DS n°3 – CORRECTION
THERMOCHIMIE - CINÉTIQUE

Correction Problème n°1 : Séparation d'un mélange par distillation

A1.
L'allure du diagramme à deux fuseaux correspond à une **miscibilité totale**.

La présence de deux fuseaux est caractéristique d'un **mélange non idéal** à l'état liquide.

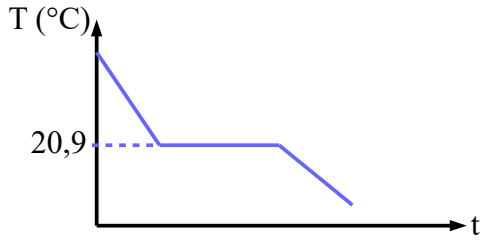
Le méthanol **CH_3-OH est une espèce protique**, la butanone **CH_3-CO-CH_2-CH_3 est aprotique**.
Le cohésion du méthanol dans sa phase liquide est assurée par des **liaisons hydrogènes**, tandis que la cohésion de la butanone est assurée par des interactions de Van der Waals. Lors du mélange, des liaisons hydrogène entre molécules de méthanol doivent être rompues pour permettre les interactions entre méthanol et butanone. Celles-ci peuvent aussi être des liaisons hydrogène mais elles sont **moins nombreuses** car la butanone possède une chaîne carbonée plus longue et **moins fortes** car elles se réalisent entre le H d'une fonction OH et le O d'une fonction carbonyle C=O (moins polarisé). Par conséquent, il est prévisible que le mélange ne sera pas idéale.

A2.
On note méthanol : M ; butanone : B.
I : 1 phase gazeuse ($M_{(g)}$ et $B_{(g)}$)
II et IV : 1 phase liquide ($M_{(\ell)}$ et $B_{(\ell)}$) et 1 phase gazeuse ($M_{(g)}$ et $B_{(g)}$)
III : phase liquide ($M_{(\ell)}$ et $B_{(\ell)}$)

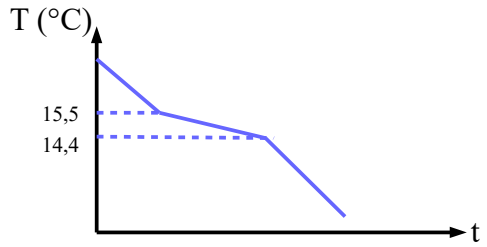
A3.
Ce point est nommé point **homoazéotrope**.

Nombre de paramètres intensifs : X = 6
T, P, $x(M_{(g)})$, $x(B_{(g)})$, $x(M_{(\ell)})$, $x(B_{(\ell)})$
Nombre de relations entre ces paramètres : Y = 5
2 phases : $x(M_{(g)}) + x(B_{(g)}) = 1$ et $x(M_{(\ell)}) + x(B_{(\ell)}) = 1$
2 lois d'action des masses pour les 2 équilibres : $M_{(\ell)} = M_{(g)}$ et $B_{(\ell)} = B_{(g)}$
1 relation particulière car les phases liquide et gazeuse ont même composition : $x(M_{(g)}) = x(M_{(\ell)}$
variance : v = X – Y
La variance vaut 1.
Il est donc nécessaire de **fixer un paramètre intensif** afin que l'état d'équilibre du système soit parfaitement défini.
Ici P est fixée donc la température est imposée, le changement d'état du mélange de composition homoazéotropique se réalise à température constante.

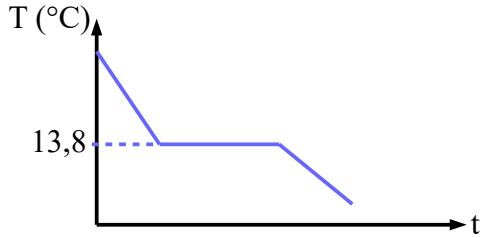
A4.
x(M) = 0



x(M) = 0,4



x(M) = 0,67



A5.
M(méthanol) = 1 × 12 + 4 × 1 + 1 × 16 = 32 g·mol^{-1}
M(butanone) = 4 × 12 + 8 × 1 + 1 × 16 = 72 g·mol^{-1}
n(méthanol) = 128 / 32 = 4,0 mol
n(butanone) = 432 / 72 = 6,0 mol
x(M) = 4/(4+6)
x(M) = 0,4

Par lecture, la température d'ébullition commençante est de 14,4°C, et celle d'ébullition finissante de 15,5°C.

A6.
Avec le théorème de l'horizontal,
la composition de la première bulle de vapeur est x(M(g)) = 0,51,
celle de la dernière goutte de liquide est x($M_{(\ell)}$) = 0,255.

