

BACCALAURÉAT TECHNOLOGIQUE

ÉPREUVE D'ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ

SESSION 2022

SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE

Sciences physiques et chimiques en laboratoire

Durée de l'épreuve : **3 heures**

L'usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé.

L'usage de la calculatrice sans mémoire, « type collègue » est autorisé.

Dès que ce document vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.

Ce document comporte 18 pages numérotées de 1/18 à 18/18.

Le candidat traite 3 parties : la partie 1 puis il choisit 2 parties parmi les 3 proposées.

Les pages 16, 17 et 18 sont à rendre avec la copie.

LA VOITURE AU XXIe siècle

Source d'innovations permanentes, la voiture est au cœur des enjeux économiques, sociétaux et environnementaux. On parle de véhicules autonomes grâce à de nombreux capteurs embarqués, mais aussi de véhicules électriques.

Ce sujet traite de plusieurs aspects des technologies pouvant être embarquées dans les voitures.

Il comporte quatre parties indépendantes :

Partie 1. Production du lithium pour fabriquer des batteries Li-ion	Le candidat traite obligatoirement la partie 1
Partie A. Batteries Li-ion : évolutions	Le candidat traite <u>deux parties</u> qu'il choisit parmi les parties A, B, C
Partie B. Un système d'aide au stationnement	
Partie C. L'allumage automatique des phares	

PARTIE 1 commune à tous les candidats (8 points)

Extraction du lithium pour fabriquer des batteries Li-ion

Données

- Valeurs de solubilité de quelques espèces chimiques ioniques dans l'eau à 20 °C

Espèce chimique	Li ₂ CO ₃	NaCl	KCl	LiCl	Na ₂ CO ₃
Solubilité (g·L ⁻¹)	13,1	359	340	~ 10 ³	300

- Masses molaires atomiques (en g·mol⁻¹) : C : 12,0 ; O : 16,0

Le développement des véhicules électriques est étroitement lié aux évolutions technologiques des batteries. Le stockage de l'énergie à bord des véhicules électriques se fait aujourd'hui grâce à des batteries lithium-ion, noté Li-ion.

Le lithium est une ressource naturelle répandue, mais il doit être suffisamment concentré pour pouvoir être exploité. En Amérique du Sud, des lacs salés fossiles, vestiges de lacs d'eau de mer asséchés, contiennent environ la moitié des réserves mondiales exploitables de lithium. Sous la croûte de sel en surface de ces lacs, le lithium se trouve dans une saumure qui est pompée puis évaporée partiellement pendant 12 à 18 mois dans des bassins. Il en résulte un mélange de minéraux dont le précieux lithium, surnommé « l'or blanc ».

(d'après www.unctad.org - Conférence des Nations Unies sur le Commerce et le Développement)

Cette partie s'intéresse à la récupération du lithium contenu dans une saumure extraite des lacs.

La saumure extraite des lacs est une solution aqueuse qui contient différentes espèces chimiques ioniques telles que le chlorure de sodium (Na⁺(aq) ; Cl⁻(aq)), le chlorure de potassium (K⁺(aq) ; Cl⁻(aq)) en plus du chlorure de lithium (Li⁺(aq) ; Cl⁻(aq)).

Lors de l'évaporation d'une partie de l'eau contenue dans la saumure, on observe la cristallisation de chlorure de sodium NaCl(s) et de chlorure de potassium KCl(s). La saumure obtenue est alors plus concentrée en ions lithium Li⁺(aq).

- Q1** - En utilisant les valeurs de solubilité données, expliquer pourquoi dans la saumure, lors de l'évaporation d'une partie de l'eau :
- la concentration en ion Li⁺(aq) augmente ;
 - les masses en ions K⁺(aq) et Na⁺(aq) diminuent.

La saumure concentrée obtenue est ensuite traitée par dissolution de carbonate de sodium Na₂CO₃(s).

Q2 - Écrire l'équation de la réaction qui modélise la dissolution du carbonate de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ dans l'eau.

On obtient alors la précipitation de carbonate de lithium $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$. On observe aussi la précipitation de chlorure de sodium $\text{NaCl}(\text{s})$.

Q3 - Écrire les équations des deux réactions de précipitation qui se produisent.

La valeur de la concentration finale C_f en ions carbonate doit être au minimum de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour atteindre l'objectif de l'industriel : récupérer 90 % du lithium présent initialement dans la saumure utilisée.

