

Physique-chimie

Baccalauréat général 2024 — épreuve de spécialité

Métropole, jeudi 20 juin 2024 (24-PYCJ2ME1)

Corrigé

Trois exercices

Exercice 1

Sujet — Autour du basket-ball — 11 points

Le basket-ball est le deuxième sport collectif pratiqué en France, et le premier dans les catégories féminines (source : *SIMM-Consojunior 2011*). Il figure parmi les sports olympiques lors des Jeux Olympiques de Paris 2024.

Dans cet exercice on étudie trois aspects fondamentaux de ce sport : l'optimisation de la trajectoire d'un tir, le rebond du ballon lors des dribbles ainsi que la problématique des risques auditifs liés aux coups de sifflet des arbitres.

Données :

- masse du ballon : $m = 600 \text{ g}$;
- rayon du ballon : $R_b = 12 \text{ cm}$;
- valeur du champ de pesanteur supposé uniforme : $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$;
- rayon de l'arceau du panier : $R_a = 22,5 \text{ cm}$;
- hauteur de l'arceau du panier, par rapport au sol : $H_a = 3,05 \text{ m}$.

1. Étude d'une trajectoire idéale Il est légitime pour un joueur de basket-ball de se demander comment obtenir la trajectoire la plus efficace pour marquer un panier. Un site internet spécialisé dans le basket-ball donne le conseil suivant :

« privilégier un angle de tir entre 47° et 55° par rapport à l'horizontale. On préconise les tirs en cloche de façon à avoir une exploitation maximale de la surface du panier »
(source : *BasketSession.com*)

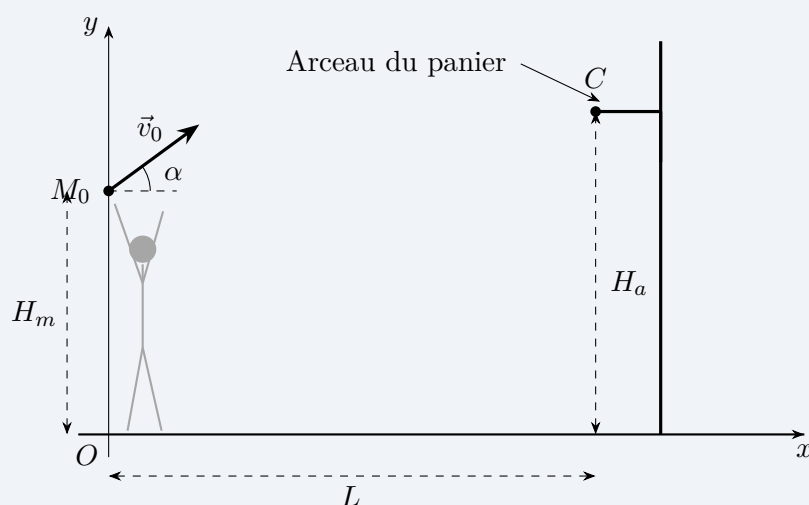


Figure 1. Schéma du lancer-franc considéré juste après que le ballon a quitté la main.

Première modélisation

Dans un premier temps, on s'intéresse au mouvement du centre de masse M d'un ballon lorsqu'un joueur réalise un lancer-franc. On réalise l'étude dans le référentiel terrestre supposé galiléen et on considère qu'une fois lancé, le ballon n'est soumis qu'à son propre poids. On néglige donc toute force de frottement de l'air sur le ballon.

Quand le ballon quitte la main du joueur, son centre de masse M est situé à une hauteur $H_m = 2,30$ m par rapport au sol et à une distance horizontale $L = 4,6$ m du centre C de l'arceau du panier (figure 1).

On étudie le mouvement dans le repère cartésien indiqué sur la figure 1 : le plan (Oxy) est un plan vertical contenant la main du basketteur au moment où il lâche le ballon et le centre C de l'arceau. L'instant initial est l'instant où le ballon quitte la main, avec un vecteur vitesse initial $\vec{v}_0$ qui forme un angle α avec l'axe horizontal. L'angle α est supposé différent de 90° .

Q1. Montrer que dans le plan (Oxy) , les coordonnées du vecteur accélération $\vec{a}(t)$ du centre de masse M du ballon peuvent s'écrire :

$$\vec{a}(t) \begin{pmatrix} a_x(t) = 0 \\ a_y(t) = -g \end{pmatrix}$$

Q2. Exprimer les coordonnées du vecteur vitesse $\vec{v}(t)$ du point M à chaque instant, notées :

$$\vec{v}(t) \begin{pmatrix} v_x(t) \\ v_y(t) \end{pmatrix}$$

Q3. Exprimer les coordonnées du vecteur position $\overrightarrow{OM}(t)$ au cours du temps, notées :

$$\overrightarrow{OM}(t) \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix}$$

Q4. Montrer que l'équation de la trajectoire du centre de masse M du ballon peut s'écrire :

$$y(x) = -\frac{g}{2 \cdot v_0^2 \cdot \cos^2(\alpha)} \cdot x^2 + x \cdot \tan(\alpha) + H_m$$

Un tir est considéré comme parfait lorsque le centre de masse M du ballon passe par le centre C de l'arceau du panier, le ballon ne touchant pas le bord de l'arceau.

Q5. Montrer que pour un angle initial α et pour une distance L donnés, il existe une vitesse initiale v_{0c} pour laquelle la trajectoire du centre de masse du ballon passe par le centre du panier, dont l'expression est :

$$v_{0c} = \sqrt{\frac{g \cdot L^2}{2 \cdot \cos^2(\alpha) \cdot (L \cdot \tan(\alpha) + H_m - H_a)}}$$

Q6. Lors d'un lancer-franc, on montre (démonstration non demandée) qu'un tir avec un angle initial de $49,5^\circ$ permet d'obtenir la vitesse initiale v_{0c} la plus faible possible. Calculer cette vitesse.

On souhaite comparer cette vitesse à celle qu'un joueur situé à une distance $L = 2$ m du panier doit communiquer au ballon. On trace sur les figures 2-a et 2-b la vitesse initiale à donner au ballon pour qu'il passe par le centre C de l'arceau du panier en fonction de l'angle initial α , pour la distance $L = 2$ m.

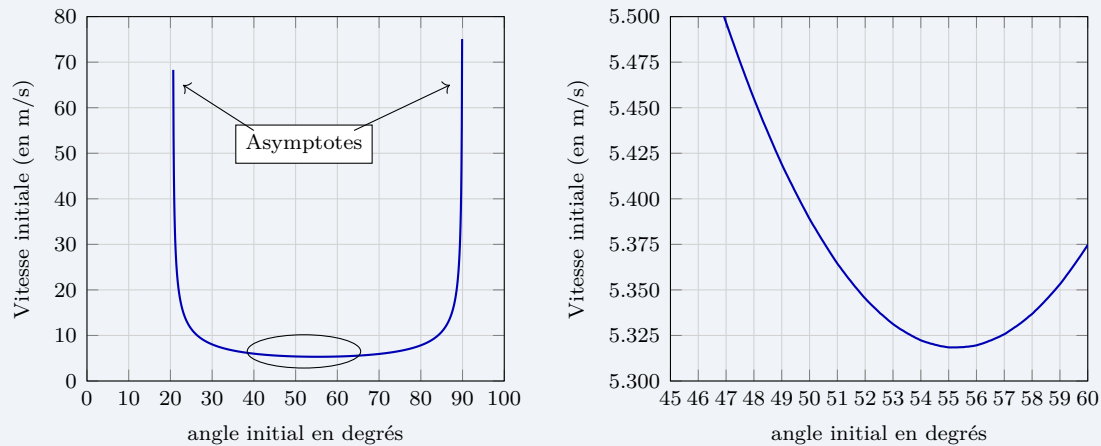


Figure 2-a (à gauche). Vitesse initiale à donner au ballon à une distance $L = 2$ m pour qu'il atteigne le centre C de l'arceau en fonction de l'angle initial. Figure 2-b (à droite). Agrandissement de la zone entourée de la figure 2-a.

Q7. Déterminer graphiquement l'angle initial à choisir pour communiquer au ballon la vitesse initiale minimale lui permettant de passer par le centre C de l'arceau, si le joueur est placé à la distance $L = 2$ m. Comparer les valeurs de l'angle et de la vitesse ainsi trouvées à celles obtenues pour un lancer-franc. Commenter.

Q8. On distingue sur la figure 2-a deux asymptotes verticales. Expliquer pourquoi lorsque l'angle de tir initial se rapproche de 90° , la courbe de la vitesse en fonction de l'angle initial tend vers une asymptote.