A7.
Avec le théorème de l'horizontale, on lit pour 15°C et x(M) = 0,40 :
x($M_{(g)}$) = 0,445 et x($M_{(\ell)}$) = 0,310
Le mélange est donc constitué d'une phase gazeuse de composition molaire 0,445 en méthanol et d'une phase liquide de composition molaire 0,310 en méthanol.

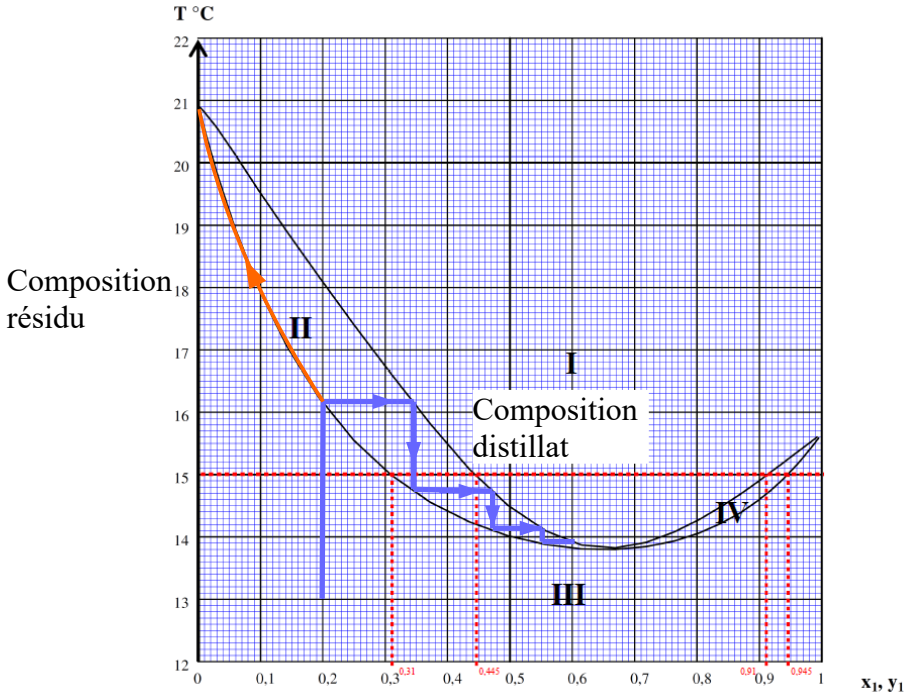
D'après le théorème des moments : $n_{(g)}$ = (0,40-0,31)/(0,445-0,31) × n_{tot} avec ntot = 6 + 4 = 10 mol
$n_{(g)}$ = 6,67 mol
soit $n_{(\ell)} = n_{tot} - n_{(g)}$ = 10 – 6,67 = 3,33 mol

n($M_{(g)}$) = x($M_{(g)}$) × $n_{(g)}$ = 0,445 × 6,67 = 2,97 mol
n($B_{(g)}$) = $n_{(g)}$ – n($M_{(g)}$) = 3,70 mol

n($M_{(\ell)}$) = x($M_{(\ell)}$) × $n_{(\ell)}$ = 0,310 × 3,33 = 1,03 mol
n($B_{(\ell)}$) = $n_{(\ell)}$ – n($M_{(\ell)}$) = 2,30 mol

En résumé :
phase gazeuse : 2,97 mol de méthanol et 3,70 mol de butanone
phase liquide : 1,03 mol de méthanol et 2,30 mol de butanone

A8.
Si x(M) < 0,67 :
distillat : mélange de composition homoazéotropique
résidu : butanone pure



Si x(M) > 0,67 :
distillat : mélange de composition homoazéotropique
résidu : méthanol pur

B1.
Les coordonnées du point homoazéotrope dépendent de la pression et sont donc différentes à 0,1 bar (x(M) = 0,67 ; T = 13,8°C) et à 1 bar (x(M) = 0,85 ; T = 64,0°C).

B2.
1ère colonne à P = 1 bar, la composition initiale vaut x(A') = 0,5.
On est « à gauche » du point homoazéotrope donc :
résidu B_1 : butanone pure $x(B_1) = 0$
distillat D_1 : homoazéotrope $x(D_1) = 0,85$

B3.
2ème colonne à P = 0,1 bar, la composition initiale vaut x(D1) = 0,85.
On est « à droite » du point homoazéotrope donc :
résidu B_2 : méthanol pur $x(B_2) = 1$
distillat D_2 : homoazéotrope $x(D_2) = 0,67$

B4.
Avec une seule colonne, il n'est pas possible de séparer les deux espèces du mélange à cause de la présence de l'homoazéotrope, et ce, quelle que soit la composition de départ (cf A8.).

Avec l'installation à deux colonnes, cela devient possible puisque B_1 est de la butanone pure et B_2 du méthanol pur. Cela est possible est **changeant la pression** du travail afin que **le mélange soit une fois « à gauche » de l'homoazéotrope et une autre fois « à droite » de celui-ci**, car en variant la pression à modifie les coordonnées de l'homoazéotrope.

