

« Les Disciples d'Emmaüs »

En quête d'une évidence



Zoé CHAMBRE Marion MOLINER Gaël VIGNES

Nous adressons nos remerciements à Mme DUTHEIL et M. PARIZOT, professeurs qui nous ont encadrés, conseillés et aidés tout au long de la réalisation de notre production écrite. De même nous souhaitons mentionner l'aide apportée par M. ZAKARIAN qui a su répondre à nos nombreuses questions.

Nous remercions, par ailleurs, Mme Sabine LEFEBVRE qui nous a suivis au cours de plusieurs séances extra-scolaires et guidés par ses connaissances, sur les notions mathématiques que nous avons abordées. Il est ainsi évident de mentionner l'aide précieuse fournie par le cours universitaire de M. Perrin.

Pour finir, les services des archives du musée Boijmans Van Beuning de Rotterdam (Pays-Bas) et de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique (Belgique) nous ont particulièrement bien conseillés quant à nos recherches d'un rapport des études scientifiques (historiques) du tableau « Les Disciples d'Emmaüs ».

Nous souhaitons à ce sujet préciser que l'histoire qui suit est fondée sur des éléments historiques (notamment en ce qui concerne son aspect scientifique) que nous avons agrémentés d'une part de fiction. Ainsi, la trame de notre récit comporte quelques anachronismes et relations entre personnages inventés* dans le but de rendre votre lecture plus agréable.

*Jamesson Vhenerer est une anagramme de Johannes Vermeer.

« Ce n'est pas la qualité d'une œuvre qui en fait le prix mais la signature qu'elle porte »

– Van Meegeren –



Han VAN MEEGEREN

10 octobre 1889 - 30 décembre 1947

Le 10 octobre 1889, Van Meegeren naquit aux Pays-Bas. Après avoir étudié l'architecture pendant quelques années sous l'obligation de son père, il se lassa et décida de se lancer dans la peinture moderne. Il évolua peu à peu vers un style différent, mais les critiques dénigrèrent son travail, le qualifiant de mauvaise imitation.

Le peintre défendit agressivement son travail dans un article publié dans son magazine *De Kempnaan*. La mauvaise image qui lui fut donnée le motiva à imiter des tableaux de grands peintres, notamment Vermeer et De Hooghs. Il mit quelques années à parfaire ses techniques, à tel point que les méthodes de l'époque ne permirent pas de déceler la fraude. Van Meegeren obtint l'effet escompté : les meilleurs experts et critiques d'art faisaient l'éloge de ses œuvres, ignorant que ces tableaux étaient des faux.

Au cours de la Seconde Guerre Mondiale, ce fut l'apogée de sa carrière, à tel point qu'une de ses imitations se retrouva entre les mains d'Hermann Goering, acolyte d'Hitler. C'est à la suite de la Seconde Guerre Mondiale que le peintre fut arrêté pour collaboration, les Forces Alliées pensant qu'il avait vendu ce « trésor culturel » à l'ennemi. Van Meegeren risquait la peine capitale : il entreprit alors de peindre un faux Vermeer, *Le Christ au Temple*, dans sa cellule, avec l'accord des autorités. Cette réalisation créa une surprise générale qui mena à des études plus poussées de l'œuvre « Les Disciples d'Emmaüs ».

Chapitre 1

Illusion

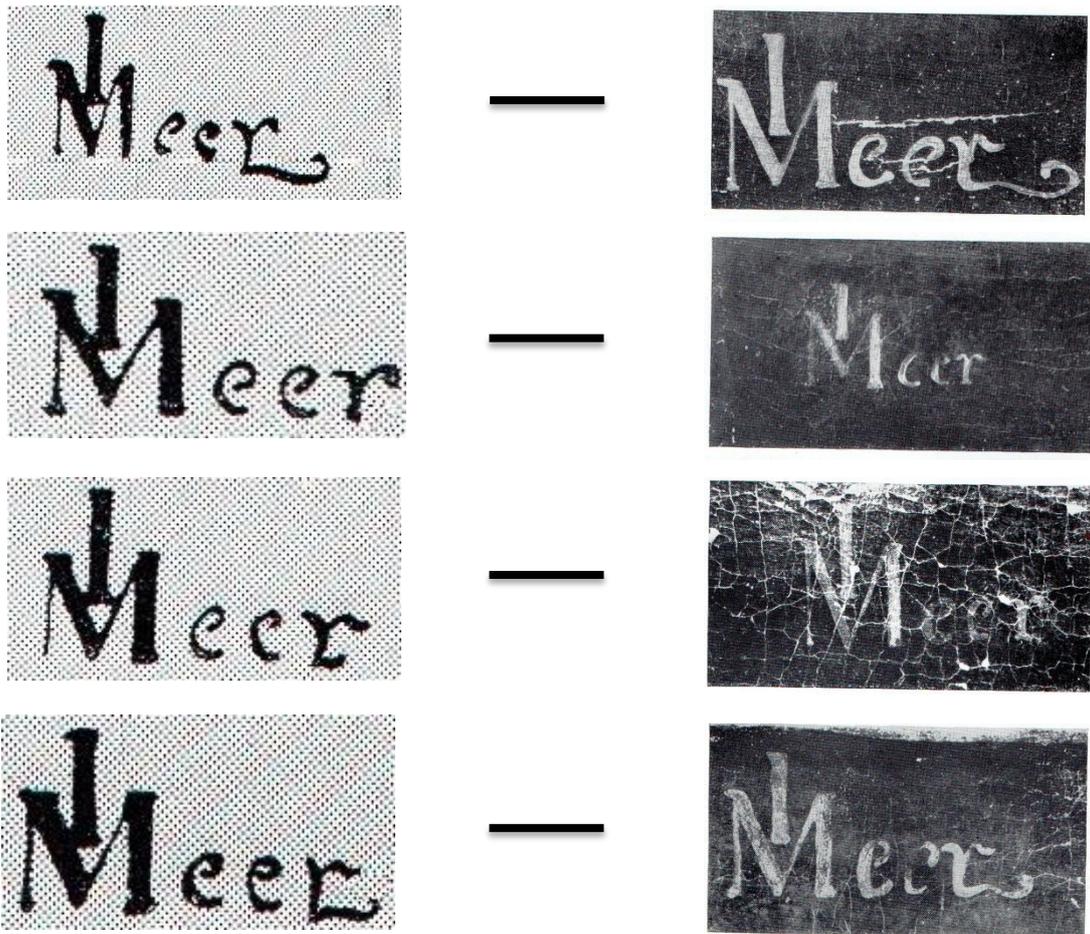
et

Subterfuges

Bonjour, je vois que vous avez accepté d'aider mon ami. J'imagine qu'il vous a déjà parlé de moi ? Je le savais. Je suis Jamesson VHENERER mais appelez-moi James. Grâce à ma carrière en tant qu'assistant aux côtés de Van MEEGEREN je pourrai vous conseiller tout au long de votre démarche. Je vous fournirai notamment différentes méthodes d'analyse qui vous permettront d'atteindre votre but.

Commençons donc par les vérifications « basiques ». J'imagine que vous allez deviner ce que je m'appête à vous proposer. Je n'en doute pas une seconde... Les signatures, bien sûr !

Je vous propose donc de comparer les signatures de Vermeer et les fausses de Van Meegeren. Pour cela, je vous ai placé à gauche les originales et à droite les falsifiées. Identifiez les erreurs frappantes de copie de Van Meegeren par rapport à la calligraphie de Vermeer associée :



Alors, qu'avez-vous trouvé ? Rien de pertinent ? C'est tout à fait normal puisque le travail de ces signatures est très minutieux. Il nous est donc impossible de prouver quoi que ce soit par cette démarche. De plus, nous pouvons constater que la couche de peinture est homogène au niveau de ces signatures : celles-ci ont subi la même dégradation que le reste de la toile (craquelure et décoloration).

Vous aviez trouvé quelque chose ? Vous sous-estimez vraiment Van Meegeren !

Appliquons maintenant une méthode qui mettra en application vos capacités de chimiste. Ce test est en effet fréquemment employé dans la datation d'un tableau : il s'agit du « test à l'alcool ». Il consiste à imbiber un coton d'alcool et de le frotter sur la peinture. Deux issues sont possibles : si cette peinture déteint lors de l'application cela signifie donc que la toile est récente. Dans le cas contraire, si le coton reste vierge, la peinture est ancienne.

A l'échelle moléculaire ces résultats s'expliquent par la polymérisation des pigments lorsque la peinture vieillit, ces pigments sont donc résistants au contact de l'alcool. Si la peinture est fraîche, il n'y a pas de polymérisation et elle déteint sur le coton.

Maintenant, à vous de jouer :

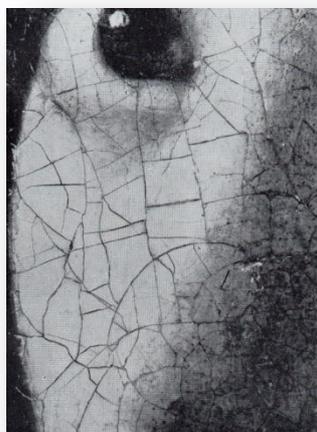
Verni + différent du bleu	Pas de verni + différent du bleu	Verni + bleu
Peinture ancienne	Peinture récente	Peinture du tableau



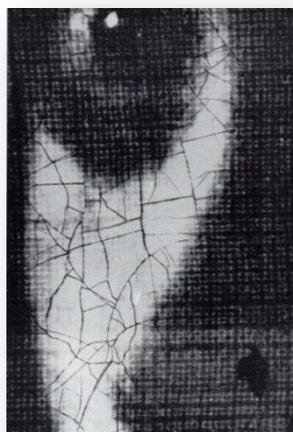
Bien, vous avez pu constater que la peinture est ancienne mais ne vous fiez pas aux apparences, vous ne venez pas d'analyser un Vermeer, faites-moi confiance. Encore une fois, Van Meegeren a devancé les experts grâce à son fameux subterfuge. Mais il ne m'a jamais révélé son secret. Il nous est donc impossible d'en tirer une quelconque preuve.

Cette dernière étude ne nous apportant aucune aide, nous devons trouver autre chose. Avez-vous une idée ? Vous souvenez-vous de notre toute première comparaison ? (oui, celle des signatures !) Nous avons mentionné la présence de craquelures qui constituent un élément pertinent pour l'authentification des signatures, puisqu'elles apparaissent 80 à 100 ans après la création d'une œuvre. Cependant, à ce jour, elles sont un paramètre décisif pour l'ensemble des recherches de datation de tableaux. Par une utilisation appropriée, elles pourraient conclure nos recherches.

Nous avons comparé les craquelures des « Disciples d'Emmaüs » (couple **B**) et celles de « La Jeune Fille à la Perle » (couple **A**) qui se trouve être un véritable Vermeer. Ces peintures ont été examinées à l'œil nu puis soumises à une radiographie. Observons les différences de chaque paire.



Macrographie

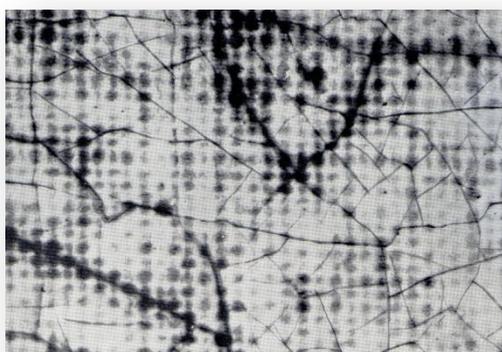


A

Radiographie



Macrographie



B

Radiographie

Dans « La Jeune Fille à la Perle », comme vous avez pu le remarquer, les craquelures visibles sans instruments sont quasiment identiques à celles passées sous radiographie. Au contraire une dissemblance est constatable en ce qui concerne celles des « Disciples d'Emmaüs ». Beaucoup plus de craquelures sont visibles à l'œil nu que d'après le résultat de la radiographie.

