Sujet Paul Cézanne

Une œuvre d'art qui n'a pas commencé dans l'émotion n'est pas de l'art
Paul Cézanne (1839 – 1906)

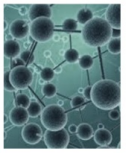
Introduction (lecture non nécessaire pour l'exercice)

Depuis la préhistoire, l'Homme a une relation particulière à l'art. Les peuples primitifs ont commencé très tôt à dessiner, les premières peintures et gravures réalisées par les aurignaciens (grotte de Chauvet) comptent parmi les plus anciennes au monde (-37 000 av. J-.C.) et à faire de la musique (la plus ancienne flûte date du paléolithique supérieur, *ie* -35 000 av. J-.C.).

La signification de ces peintures est encore sujette à discussion mais une des hypothèses consiste à supposer que l'art était un vecteur de sensibilisation et de transmission aux futures générations des informations sur le mode de vie de son auteur.

Les premières représentations graphiques s'avèrent être d'une grande complexité technique et peuvent aisément être qualifiées de chefs-d'œuvre. Au cours du temps, la signification de la peinture a évolué pour les auteurs qui essayèrent plutôt de transmettre des émotions par la beauté des représentations, leur harmonie, etc. En fonction du paradigme des auteurs, plusieurs mouvements artistiques se succédèrent : la renaissance, l'art baroque, l'impressionnisme.

La science (la chimie) et les beaux-arts (peinture) ont en commun non seulement le fait que les deux recherchent la perfection mais aussi, comme ce sujet l'illustrera, que la chimie est indispensable à l'analyse des œuvres picturales et en particulier à l'étude de la peinture : identification des pigments, observation de leur modification structurale au cours du temps, etc. Ces études permettent également de faciliter la restauration des œuvres d'arts ainsi que la vérification de leur authenticité.



Les parties de ce problème sont indépendantes et peuvent donc être traitées dans l'ordre de votre choix.

1 L'huile pour la peinture

La peinture à l'huile est composée de pigments qui peuvent être des composés inorganiques ou organiques. L'huile joue le rôle de liant c'est-à-dire qu'elle assure la cohésion entre tous les composants de la peinture et facilite l'adhérence des pigments sur le support.
L'huile joue un rôle central dans les réflexions relatives à la conception des peintures. En effet, l'huile, contrairement à l'eau, ne sèche pas immédiatement ce qui donne l'opportunité aux artistes de développer graduellement leurs œuvres en appliquant plusieurs couches.

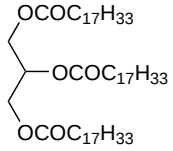
L'huile est un lipide de type triglycéride (ou triglycérol) : il s'agit d'un triester formé à partir de glycérol (propane-1,2,3-triol) et de trois acides carboxyliques. La siccativité d'une huile mesure son aptitude à sécher à l'air et à former un film imperméable et stable. Cette propriété repose sur la capacité qu'ont les molécules d'huile à réticuler sous l'action du dioxygène de l'air et elle est, par conséquent, fonction du nombre d'insaturations, essentiellement des doubles liaisons C=C, des molécules organiques constituant l'huile. La mesure de ce nombre de doubles liaisons s'effectue *via* la détermination de l'indice d'iode.

L'indice d'iode d'un composé correspond à la masse de diiode I_2 ($M = 253\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$), exprimée en gramme, susceptible de se fixer sur les insaturations de 100 grammes dudit composé. On précise qu'une double liaison C=C réagit avec une molécule de diiode.

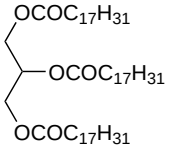
Si cet indice est supérieur à 130, l'huile est considérée comme siccative, pour un indice compris entre 115 et 130, comme semi-siccative et, s'il est inférieur à 115, comme non-siccative.

1. Quel indice d'iode aura une molécule organique de formule brute $C_{1010}H_{2022}O_{365}$?

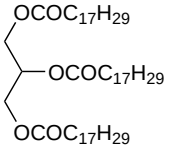
2. Parmi les triglycérides suivants et nommés de A à E précisez ceux qui formeront une huile siccative qui pourra être utilisée dans une peinture. On supposera que les chaînes carbonées, écrites sous la forme C_nH_m dans ces lipides, sont linéaires et ne contiennent pas de triple liaisons.



