

CONCOURS GENERAL DES LYCEES

SESSION 2009

COMPOSITION DE SCIENCES PHYSIQUES

Classe de Terminale S

Durée : 5 heures

Calculatrice autorisée

L'ART ET LES SCIENCES PHYSIQUES

Une lecture attentive du sujet, y compris l'ensemble des données fournies en annexe en fin d'énoncé est nécessaire et fort utile à la compréhension globale du sujet.

La longueur de l'épreuve ne doit pas dérouter le candidat. La diversité des questions posées doit permettre, au contraire, de tirer le meilleur profit de ses connaissances et de sa capacité d'analyse.

Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il pourra néanmoins être admis pour les questions suivantes.

Si au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

La plus grande importance sera donnée à la qualité de la rédaction et de la présentation des résultats obtenus. Il est rappelé en particulier qu'une application numérique sans unité est sans valeur et que le nombre de chiffres significatifs doit être sélectionné avec bon sens.

L'ART ET LES SCIENCES PHYSIQUES

L'Art et les Sciences Physiques semblent a priori être deux domaines bien distincts dont les liens seraient au mieux ténus.

Pourtant à y regarder de plus près, l'utilisation des Sciences Physiques dans le domaine de l'Art est quotidienne : deux applications directes ont vu le jour ces dernières décennies :

- la première concerne les techniques d'analyse (identification, caractérisation, composition), qui permettent de replacer une œuvre dans son contexte historique (techniques utilisées, voies commerciales exploitées entre les peuples, composition chimique des matériaux employés, détection de faux objets d'art...)
- la seconde traite de la conservation, de la protection et de la restauration de ces œuvres d'art : comment limiter leur vieillissement, comment protéger les surfaces altérables ? Telles sont les questions que se posent les conservateurs des musées de France.

Le but de ce sujet est finalement d'entrer dans le cheminement de pensée d'un conservateur du patrimoine lorsqu'il reçoit une œuvre d'art : D'où vient-elle ? Quel âge a-t-elle ? Quels sont les matériaux la constituant ? Comment la protéger ? Au besoin, comment la restaurer ?

Ce sujet comporte deux parties traitant des thèmes suivants :

A. Les techniques d'analyse

1^{ère} partie : Techniques de datation

- Datation au carbone 14
- Datation par thermoluminescence

2^{ème} partie : Technique d'analyse élémentaire : l'émission de rayons X induite par particules chargées ou PIXE

3^{ème} partie : Techniques d'analyses moléculaires et structurales : la spectrométrie

- La spectrométrie infrarouge
- La spectrométrie Raman

B. La protection et la restauration des œuvres d'art

1^{ère} partie : Bilan sanitaire et restauration des œuvres

2^{ème} partie : La protection : corrosion et anticorrosion des métaux

Une annexe située en fin de sujet regroupe des données et des tables nécessaires à la résolution du problème, ainsi que des aides mathématiques.

Les techniques présentées dans ce sujet ne sont pas exhaustives : de nombreuses autres méthodes sont employées dans le domaine de la recherche et de la protection des œuvres d'art. Nous avons fait le choix de n'en présenter que quelques-unes.

PARTIE A : Les techniques d'analyse

1^{ère} partie : Les techniques de datation

L'âge d'une œuvre est un critère essentiel pour s'assurer de son authenticité ou tout simplement pour la situer dans un ordre chronologique.

Les techniques utilisées par les artistes (utilisation de matériaux précis ou création de pigments colorés...) ont évolué au cours de l'Histoire.

Dater une œuvre permet alors de remonter jusqu'à l'époque où une technique a commencé à faire son apparition.

Deux méthodes sont principalement utilisées : la datation au carbone 14 (utilisée pour la datation d'os, de charbon, de parchemin, de laine, de bois...) et la thermoluminescence (utilisée pour la datation d'objet minéraux chauffés : poterie, céramique, pierres...)

1. Datation au carbone 14

a. Etude de l'atome carbone 14

A l'état naturel, le carbone est constitué par 98,89% de ^{12}C , 1,108% de ^{13}C , tous deux isotopes stables, et environ 1.10^{-10} % de ^{14}C , isotope radioactif.

Le carbone 14 est formé dans l'atmosphère par l'interaction des rayons cosmiques avec l'azote 14, selon la réaction $^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$

Ce carbone 14 est absorbé d'une part par les océans et d'autre part par les plantes, par photosynthèse : il entre alors dans la chaîne alimentaire. Pendant leur vie, tous les êtres vivants possèdent la même quantité de ^{14}C que l'atmosphère mais après leur mort, les échanges avec le milieu cessent. Comme le ^{14}C est radioactif (de demi-vie 5730 ans), sa quantité va décroître en émettant des particules bêta. La quantité de carbone 14 mesurée permet de remonter jusqu'à la date de la mort.

1. Préciser la composition des atomes de ^{12}C et ^{14}C .
2. Rappeler la définition d'un isotope.
3. Quels sont les différents types de radioactivité existants ? Donner un exemple pour chacun en appelant X le noyau père et Y le noyau fils. Indiquer alors la nature de la particule créée si elle existe.

La détermination de la quantité de ^{14}C dans un échantillon peut se faire par deux méthodes distinctes : soit les particules β^- transmettent leur énergie à des molécules dont la désexcitation génère des photons que l'on peut ensuite comptabiliser, on a alors accès au nombre d'atomes de ^{14}C ; soit on détermine directement le nombre d'atomes de ^{14}C en utilisant un spectromètre de masse : les atomes de carbone de l'échantillon sont transformés en un faisceau d'ions mesurables par des techniques très sensibles de la physique nucléaire.

b. Méthodes de comptage du ^{14}C

- Comptage du ^{14}C par détection de photons

Les particules β^- issues de la désintégration du ^{14}C possèdent une énergie provenant de la réaction nucléaire. On supposera que les atomes de ^{14}C sont au repos lors de leur désintégration.

1. En utilisant les données figurant dans l'annexe à la fin de l'énoncé, déterminer l'énergie libérée lors de la réaction de désintégration du ^{14}C .
2. Sous quelle forme se retrouve cette énergie ?

A titre de comparaison, on souhaite déterminer l'énergie libérée par deux autres réactions :

- la réaction nucléaire de fission de l'uranium : ${}_{92}^{235}\text{U} + {}_0^1\text{n} \rightarrow {}_{54}^{139}\text{Xe} + {}_{38}^{94}\text{Sr} + z {}_0^1\text{n}$
- la réaction de combustion complète de l'éthanol gazeux $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$ dans le dioxygène gazeux (dont les produits de combustion sont l'eau et le dioxyde de carbone, eux aussi à l'état gazeux).

3. Ecrire l'équation correspondant à la transformation chimique de l'éthanol.
4. Déterminer en J.mol^{-1} , l'énergie libérée par une mole d'éthanol lors de cette combustion.
5. Pour la réaction de fission, déterminer les valeurs de x et z en précisant les lois utilisées.
6. Calculer, en J.mol^{-1} , les énergies de liaisons nécessaires à la détermination de l'énergie libérée par une mole d'uranium lors de cette réaction de fission. En déduire la valeur de cette énergie libérée.
7. Déterminer l'énergie libérée par une mole de carbone 14 lors de sa désintégration puis commenter les valeurs de ces trois énergies libérées.

Cette énergie des particules va être transmise, par collisions, aux molécules du milieu dans lequel elles se trouvent. Ces dernières vont donc être excitées. Lors de leur retour à l'état fondamental, ces molécules vont émettre des photons.

8. Un photon possède une énergie $E = 3,150 \text{ keV}$. Déterminer sa longueur d'onde d'émission.
9. A quel domaine électromagnétique appartient cette longueur d'onde ?

Enfin, les photons créés sont ensuite détectés sous la forme d'impulsion électrique, l'amplitude électrique étant proportionnelle au nombre de photons détectés.

