

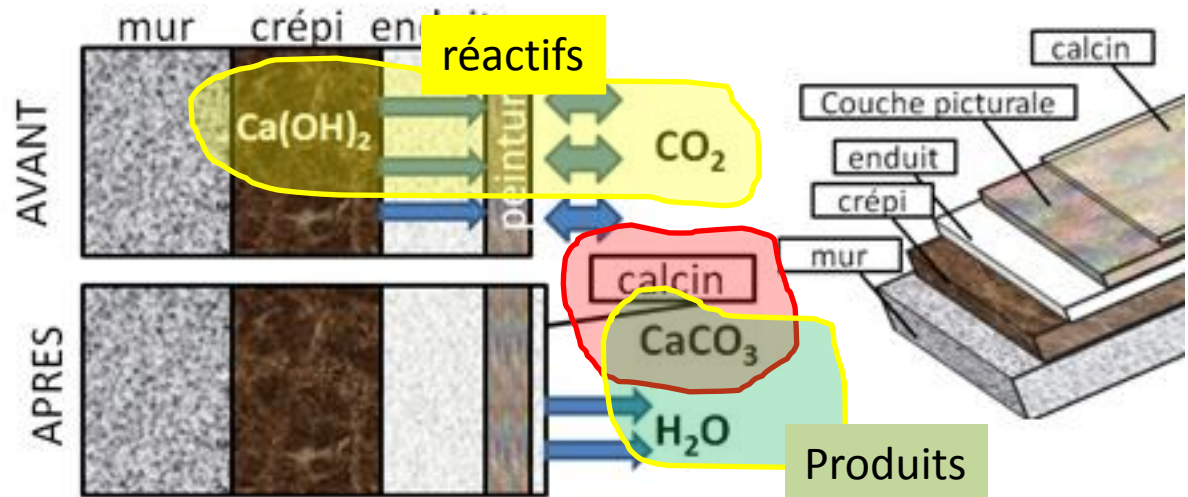
Les fresques de Pompéi

1- L'origine de l'aspect ciré des fresques de Pompéi

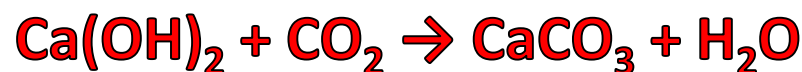
a) Quelle est le nom et la formule chimique du calcin qui se forme à la surface des fresques ?
Ecrire l'équation-bilan de la formation de cette couche à la surface des fresques .

Document 2 : Technique de la fresque dite « a fresco »

L'enduit contient de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 . Cette espèce est susceptible de diffuser à travers les couches supérieures jusqu'à la surface de la fresque. Il réagit avec le dioxyde de carbone et forme du carbonate de calcium. Cette couche donne alors un aspect brillant.



Le CALCIN est du carbonate de calcium de formule CaCO_3



réactifs

Produits

b) Si les fresques de Pompéi sont faites avec cette technique « a fresco », peuvent-elle avoir un aspect ciré ?

Oui : voir **document2**

*« L'enduit contient de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Cette espèce est susceptible de diffuser à travers les couches supérieures jusqu'à la surface de la fresque. Il réagit avec le dioxyde de carbone et forme du carbonate de calcium. **Cette couche donne alors un aspect brillant.** »*

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

Document 1 :

.. l'éruption a soumis la ville à une température de **500°C**.

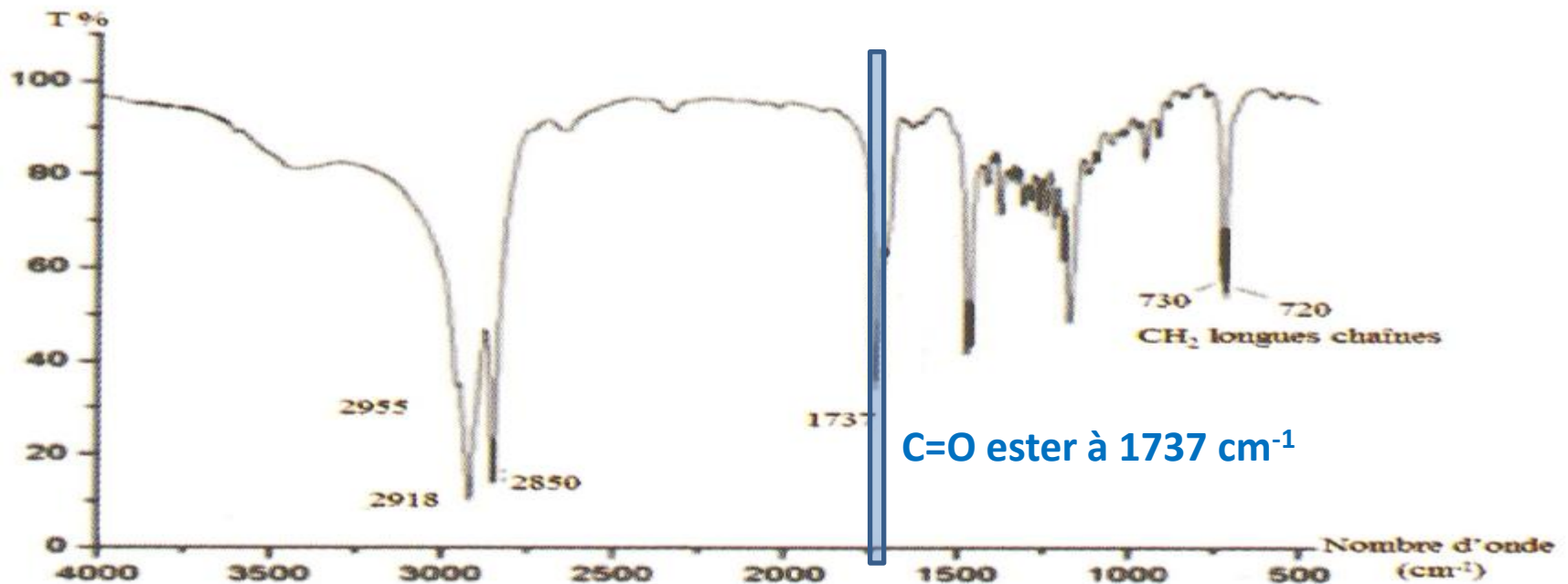
Document 3 :