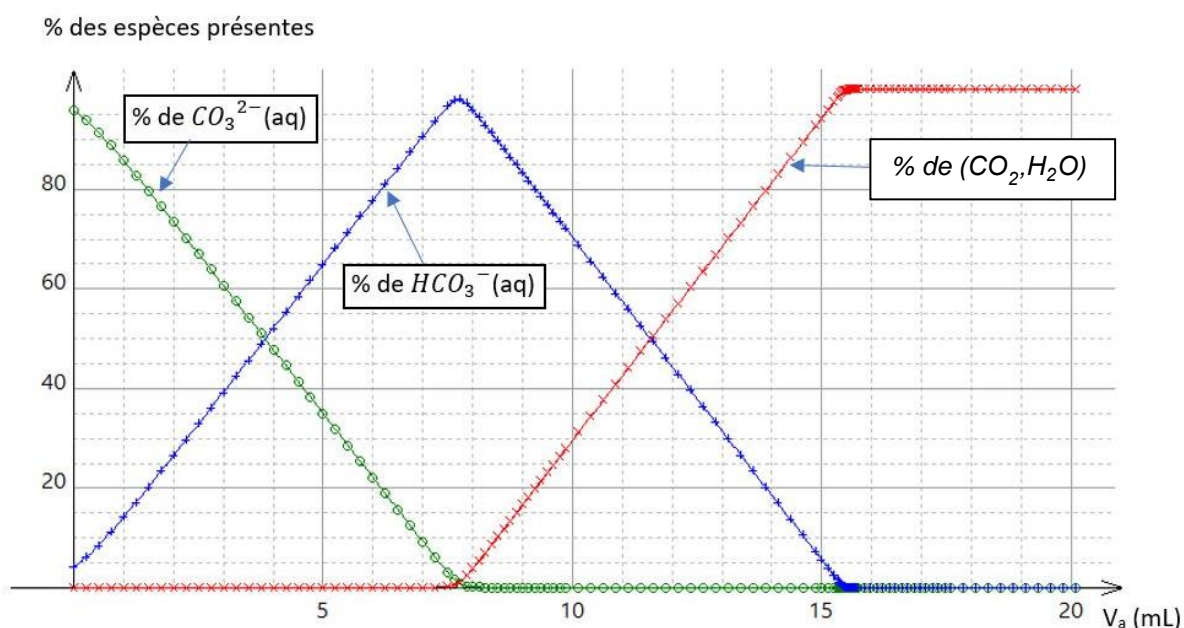
Protocole de titrage des ions carbonate dans la solution surnageante :

- un volume $V_0 = 2,0 \text{ mL}$ de solution surnageante, notée S_0 , est placé dans une fiole jaugée de 200 mL ;
- la fiole jaugée est complétée au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée. La solution obtenue est notée S_1 ;
- un volume $V_1 = 5,0 \text{ mL}$ de solution S_1 est dosé par titrage avec une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) ; \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration $C_a = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ce dosage est suivi par pH-métrie après avoir ajouté de l'eau distillée pour que la sonde du pH-mètre soit suffisamment immergée.

La courbe d'évolution du pH en fonction du volume versé V_a de solution acide est donnée dans le **DOCUMENT-RÉPONSE en page 16 (à rendre avec la copie)**.

Q4 - Sachant que l'acide conjugué de l'ion carbonate CO_3^{2-} est l'ion hydrogencarbonate HCO_3^- , qui est lui-même la base conjuguée du dioxyde de carbone dissous dans l'eau ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$), écrire les deux couples acide/base faisant intervenir l'espèce amphotère HCO_3^- .

On donne ci-dessous le diagramme de distribution des espèces CO_3^{2-} , HCO_3^- et ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$) en fonction du volume versé V_a d'acide chlorhydrique.



- Q5** - À l'aide du diagramme de distribution fourni et des équations des réactions chimiques impliquées, expliquer l'allure de la courbe de titrage obtenue.
- Q6** - Montrer que, lorsqu'on atteint la deuxième équivalence, la relation entre la quantité de matière d'ions carbonate $n_{\text{CO}_3^{2-}}$ en solution au début du dosage et la quantité de matière d'ions oxonium $n_{\text{H}_3\text{O}^+}$ versés jusqu'à la deuxième équivalence est :

$$2 \times n_{\text{CO}_3^{2-}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

- Q7** - En utilisant la courbe de titrage du **DOCUMENT-RÉPONSE en page 16 (à rendre avec la copie)**, déterminer le volume à l'équivalence V_{eq2} correspondant au second saut de pH.
- Q8** - À l'aide des questions précédentes, déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière C_1 de l'ion carbonate CO_3^{2-} de la solution S_1 .
- Q9** - Montrer que la valeur de la concentration en masse C_{m0} des ions carbonate de la solution S_0 est comprise entre 90 et 100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Q10** - En déduire si l'ajout de carbonate de sodium à la saumure traitée a permis d'atteindre l'objectif visé.

PARTIES au choix du candidat (12 points)

Vous indiquerez sur votre copie **les 2 parties choisies** : A ou B ou C

PARTIE A. Batteries Li-ion : évolutions

Mots-clés : synthèses chimiques, spectroscopies infrarouge et de RMN.

Données

- Masses molaires moléculaires

$M(\text{éthane-1,2-diol}) = M_1 = 62,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;


$M(\text{carbonate de diphenyle}) = M_2 = 214 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;


$M(\text{carbonate d'éthylène}) = M_3 = 88,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Bandes d'absorption en spectroscopie infrarouge

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Bande : intensité
O-H libre	3500 - 3700	Forte et fine
O-H lié	3200 - 3600	Forte et large
N-H (amines et amides)	3100 - 3500	Moyenne à forte
O-H (acides carboxyliques)	2500 - 3300	Moyenne à forte, large
C-H	2800 - 3100	Moyenne à forte
C-H de CHO	2650 - 2800	2 bandes moyennes
C=O (aldéhydes, cétones)	1700 - 1750	Forte
C=O (carbonates organiques)	1750 - 1850	Forte
C=C	1625 - 1750	Moyenne
C-O	1000 - 1300	Forte

- Données issues des fiches de sécurité du fournisseur

Produit chimique	Données
Carbonate de diphenyle	Solide pur à 99 % Prix pour 100 g : 14,60 euros  H302 : nocif en cas d'ingestion, H410 : très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme.

