Les calculatrices sont interdites

Toute réponse devra être clairement justifiée.

Le sujet est composé de deux parties indépendantes :

- la première étudie quelques propriétés physico-chimiques du calcium et de ses dérivés ;
- la deuxième présente la synthèse, à partir d'auxiliaires chiraux, de précurseurs de fragments de l'**amphidinol 3**.

Dans chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes.
Tous les documents et données utiles à la résolution du problème sont regroupés en fin de sujet.
Il est impératif de prendre connaissance et de lire attentivement les différents documents avant de répondre aux questions se reportant à ces derniers.
L'indication du document de référence est fournie en tête de question.

Partie A : autour du calcium

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium $CaCO_3$. Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents… Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur des fluorures d'uranium notamment de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures. Dans la métallurgie du plomb, les alliages calcium-magnésium sont utilisés afin d'éliminer les impuretés de bismuth.

A1 Atomistique

A1.1 Préciser la composition du noyau de l'atome de calcium $^{40}_{20}\mathrm{Ca}$.

A1.2 Ecrire la configuration électronique du calcium $^{40}_{20}\mathrm{Ca}$ dans son état fondamental. En déduire le nombre d'électrons de valence du calcium et sa position (colonne et période) dans la classification périodique.

A2 Radioactivité et datation K-Ar (cf. document 1)

Soit un nucléide M, se décomposant selon un seul mode de désintégration nucléaire d'ordre 1, de constante de vitesse k et de période radioactive (ou temps de demi-vie) T. On notera $P_M(0)$ la population de ce nucléide M à la date $t = 0$ et $P_M(t)$ celle à la date t.

A2.1 Etablir en fonction du temps t la loi d'évolution $P_M(t)$ de la population en nucléide M. En déduire la relation entre k et T.

A2.2 En tenant compte des deux principaux modes de désintégration nucléaire du potassium $^{40}_{19}\mathrm{K}$ présentés dans le document 1, établir l'équation différentielle portant sur la population $P_K(t)$. En déduire la loi d'évolution $P_K(t)$.

A2.3 Etablir de même la loi d'évolution $P_{Ar}(t)$. Retrouver la relation (**1**), présentée dans le document 1, entre $P_K(t)$ et $P_{Ar}(t)$.

A2.4 A partir de l'étude du rapport $\dfrac{P_K(0)}{P_K(t)}$, établir la relation (**2**) présentée dans le document 1 et permettant de dater un échantillon de roche. Estimer l'âge de la cendre volcanique de Okote.

A3 Cristallochimie

Le calcium métallique cristallise selon une structure de type cubique à faces centrées, notée Ca_α, de paramètre de maille a.

A3.1 Représenter les positions des centres des atomes de calcium projetées sur une des faces de la maille cubique. Préciser leur côte, exprimée en fraction du paramètre de maille a, sur un axe perpendiculaire à cette face.

A3.2 Indiquer la coordinence et le nombre d'atomes par maille conventionnelle de la structure Ca_α. Ecrire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon métallique du calcium R(Ca).

A3.3 Préciser la position des centres des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans la structure Ca_α. Indiquer leur nombre par maille conventionnelle.

A3.4 Quelle peut être la nature de l'alliage calcium-magnésium ? La réponse à cette question nécessite une argumentation qui s'appuie sur le calcul de grandeurs pertinentes réalisé à l'aide des données numériques regroupées en fin de sujet (page 14).

A4 Diagramme de phases calcium-magnésium

Le diagramme de phases isobare (P = 1,0 bar) solide-liquide simplifié des mélanges calcium-magnésium est représenté à la figure 1. Ce diagramme fait apparaître une phase solide particulière notée **C**. La composition des mélanges est donnée en fraction massique en magnésium notée w(Mg).

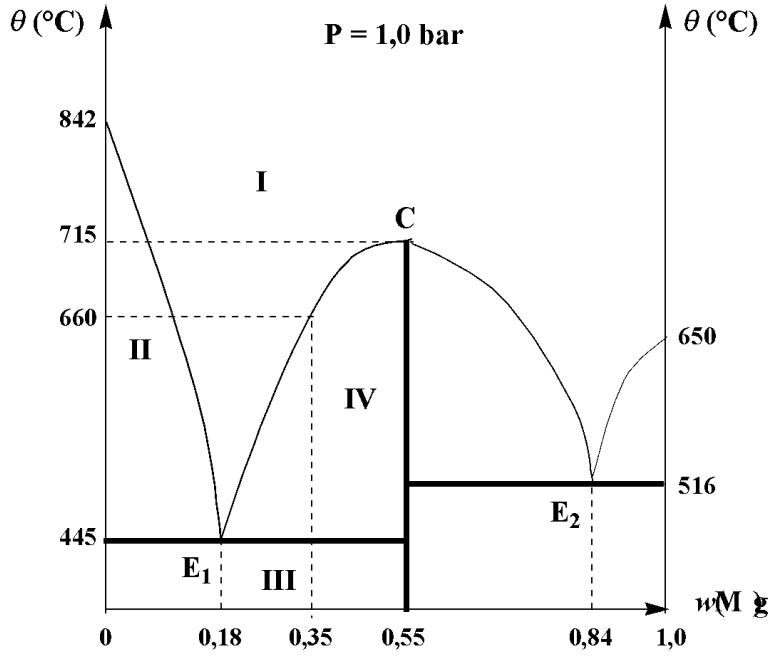


Figure 1 - Diagramme de phases isobare solide-liquide du calcium-magnésium (P = 1,0 bar)

A4.1 Quel nom donne-t-on au solide **C** de fraction massique en magnésium w(Mg) = 0,55 ? Quelle est sa composition chimique ?

