

**CONCOURS ENSAM - ESTP - ARCHIMEDE****Épreuve de Chimie PC****Durée 3 h**

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de calculatrices est autorisé.

Ce problème est constitué de trois parties totalement indépendantes : **métallurgie du sulfure de cobalt** puis **obtention du cobalt par électrolyse** (1^{ère} partie), **cinétique de polymérisation du butadiène** grâce à l'emploi d'un sel de cobalt comme catalyseur (2^{ème} partie), **synthèse de la cortisone** (3^{ème} partie).

Remarques préliminaires importantes : il est rappelé aux candidat(e)s que

- *les explications des phénomènes étudiés interviennent dans la notation au même titre que les développements analytiques et les applications numériques ; les résultats exprimés sans unité ne seront pas comptabilisés ;*
- *dans les calculs, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les phases solides sont non miscibles ;*
- *les composés intervenant dans la synthèse organique sont nommés par une lettre écrite entre crochets et en caractères gras : **[D]** par exemple. Pour alléger l'écriture, les candidats peuvent ne faire figurer, lors de la description d'un mécanisme, que la partie « utile » qui intervient dans la réaction considérée ;*
- *les données numériques sont répertoriées à la fin de chaque partie ; In désigne le logarithme népérien et log le logarithme décimal. Les données thermodynamiques ont servi à calculer les enthalpies libres standard de réaction fournies dans le texte ;*
- *un document-réponse sera complété puis remis avec la copie.*

Le cobalt – découvert en 1735 par G. BRANDT – entre dans la composition de nombreux alliages utilisés dans les industries électrique, aéronautique et automobile, ou d'alliages très durs pour coupe rapide. Il est employé pour la fabrication d'aimants permanents, d'alliages réfractaires, de pigments pour le verre, les céramiques et l'industrie des peintures. Il est également utilisé comme catalyseur en chimie organique ainsi que pour la production de la vitamine B12 dans l'industrie pharmaceutique.

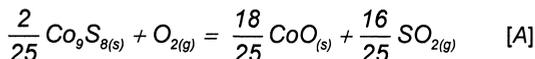
**PREMIERE PARTIE :
METALLURGIE DU COBALT**

Le procédé industriel le plus couramment utilisé pour obtenir le sulfate de cobalt est le **grillage sulfatant** de sulfures tels la cobaltpentlandite Co_9S_8 ; ces minerais renferment l'élément cobalt, mais aussi les éléments cuivre et fer. Après élimination des autres éléments, le cobalt est obtenu par électrolyse.

A la suite d'une première étape de flottation qui augmente les concentrations en Co, Cu, Fe, le grillage est réalisé selon un procédé « flash » dans un four rotatif. Le minerai, préalablement conditionné sous forme de poudre est introduit en partie haute du four en même temps qu'un courant d'air chaud ascendant est injecté latéralement ; l'oxydation se déroule dans la partie centrale tandis que les étages inférieurs, munis de buses d'injection alimentées en dioxyde de soufre, sont le siège de la transformation des oxydes en sulfates. Ces opérations demandent un contrôle précis de la température et des flux de matière afin de maîtriser les réactions au sein du four.

A / Grillage sulfatant du sulfure de cobalt

Le grillage sulfatant du sulfure de cobalt est régi par une réaction globale, scindée en deux étapes. La première étape produit l'oxyde de cobalt CoO et le dioxyde de soufre SO_2 selon la réaction :



pour laquelle l'enthalpie libre standard de réaction s'écrit en fonction de la température :

$$\Delta_r G_A^0(T) = -294400 + 44 T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

Tous les calculs thermodynamiques seront réalisés pour un coefficient stoechiométrique du dioxygène égal à l'unité et dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

A1*a. Cette réaction est-elle endo- ou exothermique ? Que convient-il d'en déduire quant au déroulement de la réaction et au fonctionnement du réacteur ?

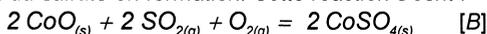
A1*b. Exprimer la constante d'équilibre K_A^0 en fonction des pressions partielles à l'équilibre $p(\text{SO}_2)_{\text{éq}}$ et $p(\text{O}_2)_{\text{éq}}$ et de la pression de référence $p^0 = 1$ bar, puis calculer K_A^0 à 950 K.