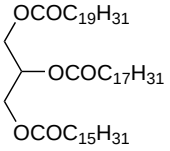
A



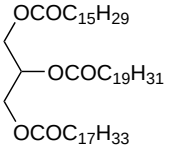
B



C



D



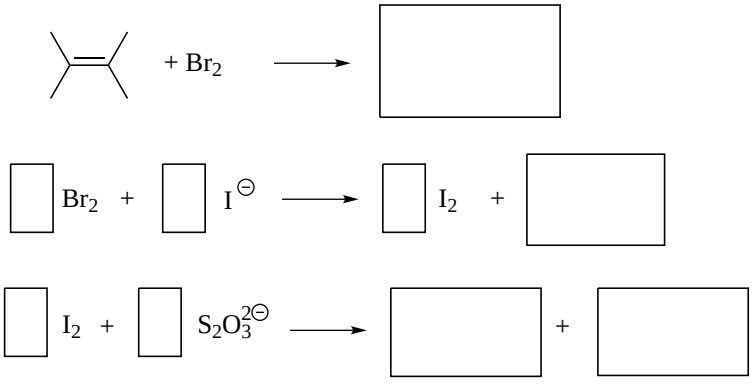
E

3. Dans le cas des triglycérides, le nombre d'insaturations est-il identique à la quantité de matière du diiode qui réagit avec une mole de lipide ? Commenter ce résultat.

4. Combien de stéréo-isomères E/Z différents possède le lipide A sachant qu'il ne contient pas de double liaison terminales ($=CH_2$) et que la structure des chaînes $C_{17}H_{33}$ est identique ?

La méthode qui permet expérimentalement déterminer l'indice d'iode est la méthode de Wijs qui est fondée sur des titrages parallèles. Un échantillon de lipide en solution dans le chloroforme réagit d'abord avec un excès de dibrome (Br_2). Quand cette transformation est terminée, un excès d'iodure de potassium KI est ajouté. La quantité de diiode I_2 formée est déterminée à l'aide d'un titrage mettant en jeu le thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) de concentration $1{,}000\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. La même expérience est ensuite réalisée en l'absence de lipide (même prise d'essai de dibrome et même quantité d'iodure de potassium).

5. Les équations des réactions mises en jeu au cours de la détermination de l'indice d'iode sont rassemblées dans le cadre ci-dessous. Compléter et ajuster les équations correspondantes.



6. Compte tenu du protocole proposé, identifier lequel des deux dihalogènes employés, à savoir le diiode I_2 ou le dibrome Br_2, est l'oxydant le plus fort.

7. Lors du titrage du diiode par le thiosulfate de sodium, quel indicateur coloré pourriez-vous utiliser pour favoriser la détection du volume de fin de titrage ?

Dans l'atelier de Paul Cézanne (1839 – 1906) à Aix-en-Provence en 1980 a été retrouvée une bouteille d'huile qu'il utilisa pour réaliser ses peintures. Cette huile est supposée siccative, c'est-à-dire que son indice d'iode est supérieur à 130. La détermination de l'indice d'iode de cette huile a été réalisée à l'aide du protocole mis au point par Wijs.

Trois prélèvements de 2,00 mL de l'huile ont été réalisés et ces échantillons ont été titrés. Les volumes de fin de titrage obtenus sont respectivement égaux à 12,68 ; 12,71 et 12,70 mL tandis que pour l'expérience sans lipide le volume obtenu est égal à 30,45 mL. La masse volumique de l'huile sera prise égale à 0,945 $g \cdot mL^{-1}$.

8. Calculer l'indice d'iode de cette huile. Commenter le résultat obtenu.

2 Les pigments de la peinture

Il n'y a pas de modèle, il n'y a que de la couleur.
Paul Cézanne (1839 – 1906)

La peinture existait déjà à la préhistoire (30 siècles av. J-. C.). Les hommes préhistoriques préparaient de la peinture stable en mélangeant des pigments minéraux avec de la graisse animale. Les deux pigments principaux découverts dans la grotte Chauvet qui se trouve au Sud de l'Ardèche (cf figure ci-contre) sont les composés **F**, pigment noir, et **G**, pigment marron – rouge.

L'espèce **F** est un corps simple réducteur. Il est souvent utilisé pour la datation de la peinture. Le composé **G** est un oxyde métallique de formule M_aO_b (où M est le métal).

