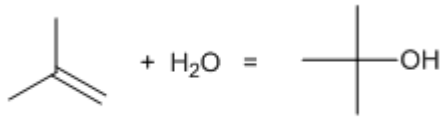
Agro 2022 : Quelques apports de la chimie des alcènes

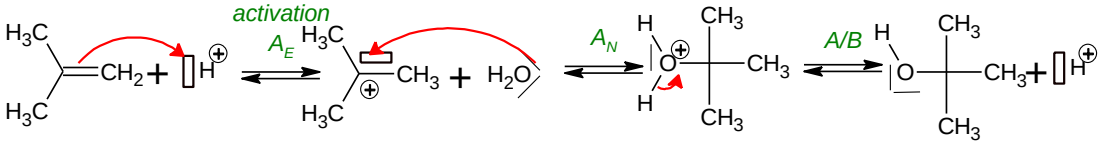
1. Équation de réaction :



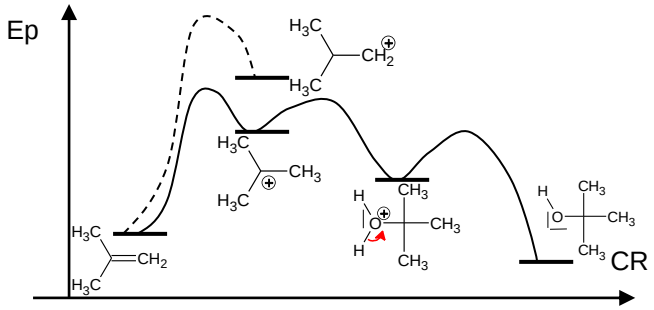
D

COP : Chauffage, H_2O en excès, catalyseur acide (acide sulfurique, phosphorique, APTS...).

2. **Régiosélectivité, règle de Markovnikov**.
3. Mécanisme :

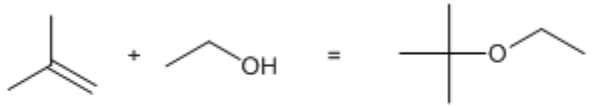


4. Réaction sous **contrôle cinétique** : le produit majoritairement formé est celui issu de la réaction **la plus rapide**, donc passant par le complexe activé (ET) le plus bas en énergie. De plus d'après le postulat de Hammond, l'ET étant tardif a une structure proche de l'IR : le carbocation. Ainsi plus le carbocation sera bas en énergie, plus la réaction sera rapide. Ici le carbocation tertiaire est beaucoup plus stable que le primaire, d'où la régiosélectivité observée.



Seules les molécules organiques ont été représentées.

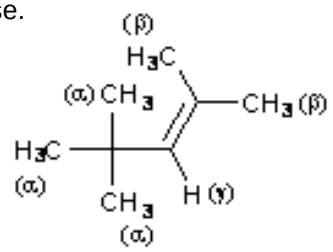
5. Équation de réaction :



B

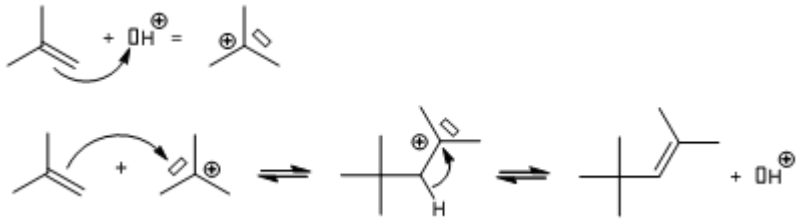
La présence d'eau résiduelle et le milieu acide sont favorables à la réaction d'hydratation de **A**, conduisant au sous-produit **D**.

6. L'ETBM nécessite **l'utilisation de méthanol**, qui lui n'est pas présent en quantité importante dans la nature, contrairement à l'éthanol issu de la fermentation du glucose.
7. Molécule **F** : n_I = 1 : 1 fonction alcène



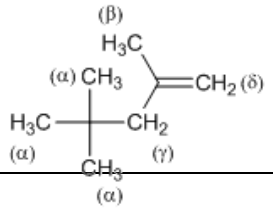
Interprétation de la RMN : Que des singulets : pas de couplages
9H équivalents : groupe tertiobutyle.
6H équivalents : 2 CH_3 équivalents
1H à 5.17 : 1 H d'alcène

8. Mécanisme :



9. Possibilité de polymérisation cationique :
   - protonation de l'alcène produit conduisant à un nouveau carbocation
   - A_N de **A** sur le carbocation
   - déprotonation : conduisant à un alcène à 12 C

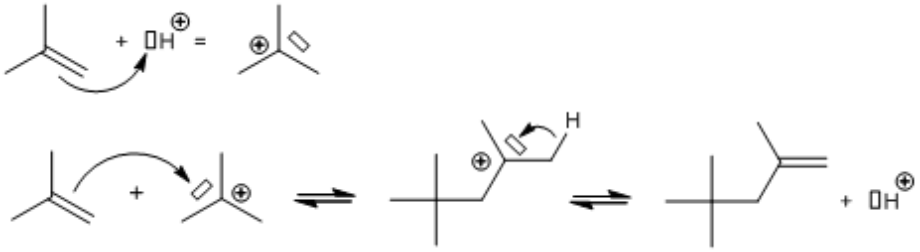
On peut imaginer cette suite de réaction conduisant à des alcènes à 4×n C.