A1*c. Montrer qu'à l'équilibre chimique à 950 K, le logarithme de la pression partielle $p(\text{SO}_2)_{\text{éq}}$ varie de manière affine en fonction du logarithme de la pression partielle $p(\text{O}_2)_{\text{éq}}$ et qu'il vérifie l'expression : $\log p(\text{SO}_2)_{\text{éq}} = a + b \log p(\text{O}_2)_{\text{éq}}$, droite qui sera notée A ; déterminer les constantes a et b.
(les pressions partielles $p(\text{SO}_2)_{\text{éq}}$ et $p(\text{O}_2)_{\text{éq}}$ seront exprimées en bar)

A1*d. Ecrire l'affinité chimique de cette réaction.

Représenter schématiquement la droite A dans un diagramme où $\log p(\text{SO}_2)$ est porté en ordonnées et $\log p(\text{O}_2)$ en abscisses. En raisonnant à $p(\text{SO}_2)$ constant (ou à $p(\text{O}_2)$ constant), déterminer le domaine d'existence de chacun des solides.

La deuxième étape est la sulfatation qui doit être réalisée en dessous de la température de décomposition du sulfate en formation. Cette réaction s'écrit :



pour laquelle l'enthalpie libre standard de réaction s'écrit en fonction de la température :

$$\Delta_r G_B^0(T) = -707200 + 571 T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

A2*a. Calculer la température d'inversion de cet équilibre.

La température de 950 K convient-elle pour réaliser la sulfatation de CoO ?

A2*b. Exprimer la constante d'équilibre K_B^0 en fonction des pressions partielles à l'équilibre $p(\text{SO}_2)_{\text{éq}}$ et $p(\text{O}_2)_{\text{éq}}$ et de la pression de référence $p^0 = 1$ bar, puis calculer K_B^0 à 950 K.

A2*c. En déduire, quand l'équilibre est réalisé à 950 K, que la frontière entre le domaine où règne la phase oxyde et le domaine de la phase sulfate est une droite, notée B, d'équation : $\log p(\text{SO}_2)_{\text{éq}} = c + d \cdot \log p(\text{O}_2)_{\text{éq}}$; déterminer les constantes c et d.

Ces questions préliminaires vont permettre de construire un diagramme simplifié représentant les variations de $\log p(\text{SO}_2)$ en fonction de $\log p(\text{O}_2)$, à la température de 950 K, pour différents équilibres entre espèces solides (oxydes, sulfures, sulfate) du cobalt ; ce diagramme pourrait être appelé diagramme de prédominance ou de stabilité ; il est comparable au diagramme potentiel-pH relatif à la corrosion d'un métal.

Ce diagramme doit être réalisé sur le document-réponse fourni avec le sujet, et doit être rendu avec la copie. Pour faciliter sa construction, sont fournis (figures 1 et 2) les diagrammes similaires établis, également à 950 K, pour les systèmes Cu-O-S et Fe-O-S.

La frontière entre les domaines $\text{Co}_{(s)}$ et $\text{CoO}_{(s)}$ est une droite notée C, d'équation : $\log p(\text{O}_2)_{\text{éq}} = -17,9$. La droite notée D, d'équation : $\log p(\text{O}_2)_{\text{éq}} = -2,9$ sépare les domaines des deux oxydes $\text{CoO}_{(s)}$ et $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$.

A3*a. Tracer ces droites sur le diagramme. Retrouver la valeur de la frontière $\log p(\text{O}_2)_{\text{éq}} = -2,9$ pour la droite D à partir de l'équation stoechiométrique d'oxydation de l'oxyde de cobalt.

A3*b. Déterminer les pressions partielles, sous la forme $\log p(\text{SO}_2)_{\Omega}$ et $\log p(\text{O}_2)_{\Omega}$, pour le point d'intersection Ω des droites A et B, puis tracer ces droites sur le diagramme.

La frontière entre le sulfure $\text{Co}_9\text{S}_8(s)$ et le sulfate $\text{CoSO}_4(s)$ est une droite notée E, d'équation : $\log p(\text{O}_2)_{\text{éq}} \cong -12,7$.

Les pentes des droites-frontières entre les autres espèces peuvent aisément être déterminées et valent respectivement :

frontière : $\text{Co}(s) / \text{Co}_9\text{S}_8(s)$ droite F, de pente 1,

frontière : $\text{Co}_9\text{S}_8(s) / \text{CoS}_2(s)$ droite G, de pente 1, passant par le point P de coordonnées $\log p(\text{O}_2)_P \cong -12,7$ et $\log p(\text{SO}_2)_P = 4,0$,

frontière $\text{Co}_3\text{O}_4(s) / \text{CoSO}_4(s)$ droite H, de pente $-1/3$.