La température de fusion de la cire se situe entre **60 à 65°C**

Donc la cire aurait complètement fondu et donc disparu des fresques de Pompei et les fresques n'aurait pas un aspect ciré à l'heure actuelle.



d) il est néanmoins nécessaire d'effectuer une analyse plus précise de ces fresques. La spectroscopie infrarouge permet afin de déterminer la présence ou l'absence de cire. A l'aide des documents 3 et 6, comment peut-on révéler la présence d'esters dans la cire d'abeille ?

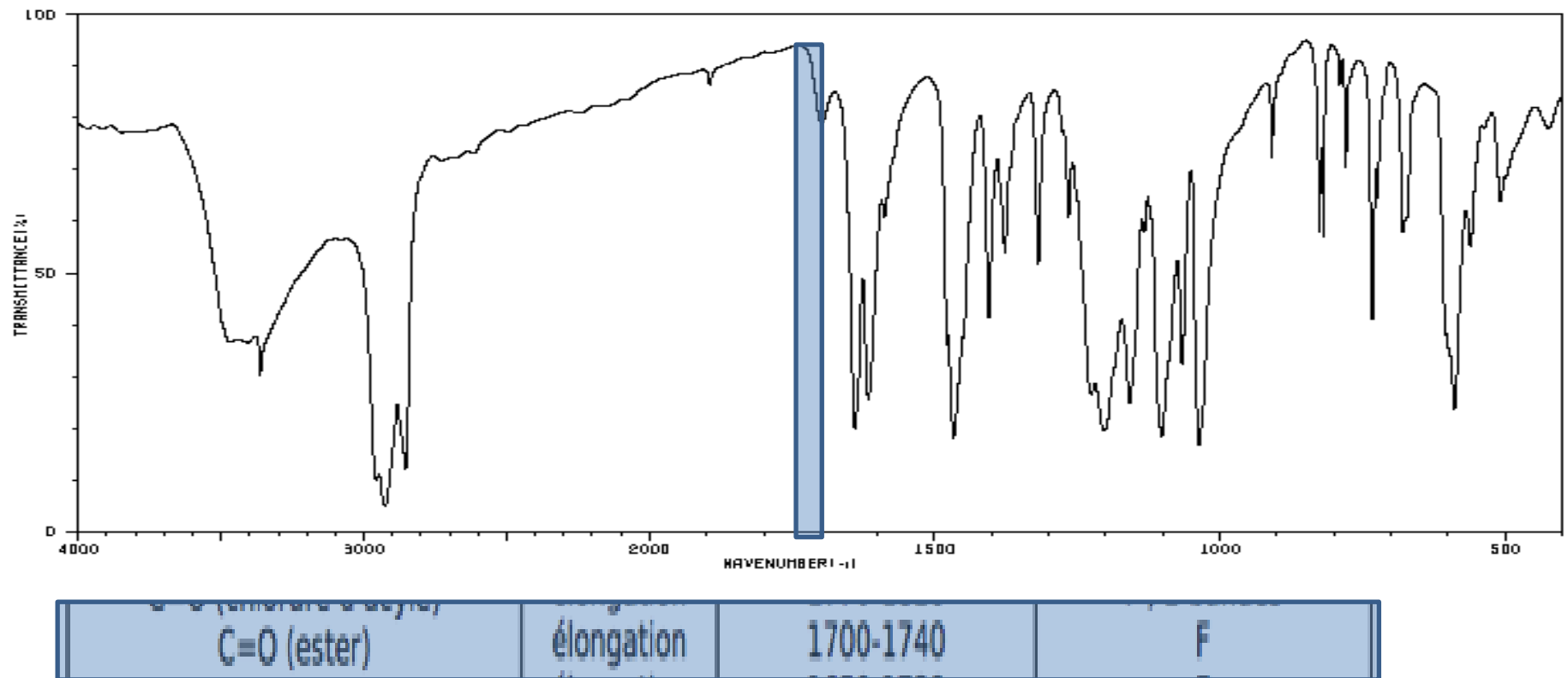


Liaison	Nature	Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité
O-H alcool libre	élongation	3580-3670	F, large
O-H alcool lié	élongation	3200-3400	F, large
N-H amine	élongation	3100-3500	m
C-H aromatique	élongation	3030-3080	m
C-H	élongation	2800-3000	m
C-H aldéhyde	élongation	2750-2900	F