A4.2 Indiquer la nature et la composition des différentes phases des domaines notés **I** à **IV**.

A4.3 Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique, pour un refroidissement isobare de 900 °C à 300 °C, d'un mélange de fraction massique w(Mg) = 0,35. Préciser les valeurs de la température aux ruptures de pente et les phénomènes observés au cours de ce refroidissement. Justifier les pentes relatives des portions de cette courbe.

La réduction de l'oxyde de magnésium MgO par du calcium liquide peut être réalisée à haute température selon la transformation d'équation :

$$MgO_{(s)} + Ca_{(l)} \rightarrow Mg_{(l)} + CaO_{(s)}.$$

A4.4 Est-il intéressant d'utiliser un excès de calcium pour obtenir du magnésium solide pur après refroidissement ? Justifier qualitativement votre réponse.

A5 Solubilité du carbonate de calcium (cf. document 2)

A5.1 Les longueurs des liaisons CO de l'anion carbonate sont identiques. Interpréter ce résultat et prévoir la géométrie autour de l'atome central.

A5.2 Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau en négligeant dans cette question les propriétés basiques des ions carbonate. Exprimer alors la solubilité du carbonate de calcium et en déduire sa valeur à 298 K exprimée en $mg.L^{-1}$. Commenter.

A5.3 Montrer qualitativement qu'une diminution de pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.

A5.4 En tenant compte dans cette question des propriétés basiques des ions carbonate, exprimer la solubilité du carbonate de calcium en fonction des concentrations des ions carbonate et de ses dérivés.

A5.5 En supposant que le pH de l'océan fluctue entre 8 et 8,3, écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium des coraux en présence de dioxyde de carbone.

A6 Calcination du carbonate de calcium (cf. document 3)

A6.1 Ecrire l'équation de la réaction de calcination du carbonate de calcium en oxyde de calcium présentée dans le document 3.

A6.2 Calculer la variance d'un système pour lequel la réaction de calcination du carbonate de calcium conduirait à un état d'équilibre. Conclure.

A6.3 Calculer, à l'aide des grandeurs fournies dans les données numériques (cf. Table 1, page 14), l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ ainsi que l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction de calcination du carbonate de calcium à 1 000 K. Commenter le signe de ces grandeurs et proposer une optimisation des conditions de calcination du carbonate de calcium.

A6.4 Si le carbonate de calcium solide est introduit à 300 K dans un réacteur fonctionnant en mode adiabatique, est-il possible d'envisager que la réaction de calcination du carbonate de calcium soit thermiquement auto-entretenue à 1 000 K ?

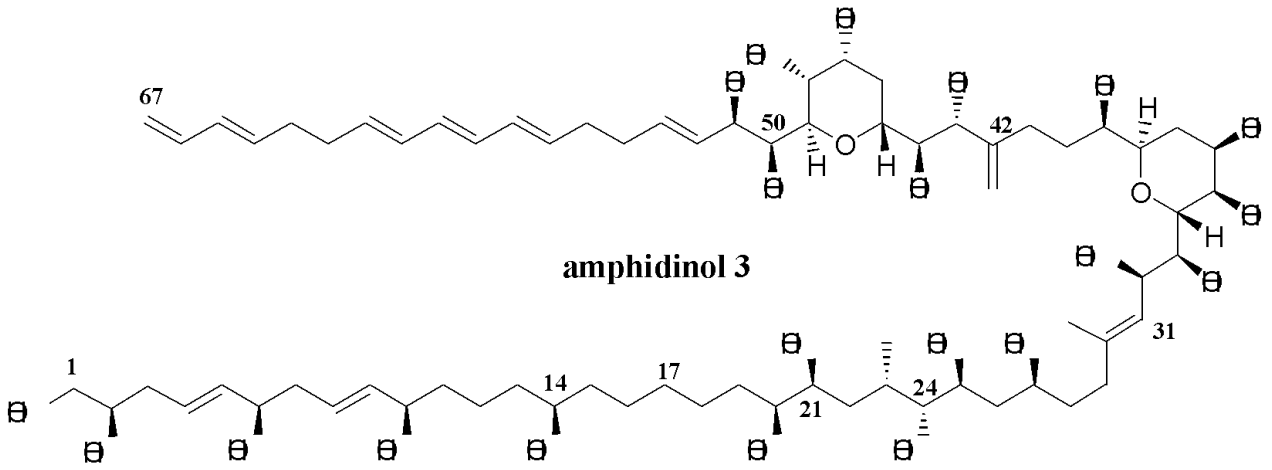
A6.5 Justifier, grâce aux informations fournies dans ce sujet et aux grandeurs thermodynamiques déjà calculées ou calculables, que la température à l'intérieur du four à chaux doit être maintenue au-dessus de 1 000 K.

A6.6 Commenter le texte, notamment les éléments en gras, du document 3, en écrivant les équations des transformations chimiques évoquées et en utilisant certaines grandeurs fournies dans les données numériques (cf. Table 1).

Partie B : synthèses de fragments de l'amphidinol 3

Il est recommandé d'utiliser, **uniquement** pour l'écriture des mécanismes, des **représentations simplifiées** des molécules ne pouvant faire apparaître que le seul groupe caractéristique concerné par la transformation étudiée.

