

Les résultats numériques seront donnés avec un nombre de chiffres significatifs compatible avec celui utilisé pour les données.

L'étude de la physique des instruments de musique est un domaine de recherches contemporaines particulièrement riches par les techniques et les thèmes abordés. Cette recherche ne date pas d'hier et d'immenses figures de la physique (Helmholtz, Raman, ...) se sont penchées sur les problèmes qu'ils posent.

On se propose d'illustrer ceci en trois parties indépendantes : la **partie I** traite du mouvement d'une corde de violon mise en mouvement par le frottement d'un archet ; la **partie II** s'intéresse à l'étude par interférométrie holographique du corps du violon ; enfin la **partie III** aborde sous l'angle de la chimie, la restauration de certains instruments.

I Étude du mouvement de la corde frottée

I.A – Observation optique par H. Helmholtz

Historiquement, Hermann Helmholtz a tenté d'élucider le mouvement d'une corde de violon frottée par un archet par une observation optique. Un point très coloré est peint sur une corde de violon et éclairé par un dispositif annexe. L'observation du mouvement de ce point se fait par l'intermédiaire d'un objectif de microscope lui-même solidaire d'une des fourches d'un « diapason électromagnétique ».

I.A.1) On modélise l'objectif du microscope par une simple lentille mince convergente $\mathcal{L}$, de centre C de distance focale $f' = 2,0$ mm. L'axe optique Cz de la lentille est orienté dans le sens de la lumière incidente issue du point lumineux.

Le point lumineux A , entraîné par l'archet frottant la corde, est mobile dans le plan $z = 0$, uniquement suivant la direction Oy . Les coordonnées de A dans un repère $Oxyz$ sont donc : $A(0, Y(t), 0)$.

La lentille $\mathcal{L}$ est située dans le plan $z = z_1 > 0$. Elle est solidaire d'une fourche d'un « diapason électromagnétique » et peut être ainsi mise en mouvement selon la direction Ox . Les coordonnées de son centre sont donc notées : $C(X(t), 0, z_1)$. Se référer à la **figure 1** sur laquelle les proportions ne sont pas respectées.

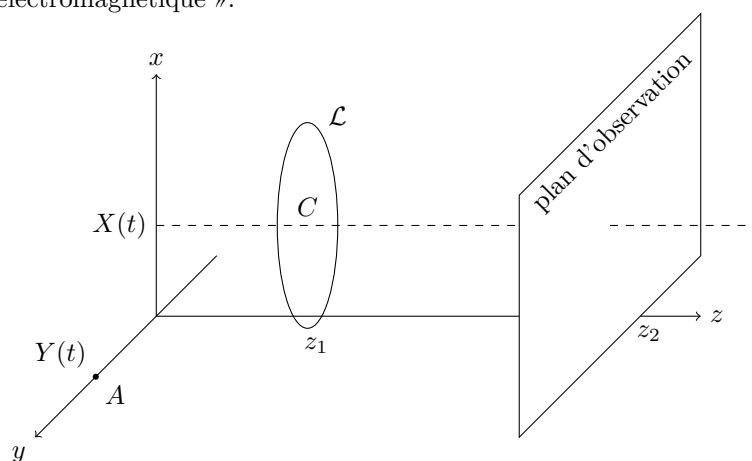


Figure 1

L'observation a lieu dans le plan conjugué du plan $z = 0$ par la lentille.

Exprimer la cote z_2 de ce plan conjugué en fonction de z_1 et f' .

On note γ le grandissement transversal caractérisant l'image dans le plan $z = z_2$ d'un objet dans le plan $z = 0$ par la lentille $\mathcal{L}$. Exprimer γ en fonction de z_1 et f' .

Faire les applications numériques avec $z_1 = 2,4$ mm.

I.A.2) On suppose pour le moment la lentille immobile ($X(t) = 0$) et A mobile.

a) Exprimer les coordonnées de son image A' dans le plan d'observation en fonction de γ , $Y(t)$ et z_2 .

b) Si le point A a un mouvement dont l'amplitude est de 1 mm, quelle est celle du mouvement de A' ?

I.A.3) On suppose maintenant que la lentille est mobile et que le point A est fixe ($Y(t) = 0$). Exprimer les coordonnées de son image A' dans le plan d'observation, en fonction de γ , $X(t)$ et z_2 .

I.A.4) La lentille et le point A sont désormais mobiles tous les deux. Exprimer les coordonnées de A' , image du point A dans le plan d'observation.

I.A.5) Le dispositif électromagnétique permet d'imposer au centre de la lentille un mouvement sinusoïdal $X(t) = X_m \sin(\omega t)$.

a) Si $X(t)$ et $Y(t)$ étaient sinusoïdales de même fréquence, quelle serait l'allure de la trajectoire de A' dans le plan image ?

b) Décrire un montage réalisable en séance de travaux pratiques permettant d'obtenir le même genre de figure.

En déduire le nom du physicien français à l'origine de l'invention du microscope électromagnétique, constitué du diapason électromagnétique et de l'objectif de microscope, utilisé par Helmholtz pour ses observations.

