

**Épreuve de Thermodynamique/Chimie**  
**Judi 11 mai 2017 de 13h00 à 17h00**

**Instructions générales :**

L'usage de la calculatrice est interdit.

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

**Exercice 1 :**

La présence d'eau liquide et d'une atmosphère, permettant le processus de la photosynthèse, ainsi que l'existence d'un champ magnétique, servant de bouclier aux rayonnements cosmiques, sont nécessaires à l'apparition de la vie.

Dans le tableau ci-dessous sont réunies quelques caractéristiques des planètes du Système Solaire :

Planètes	Distance au Soleil	Température moyenne en surface	Pression atmosphérique	Composition de leur atmosphère	$\frac{B_{planète}}{B_T}$
Mercure	0,30 à 0,47 UA	- 170 °C à 430 °C	$\sim 10^{-9}$ Pa	Quasiment sans atmosphère	$10^{-2}$
Vénus	0,72 UA	470 °C	$9,3 \cdot 10^6$ Pa	Principalement du dioxyde de carbone	Trop faible pour être mesuré
Terre	1 UA	- 93,2 °C à 56,7 °C	$1,013 \cdot 10^5$ Pa	$\sim 80$ % de diazote $\sim 20$ % de dioxygène	1
Mars	1,4 à 1,7 UA	- 100 °C à 0 °C	600 Pa	Peu épaisse. Principalement du dioxyde de carbone	$2 \cdot 10^{-3}$

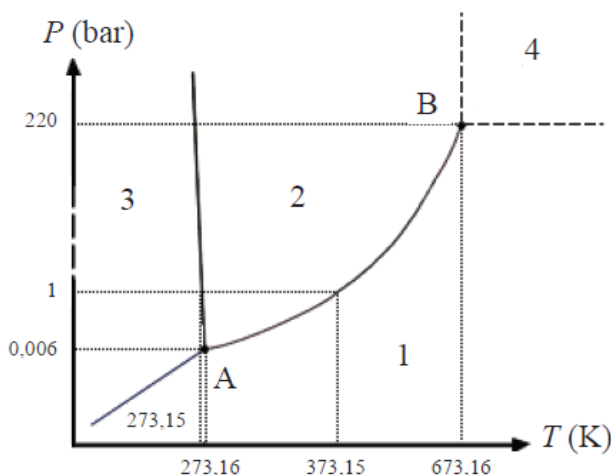
1 UA =  $1,5 \cdot 10^{11}$  m : distance Terre-Soleil ;  $B_T$  : champ magnétique terrestre moyen ;  $B_{planète}$  : champ magnétique de la planète.

D'après : <http://www.svti.net/UniversEquilibre.html>  
[http://media.eduscol.education.fr/file/EEDD/64/5/EauRessourceVitale\\_fiches\\_141645.pdf](http://media.eduscol.education.fr/file/EEDD/64/5/EauRessourceVitale_fiches_141645.pdf)  
[wikipedia](http://fr.wikipedia.org/wiki/Pression_vapeur_d'eau)

Enquête sur l'univers, Audouze et Chièze, Nathan, mai 1990

**I.A. La présence d'eau liquide**

On donne le diagramme pression-température ( $P$ ,  $T$ ) de l'eau :



**Figure 1 - Diagramme (P, T) de l'eau**

1. Associer à chaque domaine (numérotés de 1 à 4) l'état physique dans lequel se trouve l'eau parmi les propositions suivantes : solide, liquide, gaz et fluide supercritique.

2. Donner les noms des points A et B.

Si l'eau n'existe plus sous forme liquide, elle a dû néanmoins être présente sous cette forme dans le passé. Les volcans martiens ont dû éjecter de l'hydrogène et de l'oxygène qui ont donné naissance à de l'eau dont les canaux conservent la trace de son écoulement. Lors d'un refroidissement ultérieur de la planète, l'eau a dû disparaître sous forme de glace dans le sol.