L'**amphidinol 3** présente une activité anti-fongique et hémolytique particulièrement intéressante :

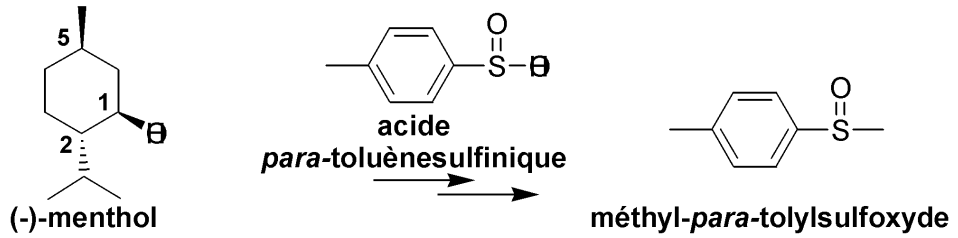


amphidinol 3

Cette partie présente deux synthèses de précurseurs de fragments hydroxylés de l'**amphidinol 3** à partir de molécules chirales, le menthol d'origine naturelle et l'acide camphosulfonique.

B1 Synthèse à partir du (-)-menthol (cf. document 4)

Nous présentons dans cette sous-partie une synthèse d'un précurseur du fragment hydroxylé C17-C21 de l'**amphidinol 3**. Cette synthèse a pour réactif de départ le **(-)-menthol** extrait de la menthe poivrée. Le **(-)-menthol** est transformé en **(+)-(R_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde 1** à l'aide, entre autres, d'acide *para*-toluènesulfinique :



(-)-menthol **méthyl-*para*-tolylsulfoxyde**

◆ Etude stéréochimique du (-)-menthol

B1.1 Représenter en perspective la conformation la plus stable du **(-)-menthol**.

B1.2 Que signifie le symbole (-) ? Déterminer les descripteurs stéréochimiques (*R* ou *S*) de chacun des atomes de carbone asymétriques du **(-)-menthol**.

◆ Préparation du (+)-(R_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde 1

L'acide *para*-toluènesulfinique, représenté ci-dessus, est traité par du chlorure de thionyle $SOCl_2$ dans le toluène de façon analogue à un acide carboxylique. Le composé **2** alors obtenu, de formule brute C_7H_7SOCl, mis en solution dans l'éther en présence de pyridine (C_5H_5N) et de **(-)-menthol**, conduit au *para*-toluènesulfinate de menthyle **3**. On obtient un mélange de deux stéréoisomères du

composé **3**. L'un de ces stéréoisomères, le (-)-(S_S)-*para*-toluènesulfinate de menthyle, cristallise dans la propanone, l'autre stéréoisomère y est soluble.

B1.3 Représenter, en convention spatiale de Cram à l'aide du document 4, le (+)-(R_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1** dont la formule topologique plane a été précédemment donnée. Justifier l'existence d'un fort moment dipolaire dans ce composé **1**.

B1.4 Représenter la formule topologique plane du composé **2**.

B1.5 Représenter la formule topologique plane du *para*-toluènesulfinate de menthyle **3**. Par analogie avec la réactivité des chlorures d'acyle, proposer un mécanisme pour la réaction de formation de **3** à partir de **2**. On rappelle que l'ordre de grandeur du pKa du couple pyridinium/pyridine est de 5, ceux des alcools/alcoolate généralement de 16 à 18.

B1.6 Pourquoi l'un des stéréoisomères de **3** cristallise-t-il dans la propanone alors que l'autre y est soluble ?

B1.7 Quel réactif, de l'iodométhane ou de l'iodure de méthylmagnésium, pourrait être retenu pour transformer **3** en (+)-(R_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1** ? Justifier votre réponse en raisonnant par analogie avec des réactions connues mettant en jeu ces réactifs.

◆ Transformation du (+)-(R_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde 1

La γ-butyrolactone, ester cyclique de formule brute $C_4H_6O_2$, est saponifiée, à température ambiante, à l'aide d'hydroxyde de sodium dans l'éthanol. On isole un solide ionique **4**, de formule $C_4H_7O_3Na$, dont le spectre RMN ^1H, réalisé dans l'eau deutérée D_2O, présente les signaux regroupés dans le tableau ci-dessous :

protons	déplacement chimique en ppm	multiplicité	constante de couplage en Hz	intégration
H_a	1,8	multiplet		2 H
H_b	2,5	triplet	7,5	2 H
H_c	3,8	triplet	6,1	2 H

Le spectre infrarouge de **4** présente, entre autres, deux bandes larges centrées vers 3 320 cm^{-1} et 2 950 cm^{-1} ainsi qu'une bande vers 1 560 cm^{-1}.

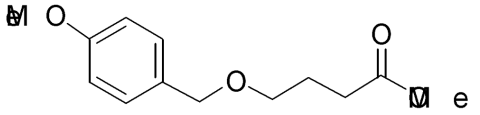
B1.8 Représenter la formule topologique du solide ionique **4**. On rappelle que l'ordre de grandeur des valeurs de pKa des acides carboxyliques est généralement de l'ordre de 4 à 5.

B1.9 Quel est le proton de **4** dont le signal n'est pas observé en RMN ^1H dans un solvant tel que D_2O ? Ecrire l'équation de la transformation chimique à l'origine de ce résultat expérimental.

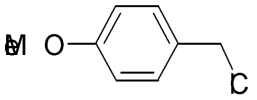
B1.10 Attribuer les bandes IR aux liaisons concernées. Expliquer pourquoi la bande à 1 560 cm^{-1} est observée à un si faible nombre d'onde.

B1.11 Attribuer l'ensemble des signaux observés en RMN ^{1}H aux différents protons notés H_a, H_b et H_c du composé **4**. Justifier la multiplicité des signaux observés pour les protons H_b et H_c.