B5.
En régime permanent, il ne peut pas y avoir d'accumulation ou de perte de matière dans une colonne, donc « ce qui entre » est égal à « ce qui sort ».

B6.
Bilan global pour la 2ème colonne :
$D_1 = B_2 + D_2$
soit $\mathbf{B_2 = D_1 - D_2}$
$B_2 = 139,1 - 80,8$
$\mathbf{B_2 = 58,3\ kmol.h^{-1}}$

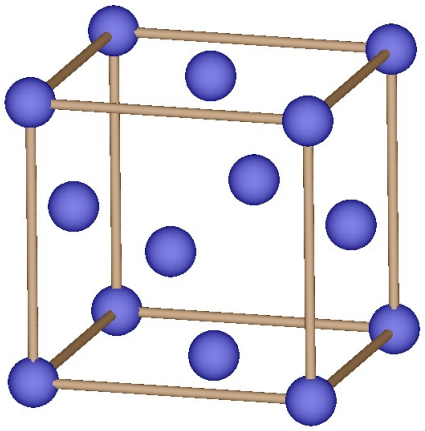
Bilan en méthanol pour la 2ème colonne :
$x(D_1).D_1 = x(B_2).B_2 + x(D_2).D_2$
$\mathbf{x(B_2) = (x(D_1).D_1 - x(D_2).D_2)/B_2}$
$x(B_2) = (0,80 \times 139,1 - 0,68 \times 80,8) / 58,3$
$\mathbf{x(B_2) = 0,97}$

B7.
Bilan global pour la 1ère colonne :
$A + D_2 = B_1 + D_1$
soit $\mathbf{B_1 = A + D_2 - D_1}$
$B_1 = 100 + 80,8 - 139,1$
$\mathbf{B_1 = 41,7\ kmol.h^{-1}}$

Bilan en méthanol pour la 1ère colonne :
$x(A).A + x(D_2).D_2 = x(B_1).B_1 + x(D_1).D_1$
$\mathbf{x(B_1) = (x(A).A + x(D_2).D_2 - x(D_1).D_1)/B_1}$
$x(B_1) = (0,58 \times 100 + 0,68 \times 80,8 - 0,80 \times 139,1) / 41,7$
$\mathbf{x(B_1) = 0,04}$

Correction Problème n°2 : Propriétés des alliages platine-rhodium (CCINP PC 2019 Partie III)

III.1.
Maille cubique faces centrées :

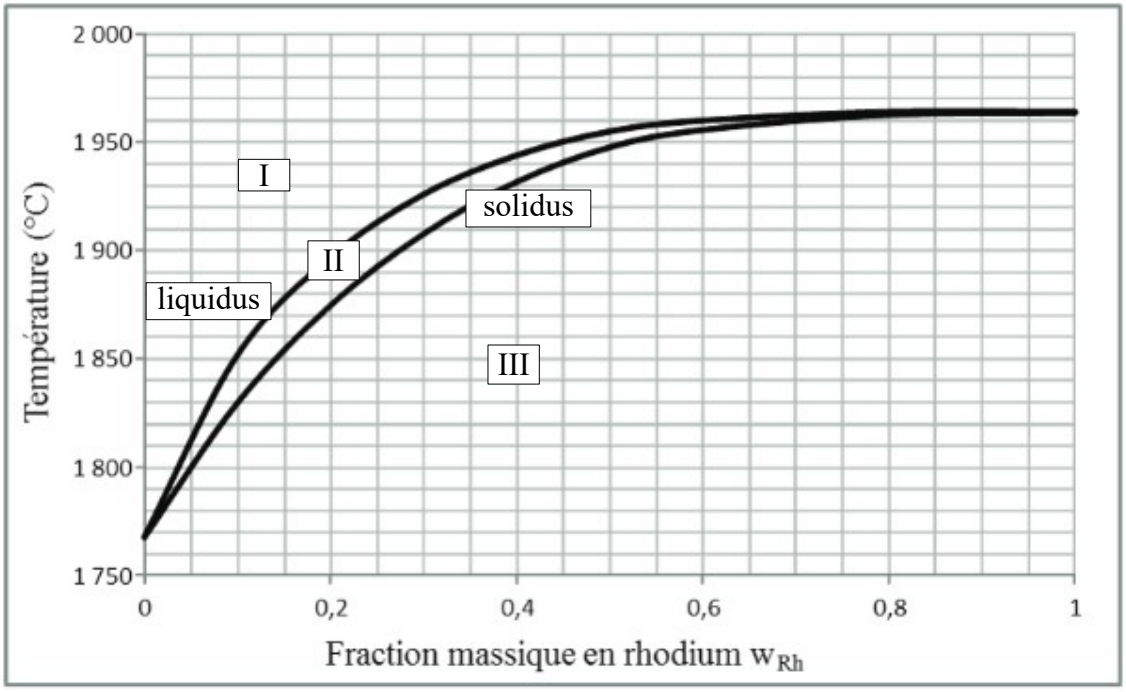


La condition de tangence est sur la diagonale d'une face : $4R = a\sqrt{2}$
ce qui donne R(Pt) = 134 pm et R(Rh) = 139 pm

