

### Quelques aspects de la physique et de la chimie du piano

Le piano est un instrument de musique à cordes frappées inventé par l'italien Bartolomeo Cristofori au milieu du XVIII<sup>e</sup> siècle et perfectionné principalement au XIX<sup>e</sup> siècle, le piano à queue moderne ayant atteint sa maturité au début du XX<sup>e</sup> siècle. Ce problème se propose d'aborder différents aspects du fonctionnement et de la conception de l'instrument. Les différentes parties sont largement indépendantes.

NB – Seules figurent ici les questions de chimie. Les questions de physique figurent dans l'épreuve complète.

#### I Corrosion des cordes de piano

Les cordes de piano sont en acier extrêmement solide et sont de diamètre variable, d'environ 0,8 mm pour les notes les plus aiguës jusqu'à 1,5 mm pour les notes les plus graves. Les cordes de grave sont dites filées dans la mesure où elles sont gainées d'un fil de cuivre destiné à les alourdir pour permettre une tension moindre et une plus grande flexibilité.

Chacune des trois sous-parties est indépendante et peut être traitée séparément des autres.

##### III.A – L'acier : constituant essentiel des cordes de piano

L'acier est constitué d'au moins deux éléments, majoritairement le fer puis le carbone dans des proportions comprises entre 0,02 % et 2 % en masse. C'est essentiellement la teneur en carbone qui confère à l'alliage les propriétés du métal qu'on appelle « acier ». La structure du fer + carbone évolue d'une façon complexe en fonction de la température et de la teneur en carbone.

##### III.A.1) Le fer $\alpha$

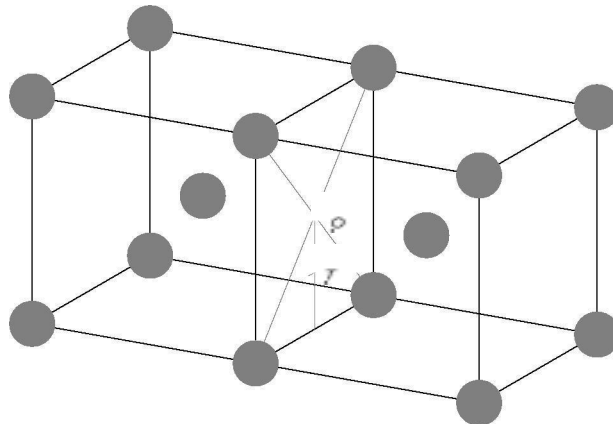
Le fer peut cristalliser sous deux formes selon la température. À basse température, le fer  $\alpha$  cristallise dans une structure cubique centrée cc.

Donner la définition d'une maille élémentaire.

Combien la maille conventionnelle du fer  $\alpha$  contient-elle d'atomes de fer ?

On donne le paramètre de la maille cubique  $a = 287$  pm. Calculer alors le rayon atomique du fer  $R_{\text{Fe}}$  ainsi que la masse volumique du fer  $\alpha$ ,  $\rho_{\text{Fe}\alpha}$ .

Donner la définition d'une maille élémentaire.



ns la représentation de la maille de fer a donnée figure 1, à quel type de site interstitiel correspond O' ? Est-il régulier ? Justifier votre réponse.

Répondre aux mêmes questions pour le site interstitiel T', situé à la distance  $a/4$  de O'.

**Figure 1** Sites interstitiels O' et T' dans la maille de fer  $\alpha$

Localiser les sites interstitiels O' et T' dans la maille de fer  $\alpha$ .

liser et dénombrer les deux types de sites dans la maille conventionnelle du fer  $\alpha$ .

Établir en fonction de  $R_{Fe}$  l'expression de  $R_{O'}$ , rayon maximal d'un atome qui s'insérerait dans un site  $O'$  sans déformation de la structure cristalline de base. Calculer  $R_{O'}$ .

2013-07-06 22:36:11

Page  
1/5



h) Répondre à la même question pour le site  $T'$ .

### III.A.2) Du fer $\alpha$ à la ferrite

La ferrite est une solution solide de carbone dans le fer  $\alpha$ . Le terme ferrite désigne en effet l'acier à très faible teneur en carbone.

