

1^{ère} PARTIE : THÉORIE : La spectroscopie IR au service de l'étude des fresques de Pompéi (4,5 points)

Longtemps, on a pensé que l'aspect « ciré » des fresques de Pompéi provenait d'une couche de cire appliquée sur la fresque. Certains auteurs parlaient de peintures encaustiquées, ou cirées.

Document 1 : Un premier indice

Lors de l'éruption du Vésuve en 79, les peintures de Pompéi ou d'Herculanum ont été soumises à des températures de plus de 500 °C. Pour preuve, la transformation de l'ocre jaune en ocre rouge sur certaines fresques qui se produit entre 300 et 600 °C.

Document 2 : Caractéristiques de la cire d'abeille

La cire d'abeille contient principalement des esters. Sa température de fusion se situe entre 60 à 65°C.

La technique de peinture à la cire est appelée encaustique.

1^{ère} question

(1 point)

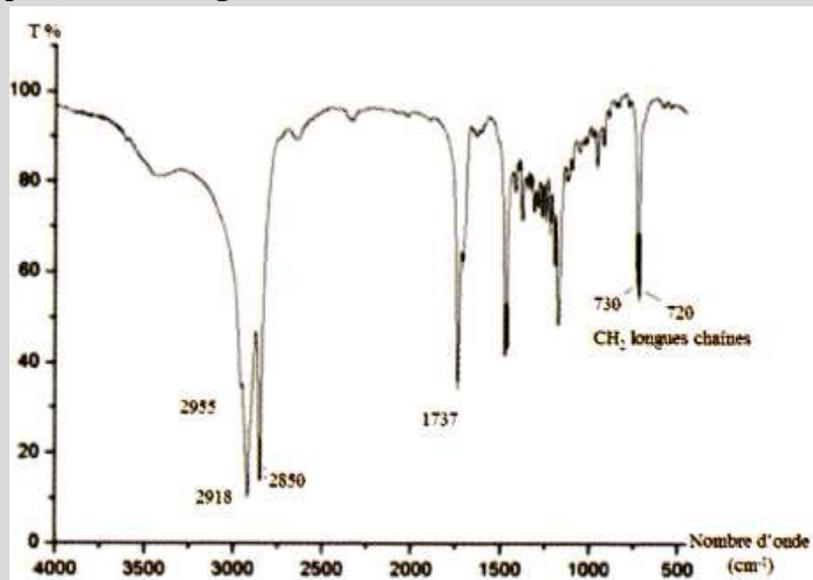
En comparant les températures lors de l'éruption du Vésuve à celle de fusion de la cire, pouvez-vous déjà émettre une hypothèse sur la présence ou non de la cire d'abeille dans les fresques de Pompéi ou d'Herculanum ?

Réponse du candidat :

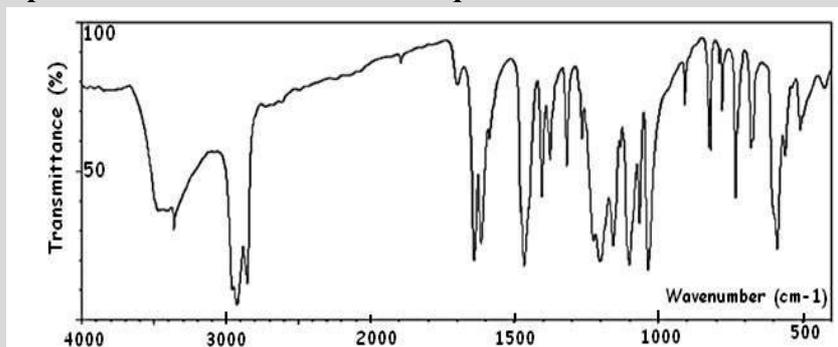
Lors de l'éruption du Vésuve, la cire a subi un traitement thermique puisque la température de fusion a été largement dépassée comme le mentionnent les documents 1 et 2

Sur ce même document, il est mentionné « transformation de l'ocre jaune en ocre rouge », ce qui corrobore l'hypothèse de la présence de la cire d'abeille dans les fresques de Pompéi.

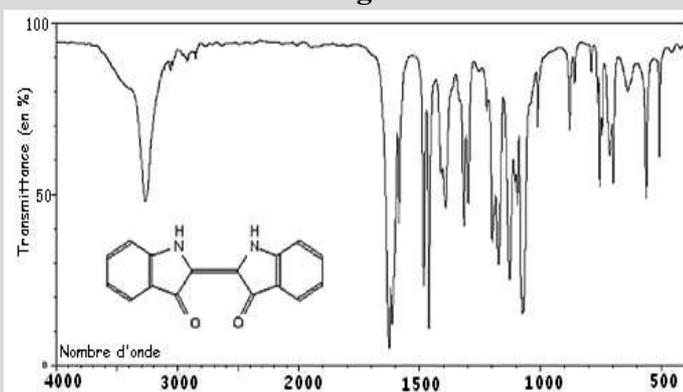
Document 3 : Spectre infrarouge de la cire d'abeille



Document 4 : Spectre d'un échantillon de fresque



Document 5 : spectre IR et formule de l'indigo



2^{ème} question**(1,5 points)**

Pour valider l'hypothèse, il est néanmoins nécessaire d'effectuer une analyse plus précise de ces fresques. La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la présence ou l'absence de cire.