10. Attributions : Que des singulets : pas de couplages

9H équivalents : groupe tertiobutyle.
3H équivalents : 1 CH_3
2H équivalent : 1 CH_2
2H à 5.17 : 2 H d'alcène sur le même C

11. Mécanisme :

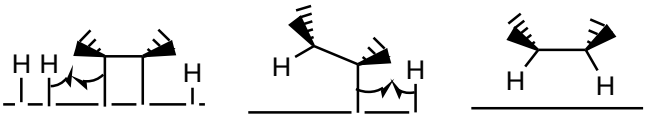


F et **F'** sont des **isomères de position**.

12. **Dihydrogénation catalytique**.
On peut utiliser du dihydrogène H_2 en présence d'un catalyseur solide (Ni Raney, Pt...).
Mécanisme :
1/ diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur
2/ physisorption : adsorption fixation des gaz sur le catalyseur : H_2ads

catalyseur 2 catalyseur 3

3/ chimisorption dissociative : fixation plus profonde avec rupture de la liaison H-H et activation de la liaison π C=C.



catalyseur catalyseur catalyseur

4/ réaction entre espèces adsorbées
5/ désorption
6/ diffusion des produits loin du catalyseur.

13. L'hydrogénation des deux isomères produit bien le même alcane **C**.
14. **Ampoule à décanter**.
15. L'hydrogénocarbonate de sodium permet de netraliser la solution en éliminant l'excès d'acide sulfurique. Le gaz dégagé est du **dioxyde de carbone** : $HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2(g)$
16. Il faut **dégazer** régulièrement afin d'éliminer **la surpression dans l'ampoule**.
17. Possibilité de suivre par CCM.

Mise en œuvre : protocole

- placer 0.5 cm d'épaisseur d'éluant dans une cuve fermée afin de la saturer en éluant
- tracer la ligne des dépôts sur la plaque de CCM
- déposer 1 goutte des réactifs, des produits commerciaux et du brut de réaction dilués dans un solvant
- placer la plaque à éluer dans la cuve
- la sortir et tracer immédiatement le front de l'éluant (à environ 1 cm de l'extrémité supérieure)
- sécher la plaque
- la révéler (UV, ou oxydation chimique), entourer les taches correspondantes
- calculer les Rf

18. Les conditions opératoires sont plus aisés à mettre en place avec le 2-méthylpropan-2-ol (travail sous **pression atmosphérique** plutôt que sous $10\ bar$ notamment).
19. En milieu acide, il y a formation du même carbocation à partir de l'alcool et de l'alcène, d'où l'obtention de produits identiques et en même proportions.
20. Règle de Zaitsev : formation majoritaire de l'alcène le plus stable. Ici, **F** car la double liaison y est plus substituée par des groupements électrodonneurs que dans **F'**.
21. Temps de réaction cout : peut-être n'a-t-on pas atteint l'équilibre chimique ?
22. Équation de réaction : à 298K A est gazeux alors que E et B sont liquides.

$$A(g) + E(\ell) = B(\ell) \quad (1)$$

AN : $\underline{\Delta_r H° = -20 - 270 + 350 = -290 + 350 = -60\ kJ.mol^{-1}}$: réaction **exothermique**.

23. La température d'ébullition d'un liquide augmente avec la température, donc sous $P = 15\ bar$, **E** et **B** restent liquides à $67°C$. Parallèlement, le tableau 4 montre que la température d'ébullition de **A** dépasse les $80°C$ sous $15\ bar$, donc à $67°C$, **A** est également liquide.
24. L'approximation d'Ellingham consiste à considérer que ΔrH° et ΔrS° sont indépendantes de T si :
    - la gamme de T considérée est raisonnable
    - sans changement d'état d'un de ses composants

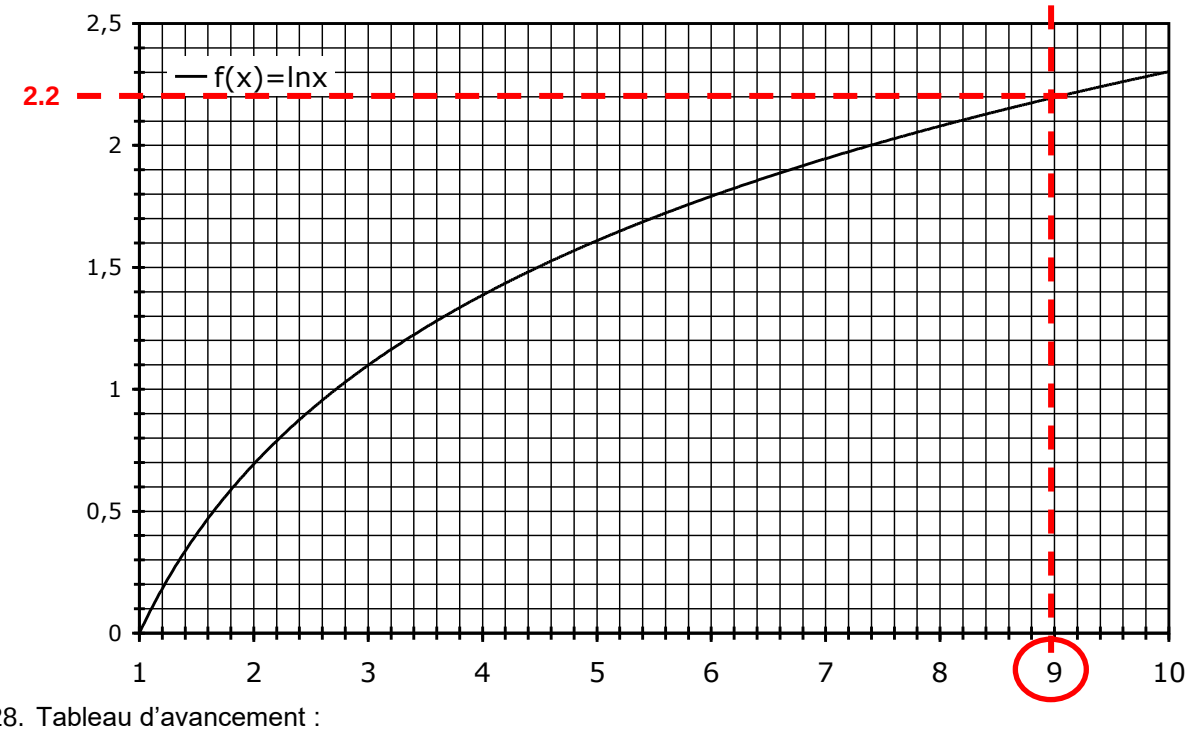
Elle est valable **si ΔrCp° ≈ 0 J.K^{-1}.mol^{-1}**
Ici ΔrCp°= 233-218 = -15 J.K^{-1}.mol^{-1} ≈ 0 J.K^{-1}.mol^{-1}, l'approximation d'Ellingham est donc légitime.

