0,3		32,2 ± 0,8			
ΔS_{100}^\ddagger	14,1 ± 0,8		14,1 ± 2,1			

^a Résultats décrits dans réf. 1.

^b E_a , ΔG^\ddagger et ΔH^\ddagger en kcal mole⁻¹; ΔS^\ddagger en cal mole⁻¹ K⁻¹.

^c Incertitudes évaluées d'après la reproductibilité des résultats.

^d Ecart-type pris comme mesure de l'incertitude.

^e Facteur de Student pour $p = 0,99$ et 40 degrés de liberté.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, soumis pour publication.
- 2 G.W. Snedecor et W.G. Cochran, *Méthodes statistiques*, traduction française, Association de coordination technique agricole, Paris, 1971, p. 149.
- 3 F. Grémy et D. Salmon, *Bases statistiques pour la recherche médicale et biologique*, Dunod, Paris, 1969, p. 122.
- 4 J. Genet, G. Papien et M. Repussard, *Probabilités, statistiques et sondages*, Vuibert, Paris, 1974, p. 315.