Deuxième modélisation

Jusqu'à présent, la vitesse à communiquer au ballon a été déterminée à partir d'une seule condition : le centre de masse M du ballon doit passer par le centre C de l'arceau. Il apparaît nécessaire de prendre en compte deux conditions supplémentaires :

- condition 1 : un ballon qui ne passe pas par le dessus du panier n'est pas valide ;
- condition 2 : un ballon qui rebondit sur le bord du panier avant d'en atteindre le centre ne donne pas un tir parfait.

On souhaite s'appuyer sur un programme rédigé en langage Python pour déterminer les trajectoires qui vérifient ces deux conditions.

La figure 3 présente un extrait du code qui permet de vérifier que le ballon rentre bien dans l'arceau, dans le bon sens et sans le toucher. Le début du code (non représenté avant la ligne 80) permet de calculer la trajectoire passant par le centre C de l'arceau pour un angle initial donné, selon l'étude réalisée en première partie. Pour une trajectoire donnée, les coordonnées du centre de masse du ballon sont stockées dans les tableaux (aussi appelés listes) x et y . Les valeurs de x sont comprises entre 0 et L .

```

80 ##### Vérifications #####
81 # Le ballon passe-t-il au dessus ?
82 if ..... :
83     print("Le ballon ne passe pas au dessus de l'arceau !")
84
85 #Le ballon touche-t-il l'arceau avant de rentrer ?
86 def d_bord(x,y):
87     return np.sqrt((L-Ra-x)**2+(Ha-y)**2) #Distance entre le centre du ballon
88     ↪ et le bord de l'arceau
89
89 test=False

```

```

90 for i in range(Nx):      #Nx est le nombre de points dans la trajectoire
91     if d_bord(x[i],y[i])<Rb: #Rb rayon du ballon
92         test=True
93 if test:
94     print("Le ballon touche l'arceau")
95 else:
96     print("Le ballon ne touche pas l'arceau")

```

Figure 3. Partie du code qui permet de vérifier que le ballon passe bien dans l'arceau dans le bon sens et sans le toucher

Q9. Parmi les propositions ci-dessous, choisir et recopier sur la copie le code qu'il convient d'écrire pour compléter la ligne 82, afin qu'elle permette de vérifier la condition « le ballon ne passe pas au-dessus de l'arceau ». Les variables du programme, notées H_a et L , représentent respectivement les paramètres H_a et L .

<code>max(x) > L</code>	<code>max(y) < Ha</code>	<code>min(y) > L</code>	<code>max(x) < Ha</code>
----------------------------	-----------------------------	----------------------------	-----------------------------

Les fonctions `max(x)` et `min(x)` renvoient respectivement la plus grande et la plus petite valeur du tableau `x`.

Q10. Justifier que les lignes 89 à 92 permettent de tester la condition 2.

Q11. L'application des deux nouvelles conditions permet de déterminer que l'angle initial minimal pour réaliser un tir parfait au lancer-franc est voisin de 45° . Commenter cette valeur au regard des conseils fournis par le site internet cité en début d'exercice.

2. Étude du dribble et du rebond du ballon Au basket-ball, il est interdit de se déplacer en portant la balle sur plus de trois pas. Il faut donc la faire rebondir sur le sol (c'est le dribble). Il est donc important d'étudier les caractéristiques de ce rebond.

À cette fin, on réalise le protocole suivant :

- un ballon est lâché, sans vitesse initiale, d'une hauteur voisine d'un mètre ;
- il tombe, rebondit sur le sol dur et remonte ;
- le pointage du centre de masse M du ballon est réalisé à l'aide d'une chronophotographie. Ces données permettent d'obtenir les représentations graphiques de l'évolution des énergies cinétique, potentielle de pesanteur et mécanique du ballon au cours du temps (figure 4).

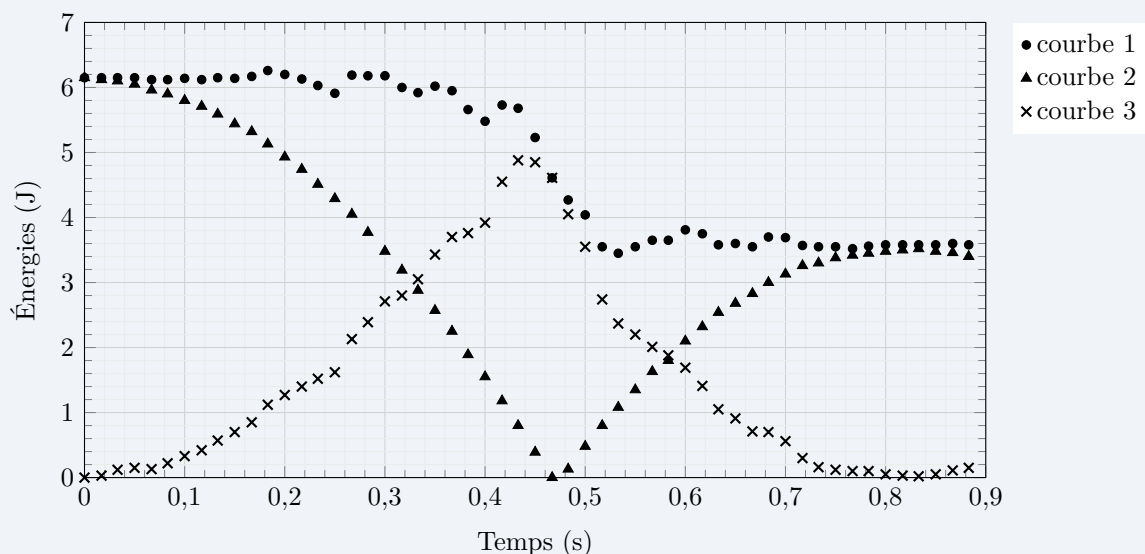


Figure 4. Évolution des énergies au cours du temps

Q12. Parmi les courbes 1, 2 et 3 de la figure 4, identifier celles qui représentent l'évolution de l'énergie cinétique, de l'énergie potentielle de pesanteur et de l'énergie mécanique. Justifier chacune de ces identifications.

Q13. Montrer que l'énergie perdue par le ballon lors du rebond est voisine de 2,5 J.

Q14. Indiquer, en justifiant, s'il est raisonnable dans cette étude de négliger les frottements en dehors du moment où le ballon rebondit.

Q15. Lorsqu'on dribble, on ne lâche pas le ballon mais on le pousse vers le bas assez fort pour qu'il remonte suffisamment haut pour continuer à dribbler. Déterminer la vitesse initiale minimale à communiquer à un ballon lancé d'une hauteur d'un mètre pour qu'il remonte au moins à cette même hauteur.

On admet que la perte énergétique lors du rebond est la même qu'à la question **Q13**.

3. Entendre l'arbitre lors d'un match Le basket-ball est un sport dans lequel le public peut se manifester bruyamment à n'importe quel moment. Pour autant, l'arbitre, qui signale les fautes grâce à un sifflet, doit pouvoir être entendu par tous les joueurs.

On admet que l'on peut distinguer un son très bref et aigu du bruit ambiant si son niveau sonore est supérieur d'au moins 3 dB à celui du bruit ambiant.

On rappelle que :

- le niveau d'intensité sonore noté L_{son} s'exprime en dB et est lié à l'intensité sonore I au point considéré par :

$$L_{\text{son}} = 10 \cdot \log \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

où $I_0 = 1 \times 10^{-12} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ est conventionnellement la plus faible intensité sonore détectable par l'oreille humaine et où $\log$ désigne le logarithme décimal ;

- si une source sonore ponctuelle de puissance sonore P est placée dans un milieu sans obstacle et non absorbant, alors l'intensité sonore à une distance d de la source s'exprime par :

$$I = \frac{P}{4 \cdot \pi \cdot d^2}$$

- les sons trop forts constituent un danger pour l'appareil auditif. Lorsque le niveau d'intensité sonore est trop important, il faut porter des protections auditives, comme des bouchons d'oreilles. La figure 5 donne quelques ordres de grandeur de niveaux d'intensité sonore et indique, notamment, le seuil de danger au-delà duquel le son peut entraîner des lésions dans l'oreille.