Un élément qui vient confirmer cette hypothèse est la présence de dépôts de sel au creux de dépressions vers lesquelles serpentent des canaux.



Figure 2 - Image de la caméra stéréoscopique haute résolution 2D du canyon d'Echus Chasma sur la planète Mars

D'après : Espace et éducation, CRDP de l'académie de Versailles, janvier 2006

3. D'après le texte, sous quel état physique se trouve essentiellement l'eau sur Mars aujourd'hui ?

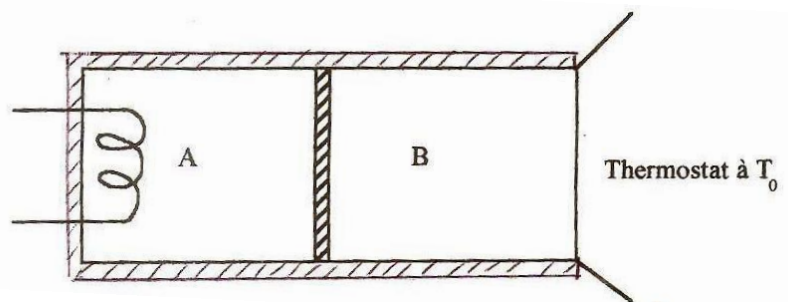
4. Valider cette hypothèse en vous aidant du tableau et du diagramme  $(P, T)$  de l'eau page 2.

### Exercice 2 :

Un cylindre fermé horizontal est divisé en deux compartiments A et B de même volume  $V_0$  par un piston coulissant librement sans frottement. A et B contiennent chacun une mole de gaz parfait monoatomique à pression  $P_0$  et température  $T_0$ .

Le piston, la surface latérale du cylindre et la surface de base  $S_A$  du compartiment A sont adiabatiques. La surface de base  $S_B$  du compartiment B est diathermane.

Le compartiment A est porté très lentement à température  $T_1$  à l'aide d'une résistance chauffante, le compartiment B restant à  $T_0$  par contact thermique avec un thermostat.



1) En écrivant la loi des gaz parfaits pour A, B et en écrivant la relation entre  $V_A$  et  $V_B$ , exprimer les volumes  $V_A$  et  $V_B$  et la pression finale d'équilibre  $P_f$  en fonction de  $T_1$ ,  $T_0$  et  $V_0$ .

2) a) Quelle est la variation d'énergie interne du gaz à l'intérieur de A ? Même question pour le gaz à l'intérieur de B. En déduire la variation d'énergie interne du système  $\{A+B\}$ .

b) Quelle est la nature de la transformation subie par le gaz en B ? Quel est le travail échangé par B avec A ? En déduire la quantité de chaleur  $Q_1$  reçue par le thermostat. Commenter son signe.

c) En considérant le système A, trouver la quantité de chaleur  $Q_2$  fournie par la résistance. Commenter son signe.

3) Applications numériques :  $V_0 = 10\text{L}$ ,  $T_0 = 300\text{K}$ ,  $T_1 = 350\text{K}$ ,  $R \approx 8\text{SI}$ , on donne  $\frac{6}{6,5} \approx 0,9$        $\frac{7}{6,5} \approx 1,1$

$\ln\left(\frac{6,5}{6}\right) \approx 0,08$ .

### **Exercice3 :**

#### **Le cuivre et ses alliages.**

- 1- Sachant que le cuivre possède deux isotopes stables de nombre de masse respectifs 63 et 65, calculer l'abondance relative naturelle de chacun d'entre eux.

*La structure électronique de l'atome de cuivre à l'état fondamental est  $[Ar] 3d^{10}4s^1$ .*

- 2- Expliquer la signification de cette notation. Est-ce la configuration attendue selon les règles de remplissage ? Justifier.