A l'aide du **document 3**, comment peut-on révéler la présence d'esters dans la cire d'abeille ?

Réponse du candidat :

Le spectre IR du document 3 montre une bande fine et intense à 1737 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O d'un ester. Les autres bandes comprises entre 2850 et 2950 cm^{-1} sont caractéristiques des liaisons C_{tet}-H.

3^{ème} question**(2 points)**

Retrouver la valeur du nombre d'ondes $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ correspondant à la bande de vibration d'élongation caractéristique des esters C=O. On se placera dans le cadre du modèle classique de l'oscillateur harmonique.

Données :

Célérité de l'onde IR dans le vide : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;

Constante de force de liaison : $k_{\text{C=O}} = 1196 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$;

Masses molaires : $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Réponse du candidat :

Dans le cadre du modèle classique de l'oscillateur harmonique, on montre que le nombre d'onde de vibration est :

$$\bar{\nu}_{\text{C=O}} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où μ représente la masse réduite du système.

$$\mu = \frac{m_{\text{C}} \cdot m_{\text{O}}}{m_{\text{C}} + m_{\text{O}}} = \frac{M(\text{C}) \cdot M(\text{O})}{N_A \cdot (M(\text{C}) + M(\text{O}))}$$

Réponse du candidat :

AN :

$$\mu = \frac{12,0 \cdot 10^{-3} \times 16,0 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (12,0 \cdot 10^{-3} + 16,0 \cdot 10^{-3})} = 1,139 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

d'où la valeur du nombre d'onde correspondant :

A.N :

$$\bar{\nu}_{C=O} = \frac{1}{2\pi \times 3 \cdot 10^8} \cdot \sqrt{\frac{1196}{1,139 \cdot 10^{-26}}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$$

4^{ème} question

(1 point)

Comparer la valeur obtenue par le calcul avec la position de la bande correspondante dans le spectre du **document 3**.

Réponse du candidat :

La valeur obtenue est une valeur théorique calculée à partir d'un modèle idéal qui ne prend pas en compte les interactions qu'il peut y avoir entre les ester et la matrice environnante dans laquelle ils se trouvent.

2^{ème} PARTIE : INSTRUMENTATION (4,5 points)

5^{ème} question

(2,5 points)

Pour faire les analyses, on utilise un spectrophotomètre IRTF dont un schéma fourni, ci-après, est à compléter, en utilisant les termes anglais suivants :

mobile mirror, fixed mirror, beamsplitter, source IR, laser, transform Fourier, spectre, sample, interferogram, detector.