A3*c. Ecrire l'équation-bilan entre $\text{CoS}_2(s)$ et $\text{CoSO}_4(s)$, puis calculer la pente de la frontière $\text{CoS}_2(s) / \text{CoSO}_4(s)$ (droite J).

A3*d. En opérant par continuité, terminer le tracé des différentes frontières. Placer dans chaque domaine l'espèce stable correspondante.

*Ce diagramme n'est valable qu'à la température de 950 K et pourra donc évoluer si la température augmente. Sans pour autant retracer le diagramme, l'étude portera plus particulièrement sur l'évolution de la droite B séparant l'oxyde de cobalt du sulfate de cobalt, pour quelques températures. Des calculs analogues à ceux réalisés en A2*b et A2*c fournissent :*

température $T = 900$ K équation de B : $\log p(\text{SO}_2)_{\text{éq}} = -5,6 - 0,5 \log p(\text{O}_2)_{\text{éq}}$,

température $T = 1050$ K équation de B : $\log p(\text{SO}_2)_{\text{éq}} = -2,7 - 0,5 \log p(\text{O}_2)_{\text{éq}}$,

température $T = 1100$ K équation de B : $\log p(\text{SO}_2)_{\text{éq}} = -1,9 - 0,5 \log p(\text{O}_2)_{\text{éq}}$.

A4*a. Représenter sur le document-réponse (sous forme de traits discontinus) les nouveaux tracés de la droite B pour les trois températures mentionnées.

Sur le document-réponse, comme sur les *figures 1 et 2*, apparaît une zone hachurée qui correspond aux domaines de variation des pressions partielles de dioxygène et de dioxyde de soufre, telles qu'elles sont rencontrées dans les fours de grillage, soit plus précisément :

$$-2 < \log p(\text{O}_2) < -0,5 \quad \text{et} \quad -2,4 < \log p(\text{SO}_2) < -0,8 .$$

A4*b. En dessous de quelle température faut-il se placer pour réaliser le grillage sulfatant de l'oxyde de cobalt ?

A4*c. A l'aide des *figures 1 et 2* (toutes tracées à 950 K), discuter des possibilités de sulfatation pour le cuivre et le fer à cette température.

A4*d. En déduire les conséquences d'une extraction du cobalt à l'acide sulfurique après le grillage à 950 K. (il est précisé que lors de l'opération d'extraction, les sulfates passent en solution alors que les oxydes restent insolubles)

A4*e. Comment faut-il faire évoluer la température, tout en restant dans la même plage de pressions $p(\text{O}_2)$ et $p(\text{SO}_2)$, pour séparer le cobalt du cuivre ? (l'évolution avec la température de la réaction de grillage sulfatant de CuO est similaire à celle du grillage de l'oxyde de cobalt)
Quel est le paramètre physique délicat à maîtriser pour mener à bien cette séparation ?