- Comptage du ^{14}C par SMA (spectrométrie de masse par accélérateur)

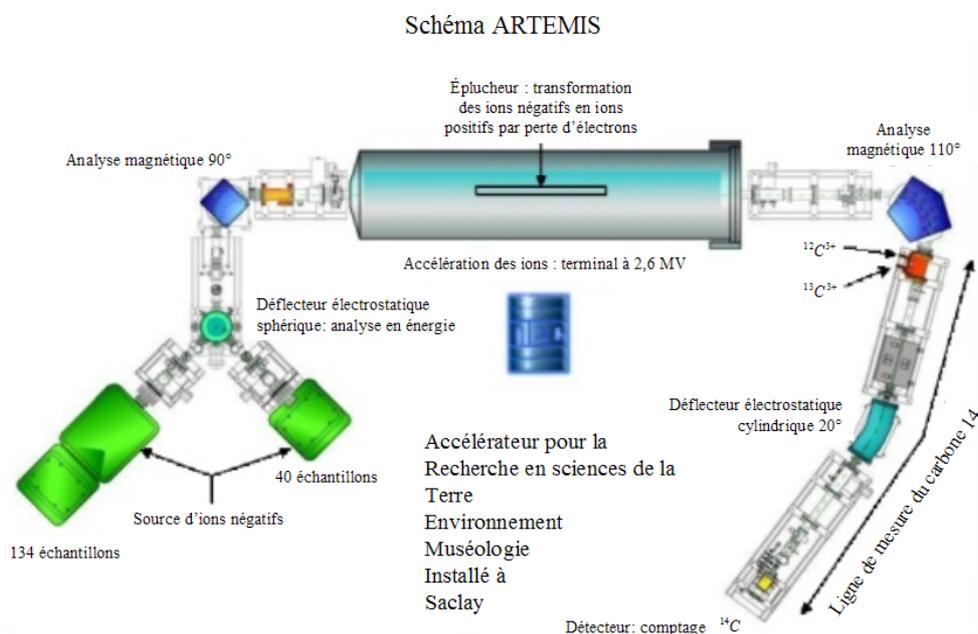
La technique de spectrométrie de masse par accélérateur pour la datation radiocarbone consiste à compter séparément les atomes de ^{12}C et les atomes de ^{14}C restant dans un échantillon que l'on veut dater. La spectrométrie de masse conventionnelle permet depuis longtemps de discriminer les isotopes d'un même atome en fonction de leur masse et de les compter dans des temps relativement courts. Cependant, la proportion de ^{14}C à mesurer est si faible qu'aucun détecteur ne s'est avéré suffisamment sensible.

Dans les années 80, le couplage d'un accélérateur de particules à un spectromètre a permis de résoudre ce problème de détection. La très grande énergie conférée par l'accélérateur aux ions extraits de l'échantillon permet d'utiliser les détecteurs de particules ultra sensibles de la physique nucléaire. On élimine également, de cette façon, les atomes de même masse que le ^{14}C qui par leur plus forte abondance gênent classiquement les mesures.

Les échantillons à dater sont généralement transformés en graphite puis disposés dans la source de l'appareil où ils sont bombardés par des ions césium afin de produire un faisceau d'ions négatifs constitué de $^{12}\text{C}^-$, $^{13}\text{C}^-$, $^{14}\text{C}^-$, $^{12}\text{CH}_2^-$, $^{13}\text{CH}^-$, etc ...

Une première étape consiste à utiliser un premier aimant qui effectue alors une sélection des ions de masse 14. Ce faisceau, porté à très haute énergie grâce à la tension de plusieurs millions de volts régnant dans l'accélérateur, entre en collision avec des molécules gazeuses présentes au centre de la machine ; les ions complexes comme $^{13}\text{CH}^-$ ou $^{12}\text{CH}_2^-$ sont cassés puis épluchés de quelques électrons.

Après avoir subi une nouvelle accélération dans la seconde partie de l'accélérateur, le faisceau constitué majoritairement d'ions $^{12}\text{C}^{3+}$, $^{13}\text{C}^{3+}$ et $^{14}\text{C}^{3+}$ est guidé vers un dispositif électromagnétique permettant une séparation fine des trois isotopes. Les ions $^{12}\text{C}^{3+}$ et $^{13}\text{C}^{3+}$ sont comptés par des instruments appelés cage de Faraday alors que les ions $^{14}\text{C}^{3+}$ pénètrent dans un détecteur plus élaboré qui en mesurant leur énergie et leur perte de vitesse réalise un véritable comptage des ions $^{14}\text{C}^{3+}$.

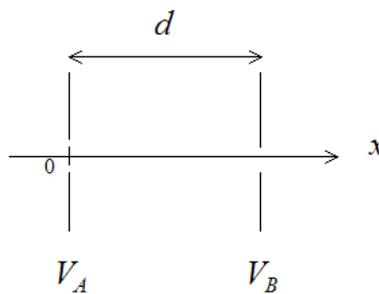


La technique SMA a l'avantage d'utiliser des échantillons d'une masse environ 1000 fois inférieure à celle nécessaire pour le comptage bêta, soit environ 1 mg et d'utiliser des temps très courts (environ 30 min). Ceci permet un plus grand choix des échantillons représentatifs de l'élément à dater et plus de statistiques en utilisant des matériaux différents. La possibilité de multiplier les analyses permet d'établir une chronologie détaillée.

10. Expliquer pourquoi après la première étape (accélération et utilisation du premier aimant) les différents ions en sortie $^{14}\text{C}^-$, $^{12}\text{CH}_2^-$, $^{13}\text{CH}^-$ ne peuvent donc pas être séparés par le spectromètre de masse.
11. La force permettant la déviation des particules chargées est la force de Lorentz : $\vec{F}_m = q\vec{v} \wedge \vec{B}$ où q est la charge de la particule, \vec{v} son vecteur vitesse et \vec{B} le champ magnétique dans lequel baigne la particule.
- Lors de la dernière étape de séparation des isotopes $^{12}\text{C}^-$, $^{13}\text{C}^-$, $^{14}\text{C}^-$, quelle doit être l'orientation du champ magnétique \vec{B} pour que les particules soient déviées et orientées vers les collecteurs ? Faire un schéma des vecteurs concernés.

Après l'étape de bombardement par les ions césium, l'échantillon est constitué d'un faisceau d'ions négatifs monochargés ($^{14}\text{C}^-$, $^{12}\text{CH}_2^-$, $^{13}\text{CH}^-$) que l'on va accélérer.

Pour cela, ces ions vont pénétrer avec une vitesse initiale quasi nulle, dans une zone où règne un champ électrostatique constant créé à l'aide de deux électrodes soumises à une différence de potentiel : $U = V_A - V_B$ telle que $E = \frac{|U|}{d} = \text{cste}$.

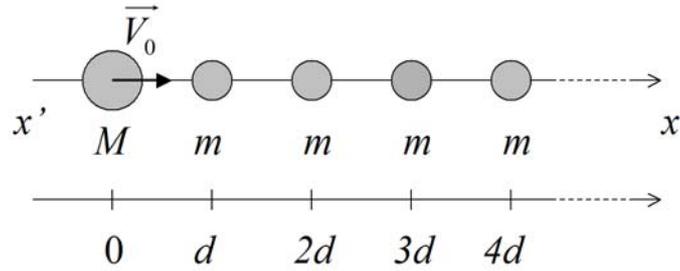


12. Quelle doit être l'orientation vectorielle du champ \vec{E} pour que les ions soient accélérés ?
13. Déterminer la vitesse v acquise par les ions lorsqu'ils sortent de l'accélérateur. Calculer la valeur de cette vitesse pour $^{14}\text{C}^-$. On prendra $U = 10 \text{ MV}$.
14. La vitesse dépend-elle des dimensions de l'accélérateur ?
15. Sur quel(s) paramètre(s) agira-t-on pour moduler la vitesse des particules en sortie de l'accélérateur ?
16. A la sortie de cet accélérateur ($x > d$), quelle est la nature de la trajectoire de la particule ? (on considérera l'effet du poids négligeable).

Concernant la dernière étape, les ions $^{14}\text{C}^{3+}$ sont comptabilisés dans le détecteur. Pour cela, on évalue la perte de vitesse de ces ions lorsqu'ils pénètrent dans un milieu.

Considérons le modèle suivant :

Un ion $^{14}\text{C}^{3+}$ de masse M se déplace sur un axe $x'Ox$ et vient percuter un ensemble de particules de masses m , toutes séparées d'une distance d . Aucune autre interaction n'intervient.



L'élément de masse M possède une vitesse initiale \vec{V}_0 et les particules de masses m sont immobiles.

Lors d'un choc entre particules, on parle de choc élastique (ce que nous supposons ici) lorsqu'il y a conservation :

- de la quantité de mouvement vectorielle totale (la quantité de mouvement d'une particule est le produit de la masse par le vecteur vitesse : $\vec{p} = m\vec{v}$) ;
- de l'énergie cinétique totale.

Ainsi lors du choc élastique entre la particule de masse M et la première particule de masse m , on écrira :

$$\begin{cases} \vec{p}_0 + \vec{p}'_0 = \vec{p}_1 + \vec{p}'_1 \\ E_{C_{M_0}} + E_{C_{m_0}} = E_{C_{M_1}} + E_{C_{m_1}} \end{cases}$$

où $\vec{p}_0 = M\vec{V}_0$ et $\vec{p}_1 = M\vec{V}_1$ sont respectivement les quantités de mouvement de la masse M avant et après le choc.

De même, $\vec{p}'_0 = m\vec{V}'_0$ et $\vec{p}'_1 = m\vec{V}'_1$ sont respectivement les quantités de mouvement de la masse m avant et après le choc.

$E_{C_{M_0}}$ et $E_{C_{M_1}}$ sont les énergies cinétiques de M avant et après le choc.

$E_{C_{m_0}}$ et $E_{C_{m_1}}$ sont les énergies cinétiques de m avant et après le choc.