I.B – Le mouvement de Helmholtz

I.B.1) Suite à ses observations, Helmholtz a décrit de manière approchée, le mouvement de la corde (ce mouvement porte désormais le nom de Mouvement De Helmholtz, MDH). La corde de longueur L , est fixée entre le chevalet C et le sillet S . On repère un point M de la corde par son abscisse x au repos, comptée à partir du chevalet ($0 \leq x \leq L$). Au point M_a , d'abscisse x_a , l'archet frotte la corde perpendiculairement et se déplace à la vitesse constante v_a parallèlement à Oy . Les points de la corde se déplacent également uniquement parallèlement à Oy . On notera $y(x, t)$ le déplacement à l'instant t du point M d'abscisse x au repos (**figure 2a**). Chaque point de la corde frottée, d'abscisse x , se déplace, suivant un mouvement périodique de période T , rectilignement, soit dans le même sens que l'archet, avec une vitesse de norme constante $v_+(x)$ pendant une durée $\tau_+(x)$, soit dans le sens inverse, avec une vitesse de norme constante $v_-(x)$ pendant la durée $\tau_-(x)$ (toutes ces grandeurs dépendent de l'abscisse x au repos du point de la corde). Pour toute abscisse x , on a la relation $T = \tau_+(x) + \tau_-(x)$. Un exemple de diagramme de vitesse est donné sur la **figure 2b**.

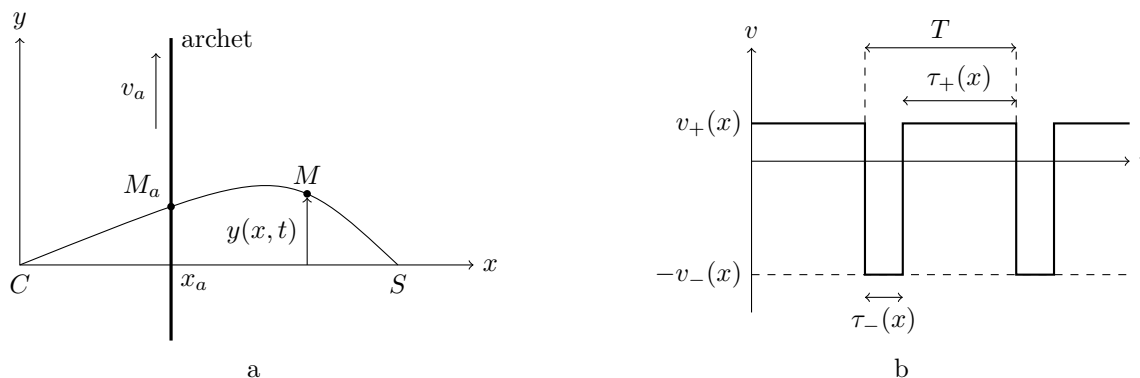


Figure 2

a) Que peut-on dire du déplacement moyen d'un point M quelconque de la corde ? En déduire une relation entre $v_+(x)$, $v_-(x)$, $\tau_+(x)$ et $\tau_-(x)$.

b) Tracer pour l'exemple de la **figure 2b** l'allure du déplacement en fonction du temps.

I.B.2) On peut compléter la description du MDH en précisant qu'à chaque instant, la corde est constituée de **deux segments de droite** reliés en un point K appelé « coin » de Helmholtz. Ce « coin » décrit successivement, dans le sens trigonométrique sur la **figure 3a**, deux arches symétriques, représentées en pointillés, d'une courbe dont on déterminera la nature plus loin, de manière à ce que sa projection H le long de l'axe Ox fasse des allers-retours entre les points C et S à la vitesse constante c . Sur la **figure 3b** on montre l'allure de la corde à différents instants successifs dans le temps (1), (2), ..., (6). Les instants (1) et (6) correspondent à des instants pour lesquels la vitesse de déplacement du point M représenté sur la **figure 3b** est négative, en revanche sa vitesse de déplacement est positive pour les instants (2), (3), (4) et (5). On remarquera que la vitesse de déplacement de M change de signe à chaque fois que $x_K = x$. La position du point K à l'instant (5) est notée $K_{(5)}$.

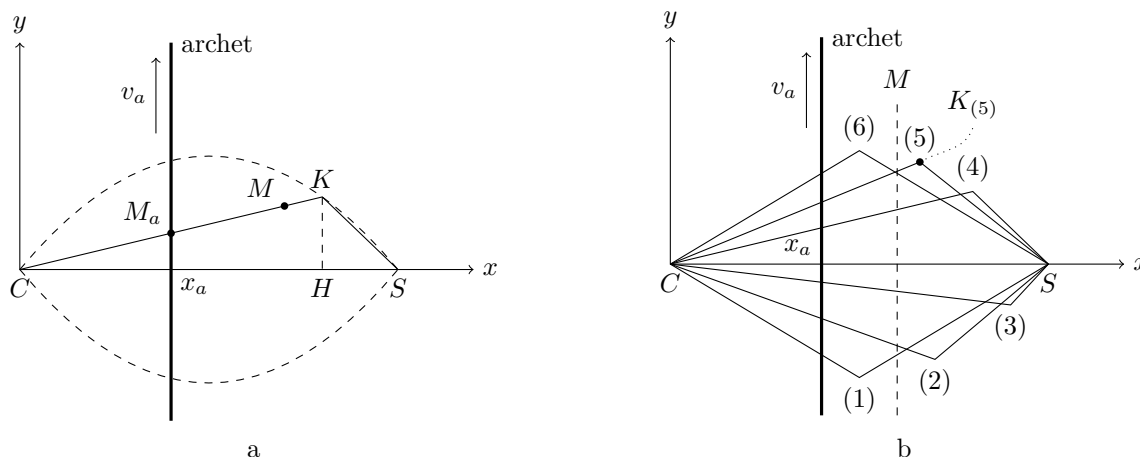


Figure 3

- Exprimer les durées $\tau_-(x)$ et $\tau_+(x)$ en fonction de x , L et T .
- On note $\Delta v(x) = v_+(x) + v_-(x)$. Exprimer $v_+(x)$ et $v_-(x)$ en fonction de x , L et $\Delta v(x)$.
- Pour le point de frottement de l'archet sur la corde, d'abscisse $x = x_a$, on a $v_+(x_a) = v_a$. Exprimer $v_+(x)$ en fonction de x , x_a et v_a . En déduire $\Delta v(x)$. Que peut-on remarquer ?
- Déduire de ce qui précède la nature de la courbe décrite par le coin de Helmholtz (on utilisera exclusivement les grandeurs T , L , v_a , x_a et x)