**Diagramme
Cu-O-S**

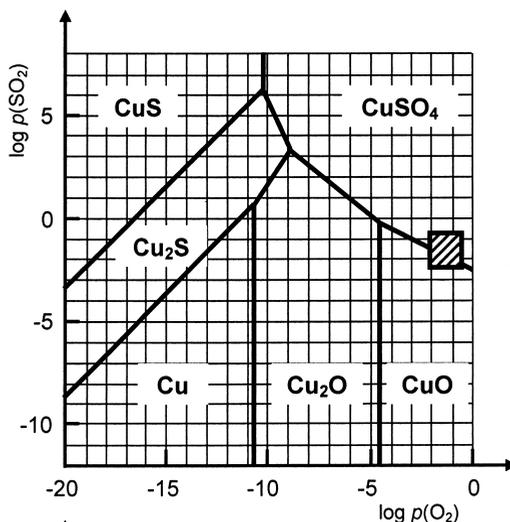


Figure 1

**Diagramme
Fe-O-S**

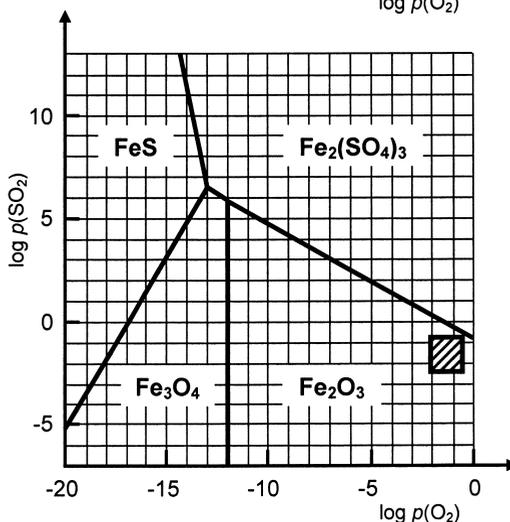


Figure 2

B / Electrolyse du sulfate de cobalt

La solution à électrolyser renferme de l'acide sulfurique (considéré comme un diacide fort), du sulfate de cobalt et du sulfate de cuivre (qui seront supposés entièrement dissociés).

Avant de réaliser l'électrolyse proprement dite, le cuivre est éliminé par **cémentation** du cuivre par le fer (opération durant laquelle la solution est chauffée au contact de la poudre de fer sous agitation et contrôle du pH).

B1*a. Quelle est la signification du mot cémentation ? Dans quel(s) cas est-elle généralement employée ?

B1*b. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de cémentation.
Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K. Conclure.

L'électrolyse est réalisée dans une cuve en ciment revêtue de PVC, en maintenant une température constante entre une anode (A) en graphite et une cathode (C) en aluminium. Le pH de l'électrolyte est stabilisé à une valeur de 3. Une circulation de l'électrolyte est assurée dans la cuve.

La solution initiale à électrolyser ne renferme plus d'ions Fe^{2+} et contient $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ à la concentration massique de $50 g \cdot L^{-1}$.

Pour simplifier, les calculs de potentiels seront réalisés dans les conditions standard à $25^\circ C$, excepté pour les concentrations en H_3O^+ et Co^{2+} qui seront celles de l'électrolyse ($pH = 3$).

B2*a. Quelles sont les réactions chimiques pouvant apparaître à l'anode et à la cathode, sachant que l'intervention de l'ion sulfate n'est pas prise en compte ?

Préciser pour chacune d'elles, la valeur théorique des potentiels d'électrodes.

B2*b. Quelles sont les réactions les plus favorisées thermodynamiquement à l'anode et à la cathode ? Quelle tension minimum faut-il appliquer pour obtenir une électrolyse ?

Pour récupérer du cobalt métal, il convient de considérer les aspects cinétiques.

B2*c. Représenter schématiquement, en tenant compte des surtensions, l'allure des courbes intensité-potential correspondantes (il est précisé que le couple H_3O^+/H_2 est très lent sur l'aluminium et que le tracé correspondant possède une pente beaucoup plus faible que celle des autres couples).

B2*d. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'électrolyse permettant de récupérer du cobalt.

La chute ohmique relative aux électrodes et à l'électrolyte s'élève à 1,1 V.

B3*a. Déterminer la tension minimale de fonctionnement de la cuve d'électrolyse.

L'électrolyse est réalisée sous une tension de 3,5 V avec une intensité de 10 kA, et une densité de courant j de $400 A \cdot m^{-2}$.

B3*b. Calculer la masse théorique de cobalt métal obtenue à l'issue d'un jour d'électrolyse ?

La masse de cobalt réellement obtenue journalièrement s'élève seulement à 256 kg.

B3*c. Définir puis calculer le rendement faradique. Expliquer, à l'aide des courbes intensité-potential précédemment tracées, pourquoi ce rendement ne peut atteindre 100% .

B3*d. Déterminer la consommation massique d'énergie, exprimée en $kJ \cdot kg^{-1}$ (énergie nécessaire pour déposer un kilogramme de cobalt).

DONNEES NUMERIQUES

Données numériques générales :

Masses molaires atomiques (en g.mol⁻¹) : H : 1,0 ; O : 16,0 ; S : 32,1 ; Co : 58,9

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Relation entre logarithme népérien et logarithme décimal : $\ln x = 2,3 \log x$

Données thermodynamiques : (approximation d'Ellingham)

Élément ou composé	Enthalpie standard de formation à 298 K ($\Delta_f H^\circ$) en kJ.mol ⁻¹	Entropie molaire standard à 298 K (S°) en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	Température de fusion (T_f) en K	Température de décomposition (T_d) en K
Co(s)	0	30,0	1768	
CoO(s)	- 237,9	53,0	2208	
Co ₃ O ₄ (s)	- 891,2	102,5	1223	
CoSO ₄ (s)	- 888,3	118,0		1253
Co ₉ S ₈ (s)	- 835,5	446,8		
O ₂ (g)	0	205,2		
SO ₂ (g)	- 296,8	248,1		