Dans le cas d'un alliage de subtitution, il y aurait occupation des sites octaédriques.
Un site octaédrique est au milieu d'une arête : $2R_O + 2R = a$
Dans le cas de Rh, R_O = 51 pm. **Un atome de Pt (134 pm) ne peut pas s'insérer dans un site octaédrique (51 pm) car il est beaucoup trop gros.**
C'est **pire pour les sites tétraédriques** car ils sont encore plus petits.
Un alliage d'insertion n'est pas envisageable.

L'écart relatif entre les rayons est de (139-134)/134 = 0,037 soit **4 %**. **Les deux rayons sont donc très proches**, de plus les deux métaux cristallisent dans la **même maille** quand ils sont purs.
Un alliage de substitution est donc plausible.

III.2.
Le binaire présente un seul fuseau ce qui est caractéristique d'une **miscibilité totale à l'état solide**.



Domaines :
I : 1 phase liquide avec $Pt_{(\ell)}$ et $Rh_{(\ell)}$
II : 1 phase liquide avec $Pt_{(\ell)}$ et $Rh_{(\ell)}$ et 1 phase solide avec $Pt_{(s)}$ et $Rh_{(s)}$
III : 1 phase solide avec $Pt_{(s)}$ et $Rh_{(s)}$

Les courbes sont le **solidus** et le **liquidus** (voir figure).

Variance dans le domaine central :

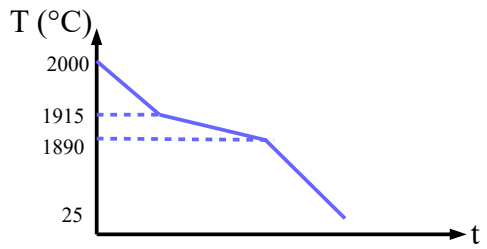
Nombre de paramètres intensifs : X = 6
T, P, $w(Pt_{(\ell)})$, $w(Rh_{(\ell)})$, $w(Pt_{(s)})$ et $w(Rh_{(s)})$
Nombre de relations entre les paramètres intensifs : Y = 4
2 phases : $w(Pt_{(\ell)}) + w(Rh_{(\ell)}) = 1$ et $w(Pt_{(s)}) + w(Rh_{(s)}) = 1$
2 lois d'action des masses pour les équilibres : $Pt_{(s)} = Pt_{(\ell)}$ et $Rh_{(s)} = Rh_{(\ell)}$

v = X - Y = 6 - 4 = 2
La pression est fixée à P° = 1 bar.
v' = v - 1

Donc la variance réduite v' est égale à 1.
Si on fixe désormais la température T alors la composition de chaque phase est fixée.

III.3.
Pour le mélange, w(Rh) = m(Rh)/(m(Rh)+m(Pt)) = 25/(25+75) = 0,25

- Partant de 2000°C, le mélange liquide ($w(Rh_{(\ell)}) = 0,25$) commence par se refroidir.
- À 1915°C, il y a apparition du premier cristal solide de composition ($w(Rh_{(s)}) = 0,33$, lecture sur le solidus). La phase liquide a toujours la composition $w(Rh_{(\ell)}) = 0,25$.
- De 1915°C à 1890°C, le mélange cristallise progressivement. La cristallisation étant exothermique, la température diminue moins vite. La composition de la phase solide passe progressivement de 0,33 à 0,25, celle de la phase liquide de 0,25 à 0,18.
- A 1890°C, il y a disparition de la dernière goutte de liquide de composition ($w(Rh_{(\ell)}) = 0,18$, lecture sur le liquidus). La phase solide a la composition $w(Rh_{(s)}) = 0,25$.
- Ensuite, la phase solide ($w(Rh_{(s)}) = 0,25$) se refroidit.



III.4.
$4\ NH_{3(g)} + 5\ O_{2(g)} = 4\ NO_{(g)} + 6\ H_2O_{(g)}$

Partant d'un état d'équilibre : Q = K°.
or $Q = \frac{P(H_2O)^6 . P(NO)^4}{P(NH_3)^4 . P(O_2)^5 P°}$
P_i s'exprime par $\frac{n_i}{n_{gaz}} . P$.
$Q = \frac{n(H_2O)^6 . n(NO)^4}{n(NH_3)^4 . n(O_2)^5 n(gaz)} . \frac{P}{P°}$
À composition et température fixée, si la pression P diminue, Q diminue.
On a Q < K°.
Or A = A° - RT.ln Q = RT.ln K° - RT.ln Q
A = RT.ln(K°/Q)
Si Q < K° alors A > 0
La condition d'évolution spontanée est A.dξ > 0.
Il en découle dξ > 0, le système évolue dans le sens direct afin de retrouver un état d'équilibre.