Le solide ionique **4**, mis en solution dans le diméthylformamide [DMF, $(CH_3)_2NCHO$], est traité par l'iodométhane. On obtient le composé **5**, non isolé, qui après ajout d'hydrure de sodium (NaH) et observation d'un dégagement gazeux, est transformé en **6** par le chlorure de 4-méthoxybenzyle. Ces deux derniers composés sont représentés ci-après :



6

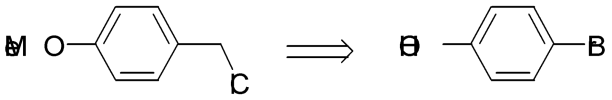


chlorure de 4-méthoxybenzyle

B1.12 Représenter la formule topologique du composé **5**. Proposer un mécanisme pour la réaction de transformation de **4** en **5** et le nommer.

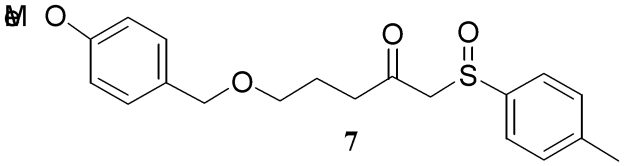
B1.13 Indiquer la nature du gaz formé lors de la transformation de **5** en **6**. Quel est le rôle de l'hydrure de sodium ? Aurait-on pu utiliser à sa place de l'hydroxyde de sodium ?

B1.14 Proposer une suite de transformations chimiques pour préparer le chlorure de 4-méthoxybenzyle à partir de 4-bromophénol. Préciser les réactifs et solvants pour chacune de ces transformations chimiques :



chlorure de 4-méthoxybenzyle **4-bromophénol**

Le (+)-(R_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1**, en solution dans le THF, est traité à basse température par du diisopropylamidure de lithium (LDA). A cette solution est ajouté le composé **6**. Après hydrolyse et traitement usuel, on isole le composé solide **7** dont une représentation plane est donnée ci-dessous :



7

B1.15 En raisonnant par analogie avec la réactivité des composés carbonylés, indiquer les protons à caractère acide du (+)-(R_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1**. Justifier leur acidité.

B1.16 Proposer un mécanisme pour la formation de **7** à partir des composés **6** et **1**. Dessiner une représentation spatiale de **7** en convention de Cram.

Le composé **7**, traité dans l'éthanol par l'hydrure de diisobutylaluminium [(DIBAL-H), $((CH_3)_2CHCH_2)_2Al\text{-}H$], conduit à un mélange de deux stéréoisomères **8**. La comparaison des spectres IR des composés **7** et **8** montre la disparition, lors de cette transformation, d'une bande à 1 711 cm^{-1} au profit d'une bande large vers 3 400 cm^{-1} alors qu'une bande intense persiste à 1 030 cm^{-1}.

B1.17 Représenter la formule topologique plane du composé **8** en analysant les données IR.

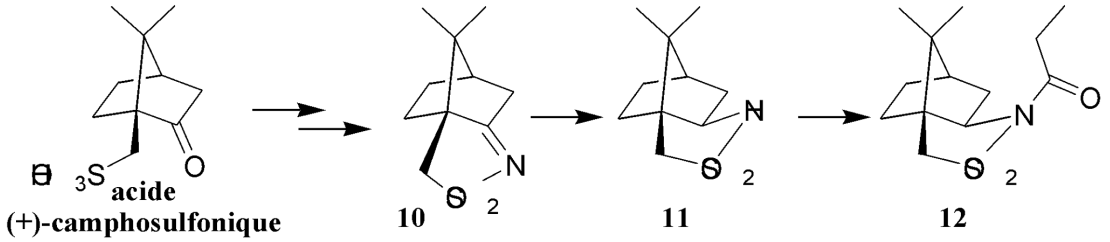
Le sulfoxyde **8** est transformé en aldéhyde **9**, précurseur du fragment C17-C21 de l'**amphidinol 3**, selon un réarrangement de Pummerer présenté dans le document 4, page 12.

B1.18 Représenter la formule topologique plane de l'aldéhyde **9**.

B2 Synthèse à partir de l'acide (+)-camphosulfonique

L'acide (+)-camphosulfonique, représenté ci-après, est obtenu par sulfonation du camphre, produit naturel isolé du camphrier. Il s'agit d'un acide très soluble dans l'eau et dans divers solvants organiques.

On étudie dans cette sous-partie une synthèse d'un alcool précurseur du fragment C14-C24 de l'**amphidinol 3** à partir de l'acide (+)-camphosulfonique. Cet acide est transformé, selon une suite d'étapes non étudiées, en sulfonimine **10**. Seules sont étudiées les transformations de la sulfonimine **10** en sultame **11** et de **11** en **12** :



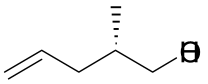
acide (+)-camphosulfonique **10** **11** **12**

◆ **Transformation de l'acide (+)-camphosulfonique**

B2.1 Proposer, par analogie avec des réactions connues réalisées sur des composés à doubles liaisons, des conditions opératoires pour transformer **10** en **11**.

B2.2 La transformation de **11** en **12** est réalisée en présence d'hydrure de sodium et d'un réactif organique de structure à préciser. Représenter la formule topologique de ce réactif organique. Le nommer.

L'action du LDA sur **12**, suivie de l'addition de 1-bromoprop-2-ène, conduit au composé **13**. Ce dernier est ensuite transformé en alcool **14** représenté ci-après :



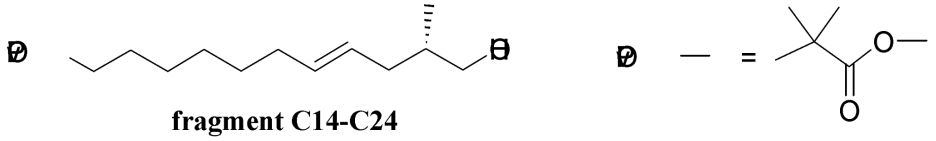
14

B2.3 Représenter la formule topologique plane du composé **13**.