I.B.3) L'étude précédente permet de répondre à une question cruciale quant à la richesse du son produit par une corde de violon frottée. La table d'harmonie (partie supérieure du violon) est mise en mouvement par les deux pieds du chevalet lui-même mis en mouvement par le mouvement de la corde. Le chevalet agit comme un filtre ayant pour entrée la composante F_y de la tension de la corde parallèle à Oy en $x = 0$.

On supposera que la norme de la tension de la corde, notée F_0 , est constante.

- Que peut-on dire de F_y lorsque K passe par S ? Que se passe-t-il pour F_y lorsque K passe par C ? Représenter alors le graphe de F_y en fonction du temps.
- Préciser en particulier son amplitude crête-à-crête.
- Quels conseils, au vu des résultats précédents, peut-on donner à un violoniste débutant pour qu'il puisse jouer plus fort ?

I.C – Une étude expérimentale

Une vérification expérimentale de la validité du MDH est possible avec une corde métallique. On réalise le dispositif de la **figure 4a**, dans lequel une corde métallique est tendue entre deux points fixes et frottée par un archet. Un aimant en U crée un champ uniforme et constant $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$ sur une longueur l de corde centrée sur le point I , et nul ailleurs.

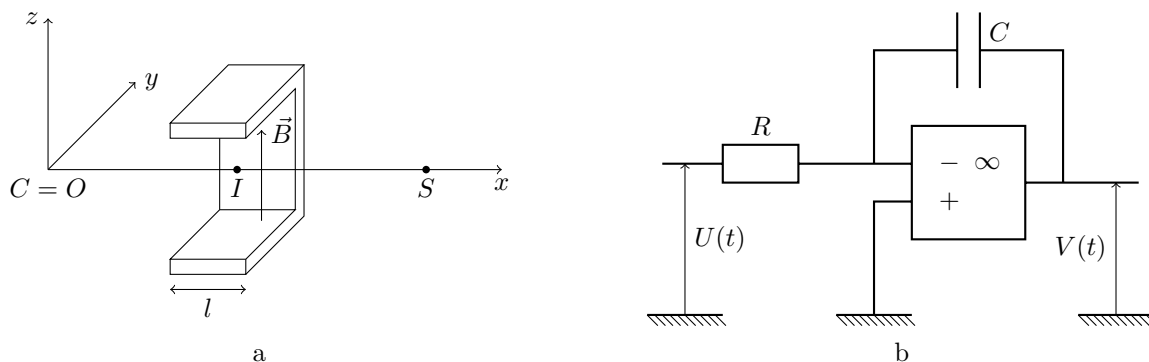


Figure 4

La tension aux bornes de la corde est envoyée dans le montage électronique de la **figure 4b**, dans lequel l'amplificateur opérationnel est supposé idéal, de gain infini et en régime linéaire.

On observe à l'oscilloscope la tension à la sortie de ce montage.

On note $\bar{v}(t) = \frac{1}{l} \int_{x_I - l/2}^{x_I + l/2} v(x, t) dx$ la moyenne spatiale sur la longueur l à l'instant t des vitesses des points d'abscisses $x \in [x_I - l/2, x_I + l/2]$, et de même $\bar{y}(t)$ la moyenne spatiale des déplacements de ces mêmes points.

I.C.1) Le champ magnétique créé par l'aimant peut-il vraiment avoir les caractéristiques qui lui sont attribuées ?

I.C.2) Exprimer la tension $U(t) = V_C - V_S$ aux bornes de la corde en fonction de $\bar{v}(t)$.

I.C.3) Exprimer la tension $V(t)$ de sortie en fonction de $\bar{y}(t)$. Commenter.

I.C.4) a) Dans la pratique, le montage proposé ne marche pas car l'amplificateur opérationnel se retrouve très rapidement en mode de saturation. Proposer une explication.

b) Une solution à ce problème consiste à rajouter un résistor de résistance R' en parallèle avec le condensateur C . Justifier l'amélioration du montage et déterminer l'inégalité que doit vérifier $R'C$ par rapport à la période du mouvement de la corde pour que le montage fonctionne comme attendu.

I.D – Un modèle

C'est l'interaction entre l'archet et la corde qui est à l'origine de la nature si particulière de son mouvement. On se propose d'étudier un modèle mécanique permettant d'observer facilement les deux phases du mouvement du point de la corde situé sous l'archet, décrit par L. Cremer dans son ouvrage „Physik der Geige“.

On considère un disque de bois, de centre C , pouvant être mis en rotation à vitesse angulaire constante Ω autour de son axe CZ . Une articulation permet d'incliner cet axe CZ dans le plan xOz d'un angle α ($\alpha \in [0, \pi/2[$) par rapport à l'axe Oz (cf. figures 5a et 5b).