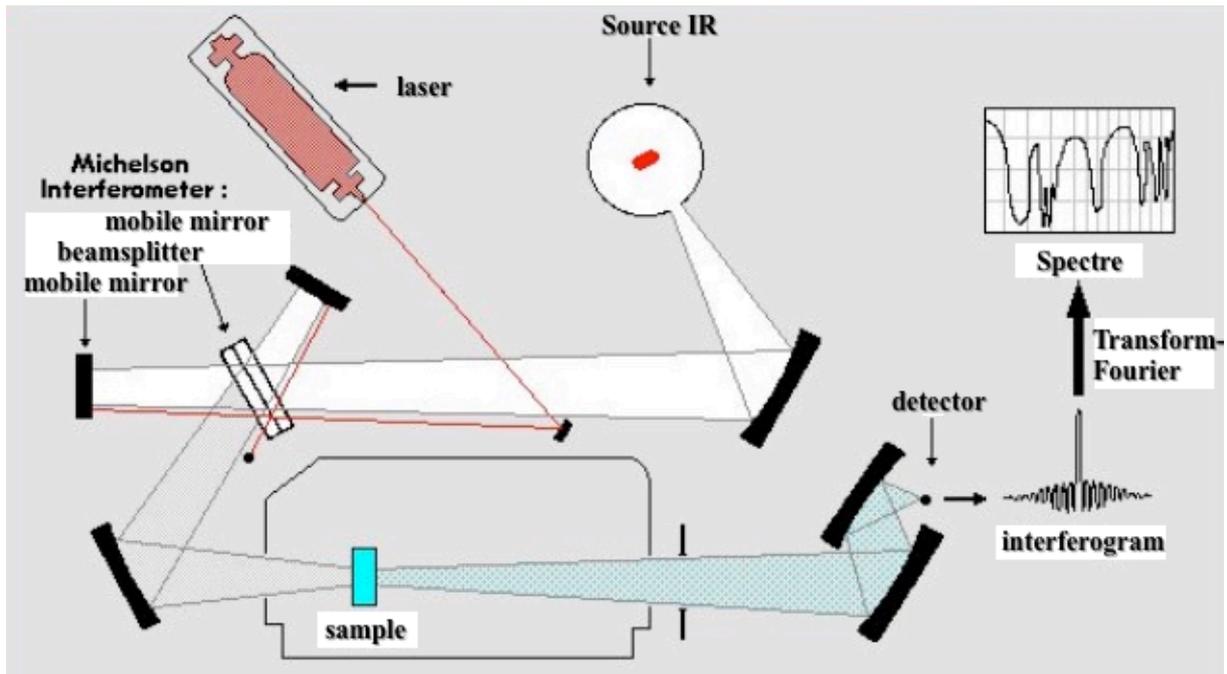


Figure 1 : Schéma interne d'un spectromètre IRTF Perkin-Elmer

6^{ème} question

(1 point)

Quel est l'intérêt de la transformée de Fourier ?

Réponse du candidat :

La Transformée de Fourier permet de transformer l'interférogramme en spectre exploitable.

7^{ème} question

(1 point)

Tout appareil de spectrophotométrie IRTF dispose d'un dispositif laser, qui est essentiel au bon fonctionnement de l'appareil.

Expliquer pourquoi ?

Réponse du candidat :

Pour guider la position du miroir mobile durant l'acquisition du spectre, on utilise un laser He-Ne. Chaque point de mesure est automatiquement calibré par le système laser pour être précis à $0,01 \text{ cm}^{-1}$.

3^{ème} PARTIE : ÉCHANTILLONNAGE ET ANALYSE SPECTRALE (11 points)

8^{ème} question

(3 points)

Analyser le spectre du document 4.

Pour cela remplir le tableau fourni ci-après :

Réponse du candidat :

Région 4000 - 2000 cm^{-1} :

| nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) | mode de vibration | groupement chimique |
|--|-------------------|----------------------------|
| 3100 - 3600 | valence (ν) | N-H ou O-H |
| 2800 - 3000 | valence (ν) | C_{tet} -H |

Région 2000 - 400 cm^{-1} :

| nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) | mode de vibration | groupement chimique |
|--|---------------------------------------|------------------------|
| 1600 | valence (ν) | C=C (noyau benzénique) |
| 1500 | | |
| 1450 | | |
| 1380 | déformation hors du plan (γ) | CH_3 |
| 1250 | valence (ν) | C-O |
| 1050 | valence (ν) | C-C |

9^{ème} question

(1 point)

Le spectre du document 4 révèle-t-il la présence de cire ? Justifier votre réponse.

Réponse du candidat :

Le spectre du document 4 ne révèle pas la présence de cire puisqu'on ne retrouve pas la présence de bandes caractéristiques des ester, vers 1700 cm^{-1}

Nous savons également que les romains importaient un pigment bleu, l'indigo, extrait de l'indigotier. Le prélèvement de l'échantillon a été effectué sur la partie bleue de la fresque.

10^{ème} question

(1 point)

Le composé de formule brute $C_{16}H_{10}N_2O_2$ se présente sous la forme d'un solide cristallin de couleur bleue. Le spectre du document 5 a été obtenu en mélangeant ce solide à un solvant solide comme le KBr transparent aux rayonnements IR.

Préciser, en pratique, comment obtenir le spectre correspondant.

Réponse du candidat :

On utilise la technique du pastillage. Pour cela, on réalise une pastille sous presse de ce mélange, en contrôlant les paramètres de pourcentage de l'indigo dans le KBr, de broyage et d'homogénéisation, de temps et de durée de pression.

Pour obtenir le spectre, il faut au préalable réaliser un spectre référence d'une pastille référence (KBr seul) puis effectuer le spectre de l'échantillon afin d'obtenir au final, le spectre définitif.

11^{ème} question

(2 points)

Le spectre de ce composé aurait pu être réalisé à l'aide de deux autres techniques possibles. Préciser le mode opératoire pour chacune d'elles.

Réponse du candidat :

① Dans la pratique, le mélange est examiné sous la forme d'un mince film (le solide étant mélangé à du Nujol) pris entre 2 fenêtres KBr montées dans une cellule IR.

On réalise au préalable un spectre de la cellule IR à vide, pour effectuer un background, puis ensuite on réalise le spectre monofaisceau de la cellule avec échantillon.

Le spectromètre rendra un spectre définitif de ce solide.

② On peut utiliser la technique de l'ATR (Attenuated Total Reflexion ou réflexion totale atténuée) qui consiste à faire le spectre de l'échantillon en ayant placé ce dernier directement sur un cristal ATR.