17. Déterminer les expressions des vitesses V_1 et V'_1 en fonction des masses et des vitesses initiales.
18. Discuter les signes de ces vitesses pour $M < m$ et $M > m$. Commenter le mouvement des particules dans chaque cas ?
19. Que se passe-t-il pour le cas particulier où $M = m$?
20. Peut-on avoir $V_1 > V_0$? Justifier sans calcul.
21. Quelle est la nature du mouvement de la particule de masse m jusqu'à la collision suivante avec sa plus proche voisine ?
22. On néglige la taille des particules et l'on considère que le premier choc a lieu pour $x = d$. Donner les abscisses x_n des collisions successives de la particule de masse M .
23. En utilisant les résultats précédents, exprimer la vitesse V_{n+1} de la particule de masse M en fonction de la vitesse V_n .
24. En déduire une expression de la vitesse V_n en fonction de V_0 .
25. En posant $x = nd$, établir une loi continue équivalente donnant la vitesse $V(x)$ de la particule en fonction de la position.

26. Peut-on définir une distance d'arrêt pour la particule incidente ?
27. Nous sommes à présent face à un paradoxe : pour répondre aux questions précédentes, nous avons utilisé les lois de conservation lors d'un choc élastique, en particulier la conservation de l'énergie cinétique et pourtant nous prétendons voir s'arrêter la particule incidente : comment résoudre cette contradiction ? Avancer une piste de réflexion.

c. Etude de la désintégration radioactive du carbone 14

La loi de décroissance radioactive d'une population d'atomes de ^{14}C s'écrit : $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$ où N_0 est le nombre de noyaux initialement présents dans l'échantillon, λ la constante radioactive et t le temps.

1. Ecrire la réaction de désintégration du ^{14}C sachant que la particule créée dans ce cas est un électron : ${}^0_{-1}e$.
2. Rappeler la signification du terme « temps de demi-vie » noté $t_{1/2}$.
3. Tracer la courbe $N = f(t)$ en choisissant comme échelle, en abscisse $2,0 \text{ cm}$ pour $t_{1/2}$ et en ordonnée $1,0 \text{ cm}$ pour $\frac{N}{N_0} = 0,10$. On placera seulement les points correspondant à $t = 0$; $t = t_{1/2}$; $t = 2t_{1/2}$; $t = 3t_{1/2}$; $t = 4t_{1/2}$; $t = 5t_{1/2}$; $t = 6t_{1/2}$.
4. Retrouver la relation qui lie le temps de demi vie $t_{1/2}$ à la constante radioactive λ .
5. En déduire la valeur de λ en unité du système international.
6. Expliquer, grâce à votre courbe, comment il est alors possible de déterminer l'âge d'un échantillon.

d. limites de la méthode

1. Quelles sont les limites intrinsèques de cette méthode ?
2. On estime possible de dater des échantillons jusqu'à 50000 ans. Pourquoi n'est-il pas possible d'aller au delà ?

e. Applications à la datation d'une poterie

Il est théoriquement possible de dater tout objet constitué de matériaux organiques, tels que des ossements, des objets en bois, mais aussi des argiles et des poteries ou encore des céramiques, objets a priori minéraux, mais dont la composition recèle souvent des traces de matériaux organiques (souvent désagrégés).

Cependant dans le domaine des poteries et céramiques, une seconde méthode est privilégiée, celle de la thermoluminescence.

2. La thermoluminescence

a. Intérêt de la technique

Les conservateurs de musées se posent souvent la même question : l'œuvre d'art qu'ils possèdent est-elle authentique ou s'agit-il d'un faux ?

A cette question légitime, la science leur apporte une aide précieuse.

Lors d'une exposition à Berlin sur de faux Tanagras (poteries grecques créées entre 300 et 200 avant Jésus Christ représentant des femmes soigneusement vêtues), les conservateurs du musée du Louvre se sont aperçus qu'ils possédaient certaines pièces, identiques à celles présentes dans la vitrine de faux de l'exposition de Berlin.



Une étude fut alors commandée aux scientifiques afin qu'ils vérifient l'authenticité des 200 Tanagra présents au Louvre ; authentification menée grâce à la technique de thermoluminescence.

b. Principe de la technique

Le phénomène de thermoluminescence fut observé pour la première fois en 1663 par Sir Boyle, qui vit une lueur en réchauffant un diamant dans l'obscurité.

En 1930 les physiciens du solide Urbach et Frisch en expliquèrent le principe grâce à leurs études sur les pièges à électrons dans les cristaux.

La méthode de datation ou d'identification par thermoluminescence ne fut finalement utilisée qu'à partir de 1950 lorsque la technologie des photomultiplicateurs permit de détecter de très faibles quantités de lumière.

La thermoluminescence est un phénomène physique qui se traduit par la propriété qu'ont certains cristaux d'émettre de la lumière lorsqu'on les chauffe, à condition qu'ils aient été au préalable soumis à une irradiation naturelle ou artificielle.

Cette luminescence ne se produit que si le chauffage a été précédé d'une irradiation due à des rayonnements ionisants, par exemple l'exposition à la radioactivité naturelle pendant des milliers d'années.

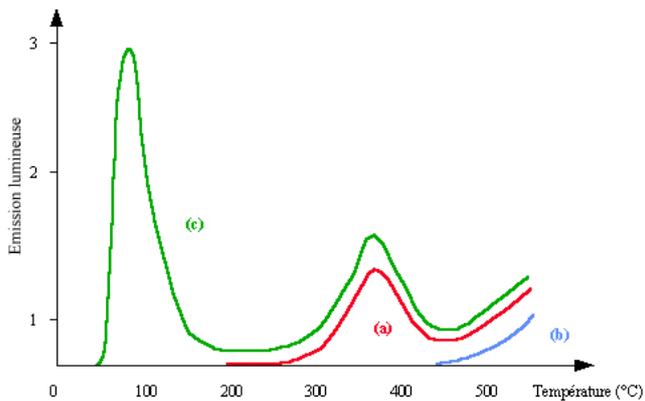
Les rayonnements ionisent les atomes sur leur passage. Ils créent ainsi des charges temporairement libres, des électrons.

Un cristal n'est jamais parfait, il contient de très grandes quantités d'impuretés ou de défauts ponctuels dont certains peuvent constituer des sites « pièges » pour les électrons libérés par l'irradiation.

Continuellement au cours du temps, au passage d'une particule radioactive, des électrons libérés par l'irradiation sont ainsi piégés dans des états physiques dits métastables.

L'irradiation étant supposée constante, le nombre de charges capturées est donc proportionnel au temps pendant lequel les cristaux sont irradiés tant que les pièges ne sont pas tous occupés.

Si on chauffe un cristal ayant été irradié, l'apport d'énergie thermique, selon la température atteinte, peut « vider » les pièges. Les électrons alors libérés dans le cristal se recombinent avec un ion positif créé lors de l'irradiation. L'énergie dégagée lors de ces recombinaisons est libérée par le cristal sous forme de photons d'où la production de lumière.



- (a) Thermoluminescence naturelle
- (b) Emission thermique
- (c) Thermoluminescence artificielle

Pour un type de chauffage donné, le nombre de photons émis est proportionnel au nombre d'électrons libérés par le chauffage, lui-même proportionnel au nombre de charges initialement créées lors de l'ionisation, lui-même proportionnel au temps écoulé depuis le dernier vidage des sites pièges (instant initial).

Cet instant initial correspond à l'effacement des irradiations antérieures.

En datation par thermoluminescence, on recherche le coefficient de proportionnalité entre la quantité de lumière émise au cours du chauffage au laboratoire et la dose d'irradiation Q reçue par le cristal depuis l'instant initial.

Pour obtenir un âge, il faut aussi connaître la dose d d'irradiation reçue par le cristal en une année.

Le temps écoulé depuis l'instant initial est : $Age = \frac{Q}{d}$.

(L'unité de dose d'irradiation est le gray. Q est donc exprimé en gray et d en gray / an.)

1. Citer quelques exemples de radioactivité naturelle.
2. D'où viennent les électrons qui se retrouvent piégés dans les défauts des cristaux ?
3. Comment les électrons quittent-ils ensuite les pièges ?
4. Comment, à l'aide de cette technique, peut-on déterminer la date de cuisson d'une poterie ?
5. Quels phénomènes physiques peuvent fausser la datation ?

L'étude des Tanagra présents au Louvre révéla que 90% de la collection était authentique.

La datation ne constitue pas le seul critère d'importance d'une œuvre d'art : les matériaux employés ainsi que les techniques utilisées sont des points précieux dont la connaissance permet de comprendre les choix qui ont guidé l'artiste dans la création de son œuvre.

On distingue deux types d'analyse : l'analyse élémentaire, qui permet de connaître la composition en éléments chimiques de l'œuvre (exemple : plomb utilisé dans certaines peintures, présence de métaux nécessaires à la coloration de verres...) et l'analyse moléculaire et structurale qui permet de préciser quelles substances chimiques ont été utilisées pour créer et obtenir le résultat souhaité.