25. La réaction étant **exothermique**, l'augmentation isobare de la température provoque :

- une diminution de la constante d'équilibre $K°(T)$ car $\frac{d(lnK°(T))}{dT} = \frac{\Delta rH°}{RT^2} < 0$ d'après la relation de Van't Hoff)
- tandis que le quotient réactionnel Q_r reste inchangé.

Alors $K_F < K_I = Q_I = Q_F$, donc ΔrG=RTln(Q_F/K_F) >0. Comme le principe d'évolution stipule que ΔrGdξ ≤0, alors dξ≤0 et la réaction se déroule spontanément en **sens indirect** : le rendement de synthèse de **B** est diminué. Il faut donc travailler à **basse T, mais pas trop pour ne pas bloquer cinétiquement la réaction.**

26. Tous les constituants étant sous phase liquide, Q est indépendant de P : **la pression n'a pas d'influence** sur la position de l'équilibre. Le choix de la pression permet juste d'effectuer la réaction en phase liquide homogène.
    Remarque : tant que **A** est gazeux, l'augmentation de pression augmente également le rendement, car Q_r est inversement proportionnel à P
27. $\Delta rH°_1$ = - 60 kJ/mol
    $\Delta rS°_1$ = 180+160 – 200 = 340 – 200 = - 140 kJ/mol
    $\Delta rG°_1(T)$ = - 60 10^3 + 140 T
    Or T_1=67°C = 340K
    Alors $\Delta rG°_1(340K)$ = -60 10^3 + 140×340 = - 60 10^3 +47.6 10^3 = - 12 kJ.mol^{-1}
    Et $K_1°(T) = exp\left(-\frac{\Delta rG°_1(T)}{RT}\right) \Rightarrow K_1°(T_1) = exp\left(+\frac{12\ 10^3}{8\times340}\right) = exp\left(+\frac{3\ 10^3}{2\times340}\right) = exp\left(+\frac{3\ 10^3}{680}\right) = exp(+4.4\ 10^{-3} \times 10^3)$
    $K = \exp(4.4) = \exp(2.2 \times 2) = (exp\ (2.2))^2 \approx 9^2 = 81$



28. Tableau d'avancement :

	A	+	E	⇆	B	n_{tot}^{liq}
EI	n_0		α n_0		0	(α+1)n_0
EF	n_0 - ξ		α n_0 - ξ		ξ	(α+1)n_0 - ξ

$$\boxed{Q_r = \frac{n_E n_{tot}^{liq}}{n_E n_A} = \frac{\xi \cdot ((\alpha+1)\cdot n_0 - \xi)}{(\alpha \cdot n_0 - \xi)\cdot(n_0 - \xi)}}$$

29. <u>Taux de conversion</u> : $\theta = \frac{\xi}{n_0}$

    À l'équilibre : $Q_{r,éq} = K_1 \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\frac{\theta\cdot(\alpha+1-\theta)}{(\alpha-\theta)\cdot(1-\theta)} = K_1}$

En proportion stœchiométrique α=1, donc $\frac{\theta\cdot(2-\theta)}{(1-\theta)^2} = \boldsymbol{K_1}$

$\boxed{\boldsymbol{f(\theta) = \theta \times (2-\theta) - K_1 \times (1-\theta)^2}}$ **et θ est compris entre 0 et 1**

Code python :

```python
# pas besoin de bibliothèques

# données
K1=81

# def des fonctions
def dichotomie(f,a,b,eps):
    while b-a > eps :
        m=(a+b)/2
        if f(a)*f(m) < 0:
            b=m
        else:
            a=m
    return m

def f(x):
    return x*(2-x)-K1*(1-x)**2

tetaeq = dichotomie(f,0        ,1          ,0.0001)

print("téta,eq = {:.2e}".format(tetaeq))
```

30. Influence de α sur Q_r : α intervient sur le numérateur et le dénominateur… pas de choix, il faut faire l'étude mathématique pour conclure :

    Rappel : $\left(\frac{f}{g}\right)' = \frac{f'\times g - g'\times f}{g^2}$

    $\frac{dQ_r}{d\alpha} = \frac{\theta\times(1-\theta)\times(\alpha-\theta)-(1-\theta)\times\theta\times(\alpha+1-\theta)}{(1-\theta)^2(\alpha-\theta)^2} = -\frac{\theta\times(1-\theta)}{(1-\theta)^2(\alpha-\theta)^2}$

    $$\frac{dQ_r}{d\alpha} = -\frac{\theta}{(1-\theta)\cdot(\alpha-\theta)^2} < 0 \qquad car\ 0 < \theta < 1$$

    Donc Q_r diminue lorsqu'on augmente α : lors d'ajout d'éthanol, $Q_r < Q_{r,éq} = K_1$, et l'équilibre se déplace en **sens direct**. L'ajout d'éthanol **augmente le rendement** de la synthèse.