Phosgène	<p>Le phosgène est un gaz, vendu en solution dans le toluène (solution à 20%). Prix pour 500 mL : 289 euros</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>H225 : liquide et vapeurs très inflammables, H304 : peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires, H314 : provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux, H330 : mortel par inhalation, H336 : peut provoquer somnolence ou vertiges, H361d : susceptible de nuire au fœtus, H370 : risque avéré d'effets graves pour les organes, H412 : nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme.</p>
----------	--

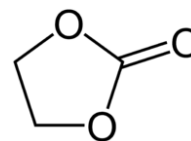
d'après <https://www.sigmaaldrich.com>

Le prix Nobel de chimie 2019 a été attribué aux innovateurs de la batterie lithium-ion dont la première a été conçue dans les années 1970 au moment de la crise pétrolière. De nombreuses études se poursuivent aujourd'hui pour en améliorer encore les performances.

Cette partie s'intéresse à une évolution de la batterie Li-ion : une nouvelle voie de synthèse du solvant composant l'électrolyte.

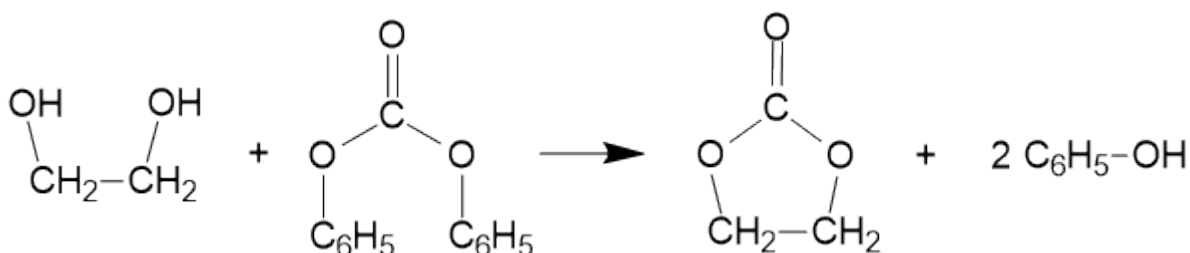
Parmi les solvants organiques utilisés pour l'électrolyte, on trouve le carbonate d'éthylène dont la formule topologique est donnée ci-contre.

Carbonate d'éthylène



On s'intéresse à la synthèse au laboratoire du carbonate d'éthylène décrite dans un article de recherche publié dans la revue *The Journal of Organic Chemistry* (2018, vol. 83, pp. 11768-11776).

L'équation de la réaction de synthèse est donnée ci-dessous :



éthane-1,2-diol

carbonate de diphényle

carbonate d'éthylène

phénol

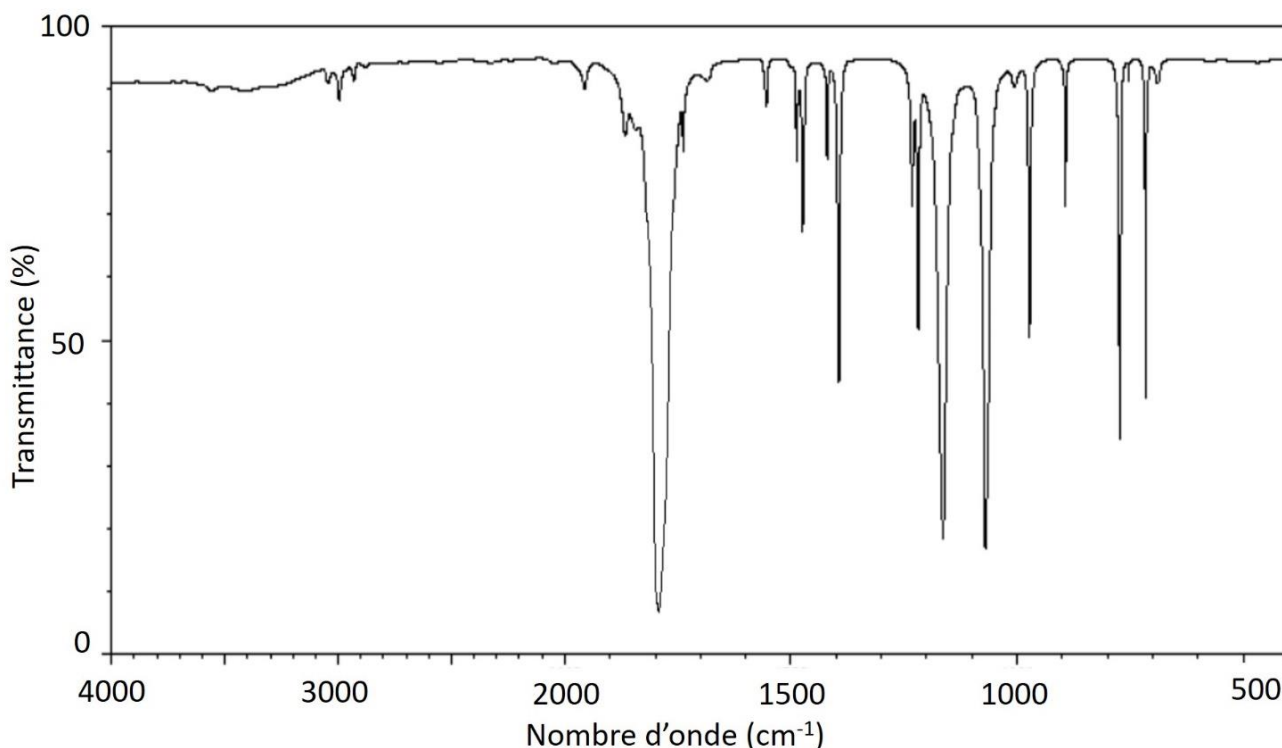
Protocole expérimental : on réalise un mélange contenant 8 mL de 2-méthyl-THF (solvant), 0,34 g d'éthane-1,2-diol, 1,1 g de carbonate de diphenyle et un catalyseur appelé TBD. Le mélange est mis sous agitation à 30 °C pendant deux heures. Une fois la transformation chimique terminée, on ajoute quelques gouttes d'acide éthanoïque au mélange réactionnel avant de réaliser une purification appelée chromatographie sur colonne. On obtient une huile incolore notée (H), de masse 0,40 g.

