الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جـــامـــعـــة الشهيد حمه لخضر – الـــوادي

قسم الكيمياء

السنة الثانية ماستر كيمياء **الدورة العادية**

امتحانات السداسي الثالث

المقاييس:

- Chimie des produit naturels
- Méthode de séparation
- Stéréochimie
- Travail personnel de la recherche bibliographique
- Chimie hétérocyclique
- Techniques de purification

الموسم الجامعي : 2017/2016

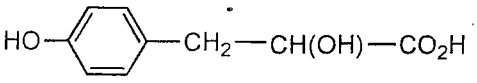
Université d'El-Oued
Faculté des Science Exactes
Département de Chimie, 2ième Année Master

Année Universitaire 2016/2017

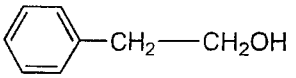
Epreuve de chimie des produits naturels

Exercice N°1 :

Comment peut-on effectuer la synthèse

a. de la Tyrosine à partir du 

b. de leucine à partir du $(CH_3)_2CH—CH_2—CH(Br)—CO_2H$

c. de phénylalanine à partir du 

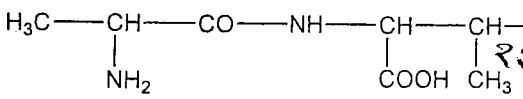
Exercice N°2 :

I.1- Calculez les valeurs des pH isoélectriques (pI) des acides aminés à partir des valeurs du pK des groupements ionisables à 25°C.

	pK_1 (COOH)	pK_2 (NH3)	pK_R (chaîne latérale)
Sérine (Ser)	2,21	9,15	
Arginine (Arg)	2,17	9,04	12,48
Acide Glutamique (Glu)	2,19	9,67	4,25

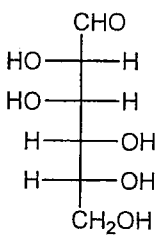
2- Dessinez les formes possibles de l'arginine en solution et déterminez les domaines de pH dans lesquels ces formes sont prédominantes.

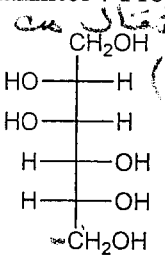
II. Donner les étapes les plus importantes de la synthèse en phase homogène d'un dipeptide **P**.

P : 

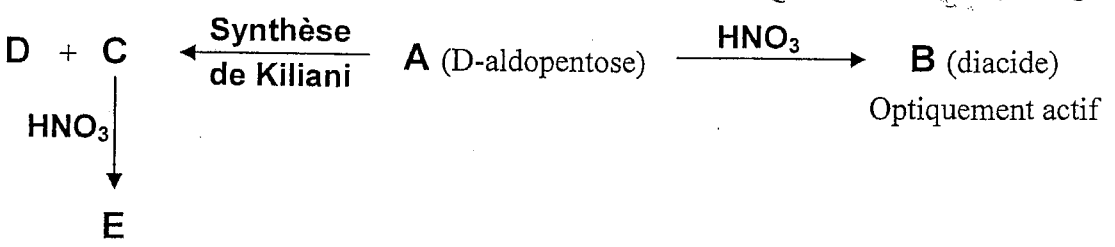
Exercice N°3 :

1- Par quelle réaction peut-on passer du mannose au mannitol ? Proposer un réactif.


mannose


mannitol

2- Représentez les composés A, B, C, D et E selon Fischer, de l'enchainement réactionnel suivant :



Bon Courage !