O-H acide carboxylique	élongation	2500-3200	M
C=C	élongation	2100-2250	F à m; large
C=O (anhydride)	élongation	1700-1840	F ou m
C=O (chlorure d'acyle)	élongation	1770-1820	F - 2 bandes
C=O (ester)	élongation	1700-1740	F
C=O (aldéhyde et cétone)	élongation	1650-1730 (abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison)	F
C=O (acide)	élongation	1680-1710	F
C=C	élongation	1625-1685	m
C=C aromatique	élongation	1450-1600	(3 ou 4 bandes)
N=O	élongation	1510-1580 et 1325-1365	F ; 2 bandes
N-H amine ou amide	déformation	1560-1640	F ou m

1. F: fort, m : moyen; f: faible ;

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

Document 4 : spectre ir d'un échantillon de fresque

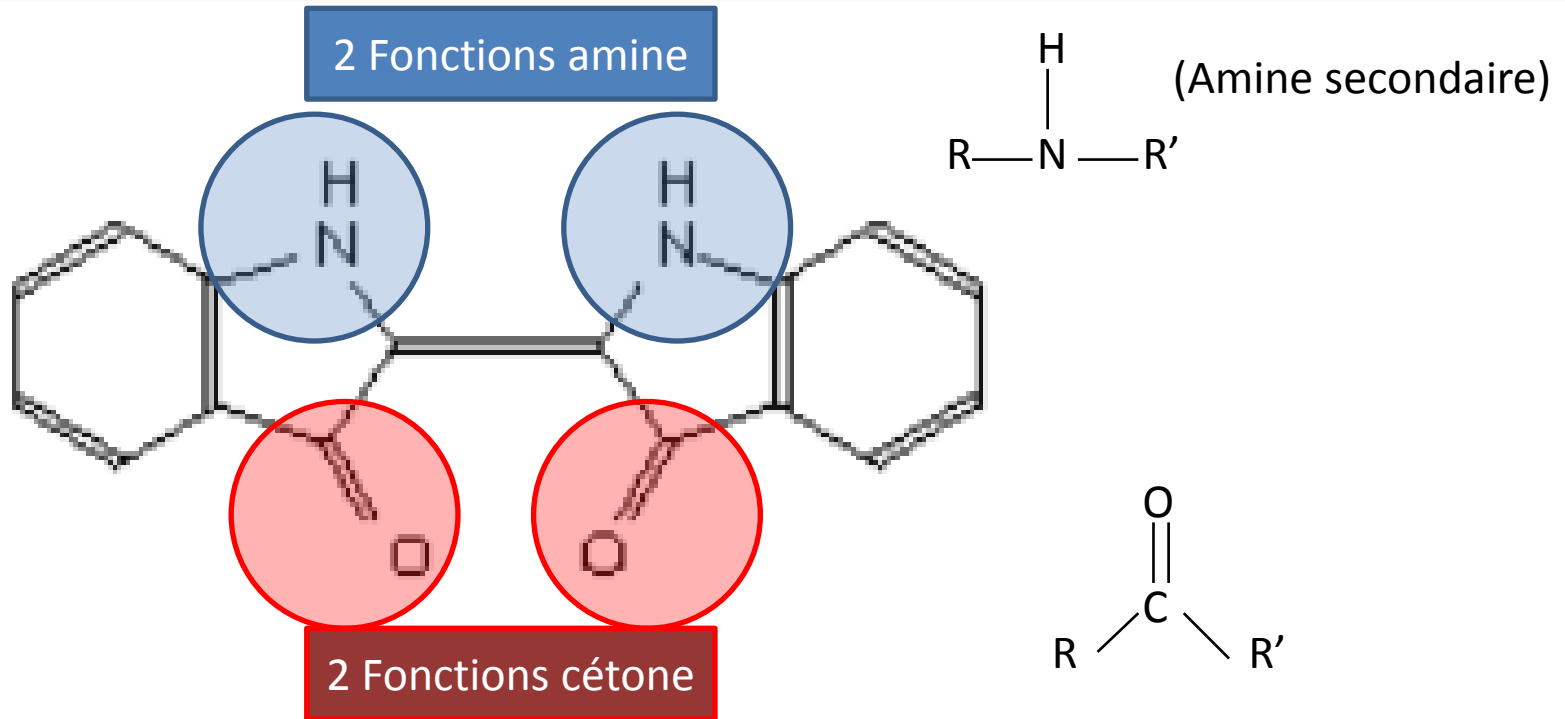


Pas de raies entre 1700 et 1740 cm^{-1} donc pas de cire d'abeille dans l'échantillon