31. En large excès d'éthanol : $\alpha \gg 1 > \theta$, soit :

    $$Q_r \approx \boxed{\frac{\theta}{(1-\theta)} = K_1} \qquad AN : \underline{\theta_{max} = \frac{81}{82} \approx 0.99}$$

    Un large excès d'éthanol rend la conversion **quasi-totale**.

32. On a montré Q25. que lorsque la température augmente de façon isobare, le rendement de la synthèse diminue : la portion correspondant à $\boxed{T > 65°C}$ est cohérente avec ce résultat théorique. Les positions relatives des courbes sont également cohérentes avec le fait que le <u>taux de conversion augmente avec α</u> (Q.30).

    Pour des températures inférieures, les résultats sont incohérents :
    - l'équilibre thermodynamique n'est peut-être pas atteint en fin de synthèse (pb cinétique)
    - il y a peut-être des réactions parasites

e3a 2016 : FORMATION DE LIAISONS CARBONE-AZOTE PAR CATALYSE AU PALLADIUM

33. $Pd(OAc)_2$ joue le rôle de : **précurseur de catalyseur**.

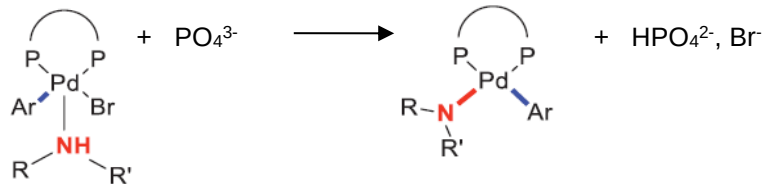
34.

Complexe	A	B	C	D
Ligand	BINAP	Binap + Ar^- + Br^-	Binap + Ar^- + Br^- + amine	Binap + Ar^- + $RR'N^-$
No(Pd)	0	+II	+II	+II

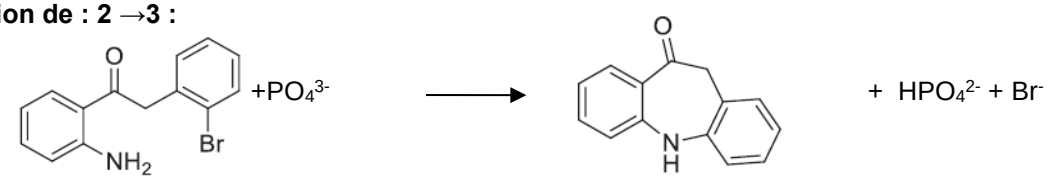
35.

étape	1	2	3	4
nom	AO	complexation	Dissociation + A/B	ER

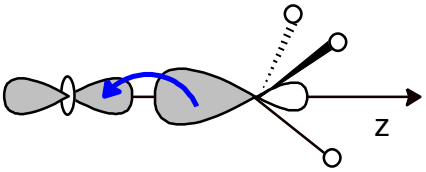
36. **Rôle de K_3PO_4 :** base qui déprotonne l'amine et libère Br^- de la sphère de coordination :



37. Equation de : 2 →3 :



38. Nv(NH_3)=5+3= 8 ⇒ HO=2a_1 et BV= 3a_1
La HO a un ΔE ≈ 6 eV < 10eV suffisamment faible pour interagir avec une OA d du métal.
Elle peut interagir avec l'OA d selon un recouvrement axial, conduisant au caractère σ-Donneur du ligand.



La BV 3a_1 est trop haute (ΔE(OM(3a_1)/OAd)≈37eV >>> 10 eV) pour interagir avec les OA d du métal.
⇒ pas de caractère π-accepteur
Et les OM pleines 1e sont trop basses (ΔE(OAd/OM(1e)≈18eV >>> 10 eV) pour interagir avec les OA d du métal ⇒ pas de caractère π-donneur
⇒ **NH_3 n'est que σ-Donneur**

PARTIE III : *PT 2012*

39. Nv(6+2)=8 ⇒ 4 doublets, O et S sont AX_2E_2, donc de géométrie coudée. L'angle HAH < 109.5° car les dnl sont très répulsifs.

40. H_2O est une molécule protique polaire dont les interactions intermoléculaires dont de type I_H, alors que H_2S est polaire aprotique, les interaction intermoléculaires sont de type Van der Waals (Keesom + Debye + London). Les I_H sont beaucoup plus forte que les I_{VdW}, ainsi les températures de changement d'état de H_2O sont beaucoup oplus importantes que celle de H_2S.