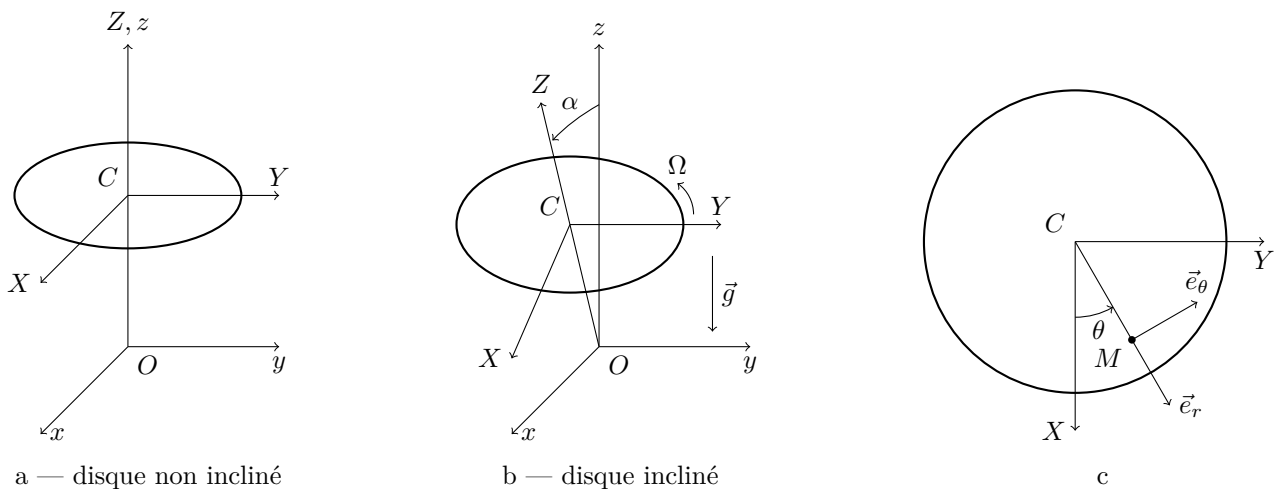


Figure 5

Un pendule est constitué d'un petit bloc de bois, assimilable à un point matériel M de masse m et d'une tige de masse négligable, de longueur $L = 0,2$ m. M est en contact avec le disque tandis que l'autre extrémité de la tige est fixée sur l'axe CZ , de manière à ce que la tige soit parallèle au disque et sans contact avec lui. La liaison entre la tige et l'axe est idéale.

On désigne par μ_s et μ_d les coefficients de frottement respectivement statique et dynamique entre le bloc et le disque. Pour les applications numériques, on prendra des valeurs moyennes typiques du contact bois-bois sec : $\mu_s = 0,50$ et $\mu_d = 0,30$.

On considère pour repérer la position du pendule, l'axe CX perpendiculaire à CZ et situé dans le plan xOz , dirigé vers le bas. La position du pendule sera repérée par l'angle θ entre CX et CM . On introduit également la base mobile des coordonnées polaires $\vec{e}_r, \vec{e}_\theta$ (figure 5c).

On travaille uniquement dans le référentiel galiléen du laboratoire. Pendant le mouvement du bloc, l'angle α est constant.

I.D.1) Rappeler les lois de Coulomb du frottement de glissement entre deux solides en contact ponctuel. On rappellera en particulier ce que l'on peut dire de la direction et du sens de la composante tangentielle de l'action d'un solide sur l'autre.

I.D.2) Quels sont « les éléments » de ce modèle qui correspondent : à la corde, à l'archet, à la force de rappel qui agit sur un point de la corde, à la « pression » de l'archet (i.e. la force avec laquelle le musicien appuie sur la corde) ?

I.D.3) Exprimer la vitesse de glissement du bloc par rapport au disque.

I.D.4) Sans faire d'hypothèse sur la nature du mouvement du bloc (glissement ou pas) établir proprement que les équations du mouvement sont données par :

$$\begin{aligned} -mL\dot{\theta}^2 &= R_{T,r} + mg \sin \alpha \cos \theta - T \\ mL\ddot{\theta} &= R_{T,\theta} - mg \sin \alpha \sin \theta \\ 0 &= R_N - mg \cos \alpha \end{aligned}$$

où on note $\vec{T} = -T\vec{e}_r$ la tension de la tige sur le bloc, $\vec{R} = R_{T,r}\vec{e}_r + R_{T,\theta}\vec{e}_\theta + R_N\vec{e}_Z$ la réaction du disque sur le bloc.

I.D.5) On fait l'hypothèse qu'à l'instant $t = 0$, pour lequel $\theta(0) = \theta_0 \in [0, \pi/2]$, le bloc ne glisse pas sur le disque. On parle de la phase de collage, ou d'adhérence.

a) Quelle est la nature du mouvement du bloc pendant cette phase ?

b) On suppose que l'adhérence est rompue à l'instant t_g . Quelle est la direction (commune) de la composante tangentielle de la réaction du disque juste avant ($t = t_g^-$) et juste après ($t = t_g^+$) la rupture du collage ?

c) Déterminer l'angle θ_g pour lequel l'adhérence cesse. En déduire une condition sur μ_s et α pour que l'adhérence ne soit jamais rompue.

Application numérique : calculer l'angle α minimal pour que l'adhérence puisse être rompue ainsi que la valeur de θ_g pour $\alpha = 55^\circ$.