- Indiquer dans quel type de site interstitiel les atomes de carbone se placeront afin d'engendrer le minimum de déformation du réseau hôte. Est-il possible que cela se fasse sans aucune déformation ?
- Le maximum de « solubilité » du carbone est de 0,035 % en masse. Établir la formule de la ferrite  $FeC_x$ .
- Déterminer le pourcentage d'occupation des sites  $T'$  par les atomes de carbone.
- Calculer la masse volumique de la ferrite en supposant que le réseau hôte n'est pas déformé.

### III.B – Cordes de grave

Intéressons-nous maintenant au cuivre : l'élément ainsi que sa préparation industrielle pour les cordes de piano.

#### III.B.1) Le cuivre : configuration électronique, isotopes stables

- Donner la configuration électronique attendue du cuivre dans son état fondamental en énonçant les règles utilisées. Préciser quels sont les électrons de cœur et ceux de valence.  
En réalité, cet élément constitue une exception à la règle de Klechkowski, sa configuration ne laisse apparaître qu'un seul électron de valence. Donner cette configuration et proposer une explication.
- Donner la définition d'un élément de transition et situer avec précision ces éléments dans la classification périodique. Déduire de la configuration électronique attendue déterminée à la question III.B.1.a, la place de l'élément cuivre dans la classification périodique.

#### III.B.2) Préparation industrielle du cuivre

Le cuivre est un des rares métaux qui existent à l'état natif. Ce fait d'ailleurs explique probablement qu'il fut le premier métal utilisé par les hommes. Les minerais de cuivre sont essentiellement constitués de sulfures avec de nombreuses impuretés métalliques. La métallurgie du cuivre est réalisée selon deux procédés différents :

- le procédé par voie sèche,
- le procédé par voie humide.

- Comment nomme-t-on ces deux types de métallurgie ?

La voie humide pour l'extraction du cuivre est de plus en plus privilégiée. Celle-ci comporte schématiquement trois étapes :

- la lixiviation,
- la cémentation,
- l'électrolyse.

- Expliciter les termes de lixiviation et de cémentation.

La solution de sulfate de cuivre ( $Cu^{2+} + SO_4^{2-}$ ) et d'acide sulfurique obtenue après les deux premières opérations subit une électrolyse.

La figure A du document réponse fournit la courbe intensité-potentiel pour une électrode de cuivre au contact d'une solution molaire d'acide sulfurique (courbe a) et celle obtenue avec la même électrode au contact d'une solution molaire de sulfate de cuivre (courbe b).

- Décrire le montage expérimental à effectuer pour tracer une courbe intensité-potentiel.
- Préciser les réactions électrochimiques mises en jeu dans les deux parties des deux courbes (écrire directement sur le document réponse qui sera à rendre avec la copie).

**Rappel :** en solution, les ions hydrogénosulfate  $HSO_4^-$  et sulfate  $SO_4^{2-}$  ne sont pas électroactifs pour la réduction.

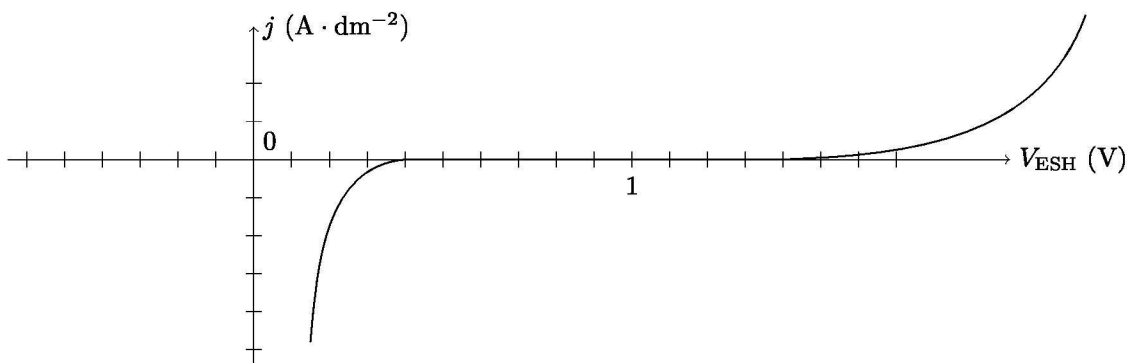
- Comment peut-on qualifier le couple  $Cu^{2+}/Cu$  à la réduction ? À l'oxydation ?
- Si l'on augmente la tension, on voit apparaître un palier sur l'une des branches de la courbe b. Compléter qualitativement le diagramme et expliquer l'origine de ce palier. De quoi dépend son ordonnée ? Pour quel type de réactions électrochimiques ce palier n'est-il pas observé ?