2^{ème} partie :

Techniques d'analyse élémentaire : l'émission de rayons X induite par particules chargées ou PIXE

La méthode PIXE fait partie d'un ensemble de méthodes d'analyse par faisceau d'ions, désignées fréquemment par le sigle anglo-saxon IBA pour Ion Beam Analysis. Ces méthodes constituent un ensemble de procédés dérivés de la physique nucléaire et utilisant de petits accélérateurs de particules. Elles reposent sur l'interaction de nature atomique ou nucléaire entre des ions légers d'énergie de quelques mégaélectronvolts (MeV) avec les atomes constitutifs des matériaux et la détection de produits secondaires, qui sont des photons ou des ions et ont une énergie caractéristique de l'atome cible.

La méthode PIXE correspond au cas où les produits secondaires sont des photons appartenant au domaine des rayons X.

Cette méthode fut particulièrement adaptée à l'étude de bijoux de l'époque mérovingienne.

En effet, lors de fouilles effectuées sous la basilique Saint Denis au nord de Paris, diverses parures furent mises à jour.

L'origine des matériaux employés dans ces bijoux ainsi que les techniques de fabrication étaient imparfaitement connues.



1. Principe

Il s'agit de capter les rayons X émis par l'objet de musée lorsqu'il est placé dans le faisceau d'un petit accélérateur de particules. En effet, stimulés par les particules du faisceau, les atomes de la matière émettent un rayonnement X caractéristique de chaque élément.

Sans prélèvement ni dommage, et en quelques minutes, la méthode PIXE délivre la concentration de tous les éléments compris entre le sodium et l'uranium.

Le mécanisme de cette technique est un processus atomique en trois étapes :

- En pénétrant dans l'objet à analyser, une particule du faisceau éjecte un électron proche du noyau d'un atome.
- L'atome ne reste pas dans cet état instable et excité. Le trou laissé est aussitôt comblé par un électron d'une orbite plus extérieure.
- Lors de ce réarrangement, l'atome émet un rayon X pour libérer son excès d'énergie. L'énergie du rayonnement X est caractéristique de chaque élément chimique.

Il ne reste plus qu'à détecter ces rayons X caractéristiques et à en déduire la composition de l'objet.

1. Pourquoi dit-on de l'atome qu'il est dans un état instable lors de la 2^{ème} étape ?
2. Pourquoi chaque rayon X émis est-il caractéristique d'un unique élément ?

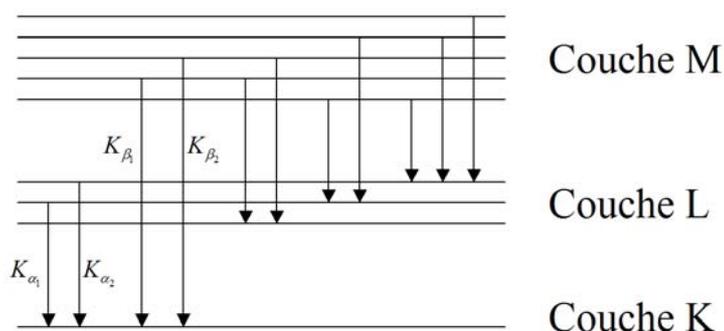
2. Spectroscopies des rayons X ; détection

Typiquement, c'est un trou dans la couche K qui est comblé par un électron de la couche L , immédiatement supérieure. Comme les niveaux d'énergie des électrons sont liés au numéro atomique de l'atome, la technique PIXE donne une « analyse en Z » de la matière.

On utilise les règles suivantes pour nommer les raies X correspondantes :

- la raie adopte le nom de la couche "d'atterrissage" de l'électron : par exemple la transition *couche L* \rightarrow *couche K* donne une raie K .
- un indice grec identifie la couche dont provient l'électron : par exemple, la transition *couche M* \rightarrow *couche L* se nomme L_α .

Diagramme des premières raies X



Les raies K sont utilisées pour les éléments légers à moyens, tandis que les raies L sont mises à profit pour les éléments moyens à lourds. Les raies M , quant à elles, ne sont pas utilisées pour doser les éléments car elles sont mal modélisées.

Raies X spectroscopiques	Transitions entre couches électroniques	Energie des rayons X	Z	Gamme d'éléments analysés
Raies K : K_α, K_β	<i>couche L, M</i> \rightarrow <i>couche K</i>	1 keV – 40 keV	11 – 60	<i>Na – Nd</i>
Raies L : $L_\alpha, L_\beta, L_\gamma$	<i>couche M, N, O</i> \rightarrow <i>couche L</i>	1 keV – 20 keV	30 – 92	<i>Cu – U</i>
Raies M	<i>couche N, O</i> \rightarrow <i>couche M</i>	1 keV – 4 keV	60 – 92	<i>Nd – U</i>

Une table d'énergie des raies K des éléments allant de $Z = 3$ à 95 se trouve dans l'annexe située à la fin du sujet.

En laboratoire d'analyse d'objets d'art, le faisceau incident utilise usuellement des protons d'énergie comprise entre 2 et 3 MeV.



Faisceau de protons de 3 MeV dans l'air



Détecteur de rayons X

Les rayons X produits par l'interaction de ce faisceau de protons avec les couches internes des atomes constituant l'objet d'art, sont recueillis par un détecteur semi-conducteur au silicium, capable de mesurer l'énergie de chaque rayon X avec une bonne précision.

Sa gamme de détection s'étend de la longueur d'onde minimale $\lambda_{\min} = 3,10 \cdot 10^{-11} m$ à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 1,24 nm$. Le plus souvent, le détecteur est refroidi à l'azote liquide.

1. Calculer en Joules puis en électronvolts la gamme de détection de l'appareil en termes d'énergie.
2. Consulter la table d'énergie des raies K et expliquer pourquoi il n'est pas possible de détecter des éléments comme le carbone, l'oxygène ou l'azote.
3. Dédire des réponses aux questions précédentes, les atomes détectables par cette méthode.

3. Exploitations des résultats

Moseley, physicien anglais, montra en 1913 que l'on pouvait représenter la fréquence des raies homologues pour chacun des éléments par une formule du type :

$$\nu = a(Z - \sigma)^2$$

Dans cette égalité, a et σ sont des constantes, Z le numéro atomique et ν la fréquence.

1. Quelle relation lie l'énergie et la fréquence ?
2. En déduire la relation entre E et $(Z - \sigma)$.
3. A l'aide de la table d'énergie des raies K_{α} des éléments situés dans l'annexe, tracer pour les éléments compris entre le calcium et le zinc le graphe $E = f((Z - \sigma)^2)$, sachant que pour cette gamme de numéro atomique, la constante σ vaut 1,13.
4. Quelle est la nature de la courbe obtenue ?
5. Déterminer son équation.

L'analyse des verres constituant les bijoux de l'époque mérovingienne permet d'accéder à la composition chimique et ainsi à la recette des verres (verre sodique et verre au plomb). Il est par ailleurs possible d'identifier les éléments chimiques colorants.



Incrustation en pâte de verre de couleur verte :
verre sodique coloré par un métal



analyse d'une incrustation au moyen de
l'analyseur PIXE

Lors de l'étude de ces bijoux, le détecteur à rayons X releva les valeurs $E_1 = 5,90 \text{ keV}$,
 $E_2 = 6,93 \text{ keV}$ et $E_3 = 8,05 \text{ keV}$.

6. Exprimer Z en fonction de E .
7. En déduire les métaux utilisés comme colorants sur les verres des trésors mérovingiens.

La composition chimique permet d'identifier des gemmes serties dans les bijoux. Il s'agit de grenats rouges (almandin, pyropes) et d'incrustations en pâte de verre (bleu, vert, rouge).

8. En faisant appel à votre culture générale, associer chaque métal identifié à la question précédente aux couleurs possibles des pâtes de verres.

Par ailleurs, la composition des alliages et soudures permet de caractériser les techniques de fabrication des bijoux ; brasures, dorures, paillons...

Cette méthode présente l'avantage considérable d'être non destructive pour l'échantillon à analyser. Le prélèvement n'est donc pas nécessaire.

Elle est également rapide et précise. Cependant, cette technique ne permet pas d'obtenir d'informations sur les liaisons chimiques, ni sur la répartition en profondeur des atomes.

Ce procédé reste malgré tout très intéressant pour la caractérisation des surfaces des échantillons et présente une excellente complémentarité à la technique de spectrométrie.

3^{ème} partie : Techniques d'analyse moléculaire et structurale : la spectrométrie

Le troisième domaine utile aux conservateurs, outre la datation d'une œuvre et sa composition chimique, concerne l'analyse moléculaire et structurale. En identifiant les molécules entrant dans la composition de l'œuvre, il est possible de comprendre les techniques employées par les artistes à l'époque de leurs créations.