I.D.6) On se place dans l'hypothèse où l'adhérence cesse pour donner place à une phase de glissement à partir de l'instant t_g .

a) Quelle est l'équation différentielle vérifiée par θ pendant la phase de glissement ?

b) On suppose que les valeurs prises par θ sont suffisamment petites pour que l'approximation $\sin \theta \simeq \theta$ soit légitime. Déterminer $\theta(t)$ pour $t > t_g$. On exprimera $\theta(t)$ en fonction de $\omega_0^2 = \frac{g \sin \alpha}{L}$, $\theta_m = \frac{\mu_d}{\tan \alpha}$, θ_g , $(t - t_g)$ et Ω .

c) Justifier qu'il existe nécessairement un instant t_c pour lequel le glissement cesse. On parle de capture du bloc par le disque. Le mouvement est alors celui décrit à la question **I.D.5** et on assiste donc à un mouvement périodique.

d) On introduit l'angle $\varphi \in [0, \pi/2]$ tel que $\cos \varphi = \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + \omega_0^2(\theta_g - \theta_m)^2}}$ et $\sin \varphi = \frac{\omega_0(\theta_g - \theta_m)}{\sqrt{\Omega^2 + \omega_0^2(\theta_g - \theta_m)^2}}$.

Exprimer t_c en fonction de t_g , ω_0 et φ .

e) Exprimer l'angle θ_c du pendule à cet instant. On obtiendra une expression très simple, en fonction de θ_m et θ_g . Faire l'application numérique pour $\alpha = 55^\circ$.

f) Exprimer et calculer l'angle maximal $\theta_{\max}$ et l'angle minimal $\theta_{\min}$ du pendule au cours du mouvement pour $\alpha = 55^\circ$, $\Omega = 1,0 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ et $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

I.D.7) a) Calculer numériquement les durées τ_c et τ_g des phases d'adhérence et de glissement.

b) Tracer l'allure du graphe donnant θ en fonction du temps pour les mêmes valeurs numériques que précédemment. On prendra $\theta(t = 0) = \theta_g$.

I.D.8) a) Quelles différences peut-on relever entre cette réalisation pratique et le mouvement du point de la corde située sous l'archet, donné plus haut ?

b) L'étude précédente montre que la valeur moyenne de θ n'est pas nulle. Quelle réalité ceci traduit-il sur la corde de violon frottée ?

II Étude de vibrations par interférométrie holographique

Dans un interféromètre classique on fait interférer des ondes issues d'un même objet au même instant. Les techniques d'enregistrement holographique permettent de réaliser des interférences entre les ondes issues d'un objet dans un état de référence et des ondes, existant ultérieurement (on parle de division temporelle), issues du même objet mais dans un état de déformation par rapport à cet état de référence. Ces techniques, maintenant employées dans l'industrie, sont particulièrement adaptées à l'étude des modes de vibration des structures.

On utilise la convention $\underline{U}(M, t) = A(M)e^{j(\omega t - \varphi(M))}$ (amplitude temporelle complexe) pour représenter l'état d'une onde monochromatique de pulsation ω , au point M , où $A(M)$ est réelle. L'amplitude complexe associée sera $\underline{U}(M) = A(M)e^{-j\varphi(M)}$. Les expériences sont menées dans l'air d'indice $n_{\text{air}} = 1$.

Description simplifiée de l'holographie : On réalise un hologramme en éclairant avec une même source monochromatique (laser, de longueur d'onde $\lambda_0 = 694 \text{ nm}$ dans le vide) une plaque sensible (sur laquelle sera enregistré l'hologramme) et l'objet dont on veut réaliser l'hologramme. La plaque enregistre les interférences des deux ondes cohérentes : onde directement issue de la source (onde de référence) et onde diffusée par l'objet (onde objet). Une fois traité, l'hologramme se comporte comme un réseau et lorsqu'il est rééclairé par l'onde de référence seule, on trouve dans l'ordre 1 de ce réseau une onde en tout point identique à celle qu'aurait diffusé l'objet seul.

On admet pour la suite qu'il suffit de connaître l'éclairement en un point M de coordonnées x, y du plan de l'hologramme (i.e. de la plaque sensible) pour décrire le phénomène visuellement : plus précisément, si on note $\underline{U}_0(M) = \underline{U}_0(x, y) = A_0(M)e^{-j\varphi_0(M)}$ l'amplitude complexe de l'onde diffusée par l'objet en M juste avant la plaque, alors, si l'éclairement, juste après elle, est de la forme $\text{Cte} \times A_0(M)^2$, un récepteur (œil, caméra...), placé dans la bonne direction après l'hologramme, observera une image virtuelle identique à celle que l'objet aurait formé seul. De même, si l'éclairement est de la forme $\text{Cte} \times A_0(M)^2 \times \text{Mod}(M)$ où $\text{Mod}(M)$ est une fonction de la position M sur l'hologramme, variant entre 0 et 1, alors le récepteur observera l'image de l'objet modulée par la fonction $\text{Mod}(M)$.

II.A – Interférométrie holographique en temps réel

L'interférométrie holographique en temps réel consiste à observer, à travers l'hologramme (correspondant à l'enregistrement de l'objet non déformé), éclairé par l'onde de référence, l'objet déformé, lui même éclairé par la même source laser.

II.A.1) On note $\underline{U}_0(M) = A_0(M)e^{-j\varphi_0(M)}$ (resp. $\underline{U}_t(M) = A_t(M)e^{-j\varphi_t(M)}$) l'amplitude complexe de l'onde, issue de l'objet dans son état de référence (resp. dans un état déformé à l'instant t), en un point M du plan de l'hologramme, juste avant sa traversée.