Nous en déduisons donc que les craquelures des « Disciples d'Emmaüs » ont été falsifiées, ce qui nous montre bien la tentative de contrefaçon de Van Meegeren. Ce dernier « test » mené dernièrement sera sans aucun doute suffisant pour démontrer que le tableau n'est en aucun cas de Vermeer. Nous pouvons ainsi venir en aide à Van Meegeren. Je le préviens sans attendre !

Chapitre 2

Discretion

et

Dissimulation

Heureux de vous revoir... Notre ami Van Meegeren, encourt la peine de mort, le temps presse. Nous nous sommes, selon lui, trop attardés sur des tests futiles. Nous devons donc faire notre maximum pour l'aider et le sortir de cette situation au plus vite.

Avez-vous pensé à chercher un indice dans la lettre ? Regardez bien... Si vous ne trouvez pas, vous pouvez toujours jeter un œil à l'indication.



Acrostiche

Vous avez vu ? Van Meegeren nous a laissé l'un de ses croquis, il semblerait qu'il représente « Les Disciples d'Emmaüs » mais il contient des indications que je n'arrive pas à décoder. Il y a notamment une flèche qui semble montrer quelque chose d'étrange. En parlant de code, j'imagine que vous avez également réussi à déchiffrer le rébus joint au dos de la lettre. Ainsi, vous avez pu remarquer qu'il signifie « RADIOGRAPHIE ». De même vous avez sûrement relevé l'annotation « ~ 5 cm » au bord du croquis.

Est-ce que nous pensons bien à la même chose ?

Observons le résultat de cette radiographie :



Radiographie d'une
partie des
« Disciples
d'Emmaüs »

Nous remarquons la présence d'une tête d'exactly 5,4 cm aux environs de la cruche. Cependant, ce visage n'apparaît pas sur le tableau. Je crois pouvoir l'expliquer. Il faut d'ailleurs que je vous avoue qu'avant qu'il ne commence à peindre, j'ai vu Van Meegeren frotter une toile du XVII^e à la pierre ponce. Je me souviens également qu'il a, par la suite, utilisé cette toile en tant que support pour « Les Disciples d'Emmaüs ». Maintenant je comprends tout !

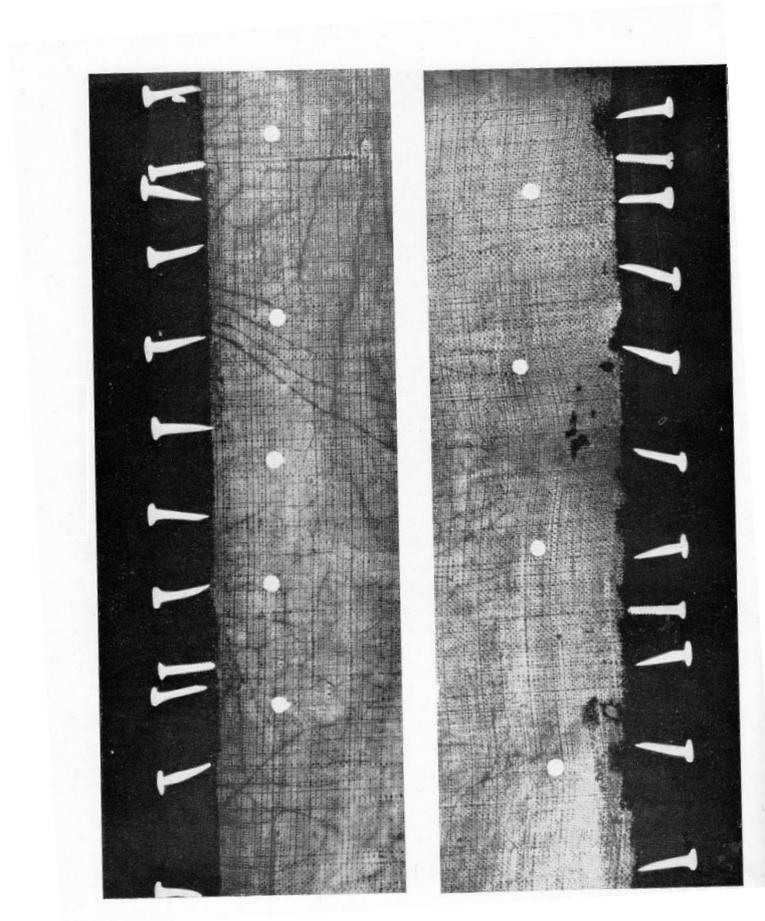
Comme je vous l'ai dit, nous apercevons un visage féminin d'après le résultat de la radiographie du tableau. Or, vous et moi n'avons jamais notifié celui-ci sur l'œuvre de Van Meegeren. Donc, la radiographie nous permettrait de révéler la peinture originelle effacée à la pierre ponce.

Il a donc agi ainsi dans le but d'effacer un ancien tableau et c'est une partie précise qui apparaît sur le résultat de la radiographie.

Cette radiographie nous permet également de nous apercevoir d'une autre faille qui, d'une façon ou d'une autre, pourrait conduire à une avancée conséquente de votre enquête. En effet, j'ai surpris mon collègue en train de modifier les dimensions d'une toile et d'un cadre datant du XVIIe siècle pour les adapter à son croquis. Croyez-bien que je m'y suis fortement opposé en raison des conséquences que cela pourrait provoquer. Aujourd'hui, cette décision maladroite peut nous aider.

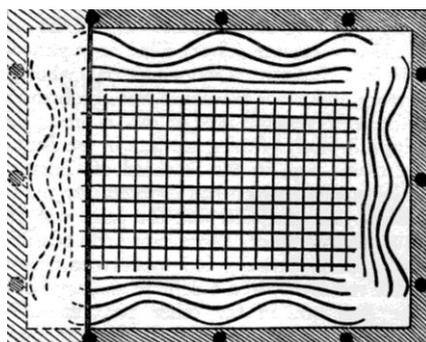
Je vous ai joint les bordures de la toile qui sont donc clouées au cadre. Remarquez-vous quelque chose d'étrange entre ces deux radiographies ?

Cadre de gauche



Cadre de droite

Vous avez raison, la toile n'est quasiment pas abîmée du côté gauche. Comme je vous l'ai dit, en redimensionnant son tableau, Van Meegeren a décidé de couper la partie gauche de la toile et a donc été contraint de refixer une partie en bon état (comme représenté sur le schéma ci-dessous).



C'est pour cela que l'on constate cette différence d'usure du support. Voilà donc un début de preuve de l'origine du tableau. Une quelconque analyse du bois du cadre n'aurait mené à aucune conclusion car, même dans des dimensions modifiées, son authenticité reste la même.

Nous avons fait ce que Van Meegeren attendait. Cependant, j'aimerais être certain que cette fois-ci nos recherches pourront alléger sa peine. Pour cette raison, je pense qu'il serait judicieux de poursuivre nos études dans le temps qui nous est imparti.

D'ailleurs, regardez ce que je viens de retrouver !

Le 10 Nov.

- H.V.M prépare ses pigments.
Mélange, à part : Blanc de Plomb, Bleu de Cobalt,
Jaune de Naples avec un liant dont l'origine m'est
incertaine.

Bakélite ???

- ➔ Aperçu la veille sur son plan de travail
- ➔ Nom scientifique : Phénol-formaldéhyde.

Une vieille page du carnet que je tenais quelques années auparavant. En effet, pendant ma carrière aux côtés de Van Meegeren, je l'ai aperçu mélanger ses pigments de peinture avec un liant spécial. Il me semble qu'il s'agissait de bakélite, un produit chimique dont la vente devenait courante à cette époque. Je crois connaître sa composition, il nous est donc possible de vérifier sa présence sur les toiles de Van Meegeren grâce à une chromatographie. Cependant, il en existe plusieurs types ; aidez-moi à choisir la méthode la plus adaptée à notre recherche.

Voici quelques documents récupérés en bibliothèque qui résument le principe et le protocole des trois techniques les plus courantes.

Chromatographie sur couche mince

I. Principe

La technique de la chromatographie sur couche mince (CCM) est fiable et rapide, c'est d'ailleurs pour cette raison qu'elle est fréquemment utilisée dans les laboratoires.

Elle repose sur les différences d'affinité des constituants d'un mélange entre une phase solide et une phase liquide.

Le but d'une CCM est de caractériser les constituants d'un mélange par comparaison avec des corps purs de référence, de vérifier la pureté d'une solution ou encore de suivre une réaction chimique.

Pour réaliser une CCM, on fixe le mélange à étudier sur une phase stationnaire (gel de silice déposé en couche mince sur une plaque d'aluminium). Ce mélange sera entraîné par une phase mobile (éluant) qui engendrera la migration et la séparation de chaque constituant de la solution. Le constituant sera d'autant plus entraîné par l'éluant s'il est soluble dans celui-ci et moins absorbé sur la phase stationnaire.

II. Matériel

- Une cuve
- Un couvercle
- Une plaque de CCM (gel de silice sur plaque d'aluminium)
- Un éluant
- Echantillons à étudier

III. Protocole

Le protocole décrit est valable pour toutes les CCM

- Préparation cuve
 - Verser l'éluant dans la cuve (entre 5 et 8 mm de haut).
 - Fermer la cuve, car elle doit être saturée en vapeur d'éluant (pour cette raison, préparer la cuve à l'avance).
- Préparation plaque
 - Tracer un trait horizontal, au crayon (à environ 10 mm du bas).
 - Déposer, à l'aide d'une pointe de capillaire, les échantillons (mélange et corps purs de référence). Ils ne doivent pas être trop gros et espacés les uns des autres (au moins 7 mm), afin d'obtenir une bonne séparation.
 - Marquer le nom des produits en haut de la plaque.

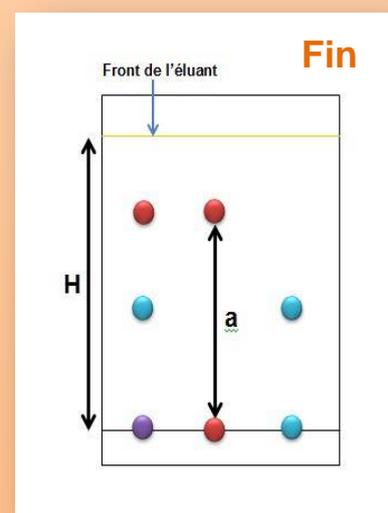
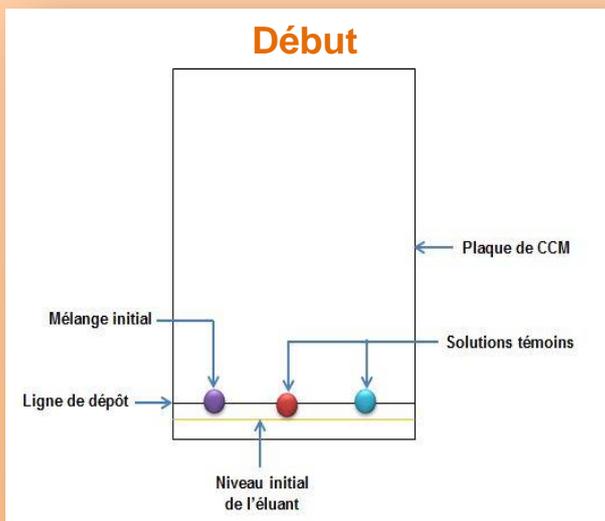
- Elution
 - Déposer verticalement la plaque dans la cuve, en ouvrant et fermant cette dernière le plus rapidement possible.
 - L'éluion commence. Laisser diffuser l'éluant mais pas trop haut.
 - Sortir la plaque et noter le front de l'éluant (hauteur H).
 - Sécher la plaque à l'aide d'un sèche-cheveux.
- Révélation
 - Ce procédé permet de rendre visibles les taches des différents composés. Pour cela on peut utiliser un révélateur chimique (diode, permanganate de potassium, ...) que l'on vaporise sur la plaque. On peut également faire une révélation aux UV car la silice contient un agent de fluorescence qui permet de voir les produits qui absorbent dans les UV).
- Calcul rapport frontal
 - Chaque constituant d'un mélange est caractérisé par un Rf (rapport frontal) défini par :

$$Rf = \frac{\text{distance parcourue par le composé}}{\text{distance parcourue par le solvant}} = \frac{a}{H}$$

- Ce Rf dépend de la composition et de la saturation en vapeur dans la cuve de l'éluant ainsi que de la nature et l'épaisseur de la phase stationnaire. Mais que le constituant soit pur ou dans un mélange, ou que sa concentration soit plus ou moins élevée, le Rf est le même.