Données électrochimiques :

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K classés par ordre croissant :

Couple	Fe ²⁺ /Fe	Co ²⁺ /Co	H ₃ O ⁺ /H ₂ (g)	Cu ²⁺ /Cu	O ₂ (g)/H ₂ O
E°(V)	- 0,44	- 0,29	0,00	0,34	1,23

$$\frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} = 0,060 \text{ V (à 298 K)} \quad \text{Constante de Faraday : } \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$$

Surtensions aux électrodes :

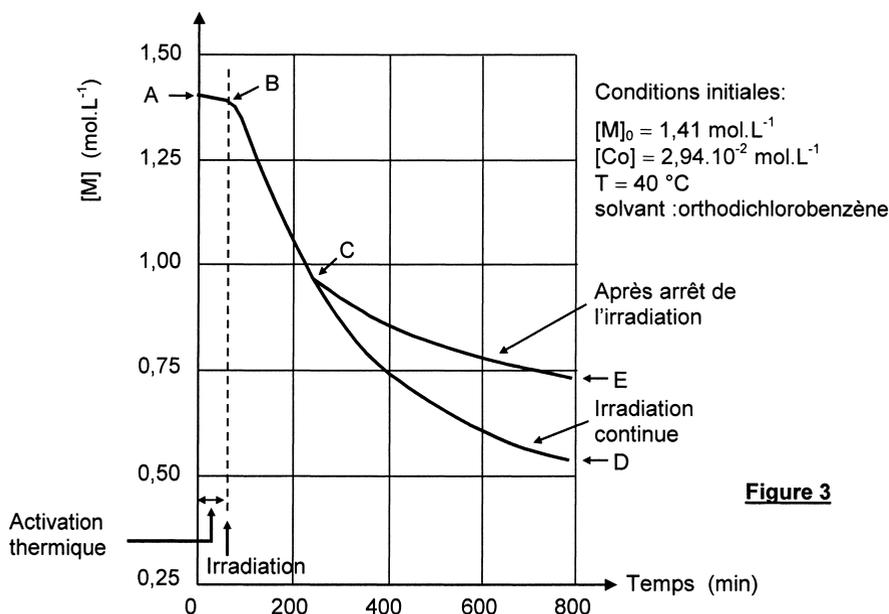
$$\eta_{\text{c}}(\text{H}_2), \text{ sur Al : } - 0,1 \text{ V} \quad \eta_{\text{c}}(\text{Co}), \text{ sur Al : } - 0,1 \text{ V} \quad \eta_{\text{a}}(\text{O}_2), \text{ sur graphite : } 0,7 \text{ V}$$

DEUXIEME PARTIE :

CINETIQUE DE POLYMERISATION DU BUTA-1,3-DIENE

Certains complexes de métaux de transition – comme l'ion acétato-chloro-trifluorocobaltate (II) – catalysent la polymérisation stéréospécifique du buta-1,3-diène, lorsque le milieu réactionnel est irradié dans le domaine de longueur d'onde correspondant au domaine du visible.

Cette polymérisation provoque une contraction de volume du milieu réactionnel, et donc un abaissement du niveau supérieur de la solution de départ. Un dispositif suiveur de niveau (qui ne sera pas détaillé dans cette partie) permet d'enregistrer ces variations et d'en déduire l'évolution de la concentration en monomère [M] en fonction du temps, comme le montre la figure 3 ; y sont également reportées les conditions de température et de solvant ainsi que les concentrations initiales en monomère et en cobalt.



Le milieu réactionnel peut au choix, être porté à une température plus élevée ou irradié à l'aide d'une lampe dont les radiations chauffantes sont éliminées par passage à travers un filtre à circulation d'eau froide.

A1. Quel est le sens de l'expression «activation thermique»? La comparer à l'activation photochimique.

En C, l'irradiation peut être stoppée ou au contraire poursuivie.
 Il sera admis que la vitesse de disparition de M possède un ordre 1.

A2*a. A l'aide de l'évolution de $[M]$ entre les points notés B et D, et en utilisant la notion de temps de demi-réaction, justifier que la réaction n'est pas d'ordre 1.

A2*b. Exprimer la vitesse v de réaction en fonction de la concentration en monomère et de l'ordre, noté α (la constante de vitesse sera notée k).