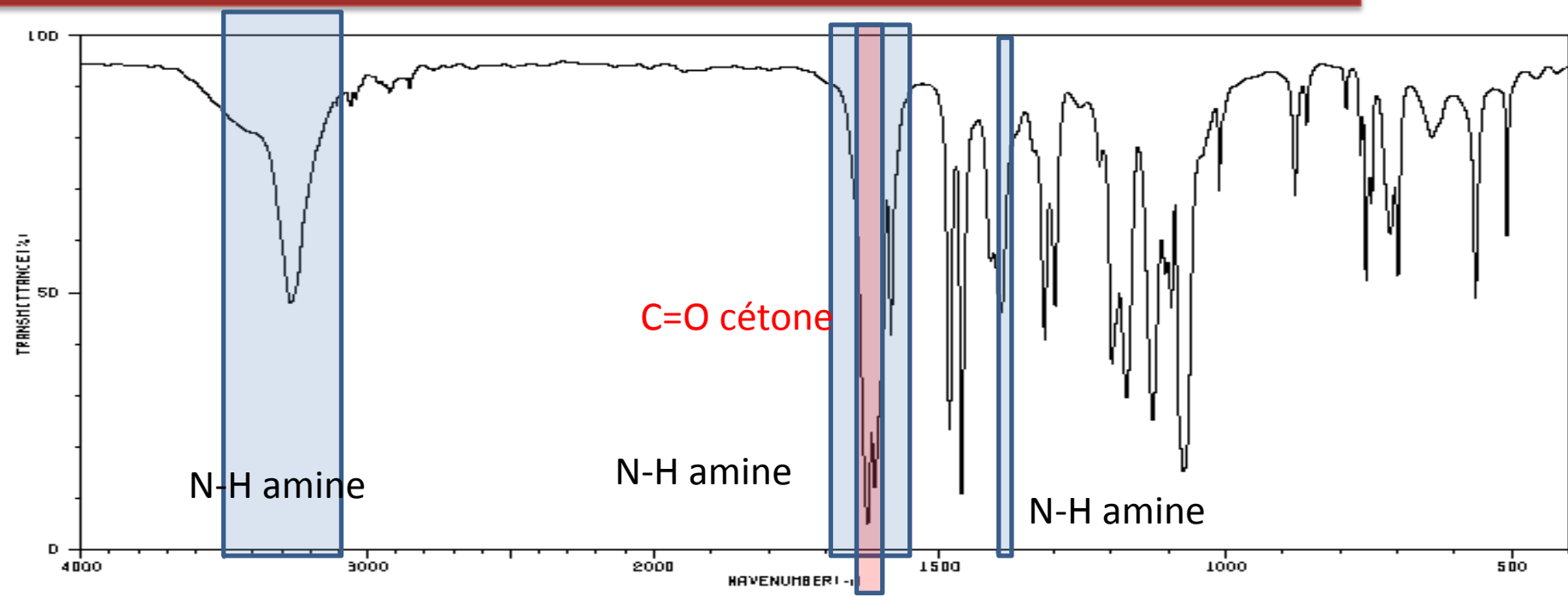
Un pigment des fresques : l'indigo

Le prélèvement de l'échantillon du document 4 a été effectué sur la partie bleue de la fresque. Nous savons également que les romains importaient un pigment bleu, l'indigo, extrait de l'indigotier.

a) D'après la formule de l'indigo, quelles sont les deux fonctions chimiques que l'on peut observer sur cette molécule ?