Année 2016/2017

Corrigé EMD de chimie de produits naturels

Exo I : $\frac{6,5}{6,5}$

a) $HO-\phi-CH_2-\underset{OH}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{[ox]} HO-\phi-CH_2-\underset{O}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{H_2/Ni} HO-\phi-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ (1) (1)

Tyrosine

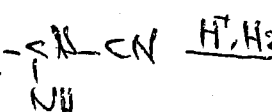
b) $(CH_3)_2CH-CH_2-\underset{Br}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + \underset{O}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}\!\!\overset{\oplus}{\underset{O}{\overset{\|}{C}}}\!\!\ddot{N}K \longrightarrow \underset{O}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}\!\!\overset{\oplus}{\underset{O}{\overset{\|}{C}}}\!\!N-\underset{COOH}{CH}-CH_2-CH(CH_3)_2$ (1)

$\downarrow H^+, H_2O$

$\underset{O}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}\!\!\overset{OH}{\underset{OH}{\overset{|}{C}}}\!\!-\phi + H_2N-\underset{COOH}{CH}-CH_2CH(CH_3)_2$ (1)

Leucine

c) $\phi-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{[ox]} \phi-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[NH_3]{HCN} \phi-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-CN \xrightarrow{H^+,H_2O}$ (4) (1) (0,5)

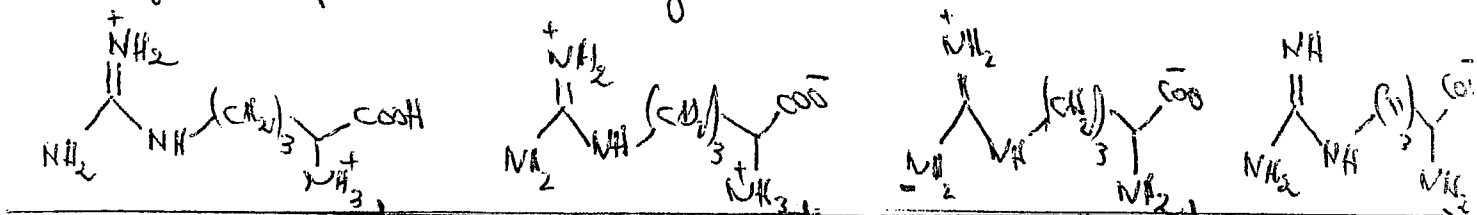


Exo II : $\frac{7,5}{7,5}$ (0,5)

II.1 serine (Ser) : $PI = 5,68$; Arginine (Arg) : $P_I = 10,76$ (0,5)

Acide glutamique : $P_I = 3,22$ (0,5)

II.2 les formes possible de Arg.