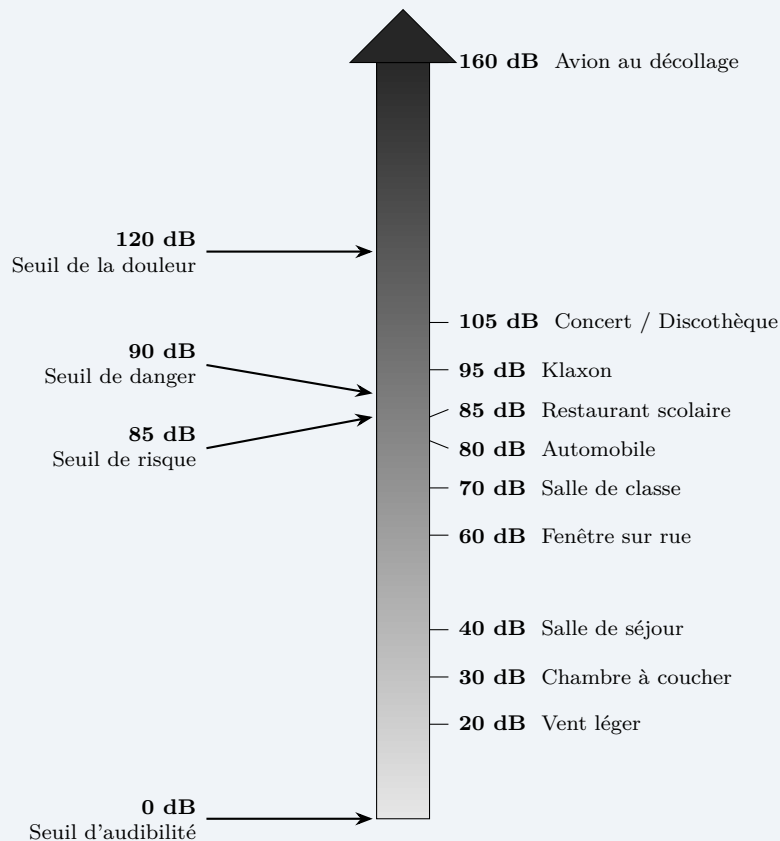


Figure 5. Échelle des niveaux d'intensité sonore perçus par l'oreille (source *mur-silenzo.com*)

Q16. On suppose que l'arbitre siffle au moment où est commise une faute. À cet instant, il est à une distance $d_1 = 20$ m du joueur le plus éloigné sur le terrain et à une distance $d_2 = 1,0$ m d'un joueur remplaçant assis sur un banc au bord du terrain. À l'aide d'un calcul, déterminer si le joueur remplaçant doit porter des protections auditives, sachant que le bruit ambiant est de l'ordre de 80 dB.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et doit être correctement présentée.

Corrigé

1. Étude d'une trajectoire idéale Q1. *Système :* le ballon, assimilé à son centre de masse M , de masse m . *Référentiel :* terrestre, supposé galiléen. *Bilan des forces :* le ballon n'est soumis qu'à son poids $\vec{P} = m\vec{g}$ (frottements de l'air négligés). *Deuxième loi de Newton :* $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = m\vec{a}$, soit $m\vec{g} = m\vec{a}$, d'où $\vec{a} = \vec{g}$: l'accélération est égale au champ de pesanteur, indépendante de la masse. Dans le repère de la figure 1, l'axe Ox est horizontal et l'axe Oy vertical orienté vers le haut, tandis que $\vec{g}$ est vertical vers le bas : $\vec{g}(0 ; -g)$. Donc

$$a_x(t) = 0 \quad \text{et} \quad a_y(t) = -g.$$

Q2. L'accélération est la dérivée de la vitesse : $a_x = \frac{dv_x}{dt}$ et $a_y = \frac{dv_y}{dt}$. En intégrant par rapport au temps, $v_x(t) = C_1$ et $v_y(t) = -gt + C_2$, les constantes étant fixées par les conditions initiales : à $t = 0$, $\vec{v}(0) = \vec{v}_0$, de coordonnées $v_{0x} = v_0 \cos \alpha$ et $v_{0y} = v_0 \sin \alpha$ (projection d'un vecteur de norme v_0 faisant l'angle α avec l'horizontale). D'où

$$v_x(t) = v_0 \cos \alpha \quad \text{et} \quad v_y(t) = -gt + v_0 \sin \alpha.$$

Le mouvement horizontal est uniforme, le mouvement vertical uniformément varié.

Q3. La vitesse est la dérivée de la position : $v_x = \frac{dx}{dt}$ et $v_y = \frac{dy}{dt}$. Une nouvelle intégration donne $x(t) = v_0 \cos \alpha \cdot t + C_3$ et $y(t) = -\frac{1}{2}gt^2 + v_0 \sin \alpha \cdot t + C_4$. À $t = 0$, le centre de masse est au point M_0 de la figure 1, sur l'axe Oy à la hauteur H_m : $x(0) = 0$ et $y(0) = H_m$. Donc

$$x(t) = v_0 \cos \alpha \cdot t \quad \text{et} \quad y(t) = -\frac{1}{2}gt^2 + v_0 \sin \alpha \cdot t + H_m.$$

Ce que le correcteur attend : la condition initiale $y(0) = H_m$ (et non 0) : le ballon ne part pas du sol.

Q4. Comme $\alpha \neq 90^\circ$, $\cos \alpha \neq 0$ et l'on peut éliminer le temps : $t = \frac{x}{v_0 \cos \alpha}$. En reportant dans $y(t)$:

$$y = -\frac{1}{2}g \frac{x^2}{v_0^2 \cos^2 \alpha} + v_0 \sin \alpha \frac{x}{v_0 \cos \alpha} + H_m = -\frac{g}{2v_0^2 \cos^2 \alpha} x^2 + x \tan \alpha + H_m,$$

puisque $\frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = \tan \alpha$. La trajectoire est une parabole d'axe vertical, tournée vers le bas.

Q5. Le tir est parfait si la trajectoire passe par le centre C de l'arceau, de coordonnées $x_C = L$ et $y_C = H_a$. On écrit $y(L) = H_a$:

$$H_a = -\frac{gL^2}{2v_0^2 \cos^2 \alpha} + L \tan \alpha + H_m \iff \frac{gL^2}{2v_0^2 \cos^2 \alpha} = L \tan \alpha + H_m - H_a.$$

Lorsque $L \tan \alpha + H_m - H_a > 0$ (le ballon est lancé « au-dessus » de la direction du panier), on isole v_0^2 :

$$v_0^2 = \frac{gL^2}{2 \cos^2 \alpha (L \tan \alpha + H_m - H_a)} \implies v_{0c} = \sqrt{\frac{gL^2}{2 \cos^2 \alpha (L \tan \alpha + H_m - H_a)}}.$$

Pour α et L donnés, il existe donc une unique vitesse initiale (positive) qui fait passer M par C.

Q6. Avec $\alpha = 49,5^\circ$, $L = 4,6$ m, $H_m = 2,30$ m et $H_a = 3,05$ m : $\cos^2(49,5^\circ) = 0,422$, $L \tan \alpha = 4,6 \times 1,171 = 5,39$ m, donc $L \tan \alpha + H_m - H_a = 5,39 + 2,30 - 3,05 = 4,64$ m et

$$v_{0c} = \sqrt{\frac{9,8 \times 4,6^2}{2 \times 0,422 \times 4,64}} = \sqrt{\frac{207}{3,91}} = \sqrt{53,0} = 7,3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

C'est la vitesse initiale minimale d'un lancer-franc parfait, environ $26 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ (ordre de grandeur raisonnable). *Ce que le correcteur attend* : la calculatrice en mode degrés et toutes les longueurs en mètres.

Q7. Sur la figure 2-b, la courbe présente un minimum d'ordonnée $v_{0c,\min} \approx 5,32 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (entre les graduations 5,300 et 5,325), atteint pour un angle $\alpha \approx 55^\circ$ (lecture à $\pm 1^\circ$ près). À $L = 2$ m, le joueur doit donc communiquer au ballon environ $5,3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ avec un angle de 55° .

Comparaison. Pour le lancer-franc ($L = 4,6$ m) : $49,5^\circ$ et $7,3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Plus près du panier, la vitesse minimale est plus faible ($5,3 < 7,3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), ce qui est attendu : le ballon a moins de distance à parcourir. En revanche l'angle optimal est plus grand ($55^\circ > 49,5^\circ$) : la dénivellation $H_a - H_m = 0,75$ m à franchir est la même, mais elle est plus importante par rapport à la distance horizontale L ; la direction du panier vue du point de lancer est plus inclinée, et le tir doit être davantage « en cloche ». Les deux angles restent voisins de 45° , valeur qui optimise la portée à hauteur égale, corrigée vers le haut par la hauteur du panier.

Q8. D'après l'expression de Q5, quand $\alpha \rightarrow 90^\circ$, $\cos \alpha \rightarrow 0$: le facteur $\cos^2 \alpha$ du dénominateur tend vers 0. Le facteur $L \tan \alpha + H_m - H_a$ tend vers l'infini, mais moins vite : en écrivant

$\cos^2 \alpha (L \tan \alpha + H_m - H_a) = \cos \alpha (L \sin \alpha + (H_m - H_a) \cos \alpha)$, le second facteur tend vers L tandis que $\cos \alpha \rightarrow 0$; le dénominateur tend donc vers 0 et $v_{0c} \rightarrow +\infty$: la courbe admet une asymptote verticale en $\alpha = 90^\circ$.