Q11 - Identifier la fonction chimique présente dans l'éthane-1,2-diol.

Q12 - Déterminer la valeur de la quantité de matière initialement présente pour chacun des deux réactifs. En déduire lequel des deux réactifs est le réactif limitant.

Q13 - Déterminer la valeur du rendement global de la synthèse dans l'hypothèse où l'huile obtenue (H) est constituée uniquement de carbonate d'éthylène. Commenter.

On réalise le spectre infrarouge de l'huile obtenue (H). Il est fourni ci-dessous ainsi que des données sur les nombres d'onde en spectroscopie infrarouge.

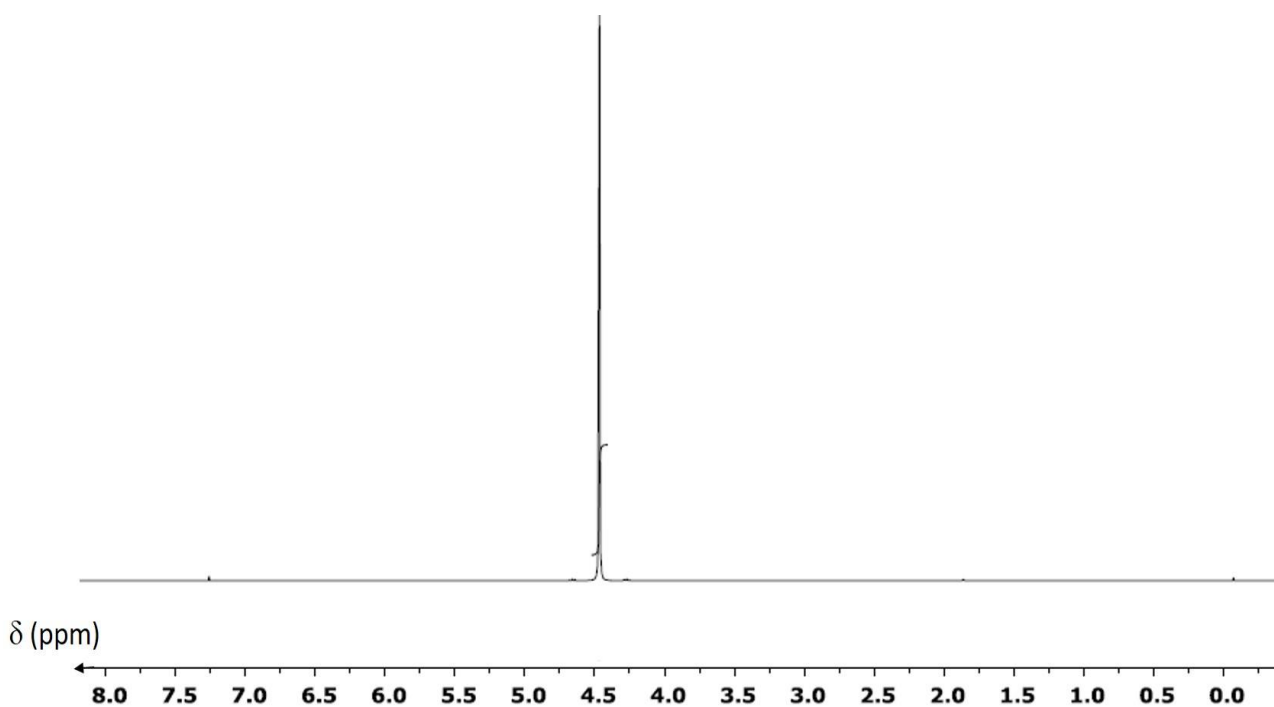


Source : d'après *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*

Q14 - Montrer que le spectre infrarouge confirme l'absence d'éthane-1,2-diol et de phénol dans l'huile obtenue (H).

Q15 - Montrer que ce spectre infrarouge peut correspondre à celui du carbonate d'éthylène.

On analyse aussi l'huile obtenue (H) par spectroscopie de RMN du proton et on obtient le spectre ci-après.



Source : JOC 2018, 83, 11768-11776

Q16 - Montrer que la multiplicité du signal à 4,47 ppm est en accord avec la structure du carbonate d'éthylène.

Q17 - En utilisant les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge et spectroscopie de RMN, commenter la pureté de l'huile obtenue (H).

Les auteurs de l'étude publiée dans *The Journal of Organic Chemistry* cherchent à montrer l'efficacité du carbonate de diphenyle comme réactif dans ce type de synthèse, afin de remplacer le phosgène utilisé historiquement.

Q18 - En considérant les données issues des fiches de sécurité, discuter de l'intérêt d'utiliser le carbonate de diphenyle à la place du phosgène.

Partie B. Un système d'aide au stationnement (6 points)

Mots-clés : propagation des ondes, mesure et incertitudes.

Le « radar de recul » qui équipe les véhicules est un système qui aide le conducteur à réaliser des manœuvres, en détectant les obstacles à l'arrière du véhicule.

Le système est souvent composé de quatre capteurs fixés dans le parechoc arrière, d'une centrale électronique incorporée et d'un avertisseur sonore.