Remarque :

- Laisser saturer l'éluant pendant au moins 15 minutes (mais ça dépend tout de même de la température ambiante)
- Les dépôts ne doivent pas tremper dans l'éluant.
- Ne pas toucher la plaque de CCM avec les doigts.
- Ne pas déplacer la cuve pendant l'éluion.
- Pour calculer la distance a, prendre le milieu des tâches.



Chromatographie en Phase Liquide

Le principe de cette chromatographie est de faire passer grâce à une pression extérieure, une phase mobile (liquide ou solide) à travers une colonne dans laquelle se situe une phase stationnaire. Nous expliquerons ici la chromatographie utilisant une phase stationnaire liquide.

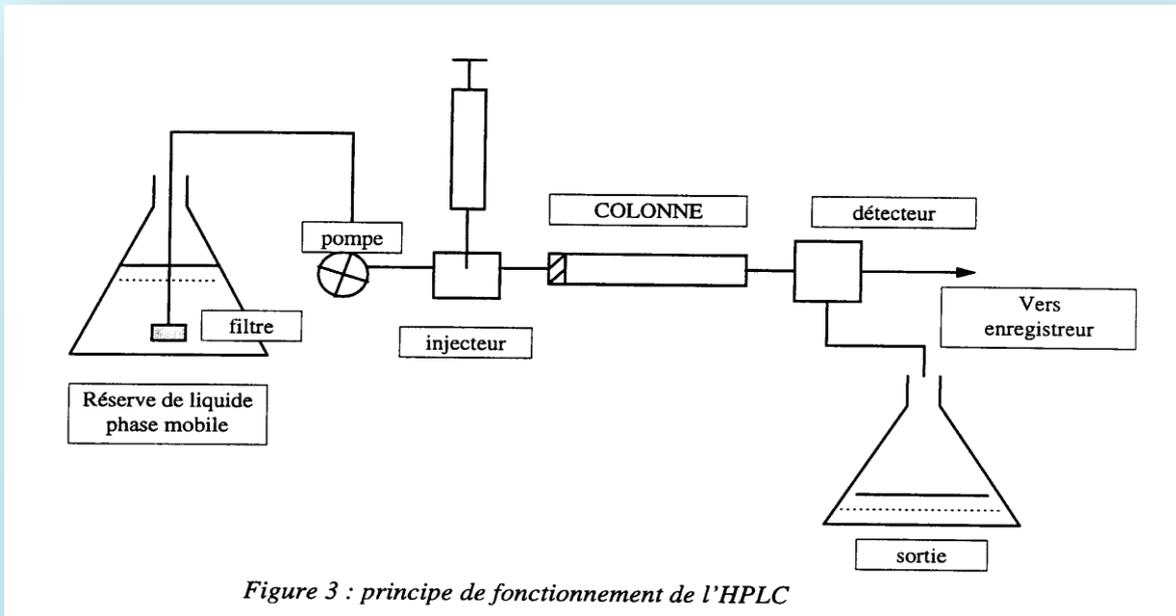


Figure 3 : principe de fonctionnement de l'HPLC

Instrumentation

- Les réservoirs utilisés sont en verre ou en acier inoxydable pour résister à la corrosion, et contiennent les solvants. Souvent, les solvants contiennent du gaz qui s'est dissous ou bien des poussières en suspension, qui peuvent perturber la détection et le bon fonctionnement des pompes. Les solvants doivent donc passer par un dégazage et une filtration avant leur utilisation.
- Les pompes doivent pouvoir atteindre des pressions de 200 bars ou plus. Les pompes doivent également pouvoir contenir un éluant de composition fixe (un seul solvant) ou bien variable (avec plusieurs solvants de polarité différente). Grâce aux pompes à déplacement, le solvant est poussé par un piston, tandis qu'avec les pompes alternatives, le solvant est pompé par le mouvement de va-et-vient d'un piston.
- L'injection du soluté se fait à l'aide d'une seringue à travers un septum (cloison séparant 2 cavités), ou bien à l'aide d'une vanne à boucle. L'échantillon introduit dans la boucle déplace le solvant qui s'y trouve. Il est injecté à faible pression par une seringue calibrée.
- La colonne est le plus souvent en acier inoxydable, son diamètre varie de 4 à 10 mm et sa longueur entre 5 et 30 cm. Il existe des micro-colonnes dont le diamètre est de 1 à 4,5 mm et la longueur est de 3 à 7,5 cm. L'avantage est principalement la réduction du temps de séparation et l'économie de la phase mobile, souvent très chère.
- Le détecteur est spécifique à chaque application, contrairement à la chromatographie en phase gazeuse. Il existe des détecteurs pour les propriétés de la phase mobile (indice de réfraction, densité) et d'autres pour les propriétés du soluté (absorbance dans l'ultraviolet, fluorescence).

Deux phases stationnaires peuvent être utilisées : un film liquide imprégné sur un support (silice). L'inconvénient majeur est que le film peut être emporté par la phase mobile, c'est ce qu'on appelle le 'lessivage'. On choisira donc la deuxième phase stationnaire possible : le gel de silice*, une phase organique fixée par liaisons covalentes sur un support.

Par la suite, on compte deux types de chromatographie de partage, selon la polarité des deux phases :

- *Chromatographie à polarité de phase normale*

La phase stationnaire est **polaire** et hydrophile avec des groupements amines ($-NH_2$), nitrile ($-CN$) et/ou dialcool ou diol ($-(CHOH)-CH_2OH$) greffés sur la silice. La phase mobile, quant à elle, est lipophile – c'est-à-dire hydrophobe, et elle est miscible avec un corps gras. Le solvant, la phase mobile, est **apolaire** ; elle peut par exemple être de l'hexane. Ainsi, le soluté le moins polaire est élué en premier.

- *Chromatographie à polarité de phase inversée*

Ici, c'est la phase stationnaire qui est **apolaire**, généralement constituée d'hydrocarbures (molécules composées essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène). La phase est lipophile avec des chaînes alkyles de C_4 à C_{30} , avec des groupements propyle (C_3H_7-), phényles (C_6H_5-) et diphényles ($C_{12}H_{10}-$).

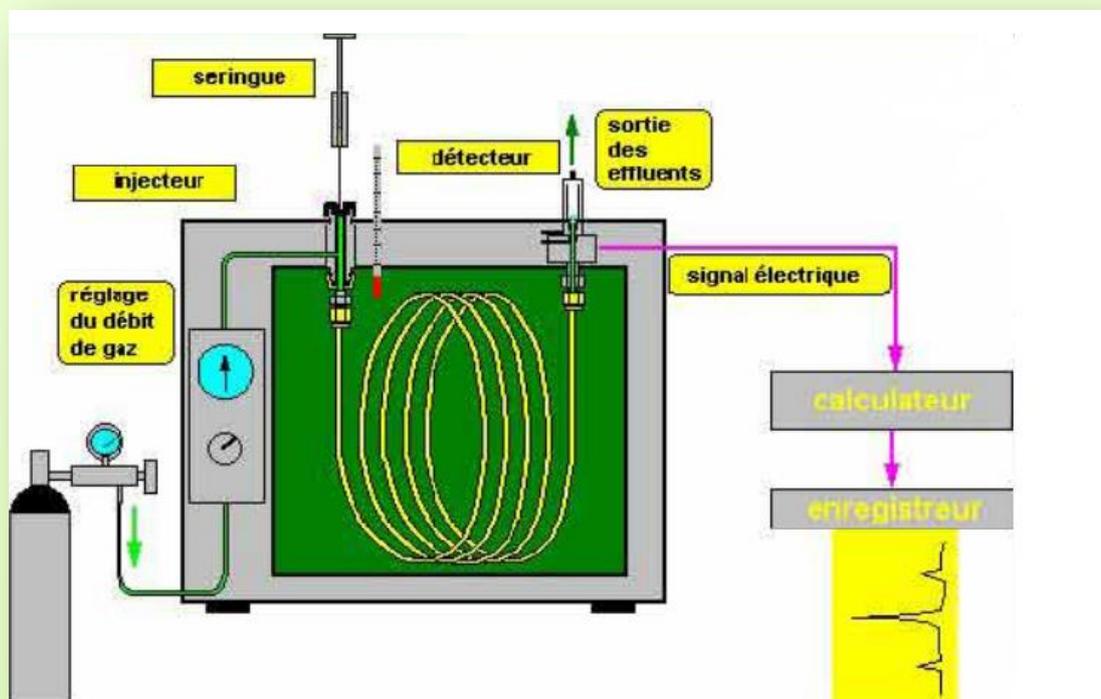
N.B : Les alkyles sont des alcanes ayant perdu un atome d'hydrogène. Nous rappelons que les alcanes sont des hydrocarbures saturés, c'est-à-dire uniquement composés de C et H. Tous les carbones sont liés à un nombre maximal d'atomes d'hydrogène. Le propane (C_3H_8) est un alcane – tandis que le groupe propyle (C_3H_7-) est un alkyle.

Le solvant est donc **polaire**, comme l'eau ou le méthanol. Les colonnes C_4 séparent les peptides (polymère d'acides aminés) et les protéines (polypeptide particulier), les colonnes C_{30} séparent les caroténoïdes (pigment orangé) et flavonoïdes (pigment allant du rouge à l'ultraviolet).

*Le gel de silice : c'est un polymère très polaire, de formule $SiO_2(H_2O)_n$ (avec n un entier naturel proche de 0). Dans la colonne, il peut être sous forme de microsphères de diamètre variant de 1 à 12 μm , ou bien sous la forme d'une seule pièce poreuse. Plus les particules sont petite ($d \sim 2\mu m$), plus la surface de contact augmente et plus l'efficacité de la colonne augmente.

Chromatographie en Phase Gazeuse

Son concept a été créé par Richard Synge et Archer Martin en 1941. Le principe est le même que celui de la chromatographie en phase liquide. Cependant, les phases mobiles sont des gaz et non pas des liquides. Il existe deux techniques de séparations : la chromatographie gaz-solide avec une phase stationnaire solide, et la chromatographie gaz-liquide qui nécessite l'utilisation d'une phase stationnaire liquide fixée sur un support poreux inactif. La première est peu utilisée, car la phase stationnaire peut laisser des traînées et fausser les résultats. Nous aborderons donc une chromatographie gaz-liquide.



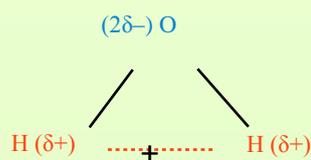
Principe

L'échantillon est composé de molécules gazeuses ou vaporisables par chauffage. Il est poussé par un gaz vecteur inerte (He , N_2 , H_2 ou Ar). La séparation se fait selon la polarité des molécules, tout comme dans la chromatographie en phase liquide. Une phase stationnaire polaire retient les molécules polaires et permet l'élution des molécules apolaires en premier. Il est difficile de savoir quel matériel utiliser car un certain nombre d'injecteurs, de colonnes et de détecteurs existent, et sont choisis selon chaque échantillon.