On aura, au préalable, réaliser un spectre référence sur le cristal à vide.

12^{ème} question**(2 points)**

Peut-on déterminer la présence de l'indigo dans l'échantillon de la fresque (analyser les bandes principales) ?

Réponse du candidat :

Le document 5 montre une bande unique vers 3300 cm^{-1} caractéristique de la liaison N-H (amine secondaire $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) visible sur la formule de la molécule d'indigo. On retrouve cette même bande sur le spectre de l'échantillon de la fresque (document 4). D'autre part, on constate que le spectre de l'indigo présente les bandes caractéristiques (1450 , 1500 et 1600 cm^{-1}) de la présence de noyaux aromatiques, comme dans le spectre de la fresque.

13^{ème} question**(2 points)**

Comment peut-on justifier la largeur de la bande intense se trouvant dans le domaine 3100 à 3600 cm^{-1} ?

Réponse du candidat :

La largesse de la bande se trouvant dans le domaine 3100 à 3600 cm^{-1} est due à l'effet des nombreuses liaisons Hydrogène existantes, qui accentue l'absorption des ondes IR.

TABLE IR

| liaison | nature | nombre d'onde (cm ⁻¹) | intensité |
|--|-------------|---|--------------------------|
| O-H alcool libre | valence | 3 580 – 3 670 | F ; fine |
| O-H alcool lié | valence | 3 200 – 3 400 | F ; large |
| N-H amine | valence | 3 100 – 3 500 | m |
| imine | | | |
| N-H amide | valence | 3 100 – 3 500 | F |
| C _{di} -H | valence | 3 300 – 3 310 | m ou f |
| C _{tri} -H | valence | 3 000 – 3 100 | m |
| C _{tri} -H aromatique | valence | 3 030 – 3 080 | m |
| C _{tét} -H | valence | 2 800 – 3 000 | F |
| C _{tri} -H aldéhyde | valence | 2 750 – 2 900 | m |
| O-H acide carboxylique | valence | 2 500 – 3 200 | F à m ; large |
| C≡C | valence | 2 100 – 2 250 | f |
| C≡N | valence | 2 120 – 2 260 | F ou m |
| C=O anhydride | valence | 1 700 – 1 840 | F ; 2 bandes |
| C=O chlorure d'acyle | valence | 1 770 – 1 820 | F |
| C=O ester | valence | 1 700 – 1 740 | F |
| C=O aldéhyde et cétone | valence | 1 650 – 1 730 | F |
| | | abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ | |
| | | si conjugaison | |
| C=O acide | valence | 1 680 – 1 710 | F |
| C=C | valence | 1 625 – 1 685 | m |
| C=C aromatique | valence | 1 450 – 1 600 | variable ; 3 ou 4 bandes |
| N=O | valence | 1 510 – 1 580 | F ; 2 bandes |
| | | 1 325 – 1 365 | |
| C=N | valence | 1 600 – 1 680 | F |
| N-H amine ou amide | déformation | 1 560 – 1 640 | F ou m |
| C _{tét} -H | déformation | 1 415 – 1 470 | F |
| C _{tét} -H (CH ₃) | déformation | 1 365 – 1 385 | F ; 2 bandes |
| C-O | valence | 1 050 – 1 450 | F |
| C-C | valence | 1 000 – 1 250 | F |
| C-F | valence | 1 000 – 1 040 | F |
| C _{tri} -H aromatique monosubstitué | déformation | 730 – 770 | F ; 2 bandes |
| | | 690 – 770 | |
| C _{tri} -H aromatique o-disubstitué | déformation | 735 – 770 | F |
| m-disubstitué | déformation | 750 – 810 | F et m ; 2 bandes |
| | | 680 – 725 | |
| p-disubstitué | déformation | 800 – 860 | F |
| C _{tri} -H aromatique trisubstitué | déformation | 770 – 800 | F et m ; 2 bandes |
| 1,2,3 | | 685 – 720 | |
| 1,2,4 | déformation | 860 – 900 | F et m ; 2 bandes |
| | | 800 – 860 | |
| 1,3,5 | déformation | 810 – 865 | F ; 2 bandes |
| | | 675 – 730 | |
| C-Cl | valence | 700 – 800 | F |
| C-Br | valence | 600 – 750 | F |
| C-I | valence | 500 – 600 | F |

F : fort ; m : moyen ; f : faible

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation de quelques groupes fonctionnels.
 Distinguez les atomes de carbone tétraonaux (notés C_{tét}), trigonaux (notés C_{tri}) et digonaux (notés C_{di}).

| | | | |
|-----|---------|-----------|---------------------------|
| C-N | valence | 1250-1360 | variables ; 3 ou 4 bandes |
|-----|---------|-----------|---------------------------|