La solution molaire de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique ( $pH = 0$ ) est électrolysée dans une cuve, avec une anode en plomb passivé, sur laquelle il y a dégagement de dioxygène et une cathode en cuivre très pur sur laquelle le cuivre se dépose. La figure 2 présente la courbe intensité-potentiel enregistrée.

g) Quelles sont les réactions qui ont lieu aux électrodes ? (les propriétés redox du plomb n'interviennent pas). Pour qu'il y ait réaction à l'électrode, il est nécessaire que les espèces électroactives s'approchent de cette électrode. Quels sont les trois phénomènes qui assurent le transport de matière ?

h) Déterminer la tension théorique de fonctionnement  $(V_a - V_c)_{i=0}$  (on admettra que les gaz se dégagent sous la pression atmosphérique).

En réalité, pour une densité de courant de  $130 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , compte tenu des phénomènes de surtension et de chute ohmique dans l'électrolyseur, la tension à appliquer est de 2,44 V.



**Figure 2**

Sachant que le rendement faradique est de 85%, déterminer l'énergie nécessaire pour déposer 1 kg de cuivre pur.

### III.C – Corrosion de l'acier à l'air humide

Dans l'acier ordinaire, la présence de carbone améliore beaucoup les propriétés mécaniques du fer sans pour autant réduire sa vulnérabilité à la corrosion. La corrosion des cordes de piano est donc un réel problème auquel il faut remédier.

Dans cette partie, on assimilera l'acier au fer.

L'allure du diagramme E-pH du fer à 25 °C est donnée en figure B du document réponse. Ce document sera complété et rendu avec la copie.

Ce diagramme est établi pour une concentration de tracé totale en espèces dissoutes de  $C_{\text{tra}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La convention de frontière entre deux domaines de prédominance d'espèces dissoutes est l'égalité des concentrations molaires.

Les espèces prises en compte pour ce diagramme sont :

- espèces solides : Fe,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ;
- espèces dissoutes :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

**III.C.1)** Déterminer le degré d'oxydation de l'élément fer dans chaque espèce considérée.

Compléter le diagramme du document réponse en attribuant à chacune des zones l'espèce chimique correspondante. Justifier avec soin votre réponse, en particulier pour le domaine D.

Remarque : la frontière entre les domaines C et D n'est pas tracée.

**III.C.2)** Dédurre du diagramme:

- la concentration de tracé  $C_{\text{tra}}$ ,
- le produit de solubilité de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ ,
- la pente de la frontière entre les domaines B et D.

**III.C.3)** Tracer sur le diagramme la frontière délimitant les domaines C et D. On justifiera avec soin le calcul de sa pente.

**III.C.4)** Tracer sur ce même diagramme le diagramme potentiel-pH de l'eau pour des pressions gazeuses égales à 1 bar. Les cordes en acier sont-elles attaquées par une eau aérée ? désaérée ? Cela dépend-il du pH ?

**III.C.5)** Déterminer pour chaque domaine du diagramme s'il s'agit d'un domaine d'immunité, de corrosion ou de passivité. Définir ces trois termes.

**III.C.6)** Expliquer pourquoi on ne pourrait pas utiliser des cordes en acier avec des raccords de cuivre ? Que se passe-t-il alors ?

## IV Polymères synthétiques dans le piano

Si autrefois les touches blanches des pianos étaient recouvertes d'ivoire et les noires d'ébène, aujourd'hui les matériaux de remplacement sont le plastique ou le polymère (ivoire synthétique ou « ivoirine »). De plus, des colles en polymère sont utilisées pour réparer les pianos et coller le bois, comme le polychloroprène (encore appelé Néoprène). Intéressons-nous de plus près à cette colle polymère.

### IV.A – Étude du monomère : le chloroprène

**IV.A.1)** Le néoprène est formé à partir de chloroprène, représenté figure 3. Donner son nom dans la nomenclature officielle.

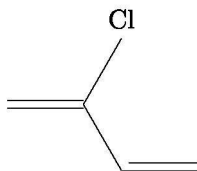


Figure 3 Chloroprène

**IV.A.2)** La première étape de synthèse du chloroprène consiste en une chloration du buta-1,3-diène avec du dichlore. Les réactifs réagissent mole à mole.