Lors d'une manœuvre en marche arrière le conducteur est informé par un signal sonore de la présence d'un obstacle. La fréquence de ce signal augmente quand la distance qui sépare le véhicule de l'obstacle diminue.



(image : www.vw-clermontferrand.fr)

Cette partie s'intéresse au fonctionnement d'un capteur fixé dans le parechoc arrière d'un véhicule.

Paramètres techniques

- Zone de détection : 0,1 à 1,7 m
- Intensité de fonctionnement : ≤ 350 mA
- Fréquence de fonctionnement des capteurs : 40 kHz
- Température de fonctionnement : $- 40$ °C à $+ 85$ °C

D'après la notice de montage du VS-Beep_Park 632202 de Valeo

Q19 - Après avoir identifié le domaine des ondes acoustiques (audible, infrason, ultrason) associé à la fréquence de fonctionnement des capteurs, proposer une explication de l'intérêt d'utiliser ces ondes acoustiques.

Q20 - Indiquer si les ondes acoustiques sont des ondes longitudinales ou des ondes transversales.

Le système d'aide au stationnement utilise des capteurs qui peuvent jouer deux rôles : celui d'émetteur et celui de récepteur d'une onde acoustique.

Le principe physique est le même que celui de l'échographie.

Le calculateur a accès aux informations suivantes :

- la valeur de l'intervalle de temps Δt séparant l'émission de la réception de l'onde acoustique par les capteurs ;
- la valeur de la vitesse de propagation de l'onde acoustique dans l'air dans les conditions d'utilisation :

$$v = 3,4 \times 10^2 \pm 0,1 \times 10^2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}.$$

Q21 - Sur le **DOCUMENT-RÉPONSE en page 17 (à rendre avec la copie)**, tracer le chemin parcouru par l'onde acoustique depuis l'émission jusqu'à la réception, lorsqu'un de ces capteurs fixés sur le parechoc arrière du véhicule fait face à un obstacle plan (mur).

Q22 - Nommer le phénomène physique subi par l'onde au niveau du mur dans la situation représentée précédemment.

Q23 - Déterminer la valeur de la distance entre le parechoc et l'obstacle si l'intervalle de temps Δt entre l'émission et la réception a pour valeur 5,0 ms.

L'incertitude-type liée à l'horloge du boîtier, sur la mesure de la durée Δt , a pour valeur $u(\Delta t) = 0,10 \times \Delta t$.

L'incertitude-type sur la valeur de la distance d dépend des incertitudes-types sur la durée Δt du parcours et sur la célérité v de l'onde ; elle est donnée par la relation suivante :

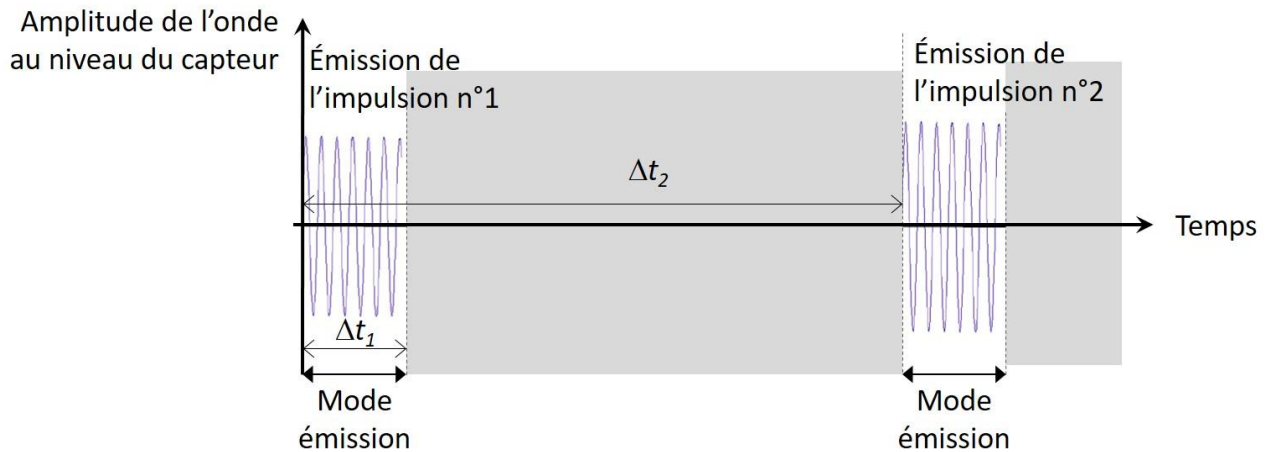
$$u(d) = d \times \sqrt{\left(\frac{u(\Delta t)}{\Delta t}\right)^2 + \left(\frac{u(v)}{v}\right)^2}$$

Q24 - Calculer la valeur de l'incertitude-type $u(d)$ pour la distance d . Puis exprimer le résultat de la mesure de d avec l'incertitude-type associée.