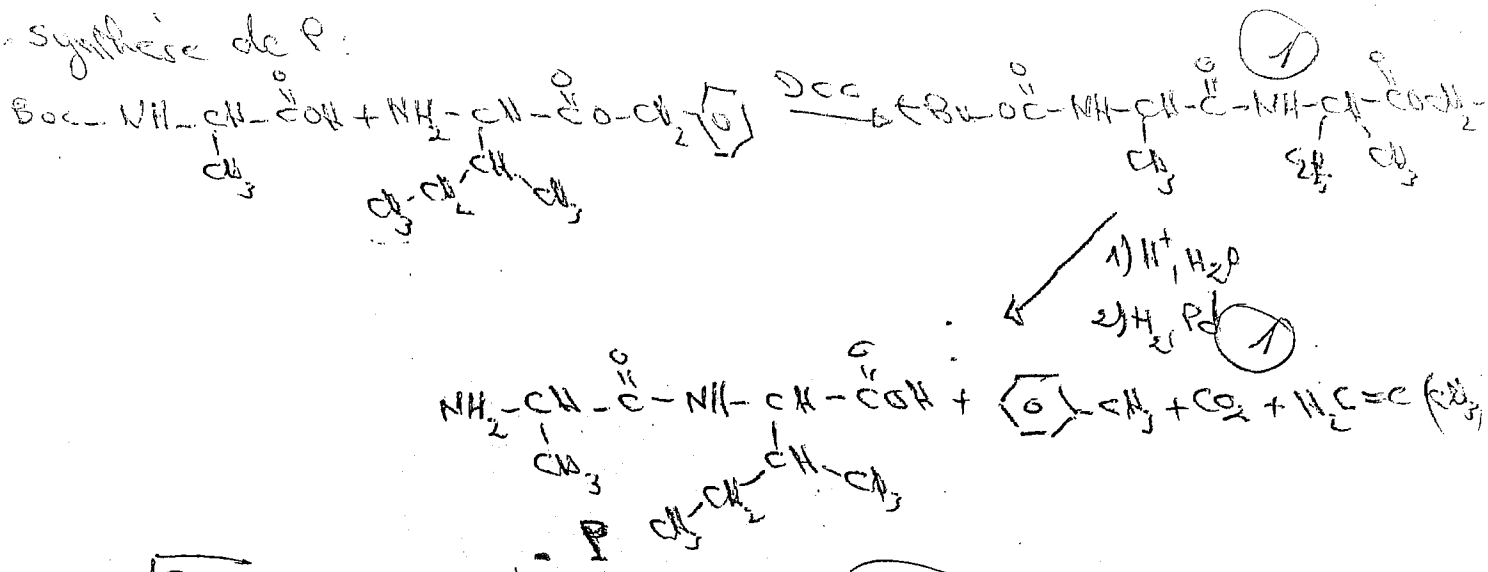


synthèse de P

$tBu-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-tBu + H_2N-\underset{CH_3}{CH}-COOH \longrightarrow tBu-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{COOH}{CH}-CH_3$ (I) (1)

$CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-\underset{NH_2}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HO-CH_2-\phi \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-\underset{NH_2}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-\phi$ (II) (1) (b)

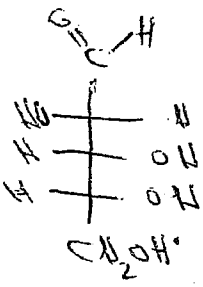
- Synthèse de P :



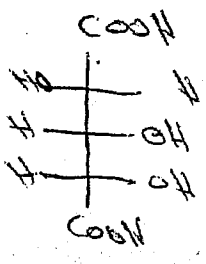
EXO 3 : 6/6

1- Réaction de réduction : mannose $\xrightarrow[(Cu/Mo/Hg)]{NaBH_4}$ mannitol (0,5)

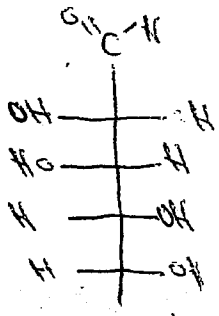
2-



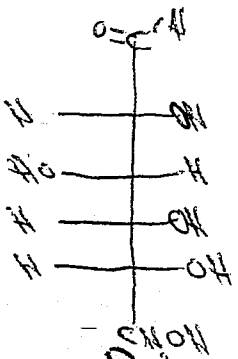
A (1)



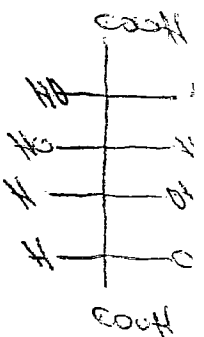
B (1)



C (1)



D (1)



E (1)

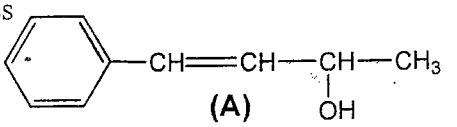
Université d'El-Oued
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie
2ième Année Master

Année Universitaire 2016/2017

Epreuve de stéréochimie

Exercice N°1:

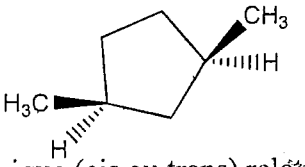
1.a) Indiquer le type d'isomérie et le nombre de stéréo-isomères du composé (A).



(A)

b) Dessiner la structure spatiale de chaque stéréo-isomère

2. Soit la formule semi-développée (B):



(B)

a) Déterminer la stéréochimie géométrique (cis ou trans) relative à molécule (B).

b) Cette molécule a-t-elle un pouvoir rotatoire α ? Justifier.

c) Donner la configuration absolue au(x) carbone(s) asymétrique(s) du la formule (B).