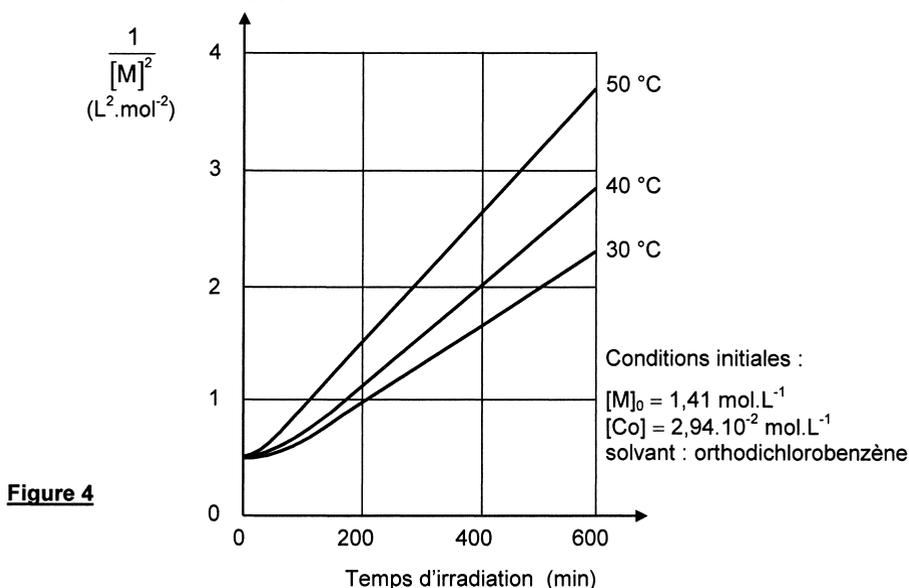
Obtenues par analyse du tronçon BD de la figure 3, les valeurs de la vitesse de réaction sont fournies en fonction de la concentration en monomère $[M]$ dans le tableau ci-dessous :

$[M]$ (en mol.L^{-1})	1,20	1,10	1,00	0,90	0,80	0,70
$10^3 \times v$ (en $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	3,82	2,93	2,20	1,60	1,13	0,76

A2*c. Montrer que $\log v$ est une fonction affine de $\log [M]$, de la forme : $\log v = \lambda + \mu \log [M]$; identifier puis calculer λ et μ .

A2*d A partir de l'équation de vitesse, établir que : $\frac{1}{[M]^2} = \psi + \phi t$ et vérifier que $\phi = 2k$.

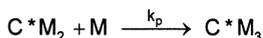
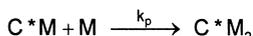
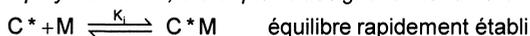
La figure 4 décrit l'évolution de $\frac{1}{[M]^2}$ en fonction du temps d'irradiation, pour trois températures.



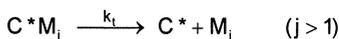
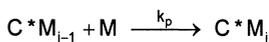
A3*a. Pour la température de 40°C, sous irradiation, montrer que la courbe vérifie la loi précédemment établie ; en déduire la valeur de ϕ .

A3*b. A partir des courbes tracées sur la figure 4, déterminer l'énergie d'activation E_a de la réaction de polymérisation sous irradiation. (il est rappelé que $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Considérons le mécanisme suivant dans lequel C^* correspond à des atomes de cobalt irradié, actifs en polymérisation, alors que M désigne le monomère :



.....



L'indice « j » peut varier de 2 à l'infini, la constante de vitesse k_p est identique pour chacune des réactions ; l'approximation de l'état quasi-stationnaire sera appliquée à la concentration $[C^*M_j]$; la concentration $[C^*M]$ sera négligée devant le terme $\sum_{j=2}^{\infty} [C^*M_j]$.

B1*a. Nommer les différentes étapes de ce mécanisme.