- 3- Sachant que la structure du cuivre métallique est de type cubique à faces centrées, calculer sa masse volumique. Pour simplifier les calculs, on prendra la masse d'un atome de cuivre égale à  $1,0 \cdot 10^{-22}$  g.

*Les laitons sont des alliages de cuivre et de zinc, contenant éventuellement d'autres métaux à l'état de traces. Ils renferment de 5% à 45% (en masse) de zinc. On note  $p_{Cu}$  le pourcentage massique du cuivre et  $p_{Zn}$  le pourcentage massique du zinc dans le laiton.*

*On cherche à déterminer la composition d'un laiton.*

*On attaque 10 g d'un alliage en laiton par une solution d'acide sulfurique diluée utilisée en excès. On observe un dégagement gazeux et il reste du métal une fois la réaction complète (seul le zinc est oxydé dans cette opération).*

- 4- Quelle réaction a lieu ? Quel est le gaz formé ? Quel est le métal restant ?

*On souhaite réaliser un dosage en mesurant la quantité de gaz obtenue.*

- 5- Quelle(s) hypothèse(s) doit-on faire pour que le dosage soit valide ? En déduire  $p_{Zn}$  si on récupère 900 mL de gaz pour 10g de laiton à 300 K. On considèrera que le volume molaire des gaz parfaits est de 25L à cette température.

#### **Données:**

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

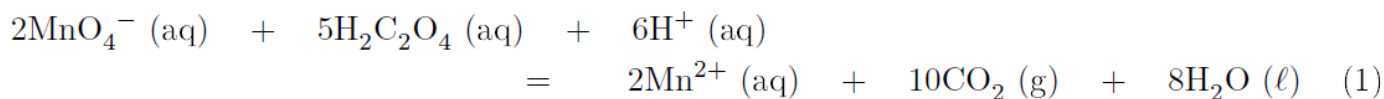
$Z(\text{Cu}) = 29$        $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$       rayon atomique du cuivre: 128 pm

$H : 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $N : 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $O : 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $Zn : 65,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\sqrt{2} = \frac{10}{7} ; \sqrt{3} = \frac{7}{4}$$

## Exercice4 :Cinétique chimique

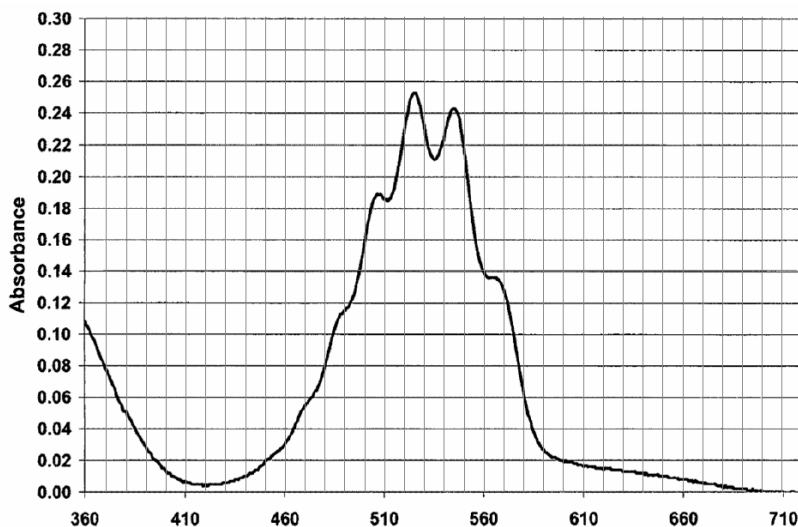
La réaction entre les ions permanganate et l'acide oxalique ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) fait l'objet d'études depuis plus de 150 ans. Cette transformation présente des caractéristiques cinétiques étonnantes. L'équation ajustée de la réaction entre les ions permanganate et l'acide oxalique est la suivante :



1.1.1 La constante d'équilibre de la réaction (1) vaut  $K=10^{330}$  à 298 K et  $\text{pH}=0$ . Conclure

On suit l'évolution de cette transformation par spectroscopie UV-visible. On précise que l'acide oxalique n'absorbe pas dans la région 400 – 600 nm. Le spectre d'absorption de l'ion permanganate en solution aqueuse est présenté **figure 1**.