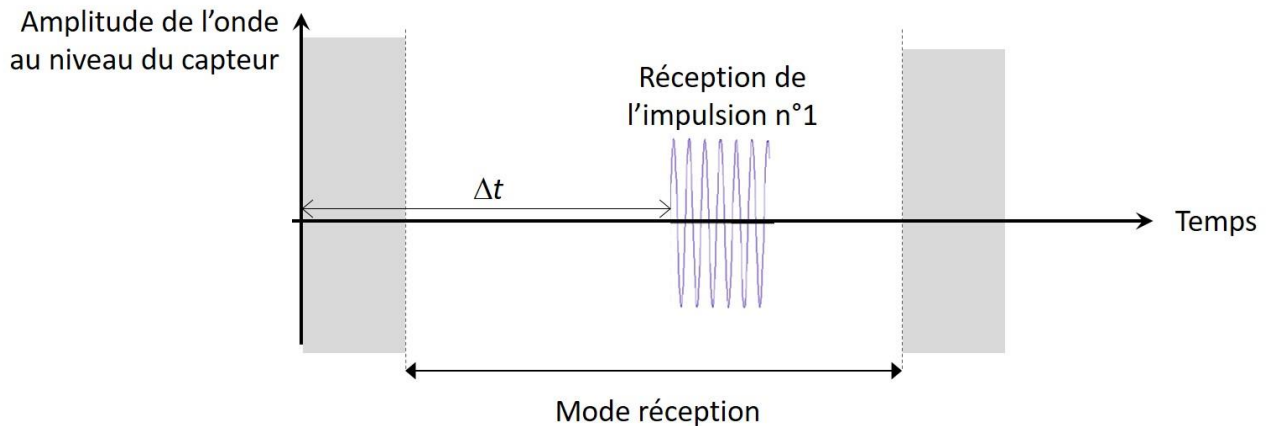
Chaque capteur fonctionne alternativement en mode émetteur puis en mode récepteur. Le capteur est constitué d'un matériau piézo-électrique qui génère des impulsions acoustiques de durée $\Delta t_1 = 0,5$ ms, avec une périodicité $\Delta t_2 = 10$ ms.

La figure ci-après illustre ce fonctionnement (la figure n'est pas à l'échelle).

Capteur en mode émission :



Capteur en mode réception :



Q25 - Montrer que la durée de chaque impulsion empêche le dispositif d'aide au stationnement de fonctionner correctement pour une distance véhicule-mur inférieure à une valeur de l'ordre de 0,1 m.

Q26 - Montrer que si on souhaite augmenter la zone de détection des capteurs, c'est-à-dire augmenter la valeur de la distance maximale $d_{max} = 1,7$ m, il sera nécessaire d'agir sur un des paramètres du capteur que l'on précisera.

Partie C. L'allumage automatique des phares (6 points)

Mots-clés : capteurs, commande par un micro-contrôleur.

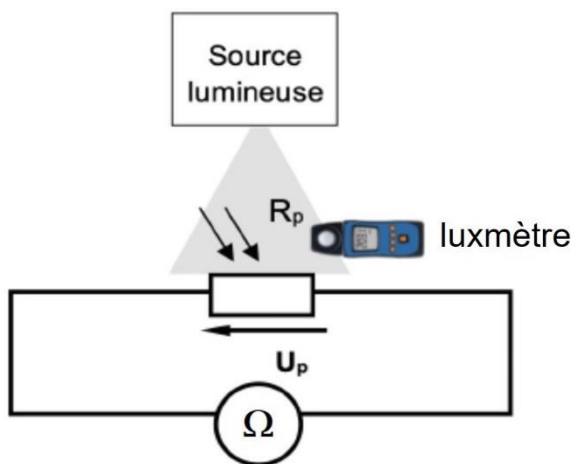
Habituellement, le conducteur actionne la commande d'allumage des phares de son véhicule lorsqu'il considère que la luminosité ambiante est insuffisante. Il commande leur extinction quand il considère que les phares ne sont plus utiles.

Le système d'allumage automatique des phares doit mesurer la valeur de l'éclairement pour déclencher l'allumage ou l'extinction des phares à la place du conducteur. Cette mesure s'effectue par un capteur de luminosité placé sur le pare-brise (généralement derrière le rétroviseur central).

Dans cette partie, on se propose d'étudier le fonctionnement d'un dispositif d'allumage automatique des phares d'un véhicule en utilisant le matériel disponible au laboratoire de physique d'un lycée.

On étudie tout d'abord un capteur de luminosité : une photorésistance.

Montage n°1 :



Afin de déterminer les caractéristiques du capteur de luminosité choisi, le montage n°1 ci-contre est réalisé.

On mesure simultanément la valeur de la résistance R_p entre les bornes de la photorésistance à l'aide d'un ohmmètre et l'éclairement E que la photorésistance reçoit à l'aide d'un luxmètre.

Q27 - Proposer une méthode permettant de faire varier l'éclairement reçu par la photorésistance pendant l'expérience.

Q28 - À partir des valeurs expérimentales fournies sur le **DOCUMENT-RÉPONSE en page 18 (à rendre avec la copie)**, tracer la courbe $R_p = f(E)$.

Q29 - Décrire l'évolution de la valeur de la résistance en fonction de l'éclairement.

Q30 - Indiquer qualitativement pourquoi la photorésistance peut être utilisée comme capteur de luminosité pour le dispositif d'allumage automatique des phares.

Les spécifications techniques du système d'allumage automatique étudié sont données ci-après.