Polarité

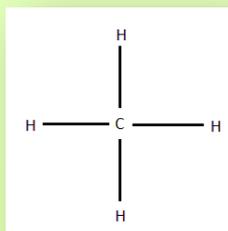
La polarité d'une molécule se joue tout d'abord dans les liaisons covalentes. Une liaison est dite polarisée si la différence d'électronégativité des atomes liés est conséquente – l'électronégativité est la capacité qu'a un atome d'attirer plus ou moins les électrons. Un atome très électronégatif sera le « pôle négatif », noté δ^- , de la molécule tandis que l'atome auquel il est lié et à qui il prend des électrons, sera le « pôle positif », noté δ^+ . Par exemple, une molécule d'eau H_2O est composée d'un atome d'oxygène dont l'électronégativité vaut $X = 3,45$ et de deux hydrogène avec $X = 2,2$. La différence est assez importante pour que la liaison soit considérée comme polarisée.

Cependant une molécule dipolaire ou avec de nombreuses liaisons polarisées n'est pas forcément polaire : pour qu'elle le soit, le centre géométrique des pôles négatifs et celui des pôles positifs ne doivent pas être confondus. Reprenons l'exemple de l'eau.



Ici, le centre géométrique – ou barycentre – des charges positives est distinct du barycentre des charges négatives (qui se trouve au niveau de l'atome d'oxygène) ; la molécule d'eau est donc polaire.

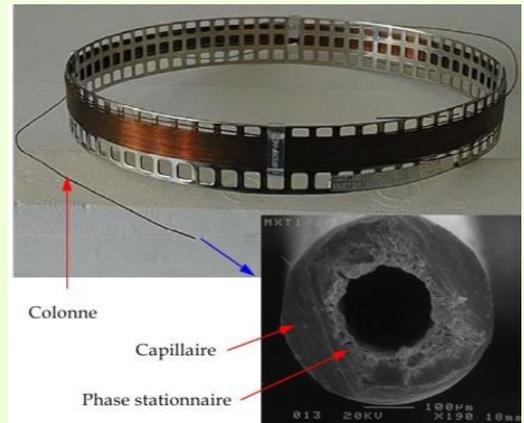
Prenons maintenant une molécule telle que le méthane (l'atome bleu est très électronégatif, les rouges ne le sont presque pas).



Dans le cas du méthane, les barycentres sont confondus : la molécule n'est pas polaire.

Instrumentation

La colonne capillaire: c'est un tube de silice fondue, souple, étirable et relativement résistant. Leur revêtement externe est thermostable (stable à haute température) et est souvent un métal pour la robustesse ; le revêtement interne, c'est-à-dire la phase stationnaire, est polaire : du méthylpolysiloxane, flexible et résistant. Utilisée pour séparer des quantités d'échantillon inférieures à 1 μ g, elle mesure entre 5 et 100 m et a un diamètre de 0,1 à 0,53 mm. Elle reçoit 0,1 μ L d'échantillon.



La colonne remplie: C'est un tube en métal (Acier, Cuivre ou Aluminium). La phase stationnaire est un support poreux inerte constitué de grains d'environ 0,2 mm greffés. Elle mesure de 1 à 6 m et a un diamètre d'environ 3,1 à 6,5 mm. Le but est d'augmenter l'aire de contact entre la phase stationnaire et la phase mobile au maximum. Elle reçoit une quantité d'échantillon entre 1 et 20 μ L.

Détecteur : Il en existe deux types :

- *le détecteur universel* (ou détecteur à ionisation de flamme) : il consiste à identifier les molécules par étalonnage, c'est-à-dire par réglage ou caractérisation de l'appareil. Un 'étalon' est l'équivalent d'un modèle, une référence. Il a une très grande sensibilité et détecte les composés organiques.

- *le spectromètre de masse* : très sensible aussi, le principe est d'envoyer les molécules de l'échantillon sur une 'cible'. Cette technique joue sur la masse molaire d'un élément. Plus une molécule est lourde, plus elle atteindra un point éloigné de la cible. Chaque masse molaire est spécifique à un élément, ainsi la cible a été marquée par tout un éventail de molécules connues. Lorsque la molécule est envoyée, selon sa masse molaire, elle touche une marque spécifique et un signal électrique est transmis à un logiciel qui affiche les résultats. Ce détecteur nécessite une précision très grande, car chaque masse caractérise un élément différent.

L'injecteur est rempli grâce à l'insertion d'une microseringue dans le septum (ou diaphragme). Les colonnes capillaires nécessitent l'utilisation d'un injecteur split/splitless, car les quantités testées sont minimales. Il a été créé pour qu'un diviseur ne remplisse l'injecteur que d'une fraction d'échantillon, et le reste est jeté. L'échantillon passe par une chambre de vaporisation dans l'injecteur, qui est à environ 50°C au-dessus de la température d'ébullition de l'élément le moins volatil.

Mauvaise idée !!

La Bakélite n'est soluble que dans un nombre réduit de solvants. Par conséquent, si la Bakélite est bien présente, notre échantillon resterait immobile sur le gel de silice on ne pourrait pas l'identifier.

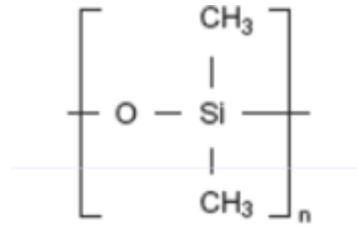
Mauvaise idée !!

Pour un problème de solubilité, l'échantillon ne suivrait pas la phase mobile dans la colonne. Cette technique n'aboutirait pas à l'identification de la Bakélite, si elle est bien présente.

Bonne idée !!

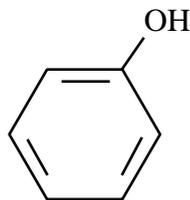
En effet par élimination, la chromatographie en phase gazeuse est la meilleure option car toutes les molécules de notre échantillon sont vaporisables, y compris la potentielle Bakélite.

Maintenant que nous avons déterminé la méthode à utiliser, nous pouvons effectuer la chromatographie. En attendant, laissez-moi vous expliquer le fonctionnement de la colonne capillaire. La phase stationnaire, comme je l'ai dit, est du méthylpolisiloxane, polaire. Vous voyez ici sa composition.



Il est expliqué dans les documents que j'ai rassemblés que la polarité dépendait de l'électronégativité des atomes. Dans cette molécule, les groupements CH₃ ne sont pas polarisés car la différence entre l'électronégativité du carbone et celle de l'hydrogène n'est que de 0,35. Cependant, l'oxygène est très électronégatif (X=3,44), tandis que le silicium l'est peu (X=1,9). La liaison O — Si est donc très polarisée, ce qui fait du méthylpolisiloxane une molécule polaire, puisque les barycentres ne sont pas confondus.

Quant à notre liant, ce que nous voulions trouver grâce à la chromatographie, il est très polaire également. Voyez, la bakélite, de son vrai nom le phénolformaldéhyde, est un polymère d'hydrocarbures avec un grand nombre de groupements phénol. Les liaisons CH sont considérées non polarisées, mais le phénol quant à lui contient une liaison OH polarisée. Pour l'oxygène, X=3,44 et pour l'hydrogène, X=2,2.



Ainsi, dans la molécule de bakélite, les parties constituées de phénol sont polaires puisque les barycentres des pôles positif et négatif ne sont pas confondus. Les chaînes carbonées sont apolaires.

Cela signifie que la bakélite sera éluee dans les derniers, puisque la phase stationnaire est polaire, elle retient les molécules polaires. C'est sans doute ce qui s'affichera sur le chromatogramme.

Maintenant que vous avez réalisé la chromatographie en phase gazeuse, vous pouvez observer, sur le chromatogramme, un « pic » correspondant au phénol-formaldéhyde.

Comme ce composé n'existait pas encore à l'époque de Vermeer, on peut affirmer par ce résultat qu'il s'agit bel et bien d'un faux tableau.

Dépêchons-nous d'aller soumettre nos études aux experts et juges afin de sauver une bonne fois pour toute notre ami.

Chapitre 3

Honneur

et

Ultime prouesse

Vous aussi ?... Vous avez lu les journaux ?... Tous ces efforts en vain !... Cela fait déjà trois jours mais je ne réalise toujours pas. Mourir d'une crise cardiaque, après avoir finalement obtenu la réduction de sa peine, n'est-ce pas ironique ? Et ces critiques qui n'en finissent pas de déblatérer et de dénigrer le travail de notre défunt ami. Malgré toutes les preuves que nous avons fournies ils refusent d'y croire ?! Après avoir fait l'éloge de ce tableau, qu'ils jugeaient être « LE chef d'œuvre [...] dont chaque pouce ne pouvait être que de Vermeer », ils sont bien trop couards pour reconnaître qu'ils se sont fait abuser par les talents de Van Meegeren.

Il est donc de notre devoir de venger son honneur. Nous réussirons, en persistant, à leur imposer une preuve qu'ils ne pourront pas contester, et à laver son nom de toutes critiques.

Justement, j'ai depuis peu été informé d'une toute nouvelle technique scientifique, basée sur la radioactivité des éléments. Comme sa peinture contenait du plomb (dans l'un de ses pigments, j'en parlais sur ma page de carnet), dont l'isotope du plomb-210 est radioactif, nous avons de nouveau une chance, grâce à cette méthode novatrice appelée datation, de prouver que Van Meegeren est bien l'auteur des « Disciples d'Emmaüs ». En effet, nous serons capables de montrer qu'il est impossible que Vermeer ait pu peindre ce tableau.

Cette fois-ci, il est donc impératif que notre test et je dirai même démonstration, soit parfaite. C'est pour cela que je vous ai rapporté quelques informations sur la radioactivité : notion fondamentale qui est utilisée dans ce que nous allons réaliser : une datation.

Radioactivité



I) La radioactivité concerne les noyaux d'un atome

1) Atome et noyau

Le noyau atomique est situé au centre de l'atome. Constitué de protons (ayant une charge électrique positive) et de neutrons (n'ayant aucune charge électrique), il est alors doté d'une charge positive et concentre quasiment toute la masse de l'atome. L'atome a une structure lacunaire car le noyau est environ 100 000 fois plus petit que l'atome lui-même. En effet autour du noyau, des électrons sont en mouvements dans le vide. Les électrons sont des petites particules dont la masse est négligeable par rapport à celle des protons et neutrons (appelés des nucléons). De plus, la charge d'un électron est négative. Comme un atome est électriquement neutre, cela implique qu'il y ait autant de protons que d'électrons.

Voici le symbole de l'atome :



- A correspond au nombre de nucléons (protons + neutrons). On le nomme « nombre de masse ».
- Z correspond au nombre de protons. On le nomme « numéro atomique ».

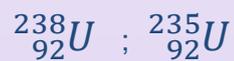
Tous les atomes d'un même numéro atome correspondent au même élément. Cependant, des atomes portant un nombre différent de neutrons peuvent appartenir au même élément.

La radioactivité en particulier les noyaux isotopes instables.

2) Isotopes

Des isotopes sont des noyaux ayant un nombre de masse différent mais le même numéro atomique (ils sont donc du même élément). Ils ont ainsi le même nombre de protons mais un nombre de neutrons différent.