On admet, qu'après la traversée de l'hologramme, l'onde diffractée dans l'ordre 1 pour l'hologramme est de la forme $-\alpha \underline{U}_0(M)$ et l'onde transmise pour l'objet déformé est $\alpha \underline{U}_t(M)$, où α est un réel positif. Ces deux ondes interfèrent. On note C la constante apparaissant dans la relation définissant l'éclairement $\mathcal{E} = C \times \underline{U} \cdot \underline{U}^*$.

a) Exprimer l'éclairement résultant $\mathcal{E}(M)$ au point M juste après l'hologramme.

b) Dans la pratique les déformations de l'objet sont micrométriques, aussi l'approximation $A_t(M) = A_0(M)$ est légitime. Simplifier l'expression précédente en introduisant $\Delta\varphi_t = \varphi_t(M) - \varphi_0(M)$ et $\mathcal{E}_0(M)$, éclairement

correspondant à l'objet seul non déformé, en ce point. Quelle est la fonction de modulation associée à cette situation ?

c) Qu'observerait-on dans le cas où l'objet n'est pas déformé à l'instant t ?

II.A.2) On modélise la situation expérimentale comme sur la **figure 6** et on s'intéresse à un point P dans la position P_0 au repos, et P_t lorsque l'objet est déformé. La source laser est placée en L et M désigne un point de l'hologramme. On introduit le vecteur sensibilité $\vec{S} = \vec{k}_e - \vec{k}_o$ où $\vec{k}_e$ (respectivement $\vec{k}_o$) est le vecteur d'onde de l'onde incidente d'éclairement (respectivement diffusée par l'objet). Compte tenu de la faiblesse des déplacements, on pourra considérer ces vecteurs comme constants.

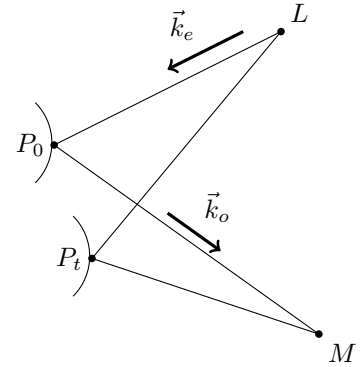


Figure 6

a) Exprimer $\Delta\varphi_t$ (déphasage en M entre les deux ondes issues de L) en fonction de $\vec{S}$ et du déplacement $\vec{D} = \overrightarrow{P_0P_t}$.

b) Que représentent donc les franges d'interférences observées ? On précisera bien en particulier à quelle(s) condition(s) sur le déplacement on a une frange brillante ou sombre.

c) Sur quels paramètres peut-on jouer a priori pour augmenter la sensibilité de la mesure des déplacements ?

Combien faudrait-il donc a priori d'expériences pour déterminer complètement le déplacement du point P ?

II.B – Interférométrie holographique par double exposition

Dans l'interférométrie holographique par double exposition, on enregistre successivement sur la même plaque sensible, avant traitement, les hologrammes correspondant à deux positions de l'objet, référencées par 1 et 2. On exploite l'hologramme en l'éclairant seul avec la lumière de référence. Le calcul montre que l'onde diffractée dans l'ordre 1, a pour amplitude en $M(x, y)$: $\beta(\tau_1 \underline{U}_1 + \tau_2 \underline{U}_2)$ où τ_1 et τ_2 sont les temps d'exposition de l'objet dans chacune des deux positions et $\underline{U}_1(M) = A_1(M)e^{-j\varphi_1(M)}$, $\underline{U}_2(M) = A_2(M)e^{-j\varphi_2(M)}$, avec toujours $A_2(M) \simeq A_1(M) = A(M)$ (amplitudes complexes correspondant aux deux positions 1 et 2 de l'objet).

II.B.1) a) Exprimer l'éclairement résultant $\mathcal{E}(M)$ au point M juste après l'hologramme.

b) Quelle différence note-t-on quant à l'interprétation des franges par rapport à l'interférométrie holographique en temps réel.

II.B.2) a) Exprimer le contraste (ou visibilité) $V(M) = \frac{\mathcal{E}_{\max} - \mathcal{E}_{\min}}{\mathcal{E}_{\max} + \mathcal{E}_{\min}}$ de la figure d'interférences en fonction de τ_1 et τ_2 .

b) Comment a-t-on intérêt à choisir τ_1 et τ_2 ?

II.B.3) On suppose que l'objet étudié est une plaque plane (XOY), non déformée dans la position 1, et avec une déformation suivant OZ présentant une symétrie de révolution en forme de cloche (**figure 7a**) qui donne le déplacement Z en fonction de la distance à l'axe OZ). On prendra $\lambda_0 = 694 \text{ nm}$ et $\vec{S} = -2 \cos \theta \frac{2\pi}{\lambda_0} \vec{e}_Z$ avec $\theta = 30^\circ$.

a) Déterminer le nombre et le rayon des franges sombres.

b) En faisant le même travail avec la déformation de la **figure 7b**, quel problème met-on en évidence ?