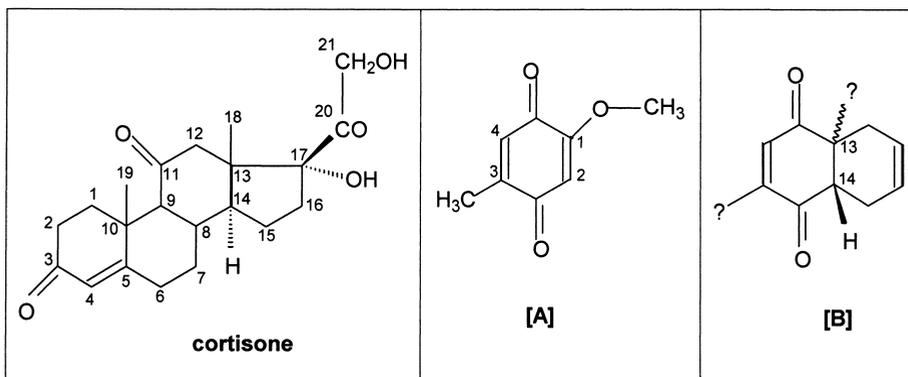
B1*b. Exprimer la vitesse de disparition globale de M , dite vitesse de polymérisation.

B1*c. Exprimer la vitesse de formation de $[C^*M_2]$ pour $j = 2$, puis de $[C^*M_j]$ pour $j \geq 3$.

B2. Retrouver l'ordre de la loi de vitesse par rapport à $[M]$.
 Quel est son ordre par rapport à $[C^*]$?

TROISIEME PARTIE :
SYNTHESE DE LA CORTISONE

Intéressons nous à quelques étapes de la synthèse de la cortisone :



A / Synthèse historique

Une synthèse historique de la cortisone est celle de Woodward qui a fait réagir le buta-1,3-diène sur le composé **[A]**.

A1. Quel est le nom de cette réaction ? Montrer qu'elle peut conduire à deux isomères de constitution.

Les orbitales moléculaires haute occupée (HO) et basse vacante (BV) de chaque molécule ont respectivement pour énergie :

Orbitale	butadiène	[A]
BV	$\alpha - 0,62 \beta$	$\alpha - 0,19 \beta$
HO	$\alpha + 0,62 \beta$	$\alpha + 0,77 \beta$

A2*a. Justifier que l'interaction entre la BV de **[A]** et la HO du buta-1,3-diène est la plus favorable.

Les coefficients relatifs aux orbitales atomiques centrées sur les atomes de carbone (référéncés 1' à 4') du buta-1,3-diène sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Atome C	1'	2'	3'	4'
BV	-0,60	-0,37	0,37	0,60
HO	0,60	-0,37	-0,37	0,60

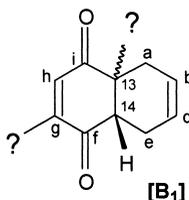
A2*b. Représenter les orbitales frontières du buta-1,3-diène.

Les coefficients relatifs aux orbitales atomiques centrées sur les atomes de carbone (référéncés 1 à 4) du composé **[A]** sont, de même :

Atome C	1	2	3	4
BV	-0,32	0,18	0,38	-0,24
HO	-0,40	-0,58	0,33	0,45

A2*c. Quel est l'isomère de constitution majoritaire **[B]**, sachant que le produit majoritairement formé est obtenu en reliant les atomes présentant les coefficients les plus forts (en valeur absolue) pour les orbitales frontières concernées ?

A3*a. Cette réaction est stéréosélective ; représenter **[B₁]** l'un des stéréoisomères obtenus en complétant le schéma ci-dessous ; préciser l'orientation de la liaison du C₁₃ en la justifiant.

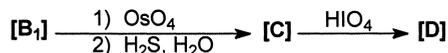


A3*b. Quelles sont les configurations de ses carbones asymétriques ?

A3*c. Quel est son hydrogène le plus mobile (justifier la réponse) ?

L'action d'une solution d'hydroxyde de sodium sur **[B₁]** dans un mélange eau-dioxane conduit à un mélange de deux diastéréoisomères ; justifier la formation de l'autre diastéréoisomère **[B'₁]** à partir de **[B₁]**. Représenter **[B'₁]**.

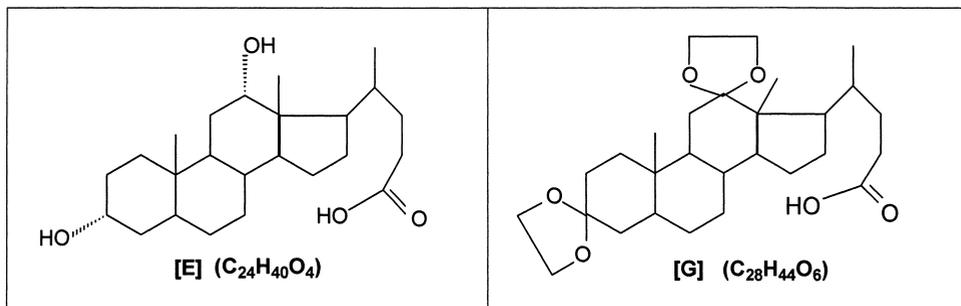
A4. Déterminer les composés **[C]** et **[D]** obtenus par l'enchaînement réactionnel ci-dessous :



Quel type de réaction permettrait d'obtenir un cycle à 5 carbones à partir de **[D]** ?