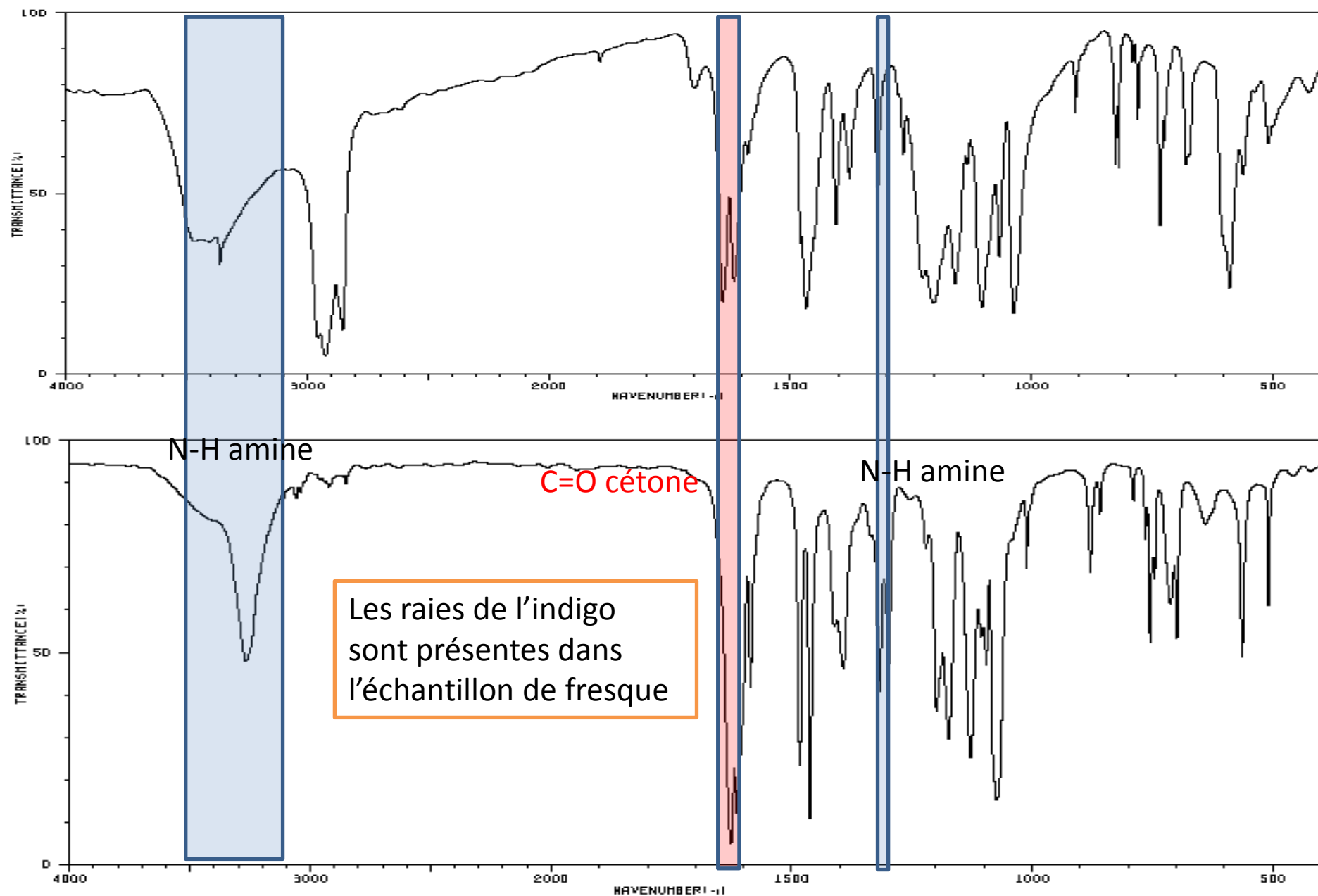
b) Retrouve-t-on ces fonctions sur le spectre de l'indigo (document 5) ? Justifier.



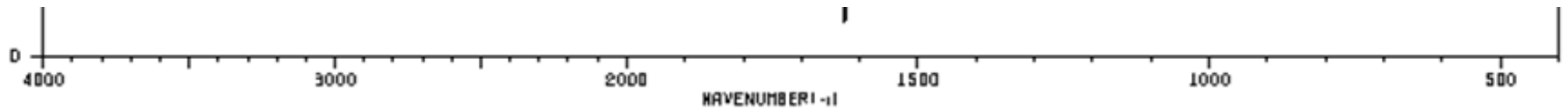
Liaison	Nature	Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité
O-H alcool libre	élongation	3580-3670	F, large
O-H alcool lié	élongation	3200-3400	F, large
N-H amine	élongation	3100-3500	m
C-H aromatique	élongation	3030-3080	m
C-H	élongation	2800-3000	m
C-H aldéhyde	élongation	2750-2900	F
O-H acide carboxylique	élongation	2500-3200	M
C=C	élongation	2100-2250	F à m; large
C=O (anhydride)	élongation	1700-1840	F ou m
C=O (chlorure d'acyle)	élongation	1770-1820	F ; 2 bandes
C=O (ester)	élongation	1700-1740	F
C=O (aldéhyde et cétone)	élongation	1650-1730 (abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison)	F
C=O (acide)	élongation	1680-1710	F
C=C	élongation	1625-1685	m
C=C aromatique	élongation	1450-1600	(3 ou 4 bandes)
N=O	élongation	1510-1580 et 1325-	F ; 2 bandes
N-H amine ou amide	déformation	1365 1560-1640	F ou m