B2.4 Quel a été l'intérêt, dans cette synthèse de l'alcool **14**, de partir de l'acide (+)-camphosulfonique ?

◆ **Etude de la réaction de métathèse et construction d'orbitales moléculaires d'un carbène métallique (cf. document 5, page 13)**

L'alcool **14** est transformé selon une réaction de métathèse en fragment C14-C24, représenté ci-après, de l'**amphidinol 3** :



fragment C14-C24

B2.5 Représenter la formule topologique du réactif organique permettant de réaliser la transformation de **14** en fragment C14-C24 selon une réaction de métathèse.

B2.6 Proposer une formule topologique de l'intermédiaire noté $\mathbf{M_3}$, apparaissant dans le mécanisme supposé de la réaction de métathèse et présenté à la figure 5.1 du document 5, ainsi que celles des composés organiques **A** et **B**.

On s'intéresse, dans la fin de ce problème, à la construction simplifiée des orbitales moléculaires du carbène CH_2 et des orbitales moléculaires frontalières du carbène métallique, noté $M{=}CH_2$, où M est un métal de transition du bloc *d*. Le but de cette étude est de comprendre pourquoi une cycloaddition [2+2] entre un alcène et un carbène métallique est possible.

A la figure 5.2 sont représentés le diagramme des orbitales moléculaires du carbène CH_2 ainsi que les orbitales moléculaires frontalières BV (Basse Vacante) de l'éthène et HO (Haute Occupée), notée Φ_2, du carbène métallique $M{=}CH_2$.

Les orbitales moléculaires frontalières Φ_2 et Φ_3 (BV du carbène métallique $M{=}CH_2$) sont construites sans tenir compte de la présence des autres ligands portés par le métal M dans un souci de simplification. On retient, pour cette construction simplifiée des orbitales Φ_2 et Φ_3, les orbitales frontalières du ligand CH_2 et les orbitales *d* du métal M. On suppose que le niveau d'énergie des orbitales *d* du métal M est situé entre les deux niveaux d'énergie des orbitales frontalières du carbène CH_2.

On adopte impérativement le repère orthonormé représenté à la figure 5.2.

B2.7 Représenter sur un diagramme d'énergie les orbitales moléculaires du dihydrogène H_2. Préciser, en le justifiant, le type (σ ou π) et le caractère liant ou anti-liant de ces orbitales moléculaires.

B2.8 Quelles sont les orbitales atomiques de valence du carbone pouvant interagir avec chacune des orbitales moléculaires du fragment H_2 ?

B2.9 Ecrire la configuration électronique du carbène CH_2 dans son état fondamental. En déduire les orbitales frontalières HO et BV du carbène.

B2.10 Quelle orbitale *d* du métal conduit à un recouvrement non nul avec la HO retenue pour le ligand CH_2 dans la construction des orbitales moléculaires frontalières Φ_2 et Φ_3 ? Même question pour la BV retenue pour le ligand CH_2.

B2.11 Proposer une représentation conventionnelle de l'orbitale moléculaire frontalière Φ_3 (BV du carbène métallique $M{=}CH_2$). On suppose que cette orbitale est construite à partir des mêmes orbitales ayant servi à la construction de Φ_2.

B2.12 Proposer une schématisation du recouvrement entre les orbitales moléculaires frontalières HO (carbène métallique) - BV (éthène) interprétant la cycloaddition [2+2] entre l'éthène et le carbène métallique $M{=}CH_2$.

Document 1 - Radioactivité et datation K-Ar

Le noyau du potassium $^{40}_{19}K$ se transforme selon deux modes principaux de désintégration nucléaire ayant lieu simultanément et modélisés par les équations suivantes :

$$^{40}_{19}K \rightarrow {}^{40}_{20}Ca + {}^{0}_{-1}e + {}^{0}_{0}\bar{\upsilon}_e \quad \text{(antineutrino)}$$

de constante de vitesse k_1 et de temps de demi-vie $T_1 = 1{,}40.10^9$ années ;

$$^{40}_{19}K + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{40}_{18}Ar + {}^{0}_{0}\upsilon_e \quad \text{(neutrino)}$$

de constante de vitesse k_2 et de temps de demi-vie $T_2 = 11{,}9.10^9$ années.

On rappelle que :

- la période radioactive ou temps de « demi-vie » T_i est la durée au terme de laquelle la population initiale de nucléides a été divisée par deux ;
- l'ordre d'une transformation nucléaire vaut 1.

Le potassium $^{40}_{19}K$ est présent dans les laves volcaniques en fusion. Sous l'effet de la chaleur, la roche fond, devient de la lave et libère alors l'argon. En refroidissant, la lave se solidifie à la date $t = 0$. Elle contient alors du potassium $^{40}_{19}K$ mais pas d'argon. Le dosage par spectrométrie de masse, à une date t, des quantités d'argon et de potassium $^{40}_{19}K$ emprisonnées dans le réseau cristallin des laves solidifiées permet alors de dater ce type de roches.

On note :

- $P_K(t)$ et $P_{Ar}(t)$, le nombre de nucléides présents dans les roches issues de laves solidifiées, respectivement en potassium $^{40}_{19}K$ et argon à la date t ;
- $P_K(0)$ est le nombre de nucléides $^{40}_{19}K$ à la date $t = 0$ de solidification de la roche.