Il est également possible de fournir aux historiens de précieux renseignements sur les échanges commerciaux existant aux époques concernées.

1. La spectrométrie infrarouge

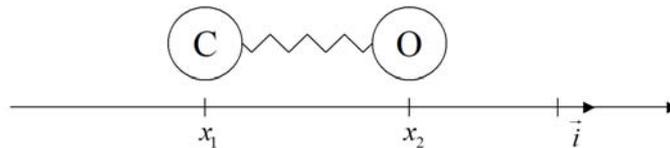
a. Principe

La spectrométrie infrarouge s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.

Dans une molécule, les liaisons chimiques peuvent être décrites comme des ressorts liant les atomes.

Lorsqu'une molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement infrarouge, les atomes se mettent à vibrer. Ils entrent alors en oscillation.

Considérons un atome de carbone de masse m_c et un atome d'oxygène de masse m_o reliés par une liaison covalente assimilable à un ressort à spires non jointives de constante de raideur k et de longueur à vide ℓ_0 . Ces atomes sont repérés par leurs abscisses respectives x_1 et x_2 (avec $x_1 < x_2$). On considérera que tous les déplacements s'effectuent sans frottements.



Dans un premier temps, l'atome de carbone est fixe et l'on souhaite étudier les oscillations de l'atome d'oxygène.

1. Faire un bilan des forces s'exerçant sur l'atome d'oxygène.
2. Choisir judicieusement une origine pour l'axe repérant les positions des atomes et établir l'équation différentielle régissant l'évolution du mouvement de $x_2(t)$.
3. Déterminer l'expression de la période propre d'oscillation de ce mouvement.

En réalité, l'atome de carbone n'est pas fixe et vibre également.

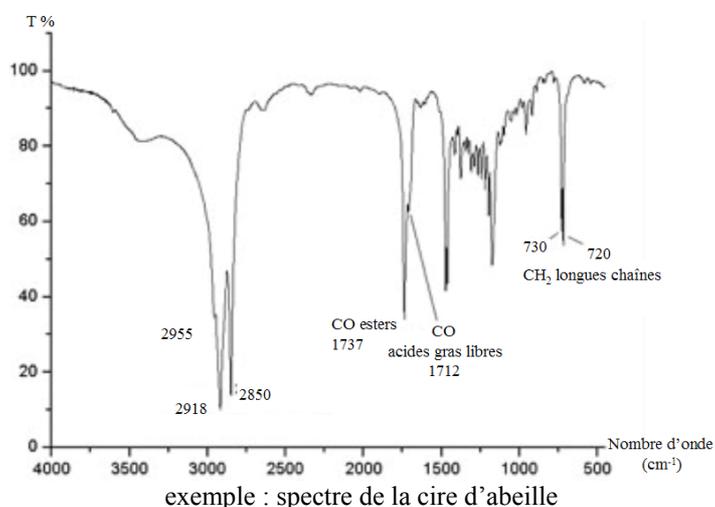
4. Ecrire l'équation différentielle régissant l'évolution de $x_1(t)$.
5. Ecrire l'équation différentielle régissant l'évolution de $x_2(t)$.
6. On pose $X = x_2 - x_1$. Etablir l'expression l'équation différentielle vérifiée par X .

On peut alors considérer que l'étude de ce système se ramène à l'étude d'une particule fictive M de masse μ (appelée masse réduite) du système, de position $X = x_2 - x_1$ et soumise à une force unique $\vec{f}_{C/O} = -k(X - \ell_0)\vec{i}$.

7. Ecrire l'équation différentielle vérifiée par la particule fictive de position X et de masse μ . Par identification, donner l'expression de cette masse réduite μ en fonction de m_o et m_c .
8. Déterminer la masse d'un atome de carbone puis la masse d'un atome d'oxygène. En déduire la valeur de la masse réduite.
9. Que devient l'expression de la période propre d'oscillation ?
10. En déduire la valeur de cette période puis la fréquence d'oscillation correspondante. (On donne pour cette liaison $k = 3500 \text{ N.m}^{-1}$).
11. En déduire la longueur d'onde du rayonnement nécessaire à l'excitation de cette liaison.

Pour réaliser le spectre infrarouge d'une molécule, on travaille avec des longueurs d'onde comprises entre 2,5 et 15 μm . Lorsqu'une longueur d'onde correspond à la fréquence d'excitation d'une liaison chimique, l'énergie du rayonnement est absorbée par la molécule. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du

produit étudié ; ce spectre présentant des bandes d'absorption correspondant à l'excitation de certaines liaisons chimiques.



Le nombre d'onde σ est la grandeur encore la plus couramment utilisée en spectrométrie. Il a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence (donc à l'énergie) du rayonnement absorbé.

σ s'exprime comme l'inverse de la longueur d'onde λ et s'exprime usuellement en cm^{-1} .

12. Déterminer la gamme de nombres d'onde possibles sur un spectre infrarouge.
13. Justifier le fait que le nombre d'onde σ soit proportionnel à la fréquence et donc à l'énergie du rayonnement absorbé.

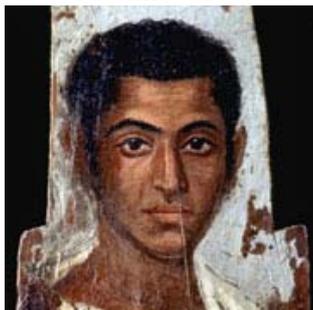
b. Application à l'étude du liant des portraits du Fayoum

La spectrométrie infrarouge se présente ainsi comme une technique d'analyse vibrationnelle. Elle permet l'analyse structurale fonctionnelle, c'est-à-dire la caractérisation de fonctions chimiques de produits organiques, inorganiques, cristallisés ou amorphes.

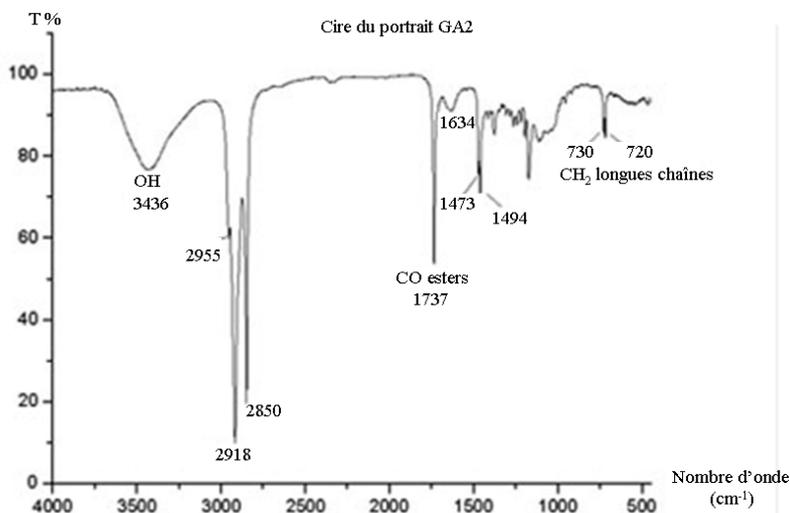
Par comparaison avec les spectres d'absorption infrarouge de substances de référence, il est possible d'identifier une substance inconnue.

Cette technique est notamment utilisée pour déterminer la composition de liants, matériaux constitutifs des œuvres, provenant d'anciennes restaurations.

Les portraits du Fayoum sont des représentations funéraires égyptiennes d'époque romaine (entre le I^{er} et le IV^{ème} siècle après Jésus Christ) peints avec un liant que l'on suppose être à base de cire d'abeille. Ces représentations étaient peintes sur panneaux de bois maintenus sur la momie par des bandelettes de lin ou peintes directement sur le linceul de lin enveloppant la momie.



Le spectre infrarouge de ce liant est réalisé et l'on obtient :



1. Que dire de ce spectre comparé au spectre de la cire d'abeille ?

Les pics d'absorption sont caractéristiques de certaines fonctions chimiques telles des esters, des alcools et des acides carboxyliques ainsi que des molécules de la famille des hydrocarbures comme les alcanes.

2. Dessiner la formule semi développée d'un alcane possédant trois atomes de carbone. Donner son nom en nomenclature systématique .
3. Ecrire la formule générale d'un alcool, d'un acide carboxylique puis d'un ester en encadrant la fonction chimique correspondante.
4. Pour l'alcool et l'acide carboxylique, dessiner un exemple de molécule possédant chacune trois atomes de carbone. Nommer les molécules représentées.

La recherche menée sur la cire d'abeille montre une légère différence entre les spectres de référence des cires d'abeille actuelles et les prélèvements archéologiques. L'explication tient au vieillissement de la cire d'abeille en contexte archéologique chaud : les esters contenus dans la cire s'hydrolysent.

5. Ecrire la réaction générale d'hydrolyse d'un ester.
6. Justifier la présence de certaines molécules dans le spectre du liant.