Exemple : l'Uranium 238 et l'Uranium 235



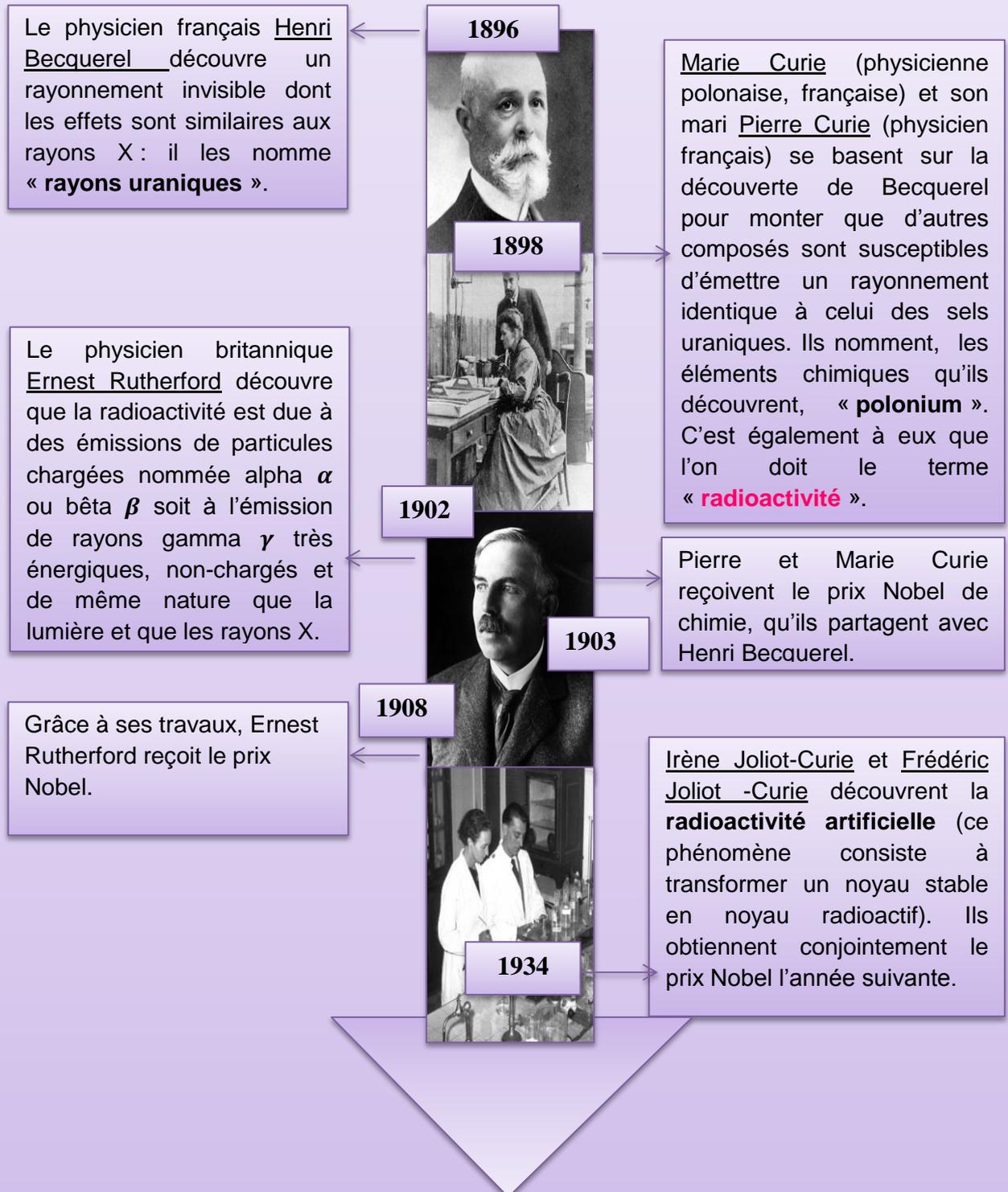
Aujourd'hui, on compte 2800 noyaux isotopes dont 264 sont stables et 2536 instables au cours du temps.

3) Radio-isotopes

Les radio-isotopes (ou radionucléides), sont comme leur nom l'indique, des isotopes radioactifs. Ces noyaux se désintègrent à un certain moment de leur existence en émettant un rayonnement. Les radio-isotopes peuvent être naturels ou artificiels. Bien que beaucoup de radio-isotopes naturels se soient désintégrés depuis leur formation (en même temps que celle de la Terre), il reste encore quelques atomes radioactifs naturels comme les radionucléides formés par l'action des rayonnements cosmiques sur certaines atomes (Carbone 14) ou ceux ayant une longue **période** (notion que nous définirons) : Uranium 238.

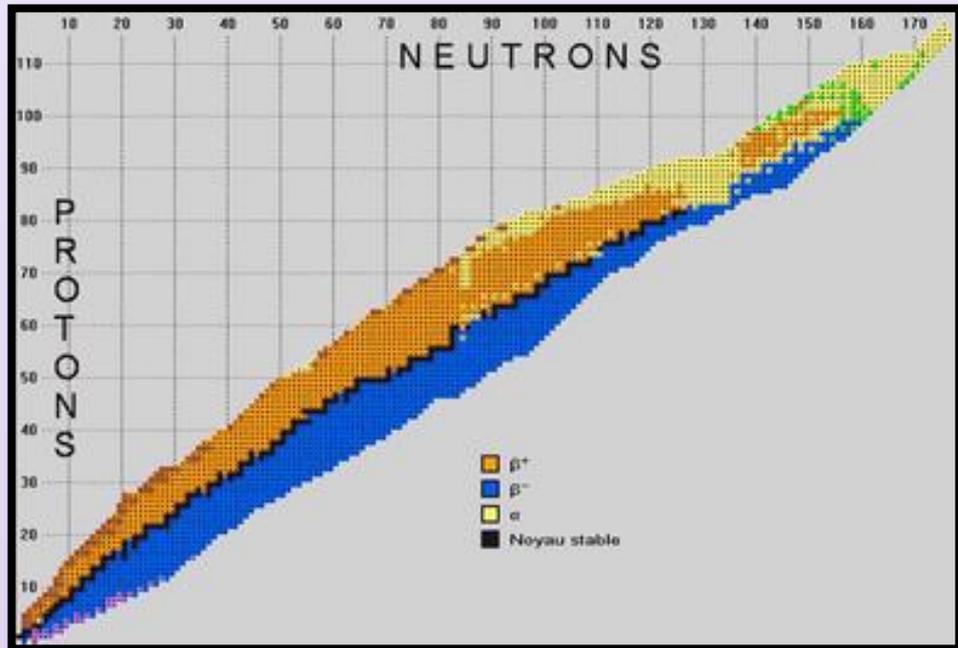
II) La Radioactivité

1) Quelques dates clés



2) Principe de la radioactivité

Tous les isotopes d'un élément ne sont stables. Certains comportent trop de protons et d'autres ont trop de neutrons. Le diagramme de Segré ci-dessous illustre ces propos.



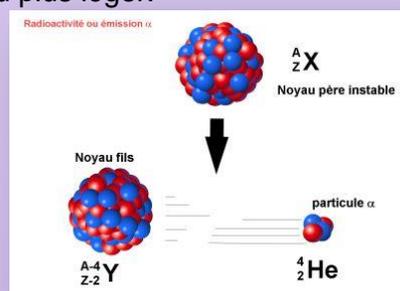
Le principe de la radioactivité repose sur la désintégration de certains éléments étant instables, qui consiste à expulser des particules et en produire un rayonnement.

Il existe différents types de désintégration radioactive :

- La radioactivité α : Les noyaux lourds (en général $A > 200$), ayant un excès de protons, ont recours à l'émission d'une particule α . Il s'agit en fait d'un noyau d'hélium.



A la suite de cette désintégration, le noyau fils possède donc 2 protons et 2 neutrons en moins. Ainsi, l'atome se transforme en un élément chimique différent, avec un noyau plus léger.

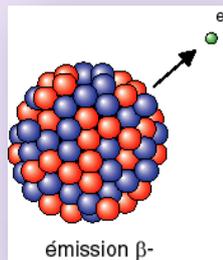


- La radioactivité β^- : Les noyaux étant trop chargés en neutrons émettent une particule β^- . Celle-ci est un électron (chargé négativement).

e^-

Au sein du noyau, un neutron se désintègre en un proton et un électron, ce dernier est alors la particule émise.

Ainsi, l'atome s'est transformé en un élément chimique différent et plus stable.

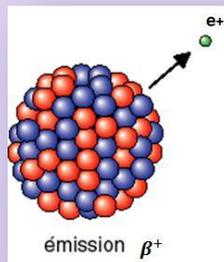


- La radioactivité β^+ : Les noyaux étant trop chargés en protons émettent une particule β^+ . Elle est constituée d'un positon (particule de même masse qu'un électron mais chargée positivement).

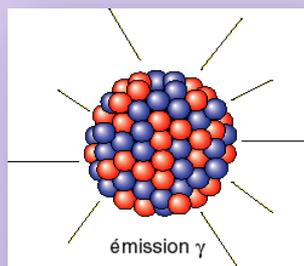
e^+

Au sein du noyau, un proton se désintègre en un neutron et un positon, ce dernier est alors la particule éjectée.

Ainsi, l'atome s'est transformé en un élément chimique différent et plus stable.



- Le rayonnement γ : A la suite d'une désintégration α ou β , le noyau fils est en état excité. Pour se rééquilibrer, il émet un rayonnement γ . Ce rayonnement est une onde électromagnétique telle que la lumière visible ou encore les rayons X.



3) Unités utilisées

Trois unités sont utilisées pour définir une activité radioactive d'un échantillon:

- Le becquerel (Bq) = le nombre de désintégration de noyaux radioactifs par seconde
- Le gray (Gy) = la dose absorbée lors d'une irradiation équivalente à un joule par kilogramme de matière.
- Le sievert (Sv) = mesure l'effet biologique d'une irradiation reçue. Cette unité prend en compte les parties du corps exposées et le type de rayonnement.

4) Demi-vie

A force de se désintégrer, un élément perd sa radioactivité. On nomme « demi-vie » (ou période), la durée nécessaire à un radioélément pour que la moitié de sa masse se désintègre. Autrement dit, après une période, il reste 50% de la radioactivité et au bout de deux périodes successives, il ne reste plus que 25%. Donc avec le temps, la radioactivité disparaît.

	Période	Unité	Emetteur
Uranium - 238	4,468	Milliards d'années	Alpha
Radium - 226	1 600	Ans	Alpha
Plomb - 210	22,3	Ans	Bêta +
Carbone 14	5 730	Ans	Bêta -

Utilisation de la radioactivité

Malgré qu'elle soit nocive pour la santé, la radioactivité est utilisée dans les centrales nucléaires, dans la bombe atomique, dans la bombe H, dans la médecine (notamment avec les traceurs radioactifs) ainsi que dans diverses datations.

Passons maintenant à l'explication de la technique de datation !

La Datation

Principe général

La datation est la méthode qui consiste à « dater » (donner un âge à) un objet (au sens large) étudié et donc de le situer dans le temps. Pour déterminer cet âge, plusieurs méthodes ont donc été mises en œuvre dans de multiples domaines tels que la géologie, l'archéologie, la médecine (notamment lors des autopsies)...etc

La datation est ainsi divisée et subdivisée en de nombreuses branches, en fonction de l'objet et du cadre de l'étude.

Datation absolue

Cette datation est utilisée dans le but d'accéder directement à l'âge d'un objet, aboutissant donc à un résultat exprimé en unité de temps. Elle s'oppose ainsi à la datation relative, qui permet la reconstitution d'une chronologie d'éléments, les uns par rapport aux autres (cette dernière est particulièrement employée en géologie). La datation absolue est principalement basée sur l'étude de la vitesse de phénomènes de transformations physico-chimiques.

Datation Radiométrique

La datation radiométrique (ou par radiochronologie) est une datation assez précise basée sur la diminution du nombre d'isotopes radioactifs (radio-isotopes) au cours du temps. Autrement dit, des noyaux instables (dits pères ou parents) se désintègrent en noyaux fils du même ou d'un autre élément.

Prenons un exemple concret de datation pour y voir plus clair : la datation au Carbone 14. Il existe dans l'atmosphère terrestre trois isotopes pour l'élément carbone : le carbone 12 (le plus fréquent), le carbone 13 et le carbone 14 (très rare). Précisons que le carbone 12 et le carbone 13 sont stables, c'est-à-dire qu'ils ne se désintègrent pas, contrairement au carbone 14.

Le carbone 14 se désintègre en azote par l'émission d'une particule β^- (électron) nous donnant ainsi l'équation



La datation radiométrique est réalisable à partir de l'analyse d'un échantillon de noyaux radioactifs, présents dans l'objet d'étude, qui décroît en fonction du temps.