On établit la relation (**1**) en ne tenant compte que des deux principaux modes de désintégration nucléaire du noyau de potassium $^{40}_{19}K$:

$$P_K(0) = P_K(t) + \frac{k_1 + k_2}{k_2} P_{Ar}(t) \qquad \text{relation (1).}$$

En supposant que le rapport $\frac{k_1 + k_2}{k_2} \times \frac{P_{Ar}(t)}{P_K(t)}$ est suffisamment faible devant 1, on établit la relation (**2**) permettant de dater un échantillon de roche :

$$t \approx \frac{1}{k_2} \frac{P_{Ar}(t)}{P_K(t)} \qquad \text{relation (2).}$$

L'analyse par spectrométrie de masse des cendres volcaniques provenant de Okote en Ethiopie a donné $8{,}6.10^{16}$ atomes de potassium $^{40}_{19}K$ et $8{,}3.10^{12}$ atomes d'argon $^{40}_{18}Ar$ par gramme de cendre.

Extraits de l'article *La méthode de datation potassium-argon* (*Planète Terre,* octobre 2003)
http://planet-terre.ens-lyon.fr/article/datation-k-ar.xml

Document 2 - Le carbonate de calcium

Le carbonate de calcium $CaCO_3$ est le composé majeur des roches calcaires comme la craie mais également du marbre. C'est le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots. Le carbonate de calcium est très faiblement soluble dans l'eau pure (de l'ordre de 15 à 20 $mg.L^{-1}$ à 25 °C) mais beaucoup plus soluble dans l'eau chargée en dioxyde de carbone.

Une part importante du dioxyde de carbone libéré dans l'atmosphère par la combustion d'énergies fossiles, en se dissolvant dans l'océan, entraîne une diminution du pH. Cette évolution du pH est nocive pour les organismes marins et notamment les récifs coraliens. Elle conduit ainsi à une dégradation de tout un écosystème.

Extraits de l'article Wikipédia *Carbonate de calcium* (décembre 2014)
http://fr.wikipedia.org/wiki/Carbonate%20de%20calcium?oldid=109635585

Document 3 - Le four à chaux

L'oxyde de calcium CaO ou « chaux vive » et l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ ou « chaux éteinte » sont utilisés depuis l'Antiquité en construction pour réaliser des mortiers, des enduits ou des badigeons de mur. La chaux est également utilisée dans l'agriculture pour assécher et détruire des matières organiques riches en eau ou comme protection des arbres fruitiers.

L'oxyde de calcium CaO est obtenu par calcination du carbonate de calcium $CaCO_3$ solide réalisée à température élevée dans des fours à chaux. Cette transformation s'accompagne d'un dégagement gazeux. Les anciens fours à chaux ou chaufour étaient d'imposantes constructions, de forme cylindrique et avaient une large paroi intérieure le plus souvent revêtue de briques. Grâce à la **pierre calcaire** qui était réduite en petits morceaux, on pouvait obtenir de la chaux. Le four était alimenté par son ouverture située en haut (appelée le *gueulard*) dont une rampe permettait le plus souvent l'accès.

Les chaufourniers alternaient les lits de pierre et de **charbon** pour le remplir au maximum. Du bois était apporté au pied du bâtiment pour assurer la **mise à feu**. Le chaufournier devait alors maintenir une température supérieure à 1 000 K, tout en alimentant le four en pierre calcaire et en entretenant le feu.

Une fois la cuisson faite, la chaux était récupérée grâce à une ouverture basse du four appelée l'*ébraisoir*. La **chaux vive** était alors **éteinte** dans une fosse adjacente à l'aide d'une grande quantité d'eau, le plus souvent à l'aide de canalisations provenant d'une rivière voisine. La chaux éteinte était par la suite placée dans des barils avant d'être utilisée en maçonnerie.

Extraits de l'article Wikipédia *Four à chaux* (décembre 2014)
http://fr.wikipedia.org/wiki/Four%20%C3%A0%20chaux?oldid=111638372

Document 4 - Les sulfoxydes

Les sulfoxydes sont des molécules organiques contenant un groupe fonctionnel sulfinyle SO. Les sulfoxydes présentent un fort moment dipolaire ainsi qu'une stabilité optique. En effet, l'énergie nécessaire à l'inversion de configuration de l'atome de soufre est très élevée (de l'ordre de 150 à 180 kJ.mol^{-1}). A température ambiante, l'énergie requise pour inverser le centre de chiralité est donc suffisamment élevée pour qu'un sulfoxyde optiquement actif ne se racémise pas :

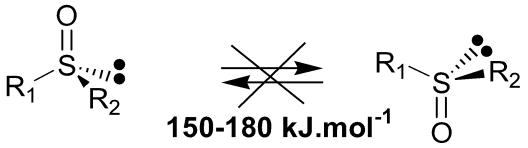


Figure 4.1 - Barrière d'inversion de la configuration d'un sulfoxyde bloquant la racémisation

On notera, respectivement R_S et S_S, le stéréodescripteur *R* ou *S* de l'atome de soufre S. Ainsi, si l'oxygène est prioritaire selon les règles de Cahn Ingold et Prelog (règles CIP) sur un groupe alkyle R_1, ce dernier prioritaire sur un groupe alkyle R_2, lui-même prioritaire sur le doublet d'électrons non liant, représenté par « •• » et affecté d'un numéro atomique et d'un nombre de masse nuls, on a :

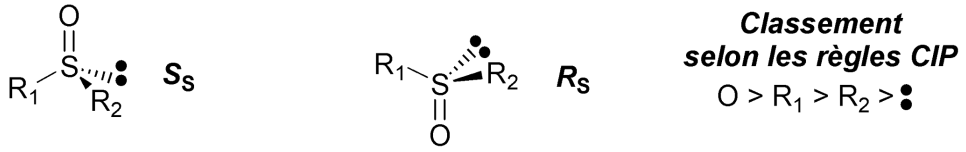


Figure 4.2 - Détermination du descripteur stéréochimique *R* ou *S* d'un atome de soufre stéréogène

Par ailleurs, les sulfoxydes ont la particularité de stabiliser les charges négatives sur un atome de carbone situé en α de SO. Les sulfoxydes sont ainsi utilisés pour générer des nucléophiles carbonés très utiles en synthèse organique.