En abscisse : longueur d'onde en nm



La concentration en ions permanganate dans la solution est déterminée, à chaque instant, à partir de la relation (2).

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{A(528) - \left(\frac{\varepsilon_R(528)}{\varepsilon_R(420)}\right) A(420)}{\varepsilon_p(528)\ell} \quad (2)$$

dans laquelle :

- $A(\lambda_i)$  est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde  $\lambda_i$  ;
- $\varepsilon_p(\lambda_i)$  est le coefficient d'absorption molaire de l'ion permanganate à la longueur d'onde  $\lambda_i$  ;
- $\varepsilon_R(\lambda_i)$  est le coefficient d'absorption molaire d'une autre espèce  $R$  présente en solution, à la longueur d'onde  $\lambda_i$  ;
- $\ell$  est la longueur de la cuve.

1.1.2 Rappeler la relation de BEER-LAMBERT. Donner l'unité et la signification des différents termes de cette relation. Donner les conditions de validité de cette relation.

1.1.3 Discuter le choix des longueurs d'onde utilisées dans l'équation (2) et l'emploi d'une telle relation pour la détermination de la concentration en ions permanganate dans la solution. On commentera notamment le choix de ne pas simplement utiliser la valeur de l'absorbance à 528 nm.

1.1.4 Démontrer la relation (2).

On suit par spectrophotométrie l'évolution de la concentration en ions permanganate au cours du temps

Cette transformation est réalisée dans les conditions suivantes :

- la température est maintenue constante ( $\theta = 20\text{ °C}$ ) ;
- les concentrations des espèces à l'instant initial sont :
  - \*  $[\text{MnO}_4^-]_0 = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
  - \*  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = 0,225 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
  - \*  $[\text{HCl}]_0 = 96,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**1.1.5** Donner, dans les conditions de l'expérience, l'expression de la vitesse de la réaction (on considère que la réaction admet un ordre par rapport à chacun des réactifs).

**1.1.6** En déduire l'expression de la vitesse, notée  $v$ , de disparition des ions permanganate.

(au vu des valeurs des concentrations initiales utilisées )

**1.1.7** Déterminer la loi de variation de  $[\text{MnO}_4^-]$  en fonction du temps sachant que le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en ions permanganate.

**1.1.8.** Donner les expressions de la concentration en ions permanganate et de la vitesse de disparition des ions permanganate en fonction du temps . Tracer sommairement ces évolutions . Expliquer précisément comment on pourrait déterminer la constante de vitesse apparente  $k_{\text{app}}$ .

5

On suit par spectrophotométrie l'évolution de la concentration en ions permanganate au cours du temps

Cette transformation est réalisée dans les conditions suivantes :

- la température est maintenue constante ( $\theta = 20\text{ °C}$ ) ;
- les concentrations des espèces à l'instant initial sont :
  - \*  $[\text{MnO}_4^-]_0 = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
  - \*  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = 0,225 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
  - \*  $[\text{HCl}]_0 = 96,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**1.1.5** Donner, dans les conditions de l'expérience, l'expression de la vitesse de la réaction (on considère que la réaction admet un ordre par rapport à chacun des réactifs).

**1.1.6** En déduire l'expression de la vitesse, notée  $v$ , de disparition des ions permanganate.

(au vu des valeurs des concentrations initiales utilisées )

**1.1.7** Déterminer la loi de variation de  $[\text{MnO}_4^-]$  en fonction du temps sachant que le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en ions permanganate.

**1.1.8.** Donner les expressions de la concentration en ions permanganate et de la vitesse de disparition des ions permanganate en fonction du temps . Tracer sommairement ces évolutions . Expliquer précisément comment on pourrait déterminer la constante de vitesse apparente  $k_{\text{app}}$ .