Si l'on souhaite déterminer la mort d'un corps, par exemple, on peut utiliser la datation au carbone 14. En effet, le carbone 12 tout comme le carbone 14 se combinent à l'oxygène pour ainsi former du CO_2 . Or durant la vie d'un individu, celui-ci ingère par de multiples voies du dioxyde de carbone (en respirant, en se nourrissant...etc).

Pour effectuer ce type de datation, le paramètre temps est très important et constitue plusieurs parties de l'étude. Tout d'abord, le résultat souvent attendu est une donnée chiffrée en unités de temps (années, secondes, etc...) qui correspond à la durée écoulée depuis la fermeture du système (début du processus de désintégration des noyaux) jusqu'au moment présent (début de l'étude). Lorsque l'on dit que la datation par radiochronologie est principalement basée sur la recherche de l'instant de la fermeture du système étudié cela signifie que l'on cherche depuis combien de temps la désintégration a commencé.

Pour notre datation du corps, on recherche le temps qu'il s'est écoulé depuis la mort de l'individu jusqu'à l'étude que nous faisons actuellement. Pour cela il faut se dire qu'un individu qui respire, se nourrit (vit, tout simplement) effectue constamment des échanges de CO₂ avec son environnement. Ainsi, la quantité de carbone 14 et de carbone 12 présent dans son organisme est égale à celle présente dans l'atmosphère terrestre.

Seulement, à sa mort, l'individu ne respire plus et ne se nourrit plus : il n'y a plus d'échange entre l'environnement et le corps. La quantité de carbone 12 va donc rester stable (puisque le carbone 12 est un isotope stable) mais le carbone 14 va, lui diminuer dans le corps de l'individu puisqu'il s'agit d'un radio-isotope qui se désintègre (en azote). Au fur et à mesure que le temps passe, il restera donc autant de carbone 12 que lorsque l'individu vivait mais il restera de moins en moins de carbone 14 dans le corps.

Dans un milieu où les radio-isotopes sont constamment renouvelés (atmosphère terrestre), on s'intéresse à un échantillon présentant ces radio-isotopes (carbone 14) que l'on compare avec le total des isotopes correspondants à cet élément, et bien sûr présents dans l'échantillon (carbone 12, puisque la quantité de carbones 13 et 14 est négligeable par rapport au carbone 12). Ainsi, on mesure le taux (supposé) fixe, aussi appelé Taux initial:

$$\text{Taux initial} = \frac{N_{\text{radioactif}}}{N_{\text{total}}} \quad \text{Taux initial} = \frac{\text{Carbone 14}}{\text{Carbone 12}}$$

Avec $N_{\text{radioactif}}$ la quantité de matière (ou le nombre) de radio-isotopes parents qui se renouvellent et N_{total} la quantité de matière (ou le nombre) totale de l'ensemble des isotopes de l'élément.

Ce taux est considéré comme fixe car on suppose que la quantité de noyaux radioactifs qui se désintègre dans le milieu est renouvelée par une quantité identique. Il définit les conditions initiales *1 (dont nous aurons besoin plus tard pour trouver la solution de l'équation différentielle du premier ordre).

On effectue ensuite la même mesure dans le milieu qui est l'objet de notre étude (corps inerte d'un individu) et où la quantité de radio-isotopes (carbone 14) n'est pas renouvelée. Ce non-renouvellement est dû à l'arrêt d'échange (de radio-isotopes) avec le milieu depuis la fermeture du système (mort de l'individu). Celle-ci correspond donc au début du processus de désintégration des radio-isotopes qui ne sont alors plus renouvelés : ce qui mène donc à la diminution du nombre de noyaux de radio-isotopes de notre échantillon de départ.

On mesure donc le taux trouvé :

$$\text{Taux trouvé} = \frac{N_{\text{radioactif}}}{N_{\text{total}}} \quad \text{Taux trouvé} = \frac{\text{Carbone 14}}{\text{Carbone 12}}$$

Avec, cette fois, $N_{\text{radioactif}}$ la quantité de matière (ou le nombre) de radio-isotopes qui ne se renouvellent plus (**carbone 14**) et N_{total} la quantité de matière totale (ou le nombre) de l'ensemble des isotopes de l'élément (**carbone 12**).

Ainsi, puisque la population, ici représentée par la quantité de radio-isotopes $N_{\text{radioactifs}}$, ne cesse de diminuer en fonction du temps, on aura une valeur différente selon les moments t d'étude du nombre de noyaux.

Voici enfin les méthodes de calculs utilisées en datation

Evolution temporelle des systèmes radioactifs

1) Un phénomène aléatoire

Le phénomène de désintégration est imprévisible. Autrement dit, pour un noyau instable donné, il est impossible d'anticiper la date de sa désintégration. En effet, ce phénomène est totalement aléatoire. Cependant, il est possible de connaître la probabilité de désintégration de ce noyau (en unité de temps). Celle-ci est dépendante de l'élément auquel se rapporte le noyau et en aucun cas de l'âge du noyau qui ne vieillit pas. Ce caractère étant aléatoire, pour un ensemble de noyaux instables (identiques), on ne peut prévoir lesquels se désintégreront à une date donnée mais on peut anticiper les nombre de noyaux désintégrés. Ainsi, on peut envisager un traitement statistique des données : envisager l'évolution du nombre de noyaux radioactifs (d'un échantillon) en fonction du temps.

2) Constante radioactive

La constante radioactive notée λ dépend de chaque noyau considéré. Elle représente la probabilité de désintégration d'un noyau par unité de temps et s'exprime en s^{-1} .

3) Loi de décroissance radioactive

On note n le nombre moyen de désintégrations de noyaux d'un échantillon lors d'une durée Δt .

N est le nombre de noyaux non-désintégrés à la date t

$N-n$ est le nombre de noyaux non-désintégrés à la data $t+\Delta t$ (très proche de t).

On cherche la variation du nombre de noyaux radioactifs (non désintégrés) de l'échantillon :

$$\Delta N = N(t+\Delta t) - N(t) = N - n - N = -n$$

Ainsi, on obtient : **$-n = -\Delta t$**

- Le nombre moyen de désintégrations produites par seconde par l'échantillon est l'activité moyenne $A(t)$ exprimée en Becquerel (Bq).

Ainsi on a $A(t) = \frac{n}{\Delta t}$ soit **$A(t) = \frac{-\Delta N}{\Delta t}$**

- De plus, on admet que l'activité moyenne $A(t)$ est proportionnelle au nombre de noyaux non-désintégrés à la date t que l'on note $N(t)$.

D'où on a $A(t) = \lambda N(t)$

Avec, la constante radioactive λ exprimée en s^{-1} (comme vu précédemment) ;

On obtient donc, d'après nos deux dernières équations :

$$\frac{-\Delta N}{\Delta t} = \lambda N(t)$$

On arrive donc à la loi de décroissance radioactive :

Pour un très court intervalle de temps (infinitésimal),

$$\boxed{-\lambda N(t) = \frac{dN}{dt}} = N'(t)$$

Notre équation correspond donc à une équation différentielle du premier ordre :

$$y' + ay = 0$$

Elle admet donc une solution du type

$$N(t) = C.e^{-\lambda t}$$

avec C constante trouvée grâce aux **conditions initiales** *1 ($N(0) = N_0$)

Ainsi, selon la loi de décroissance radioactive :

Le nombre de noyaux radioactifs $N(t)$ présents à la date t dans un échantillon est donné par :

$$\boxed{N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t}}$$

Avec N_0 nombre de noyaux radioactifs initialement présents.

4) Demi-vie

La demi-vie, ou période radioactive, T (ou $t_{1/2}$) est, pour un type de noyaux radioactifs, la durée au bout de laquelle la moitié des noyaux radioactifs initialement présents dans l'échantillon se sont désintégrés. Elle n'a donc qu'une valeur statistique et nous indique qu'un noyau radioactif non désintégré a une chance sur deux de disparaître à chaque demi-vie. Autrement dit :

$$N(T) = \frac{N_0}{2}$$

De plus

$$N(T) = N_0 \cdot e^{-\lambda T}$$

Donc

$$N_0 \cdot e^{-\lambda T} = \frac{N_0}{2}$$

$$\Leftrightarrow e^{-\lambda T} = \frac{1}{2}$$

$$\Leftrightarrow -\lambda T = \ln\left(\frac{1}{2}\right)$$

On utilise une des propriétés de la fonction logarithme : pour tout x réel

$$\ln(e^x) = x$$

$$\Leftrightarrow -\lambda T = \ln(1) - \ln(2)$$

Soient a et b deux réels strictement positifs :

$$\ln\left(\frac{a}{b}\right) = \ln(a) - \ln(b)$$

$$\Leftrightarrow -\lambda T = 0 - \ln(2)$$

$$\ln(1) = 0$$

$$\Leftrightarrow \lambda T = \ln(2)$$

$$\Leftrightarrow T = \frac{\ln(2)}{\lambda}$$

Ainsi, la demi-vie est reliée à la constante de temps par la relation :

$$T = \frac{\ln(2)}{\lambda}$$

Nous voilà donc sur le point de réaliser une datation radiométrique. Mais tout d'abord il faut que vous sachiez pourquoi il est possible de la réaliser. Comme je vous l'ai dit, ma page de carnet présentait une note précisant que Van Meegeren utilisait du blanc de plomb dans ses peintures. Nous en avons donc prélevé un échantillon.

Le blanc de plomb (aussi appelé céruse) est un oxyde de plomb de formule brute $(PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$ contenant, comme son nom l'indique, du plomb. Or le plomb étant un radio-isotope, il nous est possible de réaliser une datation dite au plomb-210 (210 étant le nombre de masse du radio-isotope). Mais ne vous réjouissez pas trop vite, il y a un léger inconvénient à propos de cette datation qui complique légèrement les calculs à effectuer. Il n'y a cependant pas de quoi s'inquiéter puisque nous sommes de grands esprits scientifiques... Laissez-moi donc vous expliquer.

Le plomb-210 provient de la désintégration de l'**uranium-238**. En effet ce dernier radio-isotope subit de nombreuses désintégrations et devient du **radium-226** qui se désintègre lui-même en **plomb-210**, qui à son tour se désintègre en **plomb-206**.