- Écrire l'équation bilan de la réaction en précisant la formule topologique du produit majoritaire obtenu (on ne tient pas compte de la stéréochimie).
- Indiquer le mécanisme réactionnel en milieu ionique.
- Le mélange obtenu est-il optiquement actif ? Justifier votre réponse en précisant le (ou les) stéréoisomère(s) obtenu(s) ainsi que leurs proportions relatives. Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre eux ?
- Indiquer pour chaque stéréoisomère la configuration absolue du (ou des) carbone(s) asymétrique(s) en la justifiant.

**IV.A.3)** Si cette chloration était réalisée sur le (Z)-but-2-ène, combien de stéréoisomères seraient obtenus ? Écrire leur formule topologique et indiquer les relations de stéréoisomérisie qui les lient.

En réalité, cette première étape de synthèse du chloroprène est une chloration radicalaire, réalisée à 250°C et sous 1 à 7 bar de dichlore gazeux. Le produit majoritaire est le 1,2-dichlorobut-3-ène qui subit ensuite une déshydrochloration en solution alcaline diluée pour conduire au chloroprène.

**IV.A.4)** Écrire l'équation bilan de la réaction de déshydrochloration en solution alcaline.

### IV.B – Polymérisation du néoprène

En principe il est possible de polymériser le chloroprène par des techniques de catalyse anionique, cationique et de Ziegler-Natta. En raison des propriétés du produit et de considérations économiques, seule la polymérisation radicalaire est employée aujourd'hui.

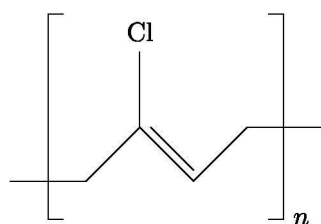


Figure 4 Polychloroprène ou néoprène

**IV.B.1)** Indiquer la stéréochimie de la double liaison en la justifiant.

**IV.B.2)** Un échantillon de néoprène a une masse molaire moyenne de 12 500 g·mol<sup>-1</sup>. Quel est son indice de polymérisation moyen ?

### Données

Pour l'accélération de la pesanteur, on prendra  $g = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ .

### Constantes fondamentales

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

On prendra :  $RT/F \cdot \ln 10 = 0,06 \text{ V}$  à 25 °C

$T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$

**Grandeurs de référence**

Pression standard:  $P^{\circ} = 1 \text{ bar} = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$

Concentration standard:  $C^{\circ} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

|                                                           |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Élément                                                   | H    | C    | Cl   | Fe   | Cu   |
| Numéro atomique                                           | 1    | 6    | 17   | 26   | 29   |
| Masse molaire atomique ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | 1,01 | 12,0 | 35,5 | 55,8 | 63,5 |
| Rayon atomique (pm)                                       | 25   | 70   | 100  | 140  | 135  |

**Grandeurs thermodynamiques à 900 K**

|                                                          |      |      |                   |                   |      |                   |                |                 |
|----------------------------------------------------------|------|------|-------------------|-------------------|------|-------------------|----------------|-----------------|
|                                                          | Cu   | CuO  | Cu <sub>2</sub> O | CuSO <sub>4</sub> | CuS  | Cu <sub>2</sub> S | O <sub>2</sub> | SO <sub>2</sub> |
| Température de fusion (K)                                | 1356 | 1599 | 1508              | 383               | 1373 |                   | 52             | 198             |
| $\Delta_f G^{\circ}$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | 0    | -75  | -103              | -438              | -47  | -101              | 0              | -296            |
| $\Delta_f H^{\circ}$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | 0    | -151 | -168              | -820              | -113 | -130              | 0              | -362            |

**Potentiels standard à 298 K par rapport à l'ESH**

|                 |                         |                                     |                                     |                                    |                         |                         |                         |                                                                            |
|-----------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
|                 | Cu <sup>2+</sup> /Cu(s) | H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> (g) | O <sub>2</sub> (g)/H <sub>2</sub> O | Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> | Fe <sup>2+</sup> /Fe(s) | Zn <sup>2+</sup> /Zn(s) | Ni <sup>2+</sup> /Ni(s) | S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| $E^{\circ}$ (V) | 0,34                    | 0,00                                | 1,23                                | 0,77                               | -0,44                   | -0,76                   | -0,25                   | 2,00                                                                       |

• •• FIN •••