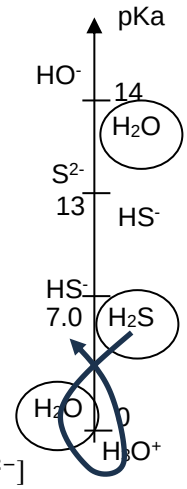
41. $s(273) = \frac{V}{Vm} = \frac{2.5}{22.4} = \mathbf{0.11}$ **mol/L**

Donc s(I_2) < s(H_2S) < s(HCl) < s(NH_3)
En effet I_2 est apolaire aprotique et sans réaction avec H_2O. Alors que H_2S, HCl et NH_3 sont polaires, protiques

42. On cherche le pH d'une solution de H_2S à 0.10 mol/L
On applique la méthode de la RP :

RPE :	H_2S	+	H_2O	⇆	HS^-	+	H_3O^+	K=Ka_1=10^{-7}
EI	C_0		Ex		0		0	
EF	C_0 - ξ=S		Ex		ξ		ξ	
EF_H	S		Ex		ε		ε	

H : réaction peu avancée
Alors $Ka_1 = \frac{\varepsilon^2}{S} \Rightarrow h = \varepsilon = \sqrt{Ka_1 S} = \sqrt{10^{-8}} = 10^{-4}$mol/L << S
Et **pH = 4.0**



Vérification des H :
ε << S : réaction peu avancée
pH < 6.5 : APE négligeable
pH < pKa_2 -1 : [S^{2-}] << [HS^-], donc la 2nde acidité de H_2S est bien négligeable.

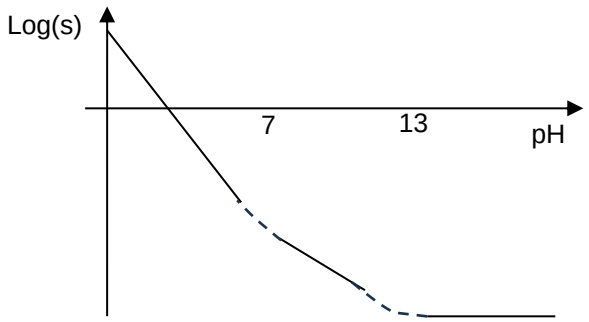
43. On a 3 équilibres de dissolution :
(1) MS(s) ⇆ M^{2+}(aq)+ S^{2-}(aq) K(1) = Ks = $[M^{2+}][S^{2-}]$
(2) MS(s) + H_3O^+ ⇆ M^{2+}(aq)+ HS^-(aq) + H_2O K(2) = $\frac{Ks}{Ka_2} = \frac{[M^{2+}][HS^-]}{h}$
(3) MS(s) + 2 H_3O^+ ⇆ M^{2+}(aq)+ H_2S(aq) + 2 H_2O K(3) = $\frac{Ks}{Ka_1 Ka_2} = \frac{[M^{2+}][H_2S]}{h^2}$

s = $\frac{\xi_1+\xi_2+\xi_3}{V}$ =[M^{2+}]=[H_2S(aq)] +[HS^-(aq)] +[S^{2-}(aq)]

$$s = \left(\frac{Ksh^2}{Ka_1Ka_2[M^{2+}]} + \frac{Ksh}{Ka_2[M^{2+}]} + \frac{Ks}{[M^{2+}]}\right) = \frac{Ks}{[M^{2+}]}\left(\frac{h^2}{Ka_1Ka_2} + \frac{h}{Ka_2} + 1\right)$$

Comportement asymptotique :

- **pH<pKa$_1$ – 1 = 6** : $s = \frac{Ks}{[M^{2+}]}\frac{h^2}{Ka_1Ka_2}$ ⇒ log(s) = pKa$_1$ + pKa$_2$ - pKs – log[Mn^{2+}] – 2pH
  logs = 20 – pKs – log[Mn^{2+}] – 2pH
- **pKa$_1$ +1 =8 <pH < pKa$_2$-1 = 12** : $s = \frac{Ks}{[M^{2+}]}\frac{h}{Ka_2}$ ⇒ log(s) = pKa$_2$ – log[Mn^{2+}] – pKs - pH
  logs= 13 – pKs – log[Mn^{2+}] – pH
- **pH>pKa$_2$ + 1 =14 :** $s = \frac{Ks}{[M^{2+}]}$ ⇒ **log(s) = – pKs – log[Mn^{2+}]**



44. Mathématiquement la solubilité diminue quand le pH augmente, donc précipitation favorisée **à pH élevé**. Chimiquement : on veut déplacer l'équilibre de dissolution dans le sens indirect, il faut donc avoir beaucoup de M^{2+} ou de S^{2-}, or les S^{2-} sont majoritaires **en milieu basique cad à pH élevé**.
45. $s \approx \frac{\xi_1}{V} = \frac{Ks}{[M^{2+}]}\frac{h^2}{Ka_1Ka_2}$ soit log (s)= pKa$_1$ + pKa$_2$ - pKs – log[Mn^{2+}] – 2pH =log(C_0)

Soit $\boldsymbol{pH} = \frac{\boldsymbol{pKa_1+pKa_2+\log(C_0)-pKs-\log([M^{2+}])}}{\boldsymbol{2}} = \frac{\boldsymbol{20+\log(C_0)-pKs-\log([M^{2+}])}}{\boldsymbol{2}}$

46. On cherche le pH de début de précipitation, cad la pH tel que [M^{2+}] = $[M^{2+}]_0 - \epsilon \approx [M^{2+}]_0$, car on a consommé qu'1 particule pour former 1 cristal alors