1. F: fort, m : moyen; f: faible ;

c) Peut-on déterminer la présence de l'indigo dans l'échantillon testé (document 4) ? Justifier.



d) Quel est l'intervalle de longueurs d'ondes (en μm) utilisé pour réaliser ces spectres infrarouges



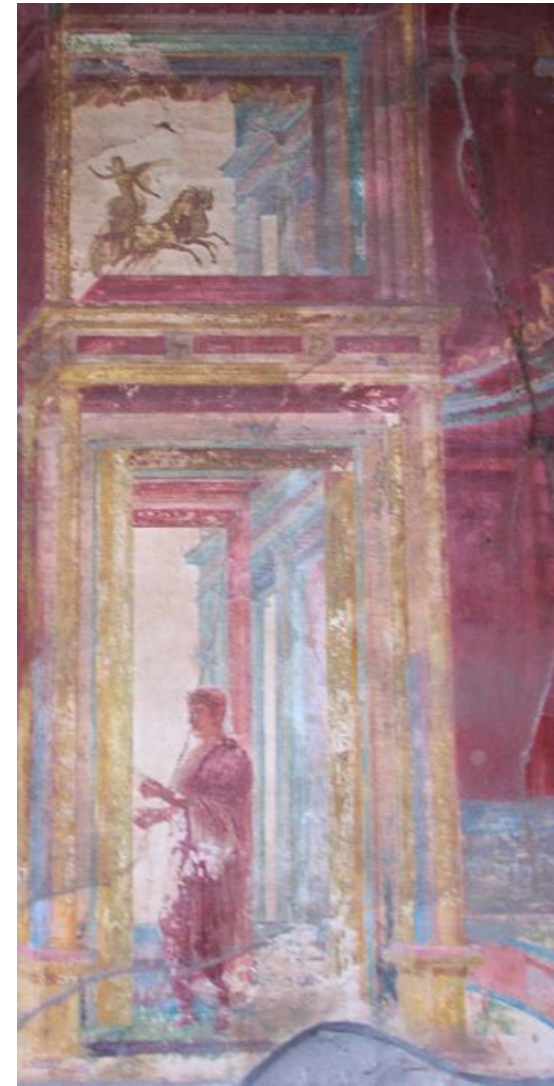
$$500 \text{ cm}^{-1} < \sigma < 4000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{1}{\sigma}$$

$$\lambda_1 = 1/500 = 0.002 \text{ cm} = 2 \times 10^{-5} \text{ m} = 20 \mu\text{m}$$

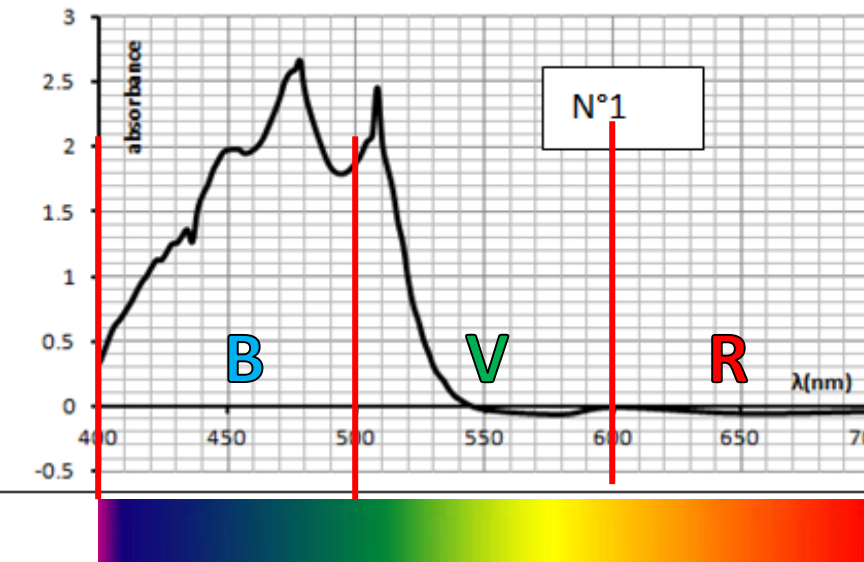
$$\lambda_2 = 1/4000 = 0.00025 \text{ cm} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ m} = 2.50 \mu\text{m}$$