Enfin, la singularité des sulfoxydes réside en leurs transformations aisées en d'autres fonctions organiques présentées ci-dessous :

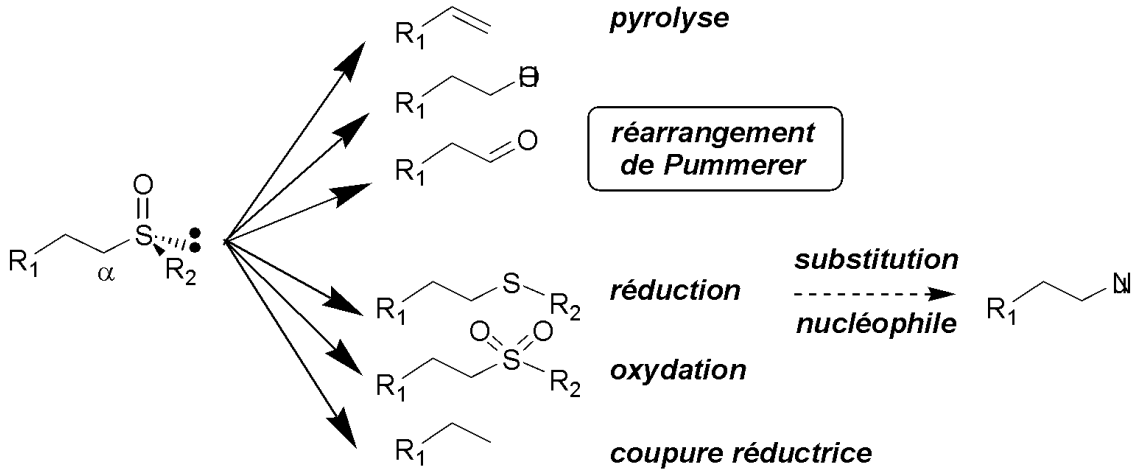


Figure 4.3 - Transformations possibles d'un sulfoxyde

Le réarrangement de Pummerer permet notamment la transformation des sulfoxydes en aldéhydes. Toutefois, ce réarrangement se limite aux sulfoxydes possédant un hydrogène acide en α de SO et aux substrats non sensibles à des milieux acides. En effet, la réaction s'effectue généralement au reflux de l'acide éthanoïque.

Document 5 - Réaction de métathèse et diagramme d'orbitales moléculaires

Le mécanisme supposé de la réaction de métathèse consiste en une suite de cycloadditions et de rétro-cycloadditions [2+2], renversables, mettant en jeu un carbène métallique noté $M{=}CH_2$ pour simplifier et deux alcènes $R_1CH{=}CH_2$ et $R_2CH{=}CH_2$. Il y a alors formation de métallacyclobutanes $\mathbf{M_1}$ et $\mathbf{M_3}$ (cycle à 3 atomes de carbone et 1 atome métallique M) :

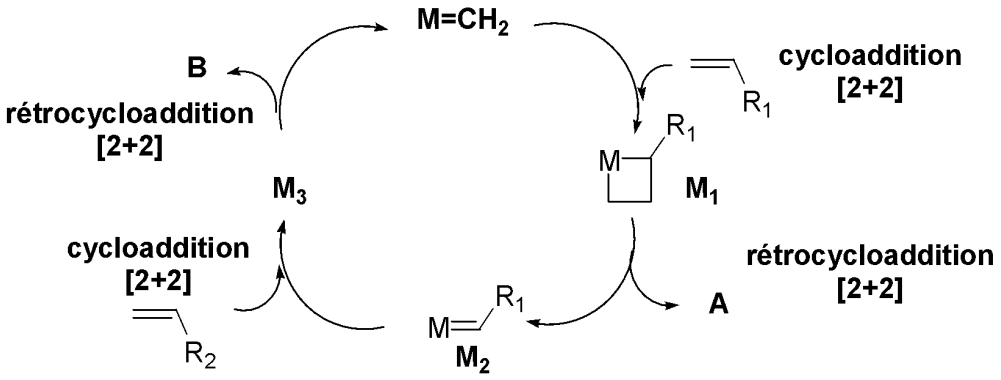


Figure 5.1 - Mécanisme supposé de la réaction de métathèse

Les orbitales moléculaires frontalières BV (Basse Vacante) de l'éthène et HO (Haute Occupée) du carbène métallique sont représentées à la **figure 5.2**. Ces molécules sont représentées dans le plan (yz). Pour la construction des orbitales moléculaires du carbène CH_2, on suppose que l'atome de carbone est placé au centre d'un repère orthonormé, les atomes d'hydrogène dans le plan (yz), le plan (xz) étant bissecteur. Les orbitales moléculaires du carbène CH_2 sont obtenues par la méthode des fragments : interaction du fragment C avec le fragment H_2.