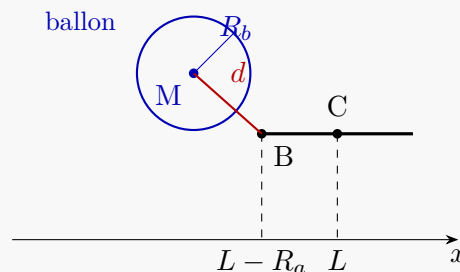
Interprétation physique : la composante horizontale de la vitesse, $v_0 \cos \alpha$, est celle qui fait avancer le ballon vers le panier. Un tir presque vertical n'a qu'une infime fraction de sa vitesse dans cette direction; pour parcourir quand même la distance L il faut une vitesse totale gigantesque (le ballon monte très haut et retombe presque à la verticale sur l'arceau). À la limite $\alpha = 90^\circ$, $v_x = 0$ et le ballon ne peut jamais atteindre le panier, quelle que soit v_0 . (L'autre asymptote, vers $20,6^\circ$, correspond à $L \tan \alpha + H_m - H_a = 0$: la vitesse initiale vise directement le centre C, et il faudrait une vitesse infinie pour que le ballon ne « tombe » pas sous cette droite.)

Q9. Le ballon passe au-dessus de l'arceau si sa trajectoire, avant d'atteindre C (les valeurs de x vont de 0 à L), monte plus haut que l'arceau, c'est-à-dire si le maximum des ordonnées dépasse H_a . Il ne passe pas au-dessus si ce maximum reste inférieur à H_a : le ballon arriverait sur l'arceau par en dessous, en montant. La ligne 82 s'écrit donc

```
if max(y) < Ha:
```

Les trois autres propositions comparent des grandeurs qui n'ont rien à voir avec la condition : $\max(x) > L$ est toujours faux (x ne dépasse pas L), $\min(y) > L$ et $\max(x) < H_a$ comparent une ordonnée à une distance horizontale, ou une abscisse à une hauteur.

Q10. Dans le plan (Oxy) , le bord de l'arceau le plus proche du tireur est le point B de coordonnées $(L - R_a; H_a)$: il est situé à la distance R_a du centre C, du côté du joueur, à la même hauteur. La fonction `d_bord(x,y)` calcule $\sqrt{(L - R_a - x)^2 + (H_a - y)^2}$, qui est la distance BM entre ce bord et le centre de masse M du ballon. Le ballon, sphère de rayon R_b , touche ce bord dès que $BM < R_b$ (le point B est alors à l'intérieur du ballon).



Les lignes 89 à 92 initialisent `test` à `False`, puis parcourent tous les points de la trajectoire (i de 0 à $N_x - 1$) : si, pour l'un d'eux, la distance au bord est strictement inférieure à R_b , `test` devient `True`. Comme les abscisses stockées sont comprises entre 0 et L , tous les points testés sont *avant* le centre C : `test` vaut `True` exactement lorsque le ballon touche (donc rebondit sur) le bord de l'arceau avant d'en atteindre le centre, ce qui est la condition 2. Les lignes 93 à 96 affichent alors le résultat.

Q11. Le site conseille un angle de tir entre 47° et 55° . La modélisation montre qu'au lancer franc un tir parfait exige un angle d'au moins 45° environ (en dessous, le ballon arrive trop « à plat » et heurte le bord avant de passer, ou ne passe pas par le dessus), et que l'angle $49,5^\circ$ minimise la vitesse à fournir. L'intervalle conseillé est donc cohérent avec le modèle : il se situe juste au-dessus de l'angle minimal, en gardant une marge de sécurité de 2° , et il contient l'angle $49,5^\circ$ de vitesse minimale. Il reste borné à 55° : au-delà, la vitesse nécessaire augmente de nouveau (branche droite des figures 2) et le tir devient plus difficile à doser. Un tir « en cloche » arrive plus verticalement sur l'arceau, dont la surface utile vue par le ballon est alors maximale, ce qui rejoint l'argument du site.

2. Étude du dribble et du rebond Q12. On repère d'abord le rebond : c'est l'intervalle $t \approx 0,38\text{--}0,52$ s où toutes les courbes changent brutalement.

- *Courbe 3 (×) : énergie cinétique.* Elle part de 0 à $t = 0$ (ballon lâché sans vitesse initiale, $E_c = \frac{1}{2}mv^2 = 0$), croît pendant la chute (la vitesse augmente) jusqu'à environ 5 J juste avant l'impact, puis décroît pendant la remontée jusqu'à s'annuler vers $t \approx 0,82$ s, au sommet du rebond où le ballon s'arrête.
- *Courbe 2 (▲) : énergie potentielle de pesanteur.* Elle vaut 6,2 J au départ, décroît avec l'altitude pendant la chute jusqu'à 0 au contact du sol (altitude de référence, $t \approx 0,47$ s), puis croît pendant la remontée. On vérifie $E_{pp}(0) = mgh_0 = 0,600 \times 9,8 \times 1,05 = 6,2$ J pour une hauteur $h_0 \approx 1$ m, conforme au protocole.
- *Courbe 1 (●) : énergie mécanique.* C'est la somme des deux autres ($E_m = E_c + E_{pp}$) : par exemple à $t = 0,30$ s, $2,7 + 3,5 = 6,2$ J. Elle est constante pendant la chute ($\approx 6,2$ J), chute pendant le rebond, puis reste constante ($\approx 3,6$ J) pendant la remontée.

Q13. L'énergie perdue par le ballon est la variation de son énergie mécanique au cours du rebond. Sur la courbe 1, on lit $E_m \approx 6,2$ J sur le palier avant le rebond ($t \leq 0,37$ s) et $E_m \approx 3,6$ à 3,7 J sur le palier après ($t \geq 0,52$ s, points dispersés entre 3,5 et 3,8 J). Donc

$$|\Delta E_m| \approx 6,2 - 3,7 = 2,5 \text{ J}$$

(à $\pm 0,1$ J près selon la lecture), soit environ 40 % de l'énergie mécanique initiale, dissipée dans la déformation du ballon et du sol (énergie thermique, son du rebond).

Q14. En dehors du rebond, le ballon n'est soumis qu'à son poids si les frottements sont négligeables ; le poids est une force conservative, et l'énergie mécanique se conserve alors. Sur la figure 4, la courbe 1 est bien horizontale avant le rebond (les points restent entre 5,9 et 6,3 J, fluctuations dues au pointage) et de nouveau horizontale après (entre 3,5 et 3,8 J). Aucune diminution régulière de E_m n'est visible sur ces deux phases : le travail des frottements de l'air y est négligeable devant les énergies en jeu. Il est donc raisonnable de négliger les frottements en dehors du rebond.

Q15. *Système :* le ballon ; *référentiel :* terrestre galiléen ; on prend l'origine de l'énergie potentielle au niveau du rebond. État initial (A) : hauteur $h = 1$ m, vitesse v_0 dirigée vers le bas : $E_m(A) = \frac{1}{2}mv_0^2 + mgh$. État final (B) : sommet de la remontée, hauteur h' , vitesse nulle : $E_m(B) = mgh'$. Entre A et B l'énergie mécanique se conserve pendant la descente et la remontée (Q14), et diminue de $E_{\text{perdue}} = 2,5$ J au rebond (Q13) :

$$E_m(B) = E_m(A) - E_{\text{perdue}} \implies mgh' = \frac{1}{2}mv_0^2 + mgh - E_{\text{perdue}}.$$

La condition $h' \geq h$ équivaut à $mgh' \geq mgh$, soit $\frac{1}{2}mv_0^2 \geq E_{\text{perdue}}$, d'où

$$v_0 \geq \sqrt{\frac{2E_{\text{perdue}}}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 2,5}{0,600}} = 2,9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

La vitesse initiale minimale vaut $v_{0,\text{min}} \approx 2,9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (environ $10 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$) : l'énergie cinétique communiquée doit exactement compenser l'énergie perdue au rebond. *Ce que le correcteur attend :* la masse en kg (0,600 et non 600) et le fait que h s'élimine : le résultat ne dépend pas de la hauteur, seulement de la perte admise.

3. Entendre l'arbitre Q16. Démarche. Le coup de sifflet doit être perçu par le joueur le plus éloigné ($d_1 = 20$ m) malgré le bruit ambiant de 80 dB : son niveau sonore à 20 m doit être d'au moins $L_1 = 80 + 3 = 83$ dB. On en déduit l'intensité sonore à cette distance, puis, la

source étant ponctuelle, l'intensité et le niveau sonore à $d_2 = 1,0$ m, que l'on compare au seuil de danger de la figure 5.