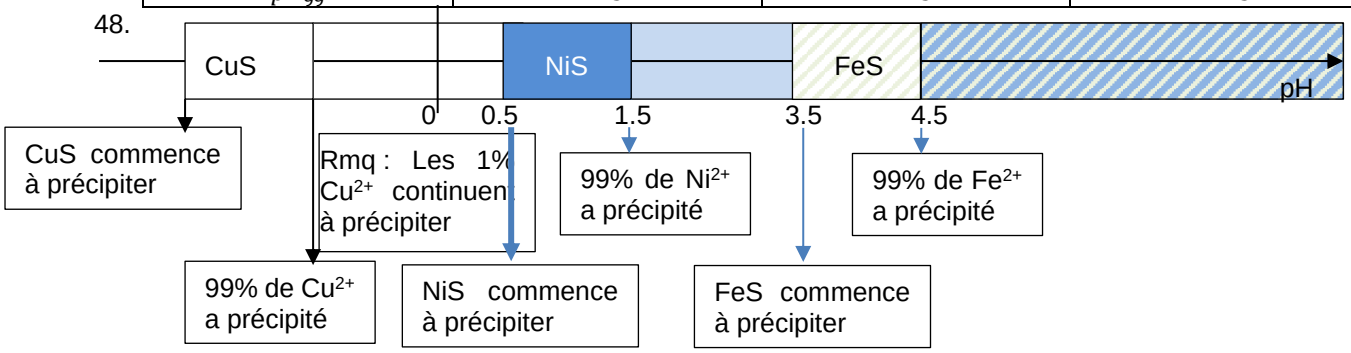
$$pH_{début\ précipitation} = \frac{21 - pKs - \log([M^{2+}]_0)}{2}$$

Solide MS	NiS	FeS	CuS
[M^{2+}]$_0$ (mol/L)	1.0 10^{-4}	1.0 10^{-3}	1.0 10^{-3}
$pH_{début\ précipitation}$	$\frac{21-24+4}{2} = 0.5$	$\frac{21-17+3}{2} = 3.5$	$\frac{21-35+3}{2} = -5.5$

47. Le pH où 99 % du cation est engagé dans le précipité, cad qu'il ne reste que 1% de M^{2+} : [M^{2+}]=0.01$[M^{2+}]_0$
Or $pH_{99\%} = \frac{21-pKs-\log(0.01[M^{2+}]_0)}{2} = pH_{début\ précipitation} + 1$

Solide MS	NiS	FeS	CuS
[M^{2+}]$_0$ (mol/L)	1.0 10^{-4}	1.0 10^{-3}	1.0 10^{-3}
pH_{99}	1.5	4.5	−4.5

48.



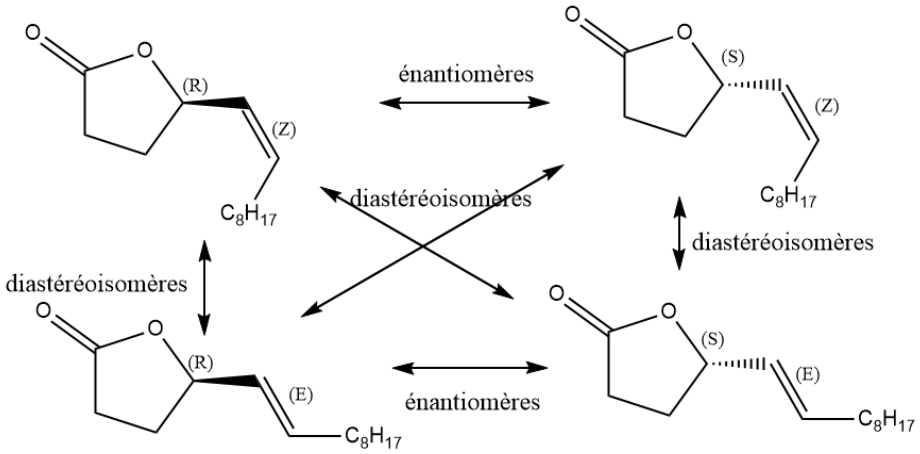
On fait barboter H_2S et

- on impose à la solution un pH très faible, seul CuS précipite dès la 1ère bulle de H_2S en contact avec la solution, on filtre pour enlever CuS

- on augmente le pH du filtrat pour se placer entre 1.5 et 3.5 alors plus de 99%des Ni^{2+} ont précipité sous forme de NiS et FeS n'a pas commencé à précipiter. On filtre alors la solution
- Enfin, on se place à un pH > 4.5, les Fe^{2+} sont alors sous forme de FeS.

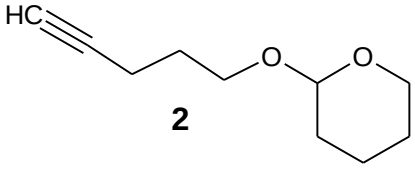
PARTIE IV. E3A 2020

49. La Japonilure **12** possède un carbone stéréogène et une double liaison induisant une isomérie Z/E. Elle possède donc $2^{1+1}=2^2=$**4 stéréoisomères de configuration : elle-même et 3 autres stéréoisomères.**



Rmq1 : un couple d'énantiomères a tous ses C* inversés mais ses C=C restent inchangées.
Rmq2 : on reprend la représentation de l'énoncé qui est « atroce » car l'alcène n'est pas représenté plan !!!

50. La fonction formée est une fonction **acétal**. On préfère l'utilisation de l'APTS à l'acide sulfurique car c'est un acide solide qui permet **d'éviter la présence d'eau qui risquerait d'hydrolyser l'acétal**.