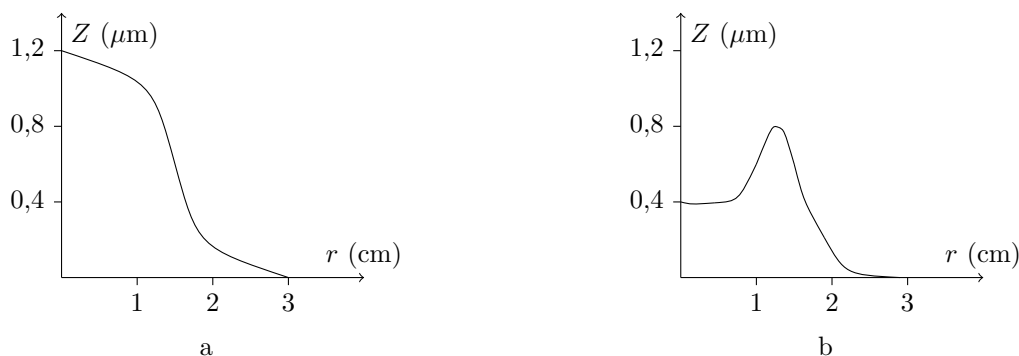


Figure 7

II.B.4) Un exemple d'interférences holographiques est donné **figure 8**. Il s'agit de l'étude du régime transitoire correspondant à un choc sur le chevalet du violon et transmis au dos du violon par un petit bout de bois appelé âme du violon. Estimer un ordre de grandeur pour la célérité des ondes mécaniques dans le dos du violon, sachant qu'un violon mesure environ 11 cm de large à l'endroit le plus fin (à peine au dessus de la zone d'apparition des franges), que pour toutes les photographies la première exposition de 30 ns a eu lieu au moment du choc et enfin que les deuxièmes expositions, également de 30 ns ont eu lieu 100 et 125 μs respectivement après le choc pour les photographies référencées par e et f dans la **figure 8**. À titre informatif les photographies g et h ont leur deuxième exposition 250 et 450 μs après le choc.

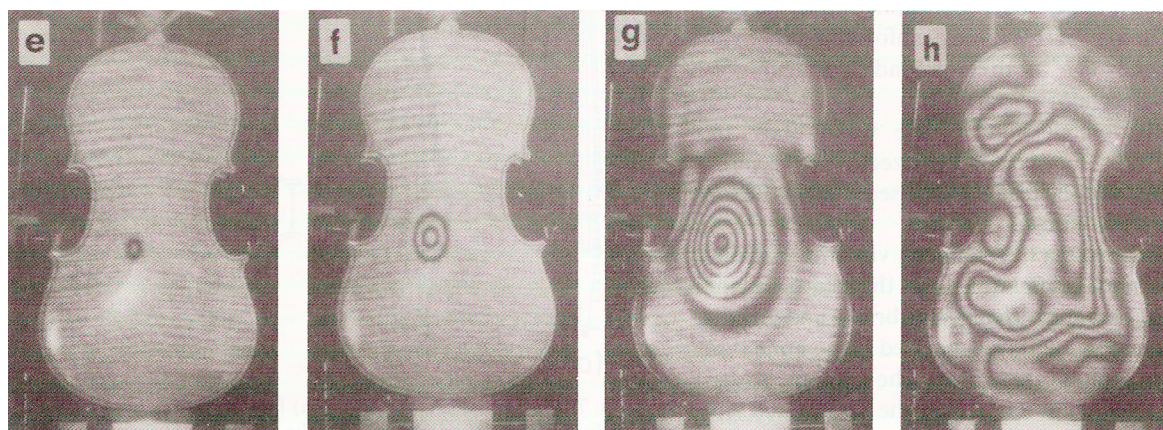


Figure 8 D'après E. Jansson, N.-E. Molin and A. Wahlin, "Transient wave response of the violin body", J. Acoust. Soc. Am. **88**(5), Nov 1990

Quel est le déplacement au niveau de la frange noire la plus externe des photographies e et f, pour $\lambda_0 = 694 \text{ nm}$, en supposant que les trois vecteurs $\vec{D}$, $\vec{k}_e$ et $\vec{k}_o$ sont quasiment parallèles.

III Chimie et restauration des instruments de musique

On donne $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ et à 298 K, $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$.

III.A – Détermination du produit de solubilité du sulfure d'argent Ag_2S

On fait barboter du sulfure de dihydrogène H_2S gazeux dans une solution aqueuse de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de façon à obtenir une concentration constante en H_2S dissous de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il se forme un composé solide de sulfure d'argent Ag_2S selon la réaction : $2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} = \text{Ag}_2\text{S}_{(\text{s})}$.

Le sulfure de dihydrogène en solution aqueuse est un diacide de constantes d'acidité $pK_{a1} = 7$ et $pK_{a2} = 13$.

On mesure un pH de 2,3 et on relève la valeur de $pAg = -\log[\text{Ag}^+] = 15,8$.

III.A.1) Comment peut-on avoir accès expérimentalement à la valeur de pAg ? Proposer un montage expérimental.

III.A.2) Calculer le produit de solubilité K_s du sulfure d'argent Ag_2S .

III.B – Corrosion de l'argent

Les instruments à vent en laiton (saxophone par exemple) sont recouverts d'une fine couche d'argent en surface qui se ternit avec le temps. Il se forme un composé noir ou gris foncé de sulfure d'argent. Ce ternissement est dû à la présence de sulfure de dihydrogène H_2S dans l'atmosphère. L'eau vient s'adsorber en surface et forme un film qui agit comme un électrolyte et permet l'hydrolyse du sulfure de dihydrogène selon : $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} = \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$.

On donne à $pH = 0$ et à 298 K les potentiels rédox standard E^0 des différents couples :

	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}$
$E^0 \text{ (V)}$	1,23	0	0,8

III.B.1) Étude des propriétés oxydo-réductrices de l'eau

L'eau (ou ses ions) peut agir comme oxydant ou comme réducteur. Les pressions partielles des gaz sont assimilées à la pression standard.

- Écrire les deux demi-équations rédox dans lesquelles interviennent les couples de l'eau.
- Tracer le diagramme $E = f(pH)$ de l'eau de $pH = 0$ à $pH = 14$.
- Préciser les propriétés oxydo-réductrices de l'eau pour chaque domaine délimité dans le diagramme.