Intensité à 20 m. De $L_{\text{son}} = 10 \log(I/I_0)$ on tire $I = I_0 \times 10^{L_{\text{son}}/10}$:

$$I_1 = 1 \times 10^{-12} \times 10^{8,3} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}.$$

Intensité à 1,0 m. La puissance P du sifflet est la même dans les deux cas : $P = 4\pi d_1^2 I_1 = 4\pi d_2^2 I_2$, donc

$$I_2 = I_1 \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^2 = 2,0 \times 10^{-4} \times \left(\frac{20}{1,0} \right)^2 = 8,0 \times 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$$

(ce qui correspond à une puissance $P = 4\pi \times 1,0^2 \times 8,0 \times 10^{-2} = 1,0$ W, plausible pour un sifflet d'arbitre).

Niveau sonore à 1,0 m.

$$L_2 = 10 \log \left(\frac{8,0 \times 10^{-2}}{1 \times 10^{-12}} \right) = 10 \log (8,0 \times 10^{10}) = 109 \text{ dB}.$$

On peut aussi écrire directement $L_2 = L_1 + 10 \log((d_1/d_2)^2) = 83 + 20 \log 20 = 83 + 26 = 109$ dB : diviser la distance par 20 augmente le niveau de 26 dB.

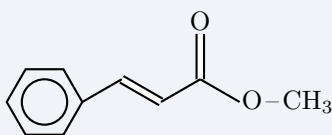
Conclusion. Le joueur remplaçant reçoit un son d'au moins 109 dB (davantage si le sifflet est plus puissant que le strict minimum), bien au-delà du seuil de danger de 90 dB de la figure 5 : le coup de sifflet, bref mais très intense, peut entraîner des lésions. Le joueur remplaçant assis à 1 m de l'arbitre devrait donc porter des protections auditives. Le bruit ambiant (80 dB, soit $I = 1 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$) est mille fois moins intense que le sifflet à cette distance et ne modifie pas la conclusion.

Ce que le correcteur attend : la condition « +3 dB » appliquée au joueur le plus éloigné, le passage des dB aux $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ (et non une règle de trois sur les décibels), la loi en $1/d^2$, et une conclusion argumentée à partir du seuil de la figure 5.

Exercice 2

Sujet — Un champignon parfumé — 4 points

Le *tricholoma matsutake* communément appelé *matsutake*, ou champignon des pins, est un champignon rare et savoureux, recherché pour sa chair blanche parfumée. Ce champignon est très apprécié dans la gastronomie japonaise. Une des espèces chimiques responsable de ses propriétés aromatiques et gustatives est le cinnamate de méthyle dont la formule topologique est donnée ci-après.



cinnamate de méthyle

La rareté et le coût élevé du champignon *matsutake* incitent l'industrie agro-alimentaire à synthétiser le cinnamate de méthyle.

On se propose dans cet exercice d'étudier une synthèse de laboratoire de cet arôme.

Données :

— tableau comparatif des propriétés physico-chimiques de trois solvants :

Solvant	Eau	Dichlorométhane	Éther de pétrole
Pictogrammes de sécurité	aucun	nocif ou irritant ; danger pour la santé	nocif ou irritant ; danger pour la santé
Solubilité du chlorure de cinnamoyle	peu soluble	soluble	soluble
Solubilité du méthanol	soluble	soluble	insoluble

— couples acide / base : $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$;

— masses molaires :

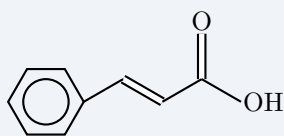
Chlorure de cinnamoyle	$166,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Méthanol	$32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Cinnamate de méthyle	$162,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

— masse volumique du méthanol : $\rho = 0,792 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

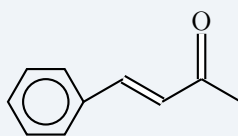
1. Étude des réactifs de la synthèse du cinnamate de méthyle Le cinnamate de méthyle peut être synthétisé à partir du méthanol et de l'acide cinnamique, appelé acide 3-phénylprop-2-énoïque en nomenclature systématique.

Q1. Nommer la famille fonctionnelle à laquelle appartient l'acide cinnamique. Justifier.

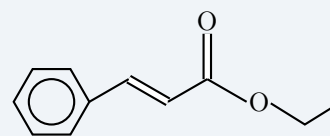
Q2. En déduire, parmi les trois composés A, B et C dont les formules topologiques sont données ci-dessous, celui qui correspond à l'acide cinnamique. Justifier.



A

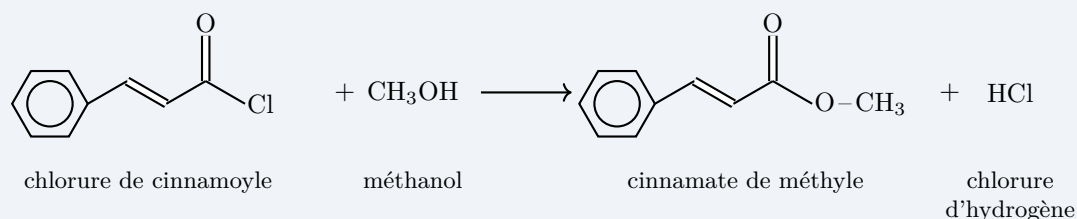


B



C

2. Synthèse du cinnamate de méthyle à partir du chlorure de cinnamoyl Dans les conditions expérimentales choisies, la réaction de synthèse du cinnamate de méthyle à partir de l'acide cinnamique et du méthanol se produit avec un rendement de l'ordre de 40 %. On préfère alors faire réagir le méthanol avec le dérivé chloré de l'acide cinnamique : le chlorure de cinnamoyl. La transformation chimique est supposée totale et l'équation de la réaction modélisant la synthèse est la suivante :



Q3. Parmi les catégories suivantes, identifier celle à laquelle appartient cette transformation : oxydoréduction, acide-base, addition, élimination, substitution.

Le protocole de la synthèse du cinnamate de méthyle peut se présenter en deux étapes.

— Étape 1 : formation du cinnamate de méthyle

- verser 5 mL de dichlorométhane dans un ballon de 100 mL contenant 8,3 g de chlorure de cinnamoyl et surmonté d'un tube réfrigérant ;
- une fois le chlorure de cinnamoyl totalement dissous, ajouter 4,0 mL de méthanol ;
- chauffer à reflux pendant 10 min.

— Étape 2 : isolement du produit de synthèse

- une fois refroidi, laver le mélange réactionnel avec une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq})$; $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$) de concentration $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à ce que le milieu ne soit plus acide ;
- sécher la phase organique contenant le cinnamate de méthyle, puis filtrer ;
- évaporer le dichlorométhane, puis récupérer le produit solide synthétisé.

Q4. Indiquer, en les justifiant, les consignes de sécurité qu'il est nécessaire de prendre lors de la mise en œuvre de ce protocole.

Q5. Justifier l'utilisation du dichlorométhane comme solvant lors de l'étape 1 de la synthèse. Dans l'étape 2, lorsqu'on ajoute la solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium dans le milieu réactionnel, le chlorure d'hydrogène HCl réagit totalement avec l'eau pour former des ions H_3O^+ et des ions chlorure Cl^- . Les ions H_3O^+ formés réagissent avec les ions hydrogénocarbonate. On observe une effervescence.

Q6. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu entre les ions H_3O^+ et les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- . Justifier l'observation d'une effervescence.

Q7. Déterminer le volume minimal de solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium nécessaire à la disparition complète des ions H_3O^+ produits par le chlorure d'hydrogène HCl , en supposant la synthèse totale.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti. La démarche suivie est évaluée et nécessite donc d'être correctement présentée.

Q8. La masse du produit solide obtenu expérimentalement vaut $m = 6,2$ g. Estimer le rendement de la synthèse en supposant que le produit obtenu est pur. Commenter.

Corrigé

1. Étude des réactifs Q1. Le nom systématique « acide 3-phénylprop-2-énoïque » se lit ainsi : le préfixe *acide* et le suffixe *-oïque* désignent un **acide carboxylique**, c'est-à-dire une molécule portant le groupe carboxyle $-\text{COOH}$ (un carbone lié à un oxygène par une double liaison et à un groupe hydroxyle) en bout de chaîne. Le reste du nom décrit le squelette : chaîne principale à trois carbones (*prop*), double liaison $\text{C}=\text{C}$ entre les carbones 2 et 3 (*-2-én-*), groupe phényle C_6H_5^- sur le carbone 3. La double liaison $\text{C}=\text{C}$ n'est pas un groupe caractéristique : la famille fonctionnelle de l'acide cinnamique est celle des **acides carboxyliques**.

Q2. On cherche parmi A, B et C la molécule qui porte un groupe carboxyle $-\text{COOH}$ sur une chaîne $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}^-$.