Pour vous aider voici un schéma de la désintégration des éléments provenant de l'uranium :

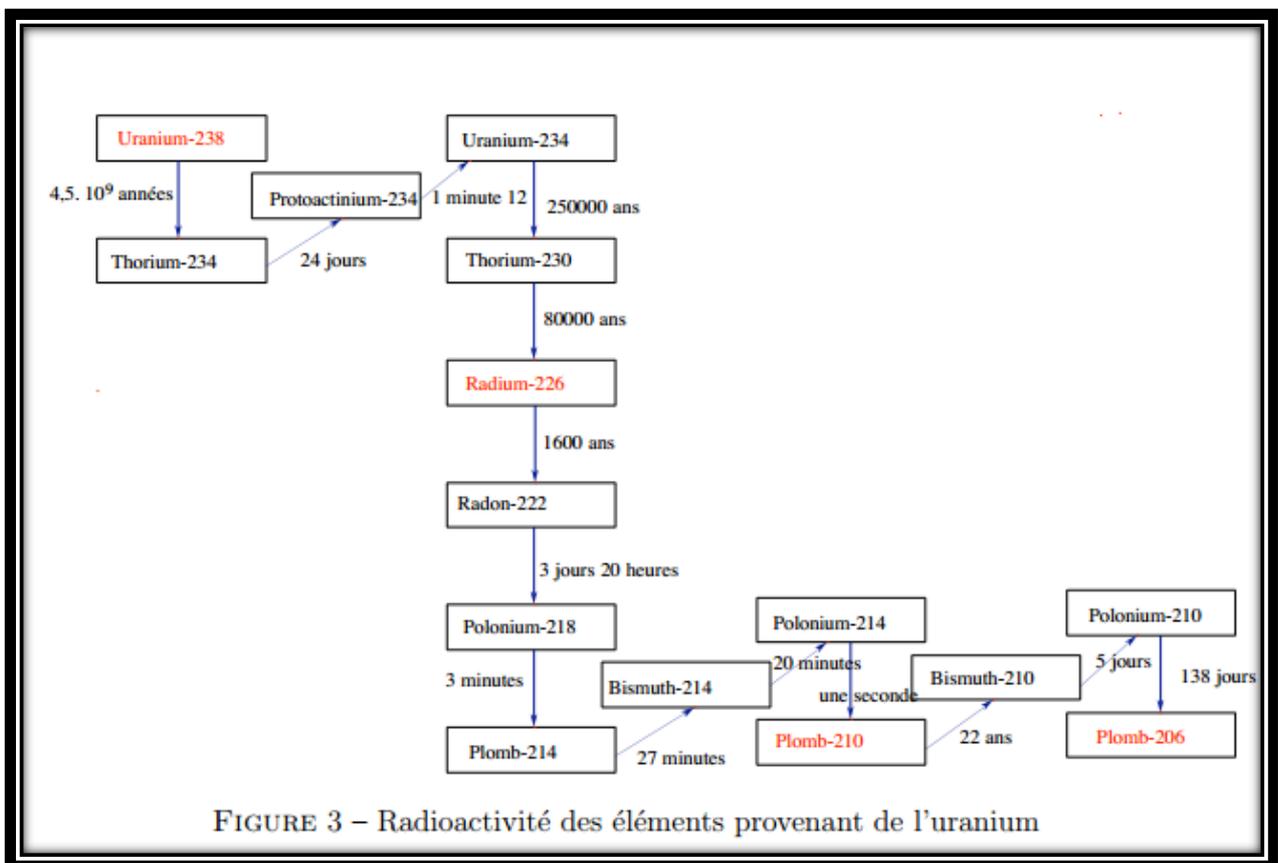


FIGURE 3 – Radioactivité des éléments provenant de l'uranium

Ce schéma nous transmet deux informations importantes à propos de la désintégration de l'uranium. Tout d'abord, il confirme ce que j'ai précédemment évoqué, à savoir que l'Uranium-238 se désintègre en Radium-226 qui devient du Plomb-210, à son tour désintégré en Plomb-206. De plus, on peut lire les périodes (demi-vies) de chaque élément. Ainsi, on sait que la moitié des noyaux d'uranium-238, de radium-226 et de plomb-210 (présents dans l'échantillon) seront désintégrés en respectivement 4,5 milliards d'années, 1600 ans et 22 ans.

Ici, comme vous le savez, nous allons bien-sûr nous préoccuper de la désintégration du plomb-210 (en plomb-206). Cependant, nous devons également tenir compte de celle du radium-226.

En effet, l'uranium-238 se trouve sur Terre sous forme de minerai d'uranium. Dans ces minerais il y a ce qu'on appelle un équilibre radioactif ; c'est-à-dire que le plomb-210 désintégré est remplacé à l'identique par la désintégration du radium-226 (elle-même compensée par celle de l'uranium-238).

Maintenant parlons donc de la fermeture du système. Lorsque le minerai est traité dans le but précis d'en extraire le plomb, une grande majorité de l'uranium et du radium sont supprimés (90 à 95 %) avec ce qu'on appelle les scories : résidus solides des opérations de traitement des minerais métalliques. Ainsi, le plomb « purifié » que l'on retrouve dans la céruse n'est plus équilibré par la désintégration du radium : le système est fermé.

Venons-en maintenant à l'introduction de l'équation différentielle qui va nous permettre de retrouver la date du début de la désintégration du plomb-210 (traitement du minerai d'uranium). La légère complication dont je vous ai précédemment parlé est due au fait qu'il reste néanmoins, dans le blanc de plomb, du radium ce qui implique que nous devons aussi bien tenir compte de la désintégration du plomb-210 que celle du radium-226.

Allons-y, commençons dès maintenant notre datation !

On note $p(t)$ et $r(t)$ le nombre respectif d'atomes de plomb-210 et de radium-226 par gramme de blanc de plomb au temps t . Indépendants l'un de l'autre, ces éléments se désintègrent en suivant la loi de désintégration. Ainsi on a

$$p'(t) = -\lambda p(t) \quad \text{et} \quad r'(t) = -\mu r(t)$$

Ces éléments coexistant ensemble dans le blanc de plomb, on obtient l'équation :

$$p'(t) = -\lambda p(t) + \mu r(t)$$

Puisque nous devons tenir compte de la désintégration du radium-226 donnant du plomb-210.

Cependant, n'oublions pas l'une des données du schéma de la désintégration de l'Uranium-238 : la période du radium-226 est de 1600 ans. Or les données de temps que nous utilisons sont bien moins grandes ; la demi-vie du plomb-210 est de 22 ans et cette datation a pour but de nous montrer que Johannes Vermeer n'a pas pu être l'auteur de ce tableau. Etant mort en 1675 et notre datation étant réalisée en 1968 (et oui le temps passe vite !) soit 293 ans de différence, la période du radium est très grande par rapport à ces données de temps. Ainsi, on peut admettre que $r(t)$ est constant (faites-moi confiance, l'erreur scientifique est moindre) et égal à r .

On obtient donc l'équation différentielle :

$$p'(t) = -\lambda p(t) + \mu r$$

Nous avons ici à faire à une équation différentielle du premier ordre avec second membre constant du type : $y' = ay + b$ qui a pour solution l'ensemble des fonctions

$$t : \mapsto k.e^{at} - \frac{b}{a}$$

où k est un réel quelconque, donné par les conditions initiales.

Ainsi nous avons notre équation $p'(t) = -\lambda p(t) + \mu r$ avec $a = -\lambda$ et $b = \mu r$

D'après le théorème, l'ensemble des solutions est :

$$p(t) = k.e^{-\lambda t} - \left(\frac{\mu r}{-\lambda}\right)$$

$$p(t) = k.e^{-\lambda t} + \frac{\mu r}{\lambda}$$

Or, si l'on pose t_0 temps qui correspond au début de la désintégration du plomb-210 alors pour tout $t = t_0$ $p(t_0) = p_0$

avec p_0 le nombre d'atomes de plomb-210 au temps t_0 et qui va nous permettre de trouver k .

$$\text{Ainsi } p(t_0) = k.e^{-\lambda t_0} + \frac{\mu r}{\lambda} \Leftrightarrow p_0 = k.e^{\lambda t_0} + \frac{\mu r}{\lambda}$$

$$\Leftrightarrow k.e^{\lambda t_0} = p_0 - \frac{\mu r}{\lambda}$$

$$\Leftrightarrow k = \left(p_0 - \frac{\mu r}{\lambda}\right).e^{\lambda t_0}$$

$$\frac{1}{e^x} = e^{-x}$$

On insère donc cette constante dans notre solution d'équation :

$$p(t) = [(p_0 - \frac{\mu r}{\lambda}) \cdot e^{\lambda t_0}] \cdot e^{-\lambda t} + \frac{\mu r}{\lambda}$$

$$p(t) = (p_0 - \frac{\mu r}{\lambda}) \cdot e^{-\lambda(t-t_0)} + \frac{\mu r}{\lambda}$$

$$p(t) = p_0 \cdot e^{-\lambda(t-t_0)} + \frac{\mu r}{\lambda}$$

$$e^a \times e^b = e^{a+b}$$

$$p(t) = p_0 \cdot e^{-\lambda(t-t_0)} - \frac{\mu r}{\lambda} \cdot e^{-\lambda(t-t_0)} + \frac{\mu r}{\lambda}$$

factorisons maintenant par $\frac{\mu r}{\lambda}$

$$p(t) = \frac{\mu r}{\lambda} (1 - e^{-\lambda(t-t_0)}) + p_0 \cdot e^{-\lambda(t-t_0)}$$

Voici donc une très belle équation ! Mais n'oublions pas que nous cherchons l'âge du traitement du minerai (que l'on peut par ailleurs considérer comme relativement proche de l'âge de la peinture). Il est donc plus pertinent de poser $a = t - t_0$ avec t année de l'étude (1968) et t_0 année de traitement du minerai. Ainsi a correspond à la durée qui nous sépare du traitement du minerai (~ réalisation du tableau).

On pose ainsi :

$$p(t) = \frac{\mu r}{\lambda} (1 - e^{-\lambda a}) + p_0 \cdot e^{-\lambda a}$$

Cependant, encore une fois, il est préférable de faire ressortir les termes $\lambda p_0 \sim -p'$ représentant la vitesse de désintégration (en nombre d'atomes par gramme de plomb et par minute).

$$p(t) = \frac{\mu r}{\lambda} (1 - e^{-\lambda a}) + p_0 \cdot e^{-\lambda a}$$

$$\Leftrightarrow p_0 \cdot e^{-\lambda a} = p(t) - \frac{\mu r}{\lambda} (1 - e^{-\lambda a})$$

$$\Leftrightarrow p_0 \cdot e^{-\lambda a} = p(t) - \frac{\mu r}{\lambda} + \frac{\mu r}{\lambda} \cdot e^{-\lambda a}$$

$$\Leftrightarrow \lambda p_0 \cdot e^{-\lambda a} = \lambda p(t) - \mu r + \mu r \cdot e^{-\lambda a}$$

$$\Leftrightarrow \lambda p_0 = (\lambda p(t) - \mu r) \cdot \frac{1}{e^{-\lambda a}} + \mu r$$

$$\Leftrightarrow \lambda p_0 = (\lambda p(t) - \mu r) \cdot e^{\lambda a} + \mu r$$


Dans cette dernière formule nous cherchons « a » (environ correspondant à l'âge du tableau) et on peut facilement calculer λ et μ qui sont respectivement liés à la demi-vie du plomb-210 et du radium-226. Enfin des mesures nous permettent de connaître $p(t)$ et r mais vous devez sûrement avoir remarqué le problème... Nous ne connaissons pas p_0 ! On ne peut donc pas calculer directement a .

Ne vous inquiétez pas, nous allons tout de même trouver un moyen de conclure. Mais avant cela, précisons les chiffres liés au tableau « Les Disciples d'Emmaüs ».

Nous cherchons donc λ la constante de désintégration du plomb-210.

$\lambda = \frac{\ln(2)}{\tau}$ avec τ la période radioactive du plomb-210 soit 22 ans. Seulement en datation, l'unité de temps la plus employée est la minute. Ainsi, on a :

$\tau = 22 \times 365 \times 24 \times 60 \approx 11,5632 \cdot 10^6$ minutes. Ainsi, on obtient :

$$\lambda = 5,9944 \cdot 10^{-8} \text{ min}^{-1}$$

Nous pourrions également calculer μ , constante radioactive du radium-226 mais en ce qui nous concerne, il est plus intéressant d'obtenir directement sa vitesse de désintégration. Ainsi, on mesure $\lambda(t)$ et μr , vitesses de désintégration respectives du plomb-210 et du radium-226 présents dans le blanc de plomb.

Les valeurs trouvées sont :

$$\lambda(t) \approx 8,5 \text{ atomes de plomb-210 désintégrés par minute et par gramme (de minerai).}$$

$$\mu r \approx 0,8 \text{ atomes de radium-226 désintégrés par minute et par gramme (de minerai).}$$

Bien, voici donc le maximum de valeurs que nous avons à notre disposition pour résoudre l'équation. Comme je vous l'ai dit, cela ne nous suffit pas puisque nous avons

besoin de p_0 pour trouver a . Alors comme faire ? Je vous laisse chercher... rendez-vous à la prochaine page lorsque vous aurez trouvé un moyen...

Vous avez été rapide ! Je n'en doutais point, rassurez-vous. Votre brillant esprit d'analyse vous a donc permis de conclure qu'il fallait majorer λp_0 : vitesse de désintégration du plomb-210 au temps t_0 (début du processus de désintégration). Pour cela, il nous faut approfondir certaines notions sur les minerais d'uranium.