**EX1**

1 :gaz ;2 :L ;3 :S ;4 :état critique

2.A=point triple ; B=point critique

3.glace

4.T comprise entre  $-100^{\circ}\text{C}$  et  $0^{\circ}\text{C}$  ( $273\text{K}$ ) et  $P=600\text{ Pa}=0,006\text{ bar}$  d'après le tableau, ce qui correspond d'après le diagramme à l'état 3=solide ; l'eau est dc présente sous forme de glace actuellement.

**EX2**

1) On peut écrire le système des trois équations suivantes :

invariance du volume :  $V_A + V_B = 2V_0$  ; loi des gaz parfaits :  $P_f V_A = RT_1$  et  $P_f V_B = RT_0$

De ces trois équations, on tire :

$$P_f = \frac{R(T_1 + T_0)}{2V_0} ; V_A = \frac{2V_0 T_1}{T_1 + T_0} ; V_B = \frac{2V_0 T_0}{T_1 + T_0}$$

2.a)

Dans le compartiment A se trouve une mole de G.P. monoatomique ; ce gaz passe de  $T_0$

à  $T_1$  ; et donc la variation de son énergie interne est :

$$\Delta U_A = \frac{3}{2} R(T_1 - T_0)$$

Dans le compartiment B la température du G.P. ne change pas ; or l'énergie interne d'un

G.P. ne dépend que de sa température ; donc  $\Delta U_B = 0$  et  $\Delta U_{A+B} = \frac{3}{2} R(T_1 - T_0)$

2.b) Le gaz en B est en contact avec un thermostat ; sa transformation est isotherme

quasistatique. Le travail échangé avec A :  $W_B = \int -PdV = -RT_0 \ln \frac{V_B}{V_0} = RT_0 \ln \left( \frac{T_0 + T_1}{2T_0} \right)$

D'après le 1er principe  $\Delta U_B = 0 = W_B + Q_1'$  ; B échange une chaleur  $Q_1' = -W_B$  avec le

thermostat ; et celui-ci reçoit donc une chaleur  $Q_1 = -Q_1' = W_B = RT_0 \ln \left( \frac{T_0 + T_1}{2T_0} \right)$

2.c) En appliquant le 1er principe au compartiment A :  $\Delta U_A = W_A + Q_A$  ; or  $W_A = -W_B$  (le travail échangé par B avec A est, au signe près, égal au travail échangé par A avec B). Par ailleurs  $Q_A = Q_2$  car les parois de A sont adiabatiques et A n'échange donc de la chaleur qu'avec la résistance chauffante.

A reçoit du thermostat la chaleur  $Q_A = Q_2 = \Delta U_A + W_B = \frac{3}{2} R(T_1 - T_0) + RT_0 \ln \left( \frac{T_0 + T_1}{2T_0} \right)$

$$3) A.N : v_B=9L ; v_A=11L ; P_f=2,6 \cdot 10^5 \text{ Pa} ; \Delta U_A=6 \cdot 10^2 \text{ J} ; Q_1=1,9 \cdot 10^2 \text{ J} ; Q_A=7,9 \cdot 10^2 \text{ J}$$

### EX 3 : Le cuivre et ses alliages

1- La masse molaire de l'élément cuivre est la moyenne des masses molaires isotopiques pondérées par les abondances naturelles relatives des isotopes  $^{63}_{29}\text{Cu}$  et  $^{65}_{29}\text{Cu}$ , notées respectivement  $x_{63}$  et  $x_{65} = 1 - x_{63}$  :

$$M(\text{Cu}) = x_{63} \cdot M(^{63}_{29}\text{Cu}) + x_{65} \cdot M(^{65}_{29}\text{Cu})$$

En l'absence de données sur les masses molaires isotopiques, on prend  $M(^A_{29}\text{Cu}) / (\text{g mol}^{-1}) \approx A$ .