- **A** : le dernier carbone de la chaîne porte $=\text{O}$ et $-\text{OH}$: c'est un groupe carboxyle. La chaîne compte bien trois carbones dont le premier (carbone 1, celui du COOH) est suivi d'une double liaison entre les carbones 2 et 3, et le carbone 3 porte le cycle benzénique : **A est l'acide cinnamique**, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$.
- **B** : le carbone du $\text{C}=\text{O}$ est lié à deux carbones (la chaîne et un méthyle, extrémité de trait) : groupe carbonyle d'une **cétone** (4-phénylbut-3-én-2-one), pas d'acide.
- **C** : le carbone du $\text{C}=\text{O}$ est lié à un oxygène lui-même lié à un groupe éthyle : groupe **ester** $-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ (cinnamate d'éthyle), pas d'acide.

Seul A possède le groupe caractéristique des acides carboxyliques : l'acide cinnamique est le composé **A**.

2. Synthèse à partir du chlorure de cinnamoyle Q3. Dans le chlorure de cinnamoyle, le carbone du groupe $\text{C}=\text{O}$ porte un atome de chlore ; dans le cinnamate de méthyle, ce même carbone porte le groupe $-\text{O}-\text{CH}_3$ apporté par le méthanol, tandis que l'atome de chlore part avec l'hydrogène de CH_3OH pour former HCl . Un groupe d'atomes ($-\text{Cl}$) a été *remplacé* par un autre ($-\text{OCH}_3$) sur le même squelette carboné ; aucune liaison multiple n'est créée ni ouverte (la double liaison $\text{C}=\text{C}$ et le $\text{C}=\text{O}$ sont conservés), il n'y a ni transfert d'électrons ni simple échange de proton entre deux couples : la transformation est une **substitution**.

Q4. Les consignes découlent des dangers des espèces manipulées et des opérations réalisées :

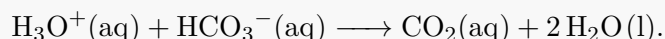
- le *dichlorométhane* porte les pictogrammes « nocif ou irritant » et « danger pour la santé » (tableau de données) : il est volatil et ses vapeurs sont toxiques. On travaille **sous hotte aspirante**, avec **blouse, gants et lunettes de protection** ; le *méthanol*, toxique et inflammable, impose les mêmes précautions ;
- le *chlorure de cinnamoyle* est un chlorure d'acyle, corrosif et irritant, qui réagit avec l'humidité en libérant du *chlorure d'hydrogène*, gaz irritant et corrosif également dégagé par la réaction : on manipule sous hotte, à l'abri de l'humidité, sans respirer les vapeurs ;
- le *chauffage à reflux* de solvants volatils et inflammables se fait avec un **chauffe-ballon** (jamais de flamme), après ajout de grains de pierre ponce pour réguler l'ébullition, le réfrigérant restant ouvert à son sommet (jamais de montage clos) et parcouru par l'eau froide avant le chauffage ;
- lors du *lavage* à l'hydrogénocarbonate de sodium dans l'ampoule à décanter, la réaction dégage du dioxyde de carbone (Q6) : on **dégaze régulièrement** en ouvrant le robinet, ampoule retournée, pour éviter la surpression et la projection du contenu ;
- les déchets organiques chlorés sont récupérés dans le bidon prévu, jamais à l'évier.

Q5. Pour que la réaction ait lieu, les deux réactifs doivent être en contact dans une même phase liquide : le solvant doit dissoudre à la fois le chlorure de cinnamoyle (un solide) et le méthanol. D'après le tableau, l'eau dissout le méthanol mais très peu le chlorure de cinnamoyle (qui, de plus, réagirait avec elle en libérant HCl) ; l'éther de pétrole dissout le chlorure de cinnamoyle mais pas le méthanol ; le dichlorométhane est le seul des trois solvants qui **dissout les deux réactifs** : le milieu réactionnel est homogène et la réaction peut se faire. Il ne réagit pas avec le chlorure d'acyle (solvant aprotique, sans O–H), et sa faible température d'ébullition (environ 40 °C) permet de l'évaporer facilement à la fin de l'étape 2 pour récupérer le solide.

Q6. L'ion oxonium H_3O^+ est l'acide du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$; l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- est la base du couple $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ (données). La réaction acide-base est le transfert d'un proton de H_3O^+ vers HCO_3^- :



soit, en sommant :



Le dioxyde de carbone formé est un gaz peu soluble dans l'eau : dès que la solution en est saturée, il se dégage sous forme de bulles, $\text{CO}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$: c'est l'**effervescence** observée. Elle cesse quand tout le HCl a été neutralisé, ce qui indique au manipulateur que « le milieu n'est plus acide ».

Q7. Démarche. On calcule les quantités initiales des deux réactifs, on identifie le réactif limitant de la synthèse (supposée totale) pour en déduire la quantité de HCl formée, donc celle d'ions H_3O^+ produits, puis, avec la stœchiométrie de la réaction de Q6, la quantité et le volume de solution d'hydrogénocarbonate nécessaires.

Quantités initiales.

$$n_1(\text{chlorure de cinnamoyle}) = \frac{m_1}{M_1} = \frac{8,3}{166,6} = 4,98 \times 10^{-2} \text{ mol},$$

$$n_2(\text{méthanol}) = \frac{m_2}{M_2} = \frac{\rho V}{M_2} = \frac{0,792 \times 4,0}{32,0} = 9,9 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Réactif limitant. L'équation de la synthèse a des nombres stœchiométriques tous égaux à 1 :

	chlorure de cinnamoyle	CH_3OH	cinnamate de méthyle	HCl
état initial ($x = 0$)	$4,98 \times 10^{-2}$	$9,9 \times 10^{-2}$	0	0
état final (x_{max})	$4,98 \times 10^{-2} - x_{\text{max}}$	$9,9 \times 10^{-2} - x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}

Comme $n_1 < n_2$, le chlorure de cinnamoyle est le réactif limitant et $x_{\text{max}} = n_1 = 4,98 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (le méthanol, environ deux fois plus abondant, est en excès). La transformation étant totale, $n(\text{HCl}) = x_{\text{max}} = 4,98 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Ions oxonium. Le chlorure d'hydrogène réagit totalement avec l'eau, $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$: $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{HCl}) = 4,98 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Volume de solution. D'après l'équation de Q6, un ion HCO_3^- consomme un ion H_3O^+ : pour faire disparaître tous les ions oxonium il faut $n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = 4,98 \times 10^{-2} \text{ mol}$, apportés par un volume

$$V_{\text{min}} = \frac{n(\text{HCO}_3^-)}{C} = \frac{4,98 \times 10^{-2}}{0,50} = 9,96 \times 10^{-2} \text{ L} \approx 0,10 \text{ L} = 1,0 \times 10^2 \text{ mL}.$$

Il faut donc au minimum environ 100 mL de solution d'hydrogénocarbonate de sodium à $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; en pratique on lave en plusieurs fois et avec un léger excès, jusqu'à la fin de

l'effervescence. *Ce que le correcteur attend* : le passage par la masse volumique pour le méthanol (4,0 mL est un volume, pas une masse), l'identification du réactif limitant, et deux chiffres significatifs (données 8,3 g et 0,50 mol · L⁻¹).

Q8. La quantité maximale de cinnamate de méthyle est celle du réactif limitant (stœchiométrie 1 :1) : $n_{\text{th}} = x_{\text{max}} = 4,98 \times 10^{-2}$ mol, soit une masse théorique

$$m_{\text{th}} = n_{\text{th}} M(\text{cinnamate}) = 4,98 \times 10^{-2} \times 162,2 = 8,08 \text{ g.}$$

Le rendement est le rapport de la quantité (ou masse) obtenue à la quantité (ou masse) maximale attendue :

$$\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{th}}} = \frac{6,2}{8,08} = 0,77, \quad \text{soit} \quad \eta \approx 77 \text{ \%}.$$

Commentaire. Ce rendement est nettement supérieur aux 40 % de la synthèse directe à partir de l'acide cinnamique : remplacer l'acide par son chlorure d'acyle, plus réactif, rend la transformation totale et justifie le choix de cette voie. Le rendement reste toutefois inférieur à 100 % : une partie du produit est perdue lors de l'isolement (transferts, produit dissous dans la phase aqueuse au lavage, filtration, évaporation), la réaction peut être incomplète après seulement 10 min de reflux, et le produit peut ne pas être parfaitement pur (traces de solvant ou de réactif), auquel cas le rendement réel est encore un peu plus faible que la valeur estimée. *Ce que le correcteur attend* : un rendement calculé par rapport au réactif limitant, jamais par rapport au méthanol en excès.

Exercice 3

Sujet — Batterie lithium-soufre — 5 points

Les appareils électroniques nomades (tablette, téléphone...) sont omniprésents et en évolution permanente. L'autonomie de ces appareils repose sur l'utilisation de batteries qui stockent toujours plus efficacement l'énergie. Les téléphones portables sont actuellement équipés de batteries lithium-ion mais des recherches sont menées pour développer des batteries lithium-soufre.