2

51. Equation bilan :

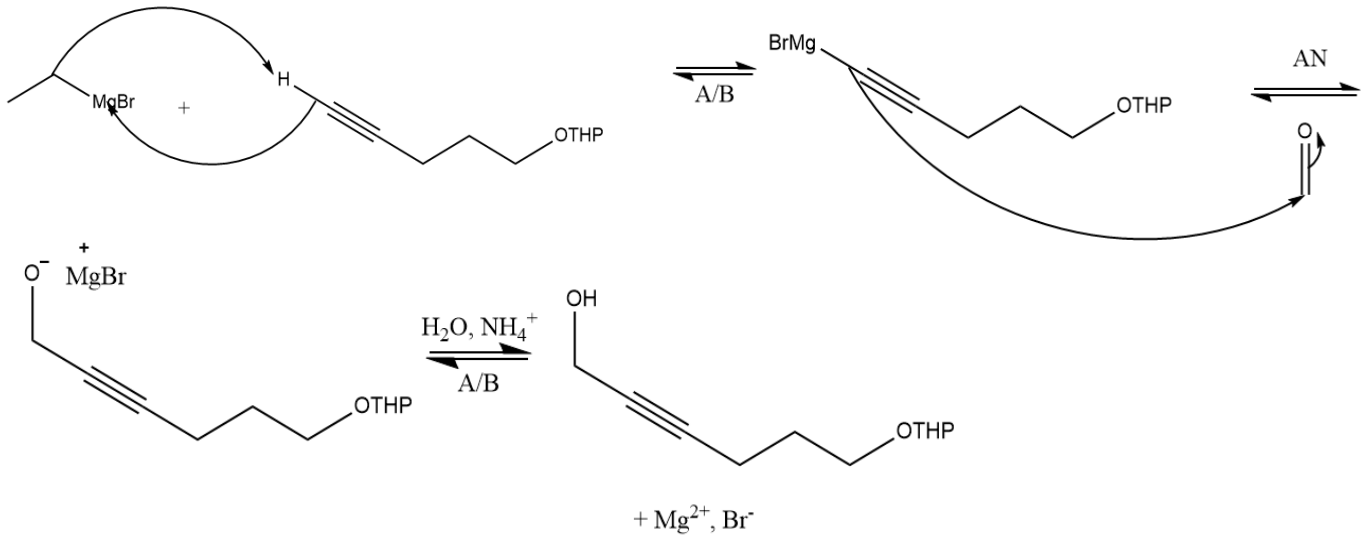
$$C_2H_5Br(l) + Mg(s) \xrightarrow[\text{anhydre}]{Et_2O} C_2H_5MgBr(org)$$

52. Couplage de Wurtz :

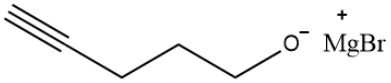
$$C_2H_5Br + C_2H_5MgBr \xrightarrow{Et_2O} C_4H_{10} + MgBr_2(s)$$

L'addition goutte à goutte du bromoéthane sur le magnésium solide en excès permet de limiter cette réaction et la forte agitation du milieu réactionnel.

53.



54. Le composé 3' qui aurait pu se former est :

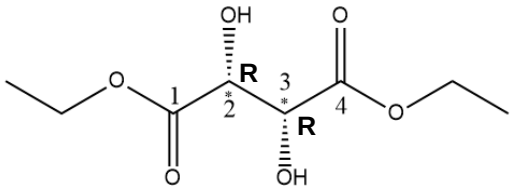


Le bromure d'éthylmagnésium réagirait alors en tant que base de Brönsted (pKa = 50) et déprotonerait l'alcool.
D'après les données fournies en fin d'énoncé, pKa(alcool/alcoolate) = 16-18 ; pKa(alcyne/alcynure) = 25.
En présence d'une fonction alcool et d'un alcyne terminal, un organomagnésien mixte va donc déprotoner en priorité la fonction alcool (pKa plus faible) selon une réaction thermodynamiquement favorisée.
Pour éviter cela**, il est donc nécessaire de protéger la fonction alcool** afin que l'organomagnésien mixte agisse en tant que base de Brönsted sur l'alcyne terminal.

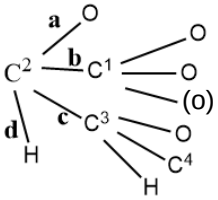
55. Demi-équation d'oxydo-réduction :
3 + 2 H^+ + 2 e^- = **4**.
Le composé **3** est réduit, il subit **une réduction et plus précisément une hydrogénation**.

56. Le signe (-) est le signe du pouvoir rotatoire de la molécule et signifie que l'espèce chirale est lévogyre : elle dévie le plan de polarisation de la lumière vers la gauche <u>pour un observateur qui reçoit la lumière</u>.

Détermination des stéréodescripteurs :

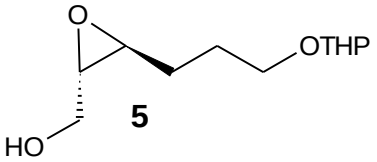


On établit l'arborescence pour C^2.

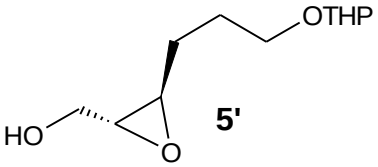


57. Dans le composé **4** : on a 1 fonction alcène équivalente à l'éthène $CH_2=CH_2$ alors chaque no(C)=no(C^2)=no(C^3) = -II
Dans le composé **5** : équivalent à l'époxyéthane de formule C_2H_4O chaque no(C)=no(C^2)=no(C^3) = -I.
⇒ Δno = +I
Le composé **4** subit donc une **oxydation, car les no de ses 2 carbones fonctionnels ont augmenté**.