Le corps simple **F** peut réduire le composé **G** jusqu'au métal **H** à la température de 900 °C. La transformation entre 8,0 g de **G** et un *excès* de composé **F** (8,0 g) conduit à la formation de 3,4 L ($\theta = 0\,°C$, $P = P°$) d'un gaz **I** dans lequel le corps simple **F** n'est pas dans son degré d'oxydation maximal. La masse des solides présents à l'issue de la transformation est égale à 11,8 g.

9. Sachant que le degré d'oxydation de l'atome d'oxygène dans le composé **G**, de formule M_aO_b, est égale à sa valeur usuelle et que le métal a un degré d'oxydation égal à +III déterminer la valeur du rapport $a : b$.

10. Déterminer les formules des pigments **F** et **G** ainsi que celles des composés **H** et **I**.

11. L'activité radioactive d'un échantillon du composé **F** prélevé dans la grotte Chauvet est 41,8 fois plus faible que celle du composé **F** récemment préparé. Déterminer la date de la peinture sachant que le temps de demi-vie de l'isotope concerné est supposé égal à 5700 ans. On rappelle que l'activité d'un échantillon correspond au nombre de désintégrations par seconde.

À la Renaissance (XIV – XVIe siècle), une nouvelle technique picturale a vu le jour : la peinture à l'huile. L'ajout d'huile a permis d'obtenir une peinture résistante à l'eau et offrant de multiples possibilités techniques. Outre cette

découverte notable, les artistes ont également pu disposer d'une grande palette de couleurs grâce à la découverte de nombreux pigments ce qui leur a permis d'enrichir leurs œuvres.

Intéressons nous à la palette employée par Claude Monet (1840-1926), un des fondateurs de l'impressionnisme. Monet indiqua que « le plus important est de savoir comment utiliser la teinture. La sélection des pigments ce n'est qu'une habitude. J'utilise régulièrement le blanc de plomb $PbCO_3$, le **J** (jaune), le **K** (rouge), le bleu de cobalt **L**, le **M** (vert) et cela est suffisant pour moi. »

Essayons d'identifier la composition des pigments présents dans la palette de Claude Monet. Le composé **M** est un oxyde de chrome contenant deux molécules d'eau de cristallisation, la fraction massique de l'élément oxygène contenu dans **M** est égale à 42,55%. Le pigment bleu **L** est un composé ternaire qui peut être obtenu à l'aide de la transformation modélisée par l'équation de réaction suivante :

$$Al_2(SO_4)_3 + Co(NO_3)_2 = \mathbf{L} + a\,SO_3 + b\,NO_2 + c\,O_2$$

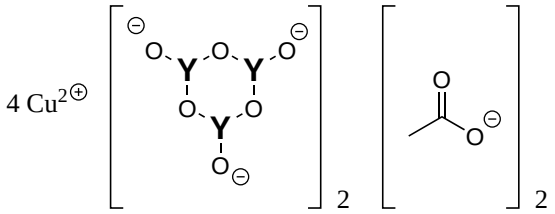
Le rapport des quantités de matière des molécules de trioxyde de soufre SO_3 et de dioxyde d'azote NO_2 obtenues en fin de transformation est égal à 3/2. Au cours de cette transformation les degrés d'oxydation de trois éléments restent inchangés.

Les pigments **J** et **K** sont des composés binaires contenant le même non-métal et des métaux différents. La combustion totale de **J** conduit à la formation d'un oxyde de métal et à un gaz **N** dont la masse volumique vaut 2,82 $mg \cdot mL^{-1}$ ($\theta = 0\,°C$, $P = P°$). La masse de l'oxyde est égale à 8/9 de la masse initiale du composé **J**. La combustion de **K** conduit à la formation du même gaz **N** et à un corps simple qui, à température ambiante et sous la pression atmosphérique, est un liquide brillant.

12. Déterminer les formules des quatre pigments : **J**, **K**, **L**, **M** et du composé **N**.

Aux XVI – XIXe siècles, quand les connaissances sur la dangerosité des produits n'étaient que parcellaires, certains pigments utilisés se sont révélés néfastes à la santé de leur utilisateur notamment du fait de la présence des éléments chimiques **X** et **Y**. Il est vraisemblable que l'élément **X** soit à l'origine des problèmes psychologiques qu'ont connu Francisco Goya (1746-1828) et Vincent Van Gogh (1853-1890), peintres qui ont utilisé plusieurs pigments contenant **X** dans leur palette. D'ailleurs Claude **Monet** disposait également de l'élément **X** dans sa palette. L'élément **X** est principalement utilisé dans l'industrie automobile pour la conception des batteries.