Spécifications techniques du système d'allumage automatique des phares

Niveau d'allumage des phares : 1 000 lux (+/- 25 %)
Niveau d'extinction des phares : 3 000 lux (+/- 25 %)
Temporisation d'extinction : < 20 secondes
Plage de fonctionnement : - 40 °C à + 85 °C

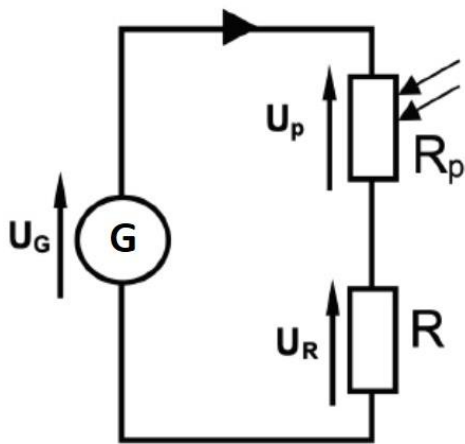
Source : <https://www.valeoservice.fr/fr/>

Q31 - À l'aide du graphique tracé précédemment et des spécifications techniques ci-dessus, déterminer la valeur de résistance $R_{p(\text{allumage})}$ associée à l'allumage des phares et la valeur de résistance $R_{p(\text{extinction})}$ associée à leur extinction.

On souhaite réaliser une simulation de la commande de l'allumage et de l'extinction des phares à l'aide d'un montage intégrant un microcontrôleur.

On réalise d'abord un conditionneur selon le montage n°2 ci-dessous.

Montage n°2 :



Dans ce schéma de montage :

- le générateur correspond au microcontrôleur qui délivre une tension $U_G = 5,0 \text{ V}$;
- la photorésistance a pour valeur R_p ;
- un conducteur ohmique de résistance $R = 10 \text{ k}\Omega$ est placé en série avec la photorésistance.

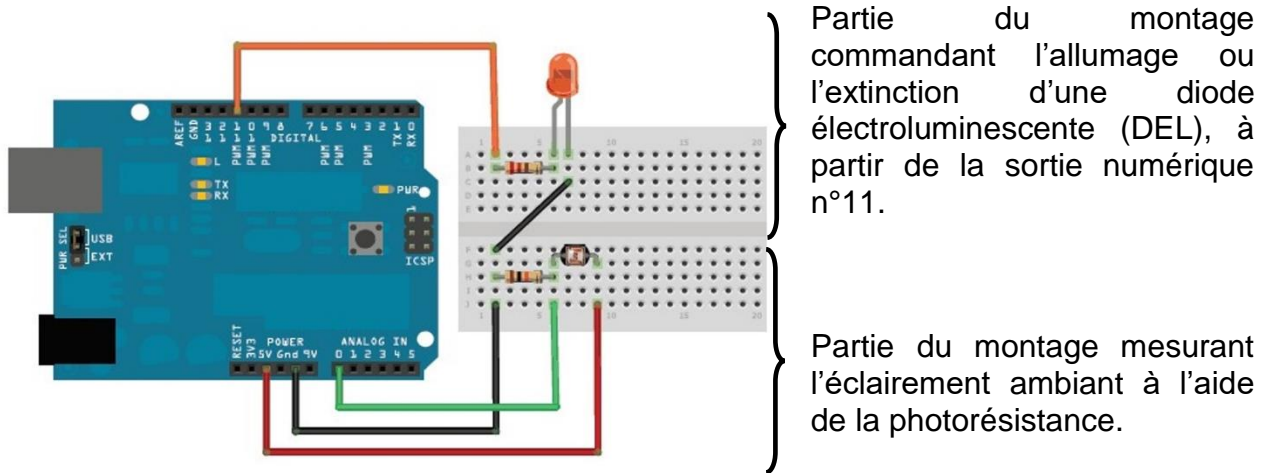
L'allumage des phares est commandé par la valeur de la tension U_R aux bornes du conducteur ohmique, donnée par la relation suivante :

$$U_R = U_G \times \frac{R}{R + R_p}$$

Q32 - En utilisant les résultats de la question précédente, calculer la valeur de $U_{R(\text{allumage})}$ au moment de l'allumage des phares et celle de $U_{R(\text{extinction})}$ au moment de l'extinction des phares.

On réalise le montage n°3 ci-après.

Montage n°3 :



Dans la partie du montage mesurant l'éclairement ambiant à l'aide de la photorésistance, le microcontrôleur lit la tension U_R sur l'entrée analogique A0 et la convertit en un nombre entier N compris entre 0 et 1023.

La valeur de la tension U_R aux bornes de la résistance R et le nombre N sont proportionnels. Lorsque la tension lue est maximale (5,0 V) le nombre vaut $N = 1023$.

Q33 - En déduire les nombres retournés par le microcontrôleur pour l'allumage et l'extinction des phares, notés respectivement $N_{allumage}$ et $N_{extinction}$.

Q34 - Pour faire le bilan des résultats obtenus, recopier et compléter le tableau sur la copie.

	Éclairement E (lx)	R_p (k Ω)	U_R (V)	N
Allumage	1 000			
Extinction				

Dans la partie du montage commandant l'allumage ou l'extinction d'une diode électroluminescente (DEL), qui est reliée à la sortie numérique n°11, le microcontrôleur délivre une tension qui peut prendre deux valeurs : 5 V (état « haut » ou « high ») ou 0 V (état « bas ou « low »).

Q35 - Recopier l'extrait de l'algorithme ci-dessous et le compléter pour que le microcontrôleur puisse commander l'allumage ou l'extinction de la diode électroluminescente (DEL) en fonction de la luminosité ambiante.

On exécute une boucle.