Une faible pression déplace donc l'équilibre dans le sens direct de formation de $NO_{(g)}$.

$\Delta_rH° = \Sigma\ \nu_i.\Delta_rH°_i$
$\Delta_rH° = 6 \times (-241,8) + 4 \times 90,233,2 - 4 \times (-45,9) - 5 \times 0$
$\Delta_fH°(O_{2(g)}) = 0\ kJ·mol^{-1}$ car O2(g) est l'élément standard de référence de l'élément O
$\Delta_rH° = -906,4\ kJ·mol^{-1}$

$\Delta_rH° < 0$, la réaction est exothermique, d'où l'échauffement constaté.

III.5.
$2\ NO_{(g)} + O_{2(g)} = 2\ NO_{2(g)}$
$\Delta_rH° = 2 \times 33,2 - 2 \times 90,2$
$\Delta_rH° = -114\ kJ·mol^{-1}$

D'après la loi de Van t'Hoff : $d \ln K° / dT = \Delta_rH°/(RT^2)$
Partant d'un état d'équilibre : Q = K°

Si on augmente la température, dT > 0.
Or $\Delta_rH° < 0$ d'où d ln K° < 0
ln K° diminue donc K° diminue.
On a alors Q > K°.
A = RT.ln(K°/Q) soit A < 0
D'après la condition d'évolution spontanée A.dξ > 0, il en découle dξ < 0, le système évolue dans le sens indirect afin de retrouver un état d'équilibre.

Une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens indirect.
Il faut donc diminuer la température et travailler « à basse température » pour déplacer l'équilibre dans le sens direct de formation de NO_2.

On remarque que l'industriel travaille à 100°C (et pas à tempéarture ambiante). **C'est pour des raisons cinétique afin que la réaction ne soit pas trop lente.**

III.6.
Pour un gaz parfait en mélange : $P_i.V = n_i.R.T$
$[GP_i] = n_i / V$
$[GP_i] = P_i/(RT)$

On fait l'hypothèse que la réaction admet des ordres partiels p et q : $v = k[NO]^p[O_2]^q$

Avec l'expérience 1, on remarque qu'il y a dégénérescence de l'ordre vis à vis de O_2.
En effet $p(O_2)_0 >> p(NO)_0$ ce qui revient à $[O_2]_0 >> [NO]_0$.
On peut donc considérer que $[O_2](t) = [O_2]_0$.
$v = k_{app}.[NO]^p$ avec $k_{app} = k.[O_2]_0^q$
L'exploitation des données permet de déterminer p.

Avec l'expérience 2, on remarque qu'il y a dégénérescence de l'ordre vis à vis de NO.
En effet $p(NO)_0 >> p(O_2)_0$ ce qui revient à $[NO]_0 >> [O_2]_0$.
On peut donc considérer que $[NO](t) = [NO]_0$.
$v = k_{app}.[O_2]^q$ avec $k_{app} = k.[NO]_0^p$
L'exploitation des données permet de déterminer q.

III.7.
On fait l'hypothèse que p = 2.
$v = k_{app}.[NO]^2$ avec $k_{app} = k.[O_2]_0^q$
$v = - 1/2 \times d[NO]/dt$
avec $[NO] = P(NO)/RT$

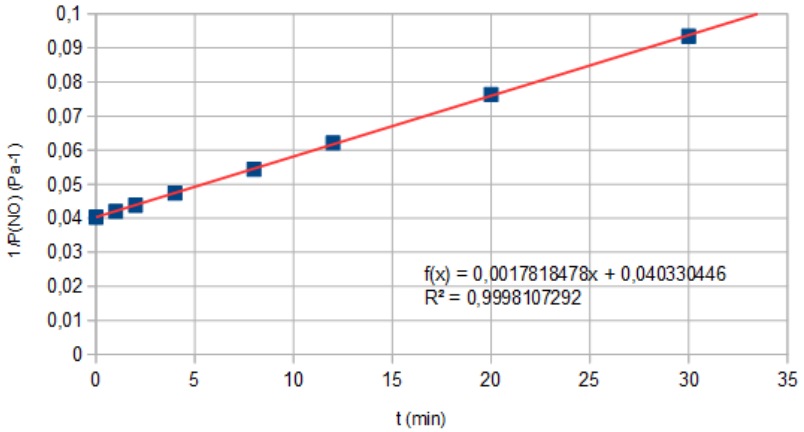
On obtient $-\frac{1}{2RT}\frac{dP(NO)}{dt} = k_{app}\left(\frac{P(NO)}{RT}\right)^2$.

soit $-\frac{dP(NO)}{dt} = \frac{2k_{app}}{RT}P(NO)^2$

$$-\frac{dP(NO)}{P(NO)^2} = \frac{2k_{app}}{RT}dt$$

par intégration : $\frac{1}{P(NO)} - \frac{1}{P(NO)_0} = \frac{2k_{app}}{RT}t$

On trace 1/P(NO) en fonction de t :



Le tracé montre que les points sont alignés, de plus le coefficient de corrélation de la régression linéaire est supérieur à 0,999.
1/P(NO) est bien une fonction affine de t, l'hypothèse d'un ordre p = 2 est validé.