III.B.2) Diagramme potentiel-pH de l'argent dans une solution de sulfures

Le diagramme potentiel-pH de l'argent dans une solution de sulfures est donné **figure 9** (courbe (a)). Il a été tracé pour une concentration en soufre dissous égale à $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces de l'argent prises en compte sont : $\text{Ag}_{(\text{s})}$ et $\text{Ag}_2\text{S}_{(\text{s})}$.

- Recopier l'allure de ce diagramme sur votre copie et préciser les domaines de prédominance des deux espèces $\text{Ag}_{(\text{s})}$ et $\text{Ag}_2\text{S}_{(\text{s})}$.
- Comment expliquer les changements de pente ? Retrouver par le calcul les valeurs numériques des différentes pentes.
- Retrouver par le calcul la valeur du potentiel de la zone frontière du couple $\text{Ag}_2\text{S}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$ pour un $pH > 13$.

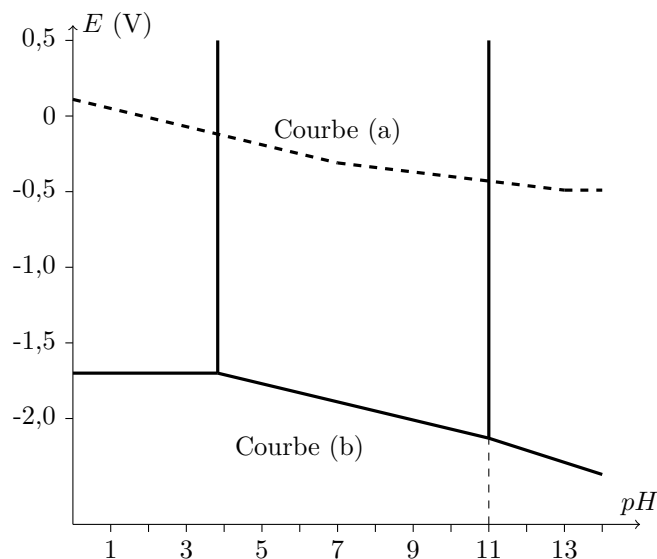


Figure 9

d) En utilisant le diagramme, interpréter l'oxydation de l'argent par le dioxygène de l'atmosphère sous forme de sulfure d'argent et écrire la réaction d'oxydoréduction correspondante pour un pH de l'ordre de 8.

III.C – Traitement des métaux argentés

On peut lire dans la littérature que l'on peut faire disparaître le sulfure d'argent noir en faisant chauffer une solution aqueuse de carbonate de sodium Na_2CO_3 avec l'objet à traiter dans une casserole en aluminium. Nous allons vérifier la pertinence de cette affirmation.

La réaction est : $3\text{Ag}_2\text{S}_{(s)} + 2\text{Al}_{(s)} + 5\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} = 6\text{Ag}_{(s)} + 3\text{HS}_{(aq)}^- + 2\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^-$ (R1)

Données thermodynamiques à 298 K :

	$\Delta_f H^0$ (kJ · mol ⁻¹)	S_m (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
$\text{Al}_{(s)}$		28,3
$\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^-$	-1490,3	117,2
$\text{Ag}_{(s)}$		42,5
$\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$	-33	144

	$\Delta_f H^0$ (kJ · mol ⁻¹)	S_m (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
$\text{HS}_{(aq)}^-$	-17,6	62,8
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-285,2	69,9
OH^-	-230	-10,8

III.C.1) En utilisant les données thermodynamiques ci-dessus, calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de la réaction (R1) à 298 K.

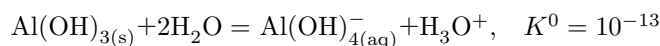
III.C.2) Donner la valeur numérique de $\ln(K^0)$, K^0 représentant la constante d'équilibre de la réaction (R1) à 298 K.

III.C.3) D'un point de vue thermodynamique, la réaction (R1) est-elle favorisée par une température élevée ? Commenter.

III.C.4) Sur le diagramme $E-pH$ donné **figure 9**, on a également tracé le diagramme $E-pH$ de l'aluminium (courbe (b)). Il est tracé pour une concentration en ion aluminium de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en l'absence de phase solide.

On s'intéresse aux espèces : $\text{Al}_{(s)}$, $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^-$, $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$.

$pK_s(\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}) = 32,3$



a) Préciser sur votre diagramme (cf. question **III.B.2.a**), le domaine de prédominance de chaque espèce.

b) On utilise une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 de concentration $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quel est le pH de la solution ?

pK_a des couples du CO_2 : $pK_{a1}(\text{CO}_{2(aq)}, \text{HCO}_3^-) = 6,3$; $pK_{a2}(\text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

c) La réaction (R1) est-elle réaliste ? Justifier en utilisant le diagramme $E-pH$.

d) Le potentiel standard à 298 K et à $pH = 0$ pour le couple $\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^- / \text{Al}_{(s)}$ est $E_1^0(\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^- / \text{Al}_{(s)}) = -1,2 \text{ V}$ et le potentiel rédox standard apparent en présence d'ions HS^- en concentration $[\text{HS}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour la demi-équation rédox : $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)} + \text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- = 2\text{Ag}_{(s)} + \text{HS}_{(aq)}^- + \text{H}_2\text{O}$ vaut $E_2^0 = -0,28 \text{ V}$.

On donne le produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$.

En déduire la valeur de $\ln(K^0)$, K^0 représentant la constante d'équilibre de la réaction (R1) à 298 K. Comparer avec la valeur obtenue à la question **III.C.2**

• • • FIN • • •