Si la valeur de N est inférieure à
alors placer la sortie n°11 dans l'état

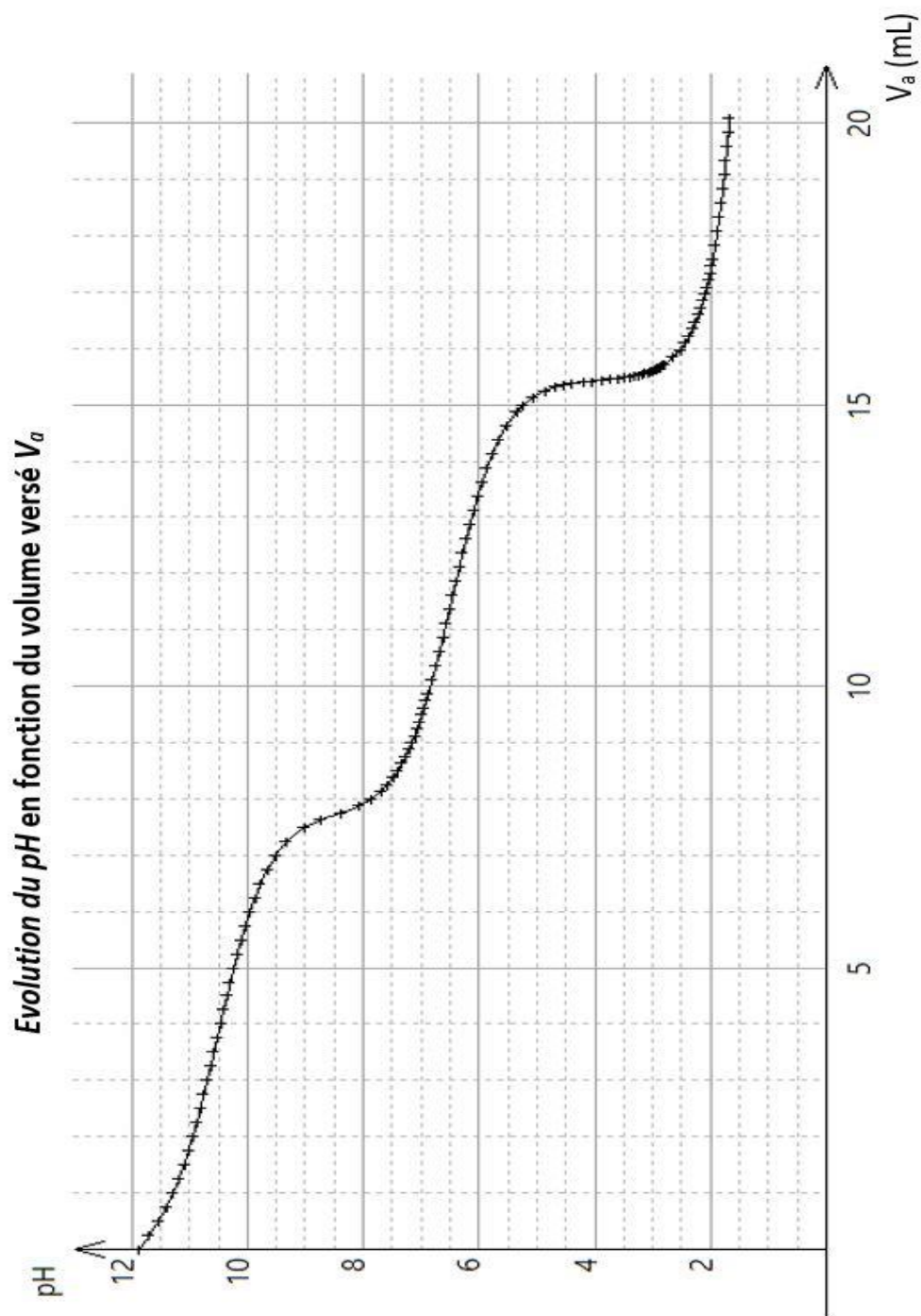
Si la valeur de N est supérieure à
alors placer la sortie n°11 dans l'état

On laisse un délai de 250 ms et on relance la boucle.

DOCUMENT-RÉPONSE (à rendre avec la copie)

Partie 1. Extraction du lithium pour fabriquer des batteries Li-ion

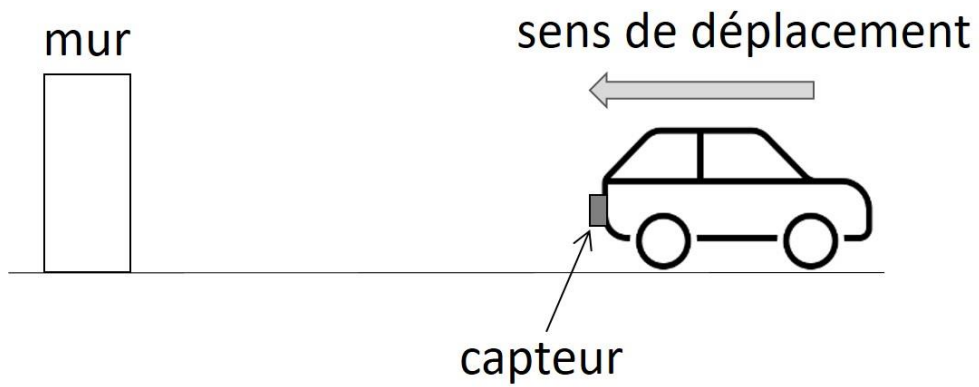
Q7.



DOCUMENT-RÉPONSE (à rendre avec la copie)

Partie B. Un système d'aide au stationnement

Q21.



DOCUMENT-RÉPONSE (à rendre avec la copie)

Partie C. L'allumage automatique des phares

Q28.

Éclairage E (lx)	200	450	720	1020	1500	2120	2570	3110	3430
Résistance R_p (k Ω)	3,00	1,79	1,37	1,13	0,93	0,79	0,71	0,65	0,62