On en tire :  $63,5 = x_{63} \cdot 63 + (1 - x_{63}) \cdot 65$  d'où...  $x_{63} \approx 0,75$  et  $x_{65} \approx 0,25$

2- - [Ar] désigne la configuration électronique de l'argon à l'état fondamental, et celle des électrons de cœur du cuivre) ;

-  $3d^{10}4s^1$  représente le remplissage des niveaux de valence du cuivre : 10 électrons dans la sous-couche 3d, 1 électron dans la sous-couche 4s.

L'application de la règle de Klechkowski à l'atome de cuivre prévoirait une configuration électronique à l'état fondamental différente :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$  soit [Ar]  $3d^9 4s^2$ , la sous-couche 4s étant *a priori* remplie en premier.

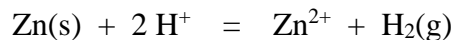
3- Dans la structure compacte cfc du cuivre, le modèle des sphères dures prévoit la tangence des sphères selon une diagonale de face, permettant de relier  $r$ , rayon métallique du cuivre, au paramètre de maille  $a$  :

$$a\sqrt{2} = 4r \quad \text{soit} \quad a = 2\sqrt{2} r$$

Or, la multiplicité de la maille cubique étant  $Z = 4$ , la masse volumique s'exprime selon :

$$m = \frac{4 m_{\text{Cu}}}{a^3} = \frac{4 m_{\text{Cu}}}{16\sqrt{2} r^3} \quad \text{soit} \quad m = \sqrt{2} \frac{m_{\text{Cu}}}{8 r^3} = \underline{8 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

4- seul le zinc est oxydé dans cette opération :



Le gaz formé est du dihydrogène, et le métal restant est donc le cuivre.

5- On fait ici l'hypothèse que la réaction d'attaque du zinc est quantitative=totale, et que le dihydrogène a une solubilité négligeable dans la solution d'acide sulfurique

$$n_{\text{formé}}(\text{H}_2) = n_i(\text{Zn}) \quad \text{avec} : \quad n_i(\text{Zn}) = \frac{m_i(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = \frac{p_{\text{Zn}} \cdot m_i(\text{laiton})}{M(\text{Zn})} \quad \text{et} \quad n_{\text{formé}}(\text{H}_2) = \frac{V_{\text{récupéré}}(\text{H}_2)}{V_m}$$

Ainsi :

$$p_{\text{Zn}} = \frac{M(\text{Zn}) \cdot V_{\text{récupéré}}(\text{H}_2)}{m_i(\text{laiton}) \cdot V_m}$$

On trouve :  $p_{\text{Zn}} = 21\%$

### EX 4 :

1. La réaction est quantitative

2. La loi de Beer-Lambert relie l'absorbance  $A = \log \frac{I_0}{I}$  (grandeur sans dimension, avec  $I_0$  l'intensité lumineuse - en  $\text{W.m}^{-2}$  - à l'entrée de la cuve de longueur  $\ell$  - généralement exprimée en cm - et  $I$  celle en sortie) à la concentration  $c$  (généralement exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) en espèce absorbante :  $A = \varepsilon \ell c$  où  $\varepsilon$  est le coefficient d'extinction (ou absorption) molaire (généralement exprimée en  $\text{mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$ ) à la longueur d'onde considérée. Lorsque plusieurs solutés absorbent à la même longueur d'onde, l'absorbance est la somme des contributions de chacun :  $A = \ell \sum_i \varepsilon_i c_i$ .

Conditions de validité : solution diluée, pas d'interaction entre les espèces.

**1.1.3.** Le choix de  $\lambda_2 = 528 \text{ nm}$  est justifié par l'absorption importante de l'ion permanganate ce qui donne une bonne sensibilité pour la mesure.