L'élément **Y** est moins néfaste pour le peintre et son exposition est négligeable quand la peinture est sous le vernis. Toutefois, le papier peint contenant l'élément **Y** peut conduire à la formation de composés dangereux comme le gaz YH_3 et l'oxyde Y_2O_3 en présence d'humidité. Un des pigments contenant **Y** est le « vert de Paris » dont la structure est proposée ci-contre. 1,000 g de « vert de Paris » conduit avec un rendement de 25% à la formation de 0,1462 g de Y_2O_3.



13. Déterminer les éléments **X** et **Y**.

3 Restauration de la peinture

De nos jours, chaque tableau est préalablement soumis à un examen chimique avant sa restauration. Les restaurateurs essayent, en effet, de n'utiliser que des pigments dont la composition est identique à celle des pigments originaux. Intéressons nous en particulier aux quatre pigments blancs principaux : le blanc de plomb $PbCO_3$, le blanc de zinc ZnO, le blanc fixe $BaSO_4$ et la craie $CaCO_3$.

Pour analyser le pigment présent sur une toile, les restaurateurs commencent par dissoudre des morceaux des pigments dans de l'acide. Le sulfate de baryum $BaSO_4$ n'est pas soluble dans l'acide au contraire des trois autres pigments. Dans deux cas, on observe un dégagement de gaz et, dans le troisième cas, la dissolution a lieu sans formation de gaz.

14. Écrire les équations des réactions de dissolution des pigments dans une solution acide.

15. Le test à l'acide est-il suffisant pour distinguer les quatre pigments ? Justifier votre réponse.

Le blanc de plomb $PbCO_3$ noircit avec le temps du fait de la présence de traces de sulfure d'hydrogène gazeux H_2S dans l'air. Pour restaurer des peintures dont le pigment a été modifié, les restaurateurs utilisent une solution de peroxyde d'hydrogène (oxydant fort, H_2O_2) qui permet l'oxydation de la couche formée et restaure la *couleur blanche* initiale à la peinture.

16. Donner les équations des réactions expliquant respectivement le noircissement du pigment et la restauration de sa couleur initiale sachant qu'en dépit d'une couleur identique le composé final ne possède pas la même composition que le composé initial. On précise que le composé final contient l'élément soufre dans son degré d'oxydation maximal +VI.

Les techniques spectroscopiques actuelles permettent de comprendre les modifications chimiques qui se déroulent au sein de la peinture. Récemment, une équipe scientifique internationale a étudié une peinture de Vincent Van Gogh (1853 – 1890) « Vue d'Arles avec iris » dans laquelle le pigment jaune ($PbCrO_4$) fonça sous l'action de la lumière. Ils ont montré que ce changement de couleur était dû à la modification du degré d'oxydation de l'élément chrome Cr qui devenait égal à +V et +III. Cette variation de degré d'oxydation est souvent observée en présence de composés contenant du baryum ou du soufre.

17. Donner la configuration électronique attendue de l'élément chrome Cr dans son état fondamental. En réalité sa configuration électronique de valence ne fait apparaître aucun électron apparié, en déduire sa configuration électronique réelle. Déterminer également la configuration électronique fondamentale de l'ion chrome (III) Cr^{3+}.

18. D'après vous, quel(s) composé(s) ou ion(s) a(ont) pu provoquer le changement de couleur : $BaSO_4$, Ba^{2+} ou S^{2-} ?

Cette réaction d'oxydoréduction est catalysée par la lumière et plus particulièrement par les photons d'énergie 3,15 eV. Pour éviter cette dégradation, les peintures sont placées derrière des filtres qui absorbent certaines longueurs d'onde potentiellement nocives pour les pigments.

19. Calculer la valeur de la longueur d'onde à filtrer.

Données

- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$
- $\mathrm{p}K_\mathrm{s}(BaSO_4) = 10{,}0$
- $1\,\mathrm{eV} = 1{,}6.10^{-19}\,\mathrm{J}$
- Vitesse de la lumière dans le vide $c = 3{,}0.10^8\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$
- Constante de Planck : $h = 6{,}62.10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}$
- $\mathrm{p}K_\mathrm{A}(H_2SO_4/HSO_4^-) = -5$; $\mathrm{p}K_\mathrm{A}(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 1{,}9$