2. Une spectrométrie complémentaire : la spectrométrie Raman

a. Principe

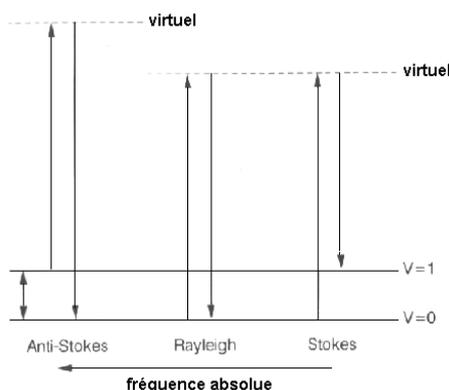
La spectrométrie Raman est une technique d'analyse structurale reposant sur l'interaction lumière matière, comme la spectrométrie infrarouge qui lui est complémentaire. Elle permet de caractériser les fonctions chimiques de substances organiques ou inorganiques, cristallisées ou amorphes. L'identification d'un produit pur ou de mélanges est effectuée par comparaison avec des produits connus de référence.

On distingue deux situations possibles dans l'interaction entre une molécule et un photon :

- une interaction dans laquelle aucun échange d'énergie n'a lieu entre le photon et la molécule, on parle de diffusion Rayleigh ;
- une interaction avec transfert énergétique, la diffusion Raman.

La diffusion Raman entraîne l'émission d'un rayonnement Stokes et d'un rayonnement anti-Stokes, décalés symétriquement par rapport à la longueur d'onde de la lumière monochromatique excitatrice.

Ce phénomène est de faible intensité, environ 10^7 fois plus faible que celle de la lumière incidente.



La mesure de l'intensité du rayonnement diffusé conduit à un spectre, véritable empreinte structurale du composé étudié, sur lequel la fréquence des bandes est liée aux énergies de vibration des liaisons atomiques de la matière éclairée.

Le spectre obtenu représente l'intensité de la diffusion Raman en fonction de la différence de fréquences entre celle de la raie excitatrice et celles des raies de diffusion.

1. Lorsque le rayonnement incident est monochromatique, que peut-on dire du spectre du rayonnement diffusé ?
2. Comment peut-on distinguer les différentes contributions ?
3. Citer une expérience dans laquelle on met en évidence le spectre d'un signal optique. Vous nommerez les éléments d'optique nécessaires.

b. Application : origine géographique des gemmes du trésor mérovingien

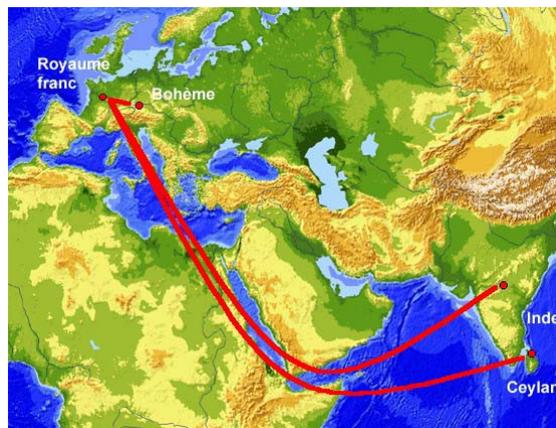
La spectrométrie Raman a permis en particulier, d'étudier des inclusions dans les gemmes des verres des trésors mérovingiens (vus dans la 2^{ème} partie).

En effet, les grenats présentent dans leur matrice des inclusions minérales ou gazeuses, apparues lors de leur genèse. La détermination des inclusions dans le grenat permet de localiser les gisements dont sont issus les pierres serties dans les pièces d'orfèvreries mérovingiennes. Cette recherche vise à retrouver les routes commerciales de ces gemmes à l'époque de création des bijoux.

L'analyse Raman permet de caractériser la pierre : un almandin.

Les inclusions microscopiques piégées dans les gemmes sont des indicateurs complémentaires de leur provenance. Différents types d'inclusions présentes dans les grenats mérovingiens almandins ont été identifiées : apatite, zircon, monazite...

L'analyse Raman des bijoux mérovingiens révéla une inclusion caractéristique qui ne se retrouve que dans les grenats indiens : les grenats utilisés par les orfèvres mérovingiens étaient extraits des gisements d'Inde.



Par contre, la fibule la plus tardive (VII^{ème} siècle) comporte des grenats de Bohême. En effet, à cette époque, pour des raisons géopolitiques, les grenats, de même que d'autres matières et denrées d'Extrême Orient, ne parviennent plus par voie maritime de la Mer Rouge jusqu'en Méditerranée occidentale.

Les techniques d'analyse constituent ainsi des outils précieux de compréhension des œuvres d'art en replaçant les savoirs et les savoir-faire dans leur époque. Cependant, un second axe de recherche a été développé : celui de la protection et de la restauration de ces œuvres, tout aussi important puisque permettant aux œuvres de perdurer dans le temps.

PARTIE B : La restauration et la protection des œuvres d'art

Protéger une œuvre d'art nécessite des étapes incontournables : en effet, avant d'arriver à l'étape finale que constitue le choix du matériau protecteur, il faut d'abord dresser un « bilan sanitaire détaillé » de l'objet à restaurer : quels sont les différents matériaux utilisés ; quelles sont les sources possibles de détérioration de cette œuvre ; quels sont les risques futurs ; quelles sont les évolutions envisageables ? La deuxième étape consiste à restaurer l'œuvre en supprimant ou tout du moins en atténuant les effets du temps. Enfin, vient la dernière étape : la protection.

L'étude de cette partie relative à la restauration et à la protection des œuvres d'art sera traitée au travers d'un exemple de restauration effectuée en octobre 1995, sur le chef d'œuvre (construit au début du XX^{ème} siècle) que représente le pont Alexandre III à Paris.

1^{ère} partie : Bilan sanitaire et restauration des œuvres constitutives du pont

Les ouvrages d'art, tel le pont Alexandre III sont souvent constitués d'une multitude d'œuvres réunies en une seule. Ces œuvres présentent des hétérogénéités dans leur état de conservation : hétérogénéités liées à la nature des métaux qui les composent, aux conditions dans lesquelles ces

pièces ont été élaborées, à la nature des matériaux avec lesquels elles sont en contact, mais aussi hétérogénéités dues à leur exposition. En effet la partie exposée au nord peut davantage souffrir de l'humidité que la partie au sud qui, par contre, subira les effets de l'ensoleillement.

1. Les métaux dans les ouvrages d'art

Les métaux dans les ouvrages d'art appartiennent à trois grandes catégories :

- les ferreux, catégorie dans laquelle on retrouve le fer (métal pur de couleur blanc à gris), la fonte (alliage de fer et de 3 à 5 % de carbone de couleur grise) et l'acier (alliage de fer et de moins de 2% de carbone de couleur gris clair ou gris foncé).
- les cuivreux, comprenant le cuivre (métal pur de couleur rouge), le laiton (alliage de cuivre et de zinc, de couleur jaune) et le bronze (alliage de cuivre et d'étain, de couleur jaune)
- les autres métaux tels que le plomb (de couleur gris mat), le zinc (de couleur gris blanc), l'aluminium (de couleur blanc), l'étain (de couleur gris blanc), l'argent (de couleur blanc brillant) et l'or (de couleur jaune brillant).

2. Bilan sanitaire des œuvres du pont

Concernant les œuvres du pont à base de cuivre, les analyses élémentaires et les observations métallographiques, réalisées sur les différentes œuvres ornant le tablier et la clef des arcs aval et amont, montrent que nous sommes en présence de métaux cuivreux de différentes compositions.

Les grands candélabres à ronde d'enfants, les génies marins, la main courante, sont des bronzes de coulée. Les petits candélabres sont en laiton moulé. Les cartouches ainsi que les deux grands groupes de clefs de pont sont en feuille de cuivre de 1,8 mm d'épaisseur mise en forme par martelage, leurs armatures internes sont en fer forgé.

Les altérations touchant les œuvres de bronze et de laiton sont essentiellement d'ordre chimique. Par contre, pour les œuvres en cuivre repoussé, les détériorations mécaniques sont nombreuses : trous provoqués par des impacts de balles (affrontements au moment de la libération de Paris), déformations, déchirures, graffitis, disparition d'éléments. Un peu partout, les soudures d'assemblages entre feuilles sont défectueuses, leur désolidarisation est due à l'effet combiné des vibrations (circulation), des chocs (public) et des dilatations thermiques (soleil, pluie, gel). En outre, la détérioration est aggravée en certains points de fixation de l'armature interne en fer forgé où il se produit une corrosion galvanique fer/cuivre.



candélabre



bronze en cours de nettoyage

Concernant les œuvres du pont à base de fer, les résultats des analyses montrent que nous sommes en présence de fonte grise lamellaire. Les zones de corrosion se situent pour l'essentiel dans les endroits favorisant une stagnation d'eau, une rétention d'humidité, une condensation.