Comme, vous le savez, le blanc de plomb est fabriqué à partir de plomb provenant de minerais d'uranium. Ces minerais étant radioactivement neutres, la désintégration du plomb-210 est compensée par la désintégration du radium-226 à son tour compensé par la désintégration d'uranium-238. Autrement dit, le nombre d'atomes de plomb-210 λ_0 qui se désintègre en plomb-206 est à peu près égal au nombre d'atomes d'uranium-238 qui se désintègrent en radium-226. En notant α la constante de désintégration de l'uranium et u_0 le nombre d'atomes de l'élément par gramme de minerai au temps t_0 on peut écrire :

$$\lambda p_0 \approx \alpha u_0$$

Cherchons maintenant αu_0 qui va définir le maximum pouvant être atteint par λp_0 (puisqu'il y a un équilibre radioactif dans le minerai).

On calcule donc α :

$\alpha = \frac{\ln(2)}{T}$ avec T demi-vie de l'uranium-238 soit $4,51 \cdot 10^9$ années (oui, cela fait beaucoup). Ainsi, on a (en convertissant T en minutes)

$$\alpha = \frac{\ln(2)}{4,51 \cdot 10^9 \times 365 \times 24 \times 60} \approx \boxed{2,924 \cdot 10^{-16} \text{ min}^{-1}}$$

Maintenant que nous avons α il nous faut u_0 . Comme vous avez pu le remarquer, la période de l'uranium est très grande c'est pourquoi on peut considérer que u_0 n'a pas évolué depuis l'époque de Vermeer (XVIIe siècle). Seulement, la teneur en uranium d'un minerai à l'autre est très variable et même si la moyenne est d'environ $2,7 \cdot 10^{-6} \%$ elle peut atteindre les 3%. Or comme nous avons pour but de majorer λp_0 , il nous faut calculer le nombre maximum de noyaux d'uranium que peut contenir un minerai.

$$u_0 = \frac{Na}{M(\text{Uranium-238})} \times \frac{3}{100} \text{ avec } Na \text{ constante d'Avogadro et } M(\text{Uranium-238}) \text{ la masse molaire de l'uranium 238}$$

$$u_0 = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \times 0,03}{238}$$

$$u_0 \approx 7,5 \cdot 10^{19} \text{ atomes d'uranium par gramme de minerai}$$

On calcule donc $\alpha u_0 \approx 22189$ atomes désintégrés par minute et par gramme de minerai.

On a donc vraisemblablement λp_0 ne peut pas dépasser 22189 atomes désintégrés par minute et par gramme.

Testons alors l'équation  avec la plus petite valeur possible de a qui je vous le rappelle correspond à la durée qui s'est écoulée depuis le traitement du minerai jusqu'à nos jours (1968). En effet, lorsque la valeur de a augmente, celle de λp_0 fait de même.

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} e^x = +\infty$$

Ainsi, si λp_0 est beaucoup trop grand cela signifiera que a l'est aussi. Vu que nous avons pris la plus petite valeur possible de a (Vermeer ayant difficilement pu peindre après sa mort), on ne pourra qu'admettre que a révèle tout simplement que Vermeer n'a en aucun cas pu utiliser ce blanc de plomb.

Vermeer étant mort en 1675, prenons donc $a = 1968 - 1675 = 293$ ans soit $a = 293 \times 365 \times 24 \times 60 = 154000800$ minutes 

Pour résoudre cette équation utilise les données précédentes annotées «  »

$$\lambda p_0 = (\lambda p(t) - \mu r) \cdot e^{\lambda a} + \mu r \quad \text{★}$$

$$\lambda p_0 = (8,5 - 0,8) \cdot e^{(154000800 \times 5,9944 \cdot 10^{-8})} + 0,8$$

$$\lambda p_0 \approx 78\,640 \text{ atomes de plomb qui se désintègrent au temps } t_0 \text{ par minute et par gramme de minerai}$$

Ce résultat est énorme et beaucoup plus grand que $\alpha u_0 = 22189$. On en déduit donc que Vermeer n'a en aucun cas pu utiliser ce blanc de plomb.

Pour confirmer ce résultat, faisons le calcul dans l'autre sens en utilisant la valeur maximale et même exagérée de λp_0 soit $\lambda p_0 = \alpha u_0 = 22189$

Ainsi, on cherche la date du début du processus de désintégration des atomes de plomb-210. On pose :

$$\lambda p_0 = (\lambda p(t) - \mu r) \cdot e^{\lambda a} + \mu r \quad \star$$

$$\Leftrightarrow \lambda p_0 - \mu r = (\lambda p(t) - \mu r) \cdot e^{\lambda a}$$

$$\Leftrightarrow \ln(\lambda p_0 - \mu r) = \ln((\lambda p(t) - \mu r) \cdot e^{\lambda a})$$

$$\Leftrightarrow \ln(\lambda p_0 - \mu r) = \ln(\lambda p(t) - \mu r) + \lambda a$$

$$\ln(ab) = \ln(a) + \ln(b)$$

$$\Leftrightarrow a = \frac{\ln(\lambda p_0 - \mu r) - \ln(\lambda p(t) - \mu r)}{\lambda}$$

$$\Leftrightarrow a = \frac{\ln(22187 - 0,8) - \ln(8,5 - 0,8)}{5,9944 \cdot 10^{-8}}$$

$$\Leftrightarrow a \approx 132890788 \quad \text{minutes}$$

$$\Leftrightarrow a \approx \frac{132890788}{60 \times 24 \times 365}$$

$$\Leftrightarrow a \approx 252 \text{ ans}$$

La période maximale voire exagérée qui s'est écoulée depuis le traitement du minerai est donc 252 ans. Or $1968 - 252 = 1716$. Vermeer étant mort en 1675 il est impossible qu'il ait utilisé cette peinture et par conséquent qu'il ait peint ce tableau qui en contenait.

« Les Disciples d'Emmaüs » n'est donc pas une œuvre de Vermeer et nous venons de la prouver ! Personne ne sera désormais en mesure de contredire les faits. Par ailleurs ce tableau n'ayant pas été réalisé par l'artiste du XVII^e siècle, la justice devra l'attribuer à son auteur. Et je suis heureux de vous dire qu'avec les données que nous avons déjà récoltées dans nos précédents tests, la reconnaissance envers Van Meegeren ne se fera pas attendre.

Bien... Nous y voilà enfin. Nous avons réussi à clore notre enquête. Pourtant, je dois vous avouer que les chances étaient moindres. En commençant par des observations superficielles nous n'avons pas été entendus par la justice. Nous avons donc été contraints de mener des études plus approfondies telles qu'une radiographie et une chromatographie. Mais malgré cela, même après la mort de notre ami, les critiques n'ont pas su reconnaître leurs erreurs de jugement. Ceci étant dit, grâce à notre ultime démonstration nous avons pu sauver l'honneur de notre défunt ami. Plus personne ne sera en mesure de nier les « talents de faussaires » de Han Van Meegeren.

Aujourd'hui d'ailleurs, ce peintre méprisé par ses contemporains, reste sans doute le plus grand faussaire de l'Histoire. Voulez-vous savoir ce qui me fait rire ? Désormais ses tableaux sont l'objet de nombreuses contrefaçons...

C'est donc ici que nos chemins se séparent, j'ai apprécié travailler à vos côtés et je vous souhaite le meilleur !

Bibliographie/Sitographie

Sitographie

Marie-Paule BASSEZ, *La Chromatographie En Phase Liquide CPL* [en ligne]. Université de Strasbourg [consulté à partir de Novembre 2013].

Disponible sur : <http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach/chromato2/chromato2.pdf>

Marie-Paule BASSEZ, *La Chromatographie en Phase Gaz* [en ligne]. Université de Strasbourg. [consulté à partir de Novembre 2013]

Disponible sur : <http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach/chromato3/chromato3.pdf>

Cours de Chromatographie en phase gazeuse (L2) [en ligne]. Université Paris Val de Marne, Faculté de Sciences et Technologie [consulté à partir de Décembre 2013]

Disponible sur : <http://www.lisa.univ-paris12.fr/~sternberg/L2-CPG/courscomplet.pdf>

Christian Bodiaux, *Quelques notions relatives aux techniques d'examen scientifique des peintures* [en ligne]. UCL - Septembre 2002 [consulté à partir de Novembre 2013].

Disponible sur : <http://www.art-memoires.com/lettre/lm2426/25uclcbtecnig.htm>

Jacqueline Couvert, *Historique, repères chronologiques et méthodes d'identification des blancs de plomb, de zinc et de titane* [en ligne]. UCL-October 2001.

Disponible sur : <http://www.art-memoires.com/lm/l1214/14uclblancsjc.htm>

Han Van Meegeren ou la vie d'un faussaire, de Lord Kilbracken [en ligne]. Le Tam-Tam communautaire du Haut St-Maurice – 5 mars 2012 [consulté à partir de décembre 2013].

Disponible sur : <http://www.letamtamcom.com/index.php/site/chronique-litteraire-article/han-van-meegeren-ou-la-vie-dun-faussaire-de-lord-kilbracken/>

Fiches de TP de chimie [en ligne]. 18 juin 2009 [consulté à partir de décembre 2013].

Disponible sur : <http://eduscol.education.fr/rnchimie/recom/fiches/fiche17.pdf>

FICHE TECHNIQUE 3 : LA CHROMATOGRAPHIE [en ligne]. Académie de Toulouse [consulté à partir de novembre 2013].

Disponible sur : http://pedagogie.ac-toulouse.fr/sc_phy/site_php/IMG/pdf/AGIR-Seance_4-Annexe-Fiche_technique_3-CCM.pdf

David Bratton, Virginia Benz, Emily Cook, & Barbara Johnson, *Hans van Meegeren, Forger* [en ligne].

Disponible sur : http://isnap.nd.edu/Lectures/phys10262/Hans_Meegeren.pdf

M. Perrin, *Equation différentielles du premier ordre* [En ligne]. [Consulté à partir de novembre 2013].

Disponible sur : <http://www.math.u-psud.fr/~perrin/interdisciplines/Cours3equadiff1-11.pdf>

Le contrôle de l'authenticité des peintures modernes [en ligne]. DipintiAutenticita, 21/01/2010 [consulté à partir d'octobre 2013]. Disponible sur <http://www.echtheit-von-gemaelden.de/index-fr.htm>

La Datation Absolue [en ligne]. BUDON Frédéric, janvier 2009 [consulté à partir de janvier 2014]. Disponible sur <http://ddata.over-blog.com/xxxvyy/2/58/93/41/La-datation-absolue-polycopi--01-09.pdf>

Datation [en ligne]. Wikipédia, 20/11/2013 [consulté en novembre 2013]. Disponible sur <http://fr.wikipedia.org/wiki/Datation>

Les Datations radiométriques [en ligne]. BOURQUE Pierre-André, 2 août 2010 [consulté en décembre 2013]. Disponible sur <http://www2.qgl.ulaval.ca/personnel/bourque/s4/datations.radiometriques.html>

Les méthodes de datation [en ligne]. Hominidés.com, 01/09/2005 [consulté en janvier 2014]. Disponible sur <http://www.hominides.com/html/dossiers/methode-datation.php>

Décroissance Radioactive [en ligne]. Mes Cours de Terminale S, 2006 [consulté en janvier 2014]. Disponible sur <http://www.mescours.info/index.xhtml>

Bibliographie

Dr. P. COREMANS. *Van Meegeren's Faked Vermeers and De Hoogh*. J. M. MEULENHOF, 10/11/1949. 104p

DULAURANS Thierry et DURUPHTY André, *Physique Chimie 1reS*. Hachette, 2011. 385p



Un tableau majestueux...un peintre victime des critiques !
Une enquête nécessitant votre aide pour révéler une des plus grandes injustices
de l'Histoire.
Aux côtés de Jamesson Vhenerer vous devrez venir en aide à un des plus grands
faussaires du XX^e : Han Van Meegeren.