$$2.5 \mu\text{m} < \lambda < 20 \mu\text{m} \quad (\text{domaine infrarouge})$$

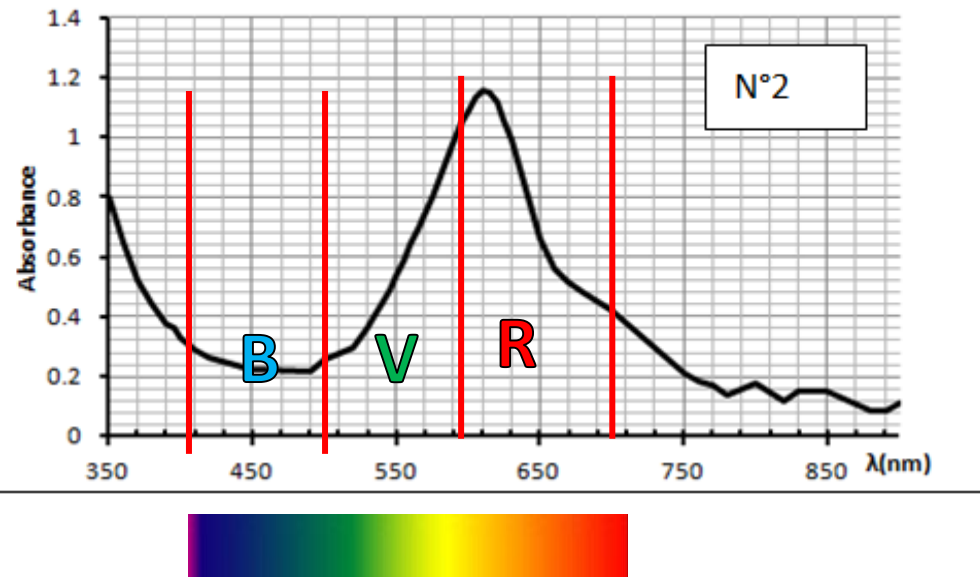


e) En pulvérisant un peu de colorant bleu trouvé dans une fresque et en le dissolvant dans l'acide sulfurique puis l'éthanol on a réalisé une analyse spectrophotométrique. Quel spectre du document 7 a-t-on pu obtenir ? Justifier.

Document 7 Quelques spectres réalisés par un spectrophotomètre.



Cette solution absorbe le bleu et un peu le vert, elle apparaîtra rouge orangée



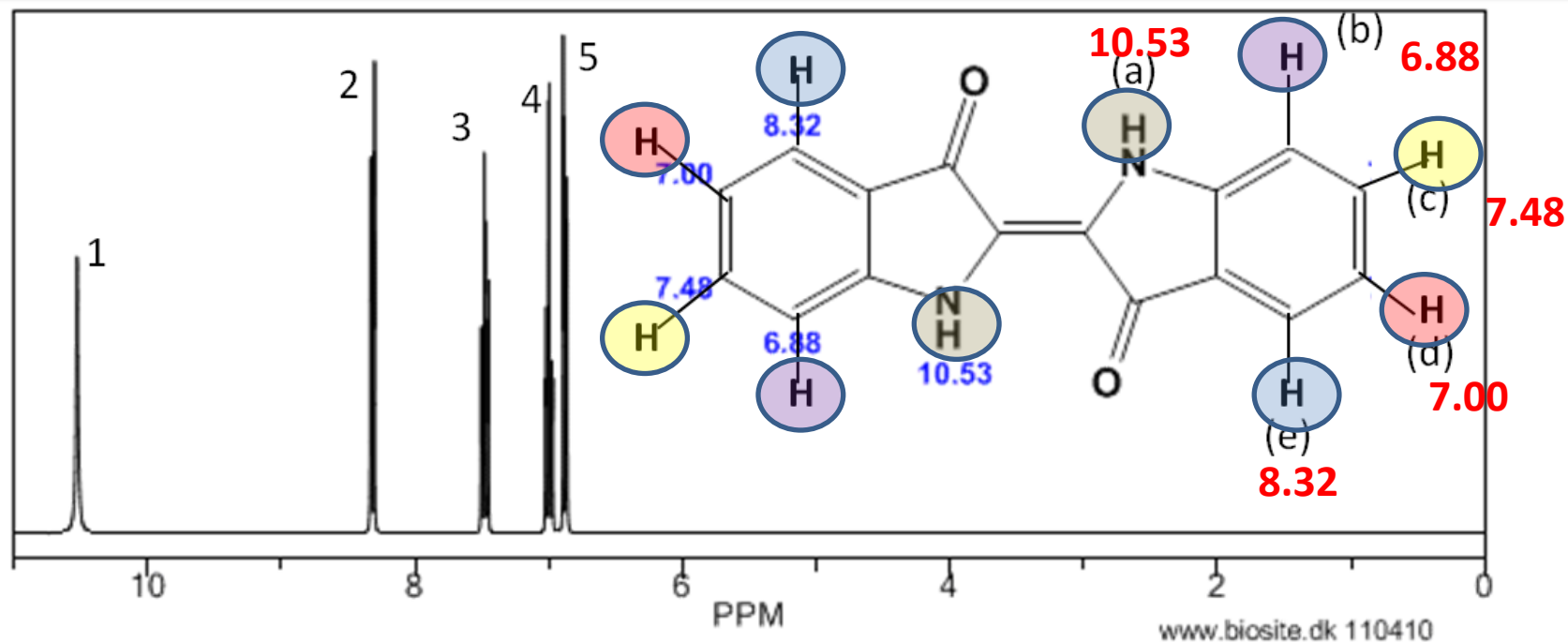
Cette solution absorbe le rouge et beaucoup le vert, elle apparaîtra donc bleue