III.8.
L'étape lente impose sa vitesse donc $v = v_2 = k_2.[N_2O_2].[O_2]$

La première étape est un équilibre rapide donc $v_1 = v_{-1}$
$k_1.[NO]^2 = k_{-1}.[N_2O_2]$
$[N_2O_2] = (k_1/k_{-1}) \times [NO]^2$

On obtient $\mathbf{v = \frac{k_1 . k_2}{k_{-1}} . [NO]^2 . [O_2]}$.
Ce mécanisme est en accord avec les ordres partiels p = 2 pour NO et q = 1 pour O_2 déterminés en III.7..

III.9.
Sur un intervalle de temps dt, en régime permanent, on peut écrire le bilan pour NO :
$dn(NO)_{entrant} = dn(NO)_{sortant} + dn(NO)_{consommé}$
avec :
$dn(NO)_{entrant} = D.[NO]_{entrée}.dt = D.P(NO)entrée/(RT).dt$
$dn(NO)_{sortant} = D.[NO]_{sortie}.dt = D.P(NO)sortie/(RT).dt$
$dn(NO)_{consommé} = 2.v_1.V.dt$

$$\frac{D.P(NO)_{entrée}}{RT}.dt = \frac{D.P(NO)_{sortie}}{RT}.dt + 2.v_1.V.dt$$

ce qui donne $\mathbf{v_1 = \frac{D.(P(NO)_{entrée} - P(NO)_{sortie})}{2.R.T.V}}$

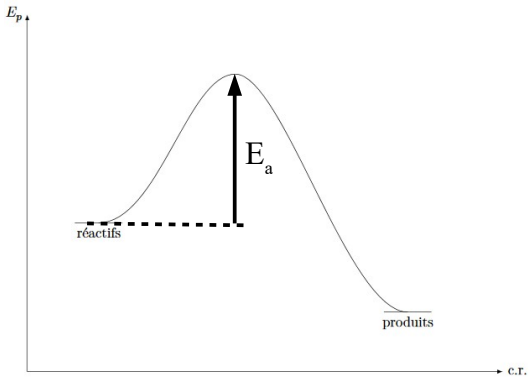
III.10.
Le débit peut être laissé en $L.min^{-1}$ comme le volume est en L.
La pression doit s'exprimée en Pa.
P/RT à l'unité de n/V c'est à dire $mol.m^{-3}$

$$v_1 = \frac{50.(1{,}0.10^5 - 0{,}5.10^5)}{2 \times 8{,}31 \times 373 \times 100}$$

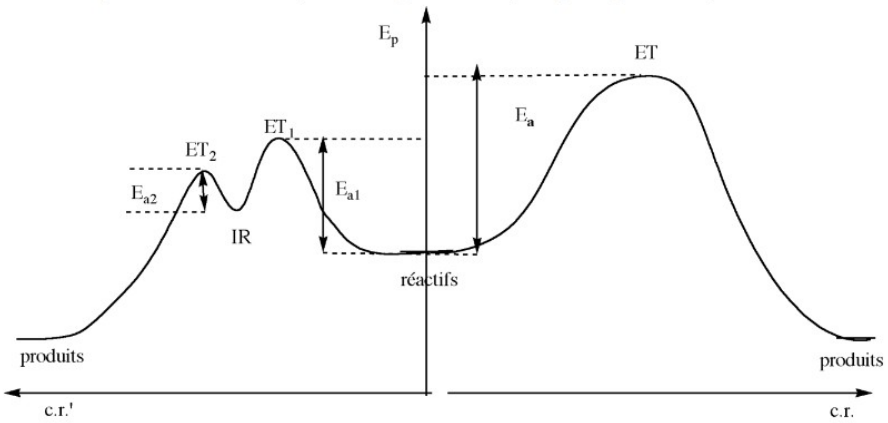
v_1 = 4,0 $mol.m^{-3}.min^{-1}$

Correction Probème n°3 : Cinétique de la réaction d'oxydation du glucose catalysée par la glucose oxydase (Centrale Supélec PC 2016)

A1.
Ce profil réactionnel indique que la réaction est **un acte élémentaire** car il n'y a pas d'intermédiaire réactionnel.
L'énergie potentielle du produit P étant plus faible que celle du réactif R, on peut en déduire que la réaction est e**xothermique**.
Ce profil permet aussi de repérer **l'énergie d'activation E_a** de la réaction.