58. Cette réaction est une époxydation : on aurait donc pu utiliser un peracide : le mCPBA en excès dans CH_2Cl_2. Il faut ensuite réduire l'excès de mCPBA avec du métabisulfite et neutraliser l'acide formé par de l'hydrogénocarbonate (HCO_3^-). Cette réaction étant diastéréospécifique mais NON énantisélctive, on obtient un couple d'énantiomères : **5** et **5'** :



5

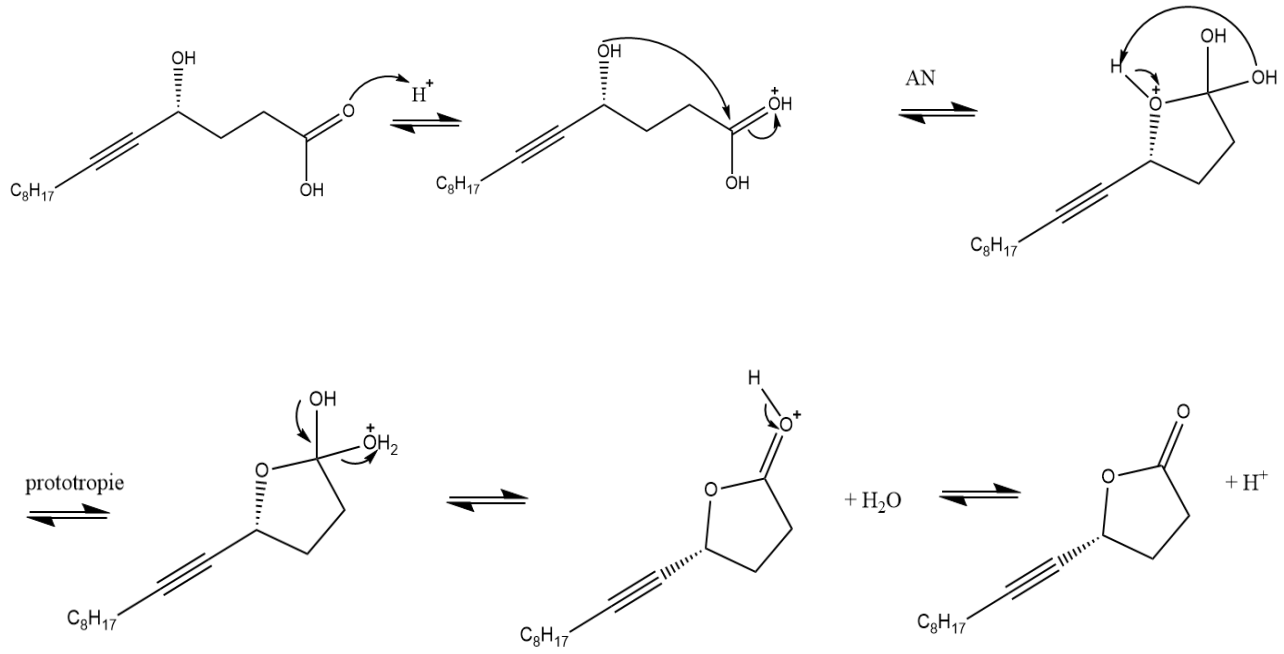


5'

L'époxydation de Sharpless, elle est énantiosélective puisqu'elle favorise **5** devant **5'**.
L'énantiosélectivité de cette réaction d'époxydation est rendue possible par la présence d'un composé chiral, le (–)-tartrate de diéthyle.

59. Lors de la transformation de **7** en **8**, il y a protection de l'alcool secondaire et déprotection de l'alcool primaire, qui subit, lors de la transformation de **8** à **9** une oxydation ménagée en aldéhyde par action du réactif de Dess-Martin, suivi à l'étape suivante par une oxydation en acide carboxylique.
La transformation de **7** en **8** permet donc **l'oxydation sélective de l'alcool primaire de la molécule et éviter l'oxydation de l'alcool secondaire en cétone lors des étapes suivantes.**

60. La transformation de **10** à **11** implique une estérification intramoléculaire.



61. Le composé **11** contient 22 protons, tandis que le composé **12** en contient 24.
Le spectre B est donc le spectre RMN du composé **11**.
Vérifions si le spectre A correspond au composé **12**. Il intègre pour le bon nombre de protons, nous retrouvons des signaux identiques aux mêmes déplacements chimiques que pour le composé **11** sauf pour le signal intégrant pour 2H à 5,6 ppm environ. D'après les données fournies, ce déplacement chimique est caractéristique de protons portés par une double liaison C=C. On retrouve donc les deux protons résultant de l'hydrogénation du composé **11** pour obtenir le composé **12**.
Pour distinguer les composés **12'** et **12**, il aurait été possible de déterminer la constante de couplage entre les deux protons portés par l'alcène. Si la double liaison est de configuration (E), la constante de couplage est de l'ordre de 12-18 Hz ; si elle est de configuration (Z), elle vaut 6 – 12 Hz.

62. Le rendement total de la synthèse est le produit des rendements intermédiaires :

$$\rho_{tot} = \prod_i \rho_i = 0.86 \times 0.85 \times 0.80 \times 0.77 \times 0.70 \times 0.54 \times 0.85 \times 0.80 \times 0.85 \times 0.85 = 0.066$$

On trouve un rendement total ici de 6,6%, faible.
Au cours de la synthèse on compte trois étapes de protection/déprotection dont une (7 à 8) avec un rendement de 54%, trop faible pour une étape de protection/déprotection.
La multiplication des étapes de protection/déprotection avec des rendements bien inférieurs à 100% entraîne une perte importante sur le rendement total.