Afin de remplacer une pièce en laiton trop endommagée, on cherche à déterminer les proportions respectives du cuivre et du zinc de cette pièce. La création d'un laiton respectant les proportions exactes de la pièce abîmée permettra de reproduire une coloration identique à celle créée à l'origine.

On pèse 150 mg de laiton provenant d'une pièce de boulonnerie du pont, que l'on place dans 10 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique « fumant » ($c = 18 \text{ mol.L}^{-1}$). L'acide nitrique attaque le laiton. Le technicien ajoute alors 350 mL d'eau et quelques gouttes d'une solution aqueuse d'acide sulfurique concentrée.

La solution ionique obtenue est électrolysée entre deux électrodes de platine. L'intensité est maintenue constante pendant la durée $\Delta t = 6,0 \text{ min}$ de l'opération à la valeur de $I = 1,0 \text{ A}$.

L'élément cuivre est récupéré sous forme de cuivre métallique sur la cathode dont on peut mesurer la masse.

Afin d'être sûr que l'électrolyse est arrivée à son terme et qu'il n'y a plus d'ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ en solution, on ajoute un excès d'ammoniaque $\text{NH}_3(\text{aq})$ dans le milieu électrolysé, de telle sorte que la concentration en ammoniaque dans le milieu soit de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. En présence de traces d'ions cuivre (II), il se forme un complexe caractéristique, de couleur « bleu céleste », selon l'équation chimique : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{NH}_3(\text{aq}) = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq}) \quad K_1 = 2,0 \cdot 10^{12}$

1. Quelle quantité de matière de cuivre récupère-t-on à la cathode ?
2. En déduire la masse de cuivre attendue ?
3. Quelles sont alors les proportions en masse du cuivre et du zinc ? On supposera dans cette question que ce laiton n'est constitué que de cuivre et de zinc.
4. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre le cuivre $\text{Cu}(s)$ et les ions nitrate de la solution d'acide nitrique $\text{NO}_3^-(\text{aq})$.
5. La constante d'équilibre K_2 de cette réaction vaut $4,64 \cdot 10^{36}$. Calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ et déterminer le sens d'évolution spontané du système.
6. Au cours de la manipulation, on voit apparaître au dessus de la solution un gaz roux caractéristique : le dioxyde d'azote $\text{NO}_2(g)$. Comment expliquer sa présence ?
7. Ecrire l'équation de la réaction susceptible d'avoir lieu lors de l'ajout d'ammoniaque dans le milieu électrolysé.
8. Pour que la coloration bleue soit visible, il faut que la concentration en complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ soit supérieure ou égale à $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Quelle concentration minimale en ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ cette méthode permet-elle de détecter dans notre cas ? Conclure quant à la précision des résultats.

Les œuvres de bronze sont restaurées en changeant la boulonnerie d'acier très corrodée : elle est remplacée par une boulonnerie en laiton.

Les pièces manquantes sont restituées en bronze UE5 (87% cuivre – 5% zinc – 5% étain – 3% plomb). Les œuvres des petits candélabres en laiton sont restaurées grâce à la reprise des modes de

fixation et d'assemblage. Les blasons, les coquilles, les joncs disparus sont restitués en laiton UZ15 premier titre (77% cuivre – 15% zinc – 5% étain – 3% plomb).

S'ensuivent les opérations de nettoyage à l'eau sous pression, puis de patine et de protection.

2^{ème} partie : La protection du pont : corrosion et anticorrosion des métaux

Le phénomène de corrosion peut être défini par la dégradation de l'état métallique initial pouvant aller jusqu'à sa destruction sous l'action du milieu ambiant et par un processus autre que mécanique.

L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^e siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^e siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre cette corrosion.

Les facteurs de corrosion ont diverses origines : physiques, dues à l'érosion du vent, au sable, ou résultats de chocs ... ; chimiques, liées à des produits chimiques, dus à la présence d'oxygène en atmosphère sèche à haute température ; biologiques, les altérations étant liées au développement de micro-organismes (bactéries, champignons, algues ...) ; électrochimiques, la corrosion se développe alors en présence d'un électrolyte composé par exemple d'eau, de sels et d'oxygène.

Dans les ouvrages d'art, la majorité des altérations des métaux est liée à l'action électrochimique ayant lieu dans des couches minces d'électrolyte, constituées d'eau atmosphérique plus ou moins polluée avec des concentrations en oxygène plus ou moins variées.

Cette corrosion est susceptible d'entraîner un autre type de corrosion : la corrosion galvanique. Mis au contact d'une solution ionique (eau de pluie ou de mer), deux métaux forment une pile. A l'anode de la pile, l'un des métaux s'oxyde. Celui qui constitue la cathode est protégé de l'oxydation par le milieu ambiant et demeure inaltéré, tant que l'autre métal n'est pas entièrement consommé.

L'anticorrosion c'est la mise en place de toutes les actions qui tendront à ralentir, à annihiler la corrosion des matériaux métalliques afin de les conserver.

Dans le cas des ouvrages d'art, il est bien souvent impossible d'éliminer la ou les causes de corrosion. Anéantir leur interaction, le plus souvent par des actions d'isolation du support métallique vis-à-vis de son environnement, par revêtements métalliques, et/ou organiques reste une des seules possibilités.

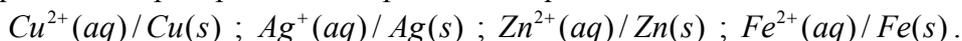
Sur les ferreux, avant toute protection anticorrosion, la préparation de surface du métal est essentielle. En effet, le meilleur des traitements appliqués sur une surface mal décapée, mal nettoyée, n'aura qu'une durabilité très limitée. : tout ce qui peut être néfaste à la protection appliquée ultérieurement doit être éliminé, soit manuellement (brossage, nettoyage à la flamme...), soit par projection d'abrasifs. D'autres techniques existent, telles que la projection d'eau, le traitement laser, l'utilisation de procédés chimiques.

La protection anticorrosion par revêtement peut être de différents types :

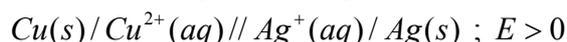
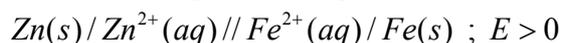
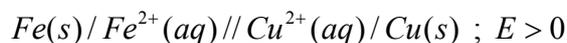
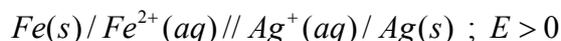
- revêtement métallique (métal)
- revêtement organique (peintures)
- revêtement mixte (métal + peintures).

Afin de préparer une protection anticorrosion par revêtement métallique, on cherche à classer, par ordre de pouvoir réducteur croissant, les éléments suivants : cuivre, argent, zinc, fer.

Il s'agit donc de déterminer parmi les réducteurs des couples suivants celui qui est le plus efficace, c'est-à-dire qui réduit le plus possible d'espèces chimiques :



Pour réaliser ce classement, on effectue les mesures de force électromotrice des piles suivantes :



1. Rappeler la définition d'une anode et d'une cathode.
2. Pour chacune des piles réalisées, déterminer l'anode et la cathode.
3. En déduire les réactions d'électrode, puis l'équation de la réaction de chaque pile.
4. Indiquer ce qui se passe si l'on place une lame de fer dans une solution aqueuse contenant des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$. Quel élément est le plus réducteur : le fer ou le cuivre ?
5. Même question dans le cas d'une lame de zinc plongeant dans une solution aqueuse contenant des ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$. Quel élément est le plus réducteur, le fer ou le zinc ?
6. Même question dans le cas d'une lame de fer plongeant dans une solution aqueuse contenant des ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$. Quel élément est le plus réducteur, le fer ou l'argent ?
7. Placer les couples oxydant / réducteur de l'énoncé sur une échelle de pouvoir réducteur croissant du métal.
8. Dans le cas de la corrosion galvanique fer / cuivre, quel métal constitue l'anode, quel métal constitue la cathode ?
9. Quelle est la réaction de pile ?
10. En déduire quel est le métal qui subit une détérioration ainsi que les conséquences sur l'ouvrage d'art.

On cherche à protéger une œuvre en cuivre grâce à une protection anticorrosion par revêtement métallique. Le couple mis en jeu à la cathode $\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$, provient de l'oxygène de l'air dissous dans l'eau de pluie.

11. Quelle réaction de pile se produit-il s'il n'y a pas de protection. (Schématiser conventionnellement la pile).
12. Quel revêtement métallique est il judicieux de retenir pour protéger le cuivre ?
13. Schématiser conventionnellement la pile ainsi constituée.
14. Indiquer la réaction à l'anode et à la cathode puis écrire l'équation de réaction de pile.
15. Pourquoi le cuivre est-il protégé ?