A2.



réaction catalysée réaction non catalysée

Le profil réactionnel d'une réaction catalysée passe par au moins un intermédiaire réactionnel IR.

A3.
La catalyse n'a aucune influence sur la thermodynamique de la réaction. Elle ne change pas l'énergie potentielle des produits. Elle ne modifie donc pas le rendement d'une réaction.
En revanche, la catalyse a une influence sur la cinétique d'une réaction. La réaction catalysée présente des actes élémentaires avec des énergies d'activation plus faibles que celle de la réaction non catalysée. **Il en découle que la vitesse de la réaction augmente.**

Par rapport à la catalyse homogène et hétérogène, la catalyse enzymatique se distingue par **une très forte sélectivité et des conditions douces** (température ambiante, pH neutre, milieu aqueux).

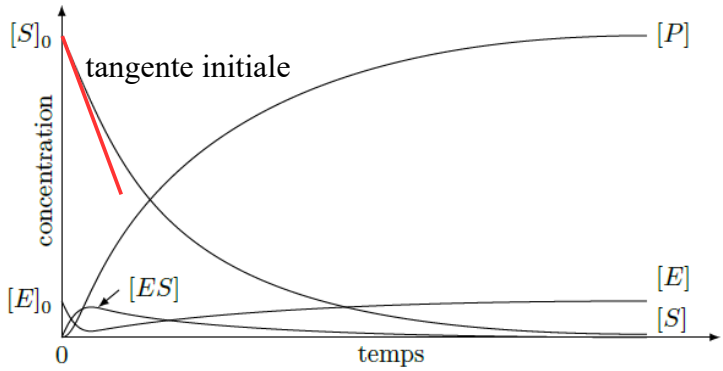
B1.

$C_6H_{12}O_6$ + 1/2 O_2 = $C_6H_{12}O_7$
glucose cide gluconique

B2.

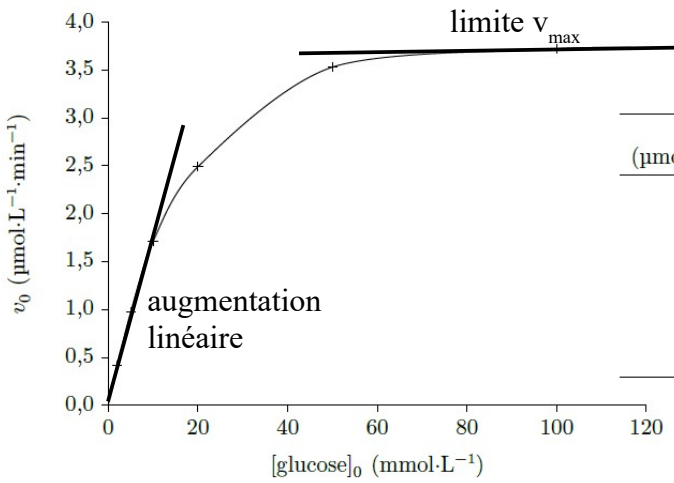
$$v = -\frac{d[S]}{dt} = +\frac{d[P]}{dt}$$

Il faut choisir de suivre S ou P, l'espèce pour laquelle il est possible d'accéder aisément à la concentration (par titrage, par suivi d'une grandeur physique comme l'absorbance ou la conductivité...).
Prenons S par exemple.
v_0 représente la valeur absolue de la pente de la tangente initiale.



B3.

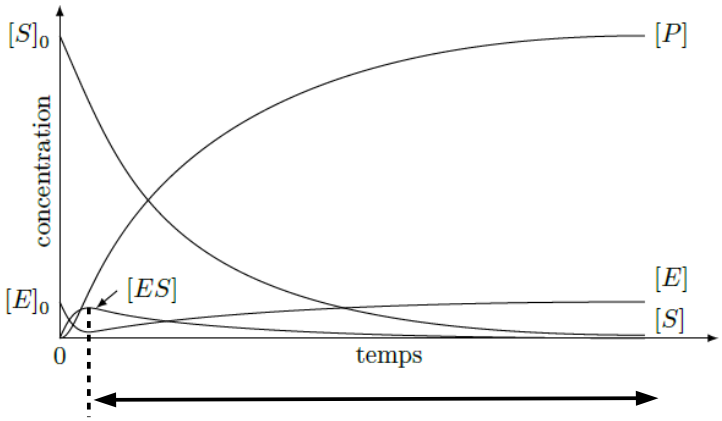
Analyse de la courbe de la figure 2 :
La vitesse initiale **augmente linéairement** avec la concentration initiale en glucose puis **tend vers une limite** (tangente horizontale) pour de grandes concentrations initiales en glucose.



v_0 (µmol·L^{-1}·min^{-1})	[glucose]$_0$ (mmol·L^{-1})
0,42	2,0
0,97	5,0
1,71	10
2,49	20
3,53	50
3,72	100

Sur le plateau de vitesse, notée v_{max}, **tous les sites actifs de l'enzyme sont occupés,** même si la concentration en réactif augmente, la réaction ne peut pas aller plus vite.