La batterie lithium-soufre semble être en effet une alternative intéressante en raison de l'abondance et du faible coût du soufre. Cependant, les travaux de recherche visent à améliorer sa durée de vie encore trop faible.

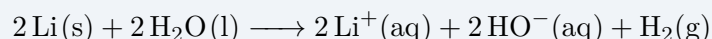
L'objectif de cet exercice est d'étudier quelques caractéristiques d'une batterie lithium-soufre et de les comparer à celles d'une batterie lithium-ion.

Données :

- numéro atomique du lithium : $Z = 3$;
- couples oxydant/réducteur : du lithium : Li^+/Li ; du soufre : S/S^{2-} ;
- volume molaire de gaz à 20 °C et à pression atmosphérique : $V_m = 24,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- masses molaires atomiques : du soufre : $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; du lithium : $M(\text{Li}) = 6,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- charge par mole d'électrons : $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- les ions lithium (Li^+) et les ions sulfure (S^{2-}) réagissent pour donner un précipité de sulfure de lithium très peu soluble en milieu organique ;
- la relation entre la capacité Q , l'intensité du courant I supposée constante et la durée d'utilisation Δt , de la pile, est : $Q = I \times \Delta t$;
- la capacité d'une pile peut être exprimée en milliampère-heure : $1 \text{ mAh} = 3,6 \text{ C}$.

La batterie lithium-soufre peut être modélisée de façon simplifiée : elle se compose d'une électrode constituée d'un matériau contenant du soufre, un électrolyte organique anhydre et une électrode de lithium métallique.

1. Le lithium Le lithium réagit spontanément avec l'eau. Cette transformation est exothermique. L'équation de la réaction modélisant cette transformation supposée totale s'écrit :



La batterie d'un téléphone portable contient en moyenne une masse $m = 0,5 \text{ g}$ de lithium.

Q1. Justifier que le lithium se comporte comme un réducteur dans cette transformation.

Q2. Déterminer le volume de dihydrogène formé, à 20 °C et à pression atmosphérique, si une masse $m = 0,5 \text{ g}$ de lithium réagit totalement avec l'eau. Justifier l'utilisation d'un électrolyte organique anhydre dans une telle batterie.

2. La batterie lithium-soufre On donne, sur la figure 1 de **L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**, le schéma simplifié de la batterie lithium-soufre quand elle se décharge, c'est-à-dire quand elle fonctionne en tant que pile. Les pôles de cette pile sont indiqués sur la figure 1 de **L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**.

Q3. Écrire les demi-équations modélisant les réactions électrochimiques qui se déroulent alors à chaque électrode en tenant compte de la polarité de la pile.

Q4. Sur le schéma de la figure 1 de **L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**, où la polarité de la pile est donnée, indiquer :

- le sens du courant électrique ;
- le sens de déplacement des électrons dans les fils électriques reliant la pile au téléphone ;
- le sens de déplacement des ions formés dans l'électrolyte.

Q5. Écrire l'équation de fonctionnement de la pile en tenant compte de la formation d'un précipité dans la pile.

Une batterie lithium-ion de smartphone, de capacité de $Q = 3\,500 \text{ mAh}$, débite un courant d'intensité $I = 0,55 \text{ A}$ supposée constante, lors de l'utilisation de la fonction lampe torche. La batterie se comporte dans ce contexte comme une pile. La capacité massique moyenne par gramme de matière active d'une batterie lithium-ion a pour valeur $Q_{\text{massique}} = 300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

Q6. Déterminer la durée d'utilisation de la batterie lithium-ion dans ces conditions.

Q7. Vérifier, à l'aide des données, qu'une batterie lithium-ion neuve contient environ 12 g de matière active. En déduire la durée d'utilisation ramenée à un gramme de matière active dans ces conditions d'utilisation.

Q8. Déterminer la capacité massique par gramme de soufre actif de la batterie lithium-soufre, exprimée en $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. En déduire sa durée d'utilisation par gramme de soufre actif si elle débite un courant d'intensité $I = 0,55 \text{ A}$ supposée constante. Commenter.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et doit être correctement présentée.

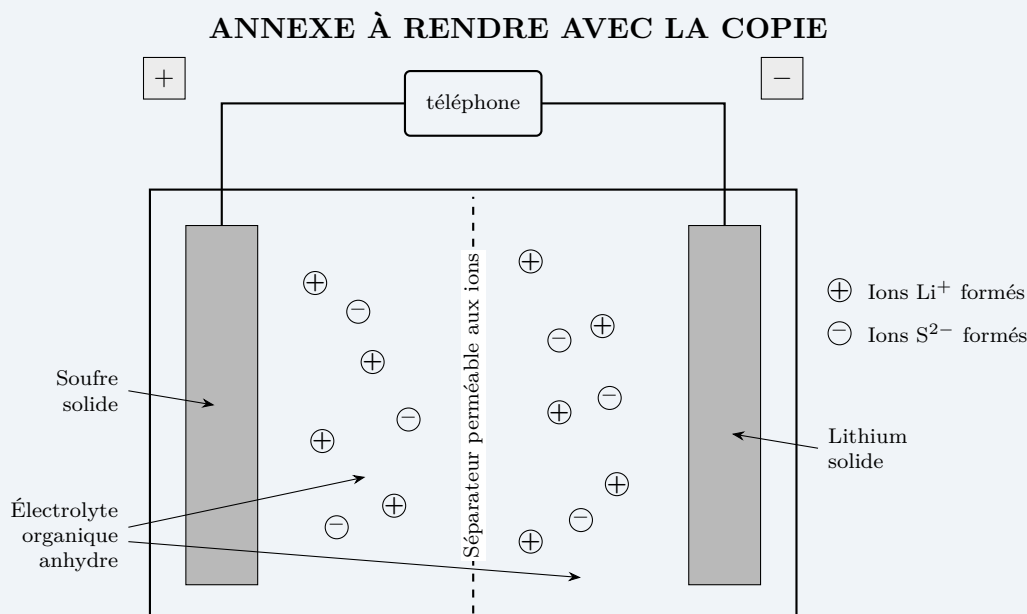


Figure 1. Schéma simplifié de la batterie lithium-soufre lors de sa décharge

Corrigé

1. Le lithium Q1. Dans l'équation $2 \text{Li(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 2 \text{Li}^+(\text{aq}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$, chaque atome de lithium métallique, neutre, devient un ion Li^+ : il *perd un électron* selon la demi-équation du couple Li^+/Li ,



Une espèce qui cède des électrons est, par définition, un **réducteur**, et la transformation qu'elle subit est une **oxydation**. Les électrons cédés sont captés par l'eau, oxydant du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{HO}^-$ (réduction). On retrouve ce comportement dans la structure électronique du lithium : avec $Z = 3$, sa configuration est $1s^2 2s^1$; il cède facilement son unique électron de valence pour acquérir la configuration stable $1s^2$ de l'hélium, comme tous les métaux alcalins, réducteurs très puissants.

Q2. Quantité de lithium. $n(\text{Li}) = \frac{m}{M(\text{Li})} = \frac{0,5}{6,9} = 7,2 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Quantité de dihydrogène. D'après l'équation, 2 mol de lithium produisent 1 mol de dihydrogène ; la transformation est totale et l'eau en excès (le lithium est limitant) :

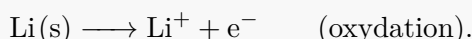
$$n(\text{H}_2) = \frac{n(\text{Li})}{2} = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Volume. À 20 °C et pression atmosphérique, $V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) V_m = 3,6 \times 10^{-2} \times 24,4 = 0,88 \text{ L}$, soit $V(\text{H}_2) \approx 0,9 \text{ L}$ (la donnée $m = 0,5 \text{ g}$ n'a qu'un chiffre significatif : de l'ordre du litre).

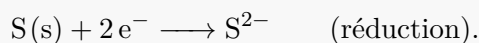
Justification de l'électrolyte anhydre. Un demi-gramme de lithium, s'il rencontrait de l'eau, dégagerait près d'un litre de dihydrogène, gaz très inflammable, au cours d'une réaction totale, rapide et exothermique : dans le boîtier fermé d'une batterie, cela provoquerait une surpression, un échauffement et un risque d'incendie ou d'explosion (mélange dihydrogène-air). De plus le lithium serait consommé par l'eau au lieu de l'être par le fonctionnement de la pile. L'électrolyte doit conduire les ions sans contenir d'eau : on choisit un **solvant organique anhydre**. *Ce que le correcteur attend* : le coefficient $\frac{1}{2}$ entre $n(\text{Li})$ et $n(\text{H}_2)$, et une justification qui cite à la fois le volume de gaz, son inflammabilité et le caractère exothermique.