INDIGO



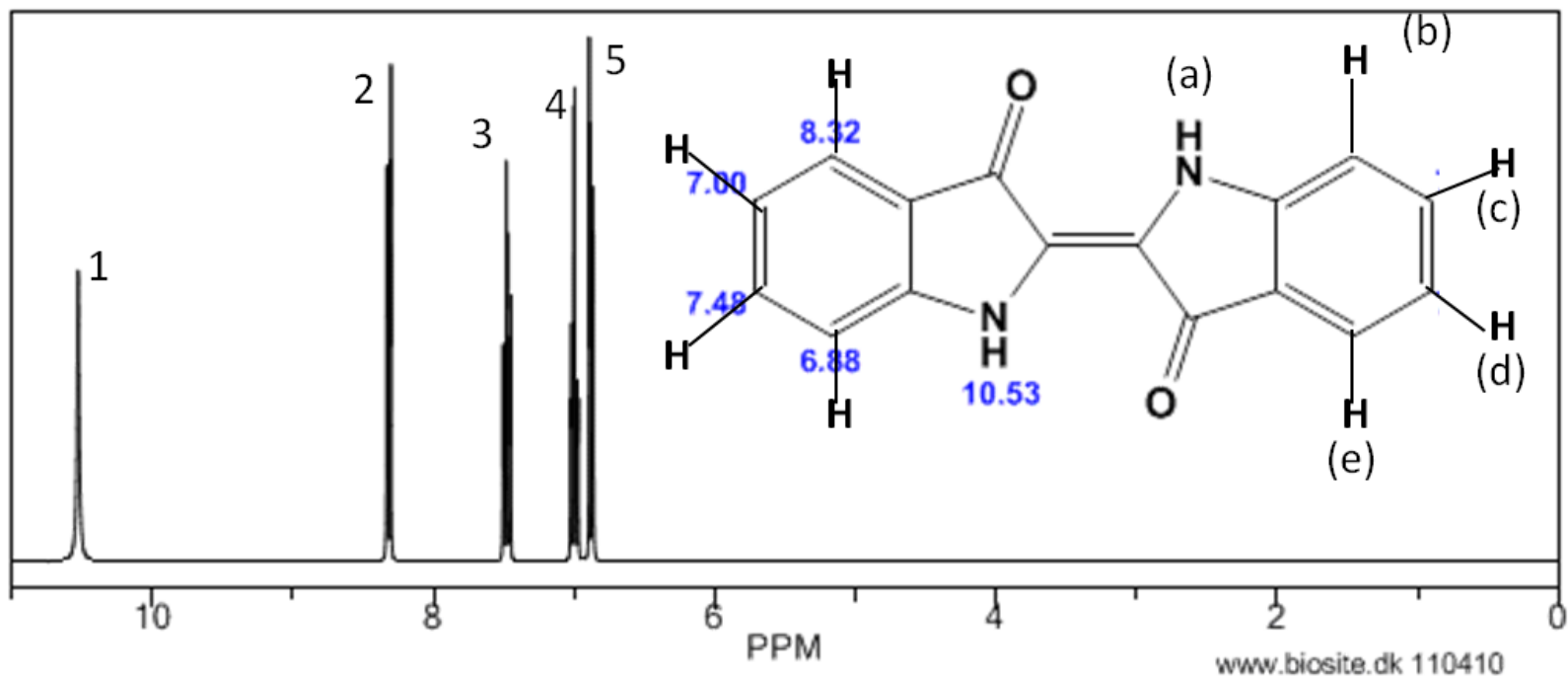
3- Spectre RMN de l'indigo (document 8)

a) On a obtenu 4 séries de pics (1, 2, 3, 4 et 5) dont les valeurs en ppm sont indiquées sous certains atomes d'hydrogène concernés.
Indiquer la valeur en ppm des hydrogènes numérotés a, b, c, d et e, en justifiant votre choix.



La molécule est symétrique par rapport à la double liaison centrale, il est donc facile d'identifier les hydrogènes équivalents

b) Sur ce spectre on distingue mal le nombre de pics sur chaque massif 1, 2, 3, 4 et 5. Retrouver ce nombre de pics pour chaque massif par un raisonnement précis.



10.53 ppm (pic1) correspond à un H avec 0 voisin : on a donc un **seul pic**

8.32 ppm (pic2) correspond à un H avec 1 voisins : on a donc un **DOUBLET**

7.48 ppm (pic3) correspond à un H avec 2 voisins : on a donc un **TRIPLET**

7 ppm (pic4) correspond à un H avec 2 voisins : on a donc un **TRIPLET**

6.88 ppm (pic5) correspond à un H avec 1 voisin : on a donc un **DOUBLET**