B4.
On peut appliquer l'AEQS au complexe ES qui reste en concentration quasi-constante et faible pour un temps supérieur à t_{max} (temps pour lequel [ES] est maximale).
ES est formé lentement et disparaît rapidement.



AEQS applicable à ES

B5.
L'enzyme introduite initialement se retrouve à un instant t, sous forme d'enzyme et sous forme du complexe enzyme-substrat.
Par conservation de la matière sur l'enzyme, on obtient :
$[E]_0$ = [E] + [ES]

B6.
La conservation de la matière vis à vis du glucose donne :
$[S]_0 = [S] + [ES] + [P]$
Comme on se place en début de réaction : $[P] \approx 0$.
Comme l'enzyme est introduite en quantité catalytique, le glucose présent sous forme du complexe enzyme-substrat est négligeable : $[ES] \approx 0$.
On obtient **$[S]_0$ = [S]**.

B7.

$$v = \frac{d[P]}{dt}$$

$$v = v_b = k_b[ES]$$

L'AEQS appliqué au complexe enzyme-substrat donne :

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = v_a - v'_a - v_b$$

$$k_a[E][S] - k'_a[ES] - k_b[ES] = 0$$

or $[E] = [E]_0 - [ES]$ d'après **B5.**

$$k_a([E]_0 - [ES])[S] - k'_a[ES] - k_b[ES] = 0$$

$$[ES] = \frac{k_a[E]_0[S]}{k'_a + k_b + k_a[S]}$$

$$v = k_b[ES]$$

$$v = \frac{k_b k_a[E]_0[S]}{k'_a + k_b + k_a[S]}$$

en divisant numérateur et dénominateur par k_a, il vient :

$$v=\frac{k_b[E]_0[S]}{\frac{k'_a+k_b}{k_a}+[S]}$$

On trouve donc $\mathbf{v=\frac{v_{max}[S]}{K_m+[S]}}$ **avec $v_{max} = k_b[E]_0$ et $K_m = (k'_a+k_b)/k_a$.**

L'énoncé devrait proposer de trouver : $\mathbf{v_0=\frac{v_{max}[S]_0}{K_m+[S]_0}}$, ce qui est plus cohérent avec les documents.

B8.

On peut retrouver les trois caractéristiques énoncées dans le problème :

- Pour une valeur de $[S]_0$ donnée, v_0 est proportionnelle à $[E]_0$ car v_{max} est proportionnelle à $[E]_0$.
- Pour $[S]_0$ faible, $K_m >> [S]_0$ alors $v_0=\frac{v_{max}[S]_0}{K_m}$, on retrouve qu'à faible concentration en $[S]_0$, v_0 est proportionnelle à [S]0.
- Pour $[S]_0$ élevée, $[S]_0 >> K_m$, alors $v_0=\frac{v_{max}[S]_0}{[S]_0}=v_{max}$, on retrouve qu'à forte concentration en $[S]_0$, v_0 atteint la valeur limite v_{max}.

B9.

v_{max} est déterminée par l'asymptote horizontale.

v_{max} = 3,8 µmol.L^{-1}.min^{-1}

B10.

$$v_0=\frac{v_{max}[S]_0}{K_m+[S]_0}$$

$$\frac{1}{v_0}=\frac{K_m+[S]_0}{v_{max}[S]_0}$$

$$\frac{1}{v_0}=\frac{K_m}{v_{max}}\times\frac{1}{[S]_0}+\frac{1}{v_{max}}$$

Le tracé de $1/v_0$ en fonction de $1/[S]_0$ donne une droite de pente K_m/v_{max} et d'ordonnée à l'origine $1/v_{max}$.

On a donc $1/v_{max}$ = 0,1863 L.min.µmol^{-1}

soit **v_{max} = 5,4 µmol.L^{-1}.min^{-1}**

Ce résultat est plus fiable que celui de l'exploitation de la courbe $v_0 = f([S]_0)$ car il n'est pas facile d'estimer l'asymptote précisément.

Le carré du coefficient de corrélation vaut 0,9988, il n'est pas supérieur à 0,999. Par ailleurs, on remarque que les points présentent une **légère courbure autour de la droite de régression** (au-dessus, puis en dessous, puis au-dessus).

Le modèle de Michaelis-Menten n'est donc pas validé pour cette réaction.