2. La batterie lithium-soufre Q3. Sur la figure 1, l'électrode de *soufre* est le pôle + et l'électrode de *lithium* le pôle -.

- Au **pôle négatif** (électrode de lithium, anode) : le réducteur Li est oxydé et libère des électrons dans le circuit :



- Au **pôle positif** (électrode de soufre, cathode) : l'oxydant S capte les électrons venus du circuit et est réduit en ions sulfure :

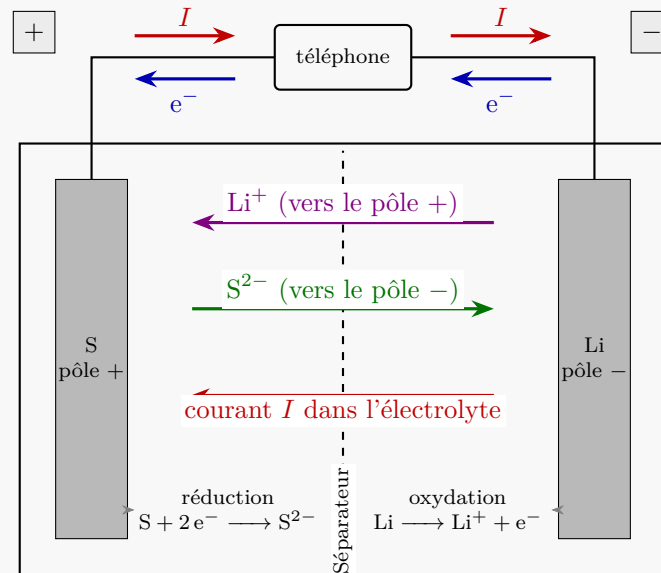


C'est cohérent avec la légende de la figure : des ions Li^+ et des ions S^{2-} sont *formés* pendant la décharge, et avec la règle générale : dans une pile, le pôle - est le siège de l'oxydation, le pôle + celui de la réduction.

Q4. Le schéma complété est reproduit ci-dessous.

- **Courant électrique** : par convention, il sort de la pile par le pôle + et y rentre par le pôle - : dans le circuit extérieur il va de l'électrode de soufre vers l'électrode de lithium en traversant le téléphone (flèche I).
- **Électrons** : dans les fils, ils circulent en sens inverse du courant, du pôle - (lithium, où ils sont libérés par l'oxydation) vers le pôle + (soufre, où ils sont consommés par la réduction), à travers le téléphone (flèche e^-).

- *Ions dans l'électrolyte* : le circuit se referme dans la pile, où le courant va du $-$ vers le $+$, c'est-à-dire de l'électrode de lithium vers l'électrode de soufre. Les cations Li^+ formés à l'électrode de lithium se déplacent dans le sens du courant, vers l'électrode de soufre ; les anions S^{2-} formés à l'électrode de soufre se déplacent en sens inverse, vers l'électrode de lithium. Ils traversent le séparateur perméable aux ions, ce qui assure l'électroneutralité de chaque compartiment.

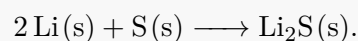


Ce que le correcteur attend : sur le schéma, les demi-réactions sont replacées à leur électrode (l'oxydation du lithium au pôle $-$, la réduction du soufre au pôle $+$) ; le courant et les électrons sont en sens opposés ; dans l'électrolyte les cations vont vers le pôle $+$ et les anions vers le pôle $-$.

Q5. On combine les deux demi-équations de Q3 de façon à éliminer les électrons : l'oxydation du lithium est comptée deux fois pour fournir les deux électrons captés par un atome de soufre :



d'où le bilan d'oxydoréduction $2 \text{Li(s)} + \text{S(s)} \longrightarrow 2 \text{Li}^+ + \text{S}^{2-}$. D'après les données, les ions lithium et sulfure formés réagissent pour donner le précipité de sulfure de lithium, très peu soluble dans l'électrolyte organique : $2 \text{Li}^+ + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{Li}_2\text{S(s)}$. L'équation de fonctionnement de la pile s'écrit donc



Q6. La capacité est la charge totale que la pile peut débiter, $Q = I \Delta t$, d'où $\Delta t = \frac{Q}{I}$. On convertit d'abord la capacité en coulombs : $Q = 3500 \text{ mAh} = 3500 \times 3,6 = 1,26 \times 10^4 \text{ C}$. Alors

$$\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{1,26 \times 10^4}{0,55} = 2,3 \times 10^4 \text{ s} = \frac{2,29 \times 10^4}{3600} \text{ h} \approx 6,4 \text{ h}.$$

On peut aussi raisonner directement en ampères-heures : $\Delta t = \frac{3,5 \text{ A} \cdot \text{h}}{0,55 \text{ A}} = 6,4 \text{ h}$, soit environ 6 h 20 min de lampe torche. Ce que le correcteur attend : la cohérence des unités (mAh et A ne se divisent pas sans conversion) et un résultat à deux chiffres significatifs.

Q7. *Masse de matière active.* La capacité massique donne la charge disponible par gramme : $Q = Q_{\text{massique}} m_{\text{active}}$, donc

$$m_{\text{active}} = \frac{Q}{Q_{\text{massique}}} = \frac{3500 \text{ mAh}}{300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}} = 11,7 \text{ g} \approx 12 \text{ g}.$$

Une batterie lithium-ion de 3 500 mAh contient donc bien environ 12 g de matière active.
Durée par gramme. La durée d'utilisation ramenée à un gramme de matière active est

$$\frac{\Delta t}{m_{\text{active}}} = \frac{6,36 \text{ h}}{11,67 \text{ g}} = 0,545 \text{ h} \cdot \text{g}^{-1} \approx 0,55 \text{ h} \cdot \text{g}^{-1},$$

soit environ 33 min par gramme. On retrouve ce résultat directement :

$$\frac{Q_{\text{massique}}}{I} = \frac{300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}}{550 \text{ mA}} = 0,55 \text{ h} \cdot \text{g}^{-1}.$$

Q8. Démarche. La capacité par gramme de soufre est la charge que libère la réduction complète d'un gramme de soufre : on passe de la masse à la quantité de soufre, puis, par la demi-équation, à la quantité d'électrons échangés, puis à la charge grâce à F , que l'on convertit en mAh.

Quantité de soufre dans 1 g. $n(\text{S}) = \frac{1,00}{M(\text{S})} = \frac{1,00}{32,1} = 3,12 \times 10^{-2} \text{ mol}.$

Électrons échangés. D'après $\text{S} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{S}^{2-}$, chaque atome de soufre capte deux électrons : $n(\text{e}^-) = 2n(\text{S}) = 6,23 \times 10^{-2} \text{ mol}.$

Charge et capacité massique. $Q = n(\text{e}^-) F = 6,23 \times 10^{-2} \times 96\,500 = 6,01 \times 10^3 \text{ C}$ par gramme de soufre, soit

$$Q_{\text{massique}}(\text{S}) = \frac{6,01 \times 10^3}{3,6} = 1,67 \times 10^3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} \approx 1,7 \times 10^3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}.$$

Durée par gramme de soufre. Pour $I = 0,55 \text{ A}$:

$$\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{6,01 \times 10^3}{0,55} = 1,1 \times 10^4 \text{ s} \approx 3,0 \text{ h} \quad \text{par gramme de soufre}$$

(ou $1\,670 \text{ mAh} / 550 \text{ mA} = 3,0 \text{ h}$).

Commentaire. La capacité massique du soufre, $1,7 \times 10^3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, est environ 5,6 fois supérieure à celle de la matière active d'une batterie lithium-ion ($300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) ; à intensité égale, un gramme de soufre alimente la lampe torche pendant 3,0 h contre 0,55 h pour un gramme de matière active lithium-ion. À masse égale, une batterie lithium-soufre offrirait donc une autonomie bien plus grande (ou, à capacité égale, elle serait beaucoup plus légère), avec un matériau abondant et bon marché. Cette comparaison est toutefois optimiste : elle ne compte que le soufre et suppose sa réduction totale, alors qu'il faut aussi embarquer le lithium ($2 \times 6,9 = 13,8 \text{ g}$ de lithium par 32,1 g de soufre, ce qui ramène la capacité à environ $1,2 \times 10^3 \text{ mAh}$ par gramme de $\text{Li} + \text{S}$, encore quatre fois mieux que le lithium-ion), l'électrolyte et le boîtier. Et, comme le rappelle l'introduction, la durée de vie (nombre de cycles) de ces batteries reste encore trop faible pour remplacer les batteries lithium-ion ; c'est l'objet des recherches actuelles. *Ce que le correcteur attend :* le facteur 2 de la demi-équation du soufre, la constante de Faraday pour passer des moles d'électrons aux coulombs, la conversion $1 \text{ mAh} = 3,6 \text{ C}$ dans le bon sens, et une comparaison chiffrée avec la valeur $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.