Concernant les œuvres à base de fer (structures et ornements de fonte), on choisit, après un nettoyage / décapage par projection d'abrasif à sec, un système anticorrosion, composé de 3 couches de peinture à liant époxydique et d'une couche de finition à liant polyuréthane.



ornement de fonte : motifs marins après restauration, dorés à la feuille

Certaines œuvres d'art traversent des siècles avant de parvenir jusqu'à nous.

Une question légitime consisterait à se demander pourquoi développer autant d'énergie pour leur rendre leur aspect originel ? Quel est l'intérêt de les dater, de connaître leurs compositions ? Pourquoi est-il nécessaire de les restaurer et de les protéger ?

Toutes ces œuvres constituent notre patrimoine culturel mondial. Elles sont le ciment de nos sociétés, de leurs évolutions. Le but premier de toutes ces techniques scientifiques est d'accompagner l'œuvre dans son évolution naturelle tout en lui permettant de vivre le plus longtemps possible.

Ainsi en restaurant une œuvre, on se nourrit du passé ; en protégeant une œuvre, on cherche à la transmettre aux générations futures.

Il est parfois commode de cloisonner les disciplines : l'Art et les Sciences Physiques y apparaissent alors comme deux domaines bien distincts. Pourtant, suite à l'étude menée dans ce sujet, on ne peut qu'être convaincu de la grande proximité des études scientifiques et du monde artistique, proximité patente quand on sait que sous les plus grands musées du monde, tel le Louvre, se trouvent des laboratoires de recherche à la pointe des dernières technologies.

On y découvre alors les Sciences Physiques au service de l'Art et l'Art au service des Sciences Physiques.

FIN DE L'ENONCE

ANNEXE : Base de données

Table d'énergie des raies K des éléments exprimée en keV

Valeurs extraites de J.A. Bearden, "X-Ray Wavelengths", *Review of Modern Physics*, (Janv 1967) pp. 86-99

No.	Elément	K_{α_1}	K_{α_2}	K_{β_1}	No.	Elément	K_{α_1}	K_{α_2}	K_{β_1}
3	Li	0.0543			50	Sn	25.2713	25.0440	28.4860
4	Be	0.1085			51	Sb	26.3591	26.1108	29.7256
5	B	0.1833			52	Te	27.4723	27.2017	30.9957
6	C	0.277			53	I	28.6120	28.3172	32.2947
7	N	0.3924			54	Xe	29.779	29.458	33.624
8	O	0.5249			55	Cs	30.9728	30.6251	34.9869
9	F	0.6768			56	Ba	32.1936	31.8171	36.3782
10	Ne	0.8486	0.8486		57	La	33.4418	33.0341	37.8010
11	Na	1.04098	1.04098	1.0711	58	Ce	34.7197	34.2789	39.2573
12	Mg	1.25360	1.25360	1.3022	59	Pr	36.0263	35.5502	40.7482
13	Al	1.48670	1.48627	1.55745	60	Nd	37.3610	36.8474	42.2713
14	Si	1.73998	1.73938	1.83594	61	Pm	38.7247	38.1712	43.826
15	P	2.0137	2.0127	2.1391	62	Sm	40.1181	39.5224	45.413
16	S	2.30784	2.30664	2.46404	63	Eu	41.5422	40.9019	47.0379
17	Cl	2.62239	2.62078	2.8156	64	Gd	42.9962	42.3089	48.697
18	Ar	2.95770	2.95563	3.1905	65	Tb	44.4816	43.7441	50.382
19	K	3.3138	3.3111	3.5896	66	Dy	45.9984	45.2078	52.119
20	Ca	3.69168	3.68809	4.0127	67	Ho	47.5467	46.6997	53.877
21	Sc	4.0906	4.0861	4.4605	68	Er	49.1277	48.2211	55.681
22	Ti	4.51084	4.50486	4.93181	69	Tm	50.7416	49.7726	57.517
23	V			5.42729	70	Yb	52.3889	51.3540	59.37
24	Cr	5.41472	5.405509	5.94671	71	Lu	54.0698	52.9650	61.283
25	Mn			6.49045	72	Hf	55.7902	54.6114	63.234
26	Fe			7.05798	73	Ta	57.532	56.277	65.223
27	Co			7.64943	74	W	59.31824	57.9817	67.2443
28	Ni	7.47815	7.46089	8.26466	75	Re	61.1403	59.7179	69.310
29	Cu			8.90529	76	Os	63.0005	61.4867	71.413
30	Zn	8.63886	8.61578	9.5720	77	Ir	64.8956	63.2867	73.5608
31	Ga	9.25174	9.22482	10.2642	78	Pt	66.832	65.112	75.748
32	Ge	9.88642	9.85532	10.9821	79	Au	68.8037	66.9895	77.984
33	As	10.54372	10.50799	11.7262	80	Hg	70.819	68.895	80.253
34	Se	11.2224	11.1814	12.4959	81	Tl	72.8715	70.8319	82.576
35	Br	11.9242	11.8776	13.2914	82	Pb	74.9694	72.8042	84.936
36	Kr	12.649	12.598	14.112	83	Bi	77.1079	74.8148	87.343
37	Rb	13.3953	13.3358	14.9613	84	Po	79.290	76.862	89.80
38	Sr	14.1650	14.0979	15.8357	85	At	81.52	78.95	92.30
39	Y	14.9584	14.8829	16.7378	86	Rn	83.78	81.07	94.87
40	Zr	15.7751	15.6909	17.6678	87	Fr	86.10	83.23	97.47
41	Nb	16.6151	16.5210	18.6225	88	Ra	88.47	85.43	100.13
42	Mo	17.47934	17.3743	19.6083	89	Ac	90.884	87.67	102.85
43	Tc	18.3671	18.2508	20.619	90	Th	93.350	89.953	105.609
44	Ru	19.2792	19.1504	21.6568	91	Pa	95.868	92.287	108.427
45	Rh	20.2161	20.0737	22.7236	92	U	98.439	94.665	111.300
46	Pd	21.1771	21.0201	23.8187	93	Np	-	-	-
47	Ag	22.16292	21.9903	24.9424	94	Pu	-	-	-
48	Cd	23.1736	22.9841	26.0955	95	Am	-	-	-
49	In	24.2097	24.0020	27.2759					

Certaines valeurs ont été volontairement omises.

Données atomiques et constantes fondamentales

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$1 \text{ eV} = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Célérité de la lumière : $c = 299792458 \text{ m.s}^{-1}$

Constante de Planck : $h = 6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Constante de Faraday : $1 \text{ F} = N_A \cdot e = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$

Masses de quelques particules :

Particule	Masse (kg)
Electron	$9,1093897 \cdot 10^{-31}$
Proton	$1,6726231 \cdot 10^{-27}$
Neutron	$1,6749286 \cdot 10^{-27}$

Masses molaires atomiques

atome	Masse molaire (g.mol^{-1})
Hélium 4	4,00260
Bore 10	10,012937
Bore 11	11,009305
Carbone 12	12,000000
Carbone 13	13,003355
Carbone 14	14,003241
Carbone 15	15,010599
Azote 14	14,003074
Azote 15	15,00108
Oxygène 16	15,994915
Oxygène 17	16,999131
Oxygène 18	17,999160
Strontium 94	93,915367
Xénon 139	138,918740
Uranium 235	235,043924

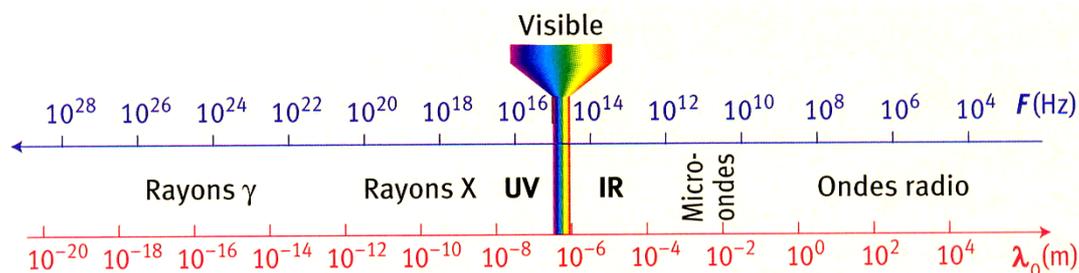
Energies molaires de liaison entre deux atomes :

$D_{C-O} = 356 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $D_{C-H} = 410 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $D_{C=O} = 795 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $D_{C-C} = 348 \text{ kJ.mol}^{-1}$;

$D_{H-O} = 460 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $D_{O=O} = 494 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Couples oxydant / réducteur : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$; $\text{NO}_3^-(\text{aq}) / \text{NO}(\text{g})$

Domaines du spectre électromagnétique



Note mathématique

La solution d'une équation différentielle du second ordre avec second membre constant, du type :

$\ddot{Z} + \omega_0^2 Z = \omega_0^2 d$ est de la forme $Z = d + A \cos(\omega_0 t + \varphi)$ où d peut être éventuellement nul.