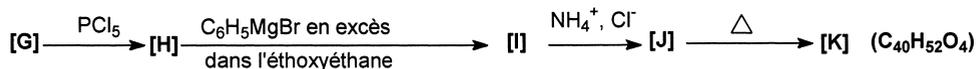
B / Synthèse plus récente

Le point de départ d'une autre synthèse de la cortisone est l'acide désoxycholique **[E]** :



Raccourcissement de la chaîne latérale

[E] est traité par un oxydant doux (CrO_3 , pyridine par exemple) ; après extraction et purification, **[F]** est isolé. Il est transformé en **[G]** qui subit l'enchaînement suivant de réactions :

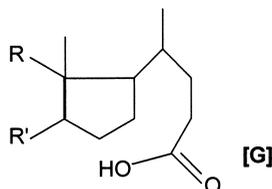


B1. Représenter la formule topologique de **[F]**.

B2*a. Quel réactif permet de passer de **[F]** à **[G]** ? Cette réaction nécessite-t-elle un catalyseur ?

B2*b. Ecrire un mécanisme réactionnel illustrant la formation de **[G]** à partir de **[F]**.

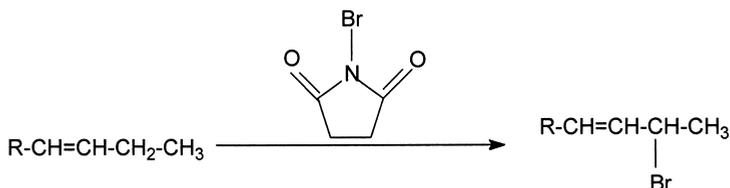
Pour la suite, **[G]** peut être représenté par la représentation simplifiée ci-dessous :



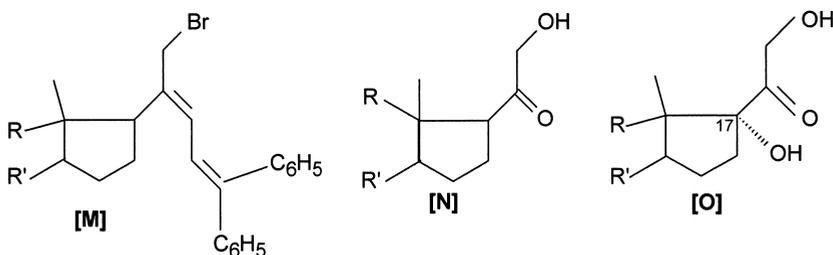
B3*a. Détailler le mécanisme réactionnel illustrant l'obtention de **[J]** à partir de **[H]** ; justifier le choix de NH_4^+ en tant qu'acide faible.

B3*b. Représenter **[K]**.

[K] réagit avec du *N*-bromosuccinimide qui permet de fixer un atome de brome sur le carbone en α d'une double liaison, selon le schéma ci-dessous :



B4*a. Représenter le produit **[L]** obtenu.



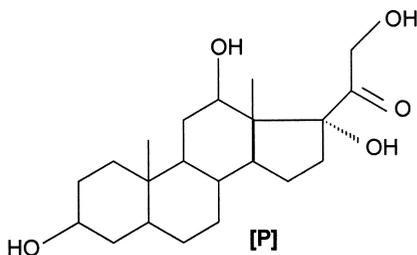
B4*b. Décrire un enchaînement permettant de passer de **[L]** à **[M]**.

B4*c. A quelles molécules conduit une ozonolyse de **[M]**, suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur ?

B4*d. Comment obtenir **[N]** à partir de l'une d'entre elles ?

Par formation de cyanhydrine, déshydratation et oxydation, la chaîne latérale « de la cortisone » peut être édifiée afin d'obtenir **[O]**.

B5. Proposer un enchaînement de réactions permettant d'obtenir **[P]** à partir de **[O]**.



FIN DE L'ENONCE

Document réponse à compléter et rendre avec la copie

Diagramme Co-O-S