Pour la construction des orbitales moléculaires frontalières HO (Haute Occupée) notée Φ_2 et BV (Basse Vacante) notée Φ_3 du carbène métallique $M{=}CH_2$, seules les orbitales atomiques *d* du métal M et les orbitales moléculaires frontalières du carbène CH_2 sont retenues. On ne tient pas compte dans cette construction simplifiée de la présence des autres ligands portés par le métal M. On suppose que le niveau d'énergie des orbitales *d* du métal M est situé entre les deux niveaux d'énergie des orbitales frontalières du carbène CH_2.

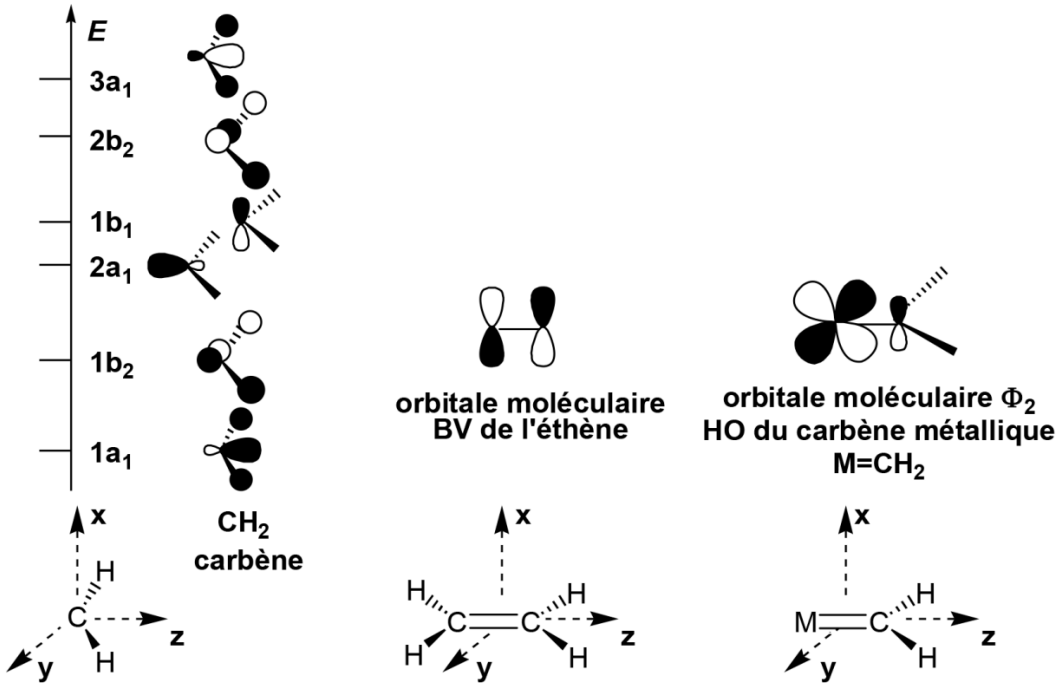


Figure 5.2 - Diagrammes des OM du carbène et représentation
des OM frontalières BV de l'éthène et HO du carbène métallique $M{=}CH_2$

Données numériques

Rayon métallique en pm : R(Mg) ≈ 150 ; R(Ca) ≈ 200

Paramètre de maille : a = 560 pm pour la structure Ca_α

Masse molaire en g.mol^{-1} : C : 12 ; O : 16 ; Mg : 24 ; Ca : 40

Nombre d'Avogadro : $N_a \approx 6{,}0 \times 10^{23}$ mol^{-1}

Constante des gaz parfaits : R ≈ 8,3 J.K^{-1}.mol^{-1}

Température de fusion : $T_{fus}(CaCO_3) \approx 1\,100$ K ; $T_{fus}(CaO) \approx 2\,850$ K

Enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies molaires standards S_m° à 1 000 K :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en kJ.mol^{-1})	S_m° (en J.K^{-1}.mol^{-1})
CaO(s)	- 600	105
$CaCO_3$(s)	- 1 100	225
CO_2(g)	- 350	270
O_2(g)	0	205

Table 1 - Tableau d'enthalpies standards de formation et d'entropies molaires standards

Valeurs numériques :

$$ln\,2 \approx 0{,}7 \;;\; ln\,1{,}4 \approx 0{,}3 \;;\; \sqrt{2} \approx 1{,}4 \;;\; \sqrt{3/2} \approx 1{,}2 \;;\; \sqrt{3} \approx 1{,}7 \;;\; 10^{-0{,}2} = 0{,}63$$

Constante de solubilité du carbonate de calcium à 298 K :

$$Ks = 10^{-8{,}4}$$

Constantes d'acidité des couples acido-basiques de l'acide carbonique [H_2CO_3] à 298 K :

$$Ka_1 = 10^{-6{,}4} \text{ et } Ka_2 = 10^{-10{,}3}$$

Constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau à 298 K :

$$K_e = 10^{-14}$$

Données spectrales

Données RMN ^{1}H : gamme de déplacements chimiques δ en ppm

Proton H	-C**H**-C-	-C**H**-C≡C-	-C**H**-C=O	-C**H**-OR	-C**H**=C-	-C**H**=O
δ (ppm)	0,9 - 1	1,6 - 2,5	2,0 - 3,0	3,3 - 3	4,5 - 6	9,5 - 10,0

	, 3			, 7	, 0	

Table 2 - Tableau de quelques déplacements chimiques du proton en RMN ^{1}H

Données INFRAROUGE : nombres d'onde σ de vibration de quelques liaisons

liaison	OH	CH	C=C	C=O	SO
σ (cm^{-1})	3 300 - 3 600	2 910 - 2 970	1 580 - 1 620	1 710 - 1 750	1 030 - 1 050

Table 3 - Tableau de bandes caractéristiques en spectroscopie infrarouge

Fin de l'énoncé