Le choix de  $\lambda_1 = 420 \text{ nm}$  apparaît dans la relation (2) de l'énoncé : la solution contient d'autres espèces, acide oxalique principalement, qui absorbent.  $A(528)$  n'est donc pas tout à fait proportionnelle à  $[\text{MnO}_4^-]$  mais plutôt de la forme  $A(528) = \ell (\varepsilon_p(528) [\text{MnO}_4^-] + \varepsilon_R(528) [\text{R}])$ .

**1.1.4.** Pour déterminer  $[\text{R}]$ , on se place à une longueur d'onde où  $\text{MnO}_4^-$  n'absorbe presque plus : la longueur d'onde  $\lambda_1 = 420 \text{ nm}$  (voir spectre du permanganate). On a alors :

$$A(420) = \ell (\varepsilon_p(420) [\text{MnO}_4^-] + \varepsilon_R(420) [\text{R}]) \approx \ell \varepsilon_R(420) [\text{R}] \text{ soit } [\text{R}] \approx \frac{A(420)}{\ell \varepsilon_R(420)}$$

En reportant dans l'expression de la question précédente, on obtient :

$$A(528) = \ell \varepsilon_p(528) [\text{MnO}_4^-] + \frac{\varepsilon_R(528)}{\varepsilon_R(420)} A(420) \text{ d'où la relation (2) } [\text{MnO}_4^-] = \frac{A(528) - \frac{\varepsilon_R(528)}{\varepsilon_R(420)} A(420)}{\ell \varepsilon_p(528)}$$

**1.1.5.** Par définition de l'ordre d'une réaction :  $v = k [\text{MnO}_4^-]^\alpha [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^\beta [\text{H}^+]^\gamma$

avec  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  les ordres partiels et  $k$  la constante de vitesse.

Dans les conditions de l'expérience, on constate que la concentration initiale en  $\text{MnO}_4^-$  est très inférieure à celles en  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  et  $\text{H}^+$  (y compris en tenant compte des nombres stœchiométriques) : on est en situation de dégénérescence de l'ordre pour ces deux réactifs et on peut considérer que  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4](t) = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$  et que  $[\text{H}^+](t) = [\text{H}^+]_0$ . La loi de vitesse s'écrit alors  $v = k_{\text{app}} [\text{MnO}_4^-]^\alpha$  avec  $k_{\text{app}}$  la constante apparente de vitesse.

**1.1.6.** Par définition, d'après le nombre stœchiométrique de l'ion permanganate, cette vitesse s'écrit

$$v = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} \text{ d'où la vitesse de disparition demandée } v_{\text{d}} = - \frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = 2 k_{\text{app}} [\text{MnO}_4^-]^\alpha$$

**1.1.7.** Pour que le temps de demi-réaction soit indépendant de la concentration initiale en permanganate, il faut  $\alpha = 1$  (cf cours pour la démonstration de l'expression de  $t_{1/2}$  dans les 3 cas étudiés : ordre 0, 1 ou 2 ; il paraît souhaitable d'en redonner les démonstrations ici)

L'intégration de l'équation différentielle donne alors  $[\text{MnO}_4^-](t) = [\text{MnO}_4^-]_0 \exp(-2 k_{\text{app}} t)$ .

**1.1.8.**  $[\text{MnO}_4^-](t) = [\text{MnO}_4^-]_0 \exp(-2 k_{\text{app}} t)$



qui donne une exponentielle décroissante de tps caractéristique  $2k_{app} t$ .

$$\text{et } v_d = -2k_{app} [\text{MnO}_4^-] = -2k_{app} [\text{MnO}_4^-]_0 \cdot \exp(-2k_{app} t)$$

Pour déterminer  $k_{app}$ , on peut tracer  $\ln([\text{MnO}_4^-])$  au cours du temps, on obtient une droite de coefficient directeur  $-2k_{app}$ . (même chose si l'on trace  $v_d$  au cours du temps).