Exercice N°2 :

Soit la molécule **(I)** : **HOOC–CH(Cl)–CH(Cl)–COOH**

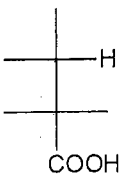
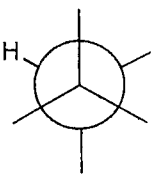
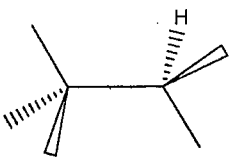
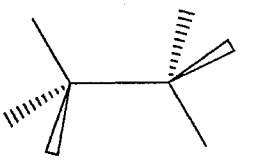
1) Représenter le composé **(I)** selon CRAM, sachant que sa configuration absolue est **2R, 3R**.

2) Quel est le nombre de stéréoisomères correspondant au composé **(I)**? Justifier

3) Compléter les représentations de tableau suivant, sachant que :

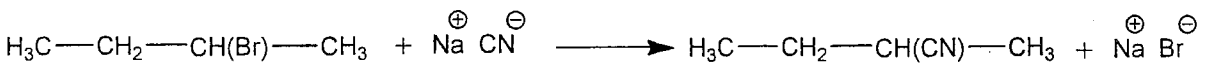
Les composés **(I)** et **(II)** énantiomères, **(I)** et **(III)** diastéréoisomères, **(I)** et **(IV)** conformères.

En suite indiquer les configurations de **(II)**, **(III)** et **(IV)**.

Composé (I)	Composé (II)	Composé (III)	Composé (IV)
			
Configuration: 2R, 3R	Configuration :.....	Configuration :.....	Configuration :.....

Exercice N°3 :

1°) On considère la réaction dont l'équation bilan est la suivante:



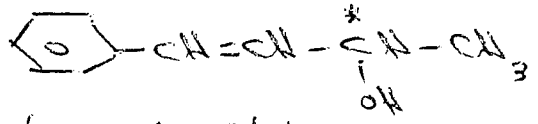
Sachant que cette réaction transforme le bromoalcane de départ de configuration S en nitrile correspondant de configuration R, proposer un mécanisme réactionnel permettant d'expliquer ce résultat stéréochimique.

2°) Quel est le stéréoisomère du composé 2-bromo 3-méthyl pentane qu'il faut utiliser pour obtenir le (Z) 3-méthyl pent-2-ène selon un mécanisme E2 ? Justifier votre réponse, en donnant le mécanisme de la réaction.

Bon courage !

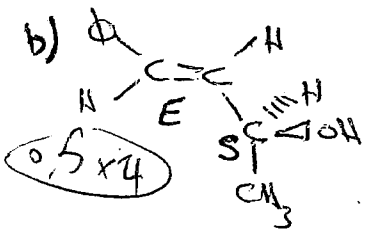
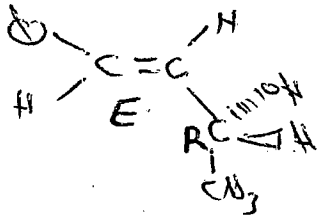
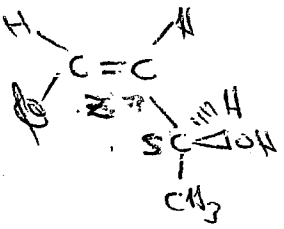
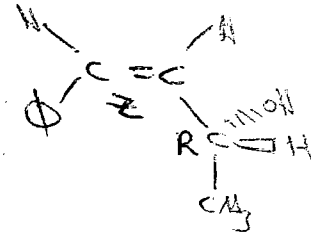
Corrigé EMD de stéréochimie

Exo I : 7 / 7

1.a) - Type d'isomérie : 

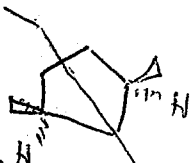
isomérie géométrique (C=C) + optique (C*) (1) (1)

- Ona $1C^* + 1(C=C) \Rightarrow Z/E \Rightarrow$ 4 stéréoisomère (0,5)

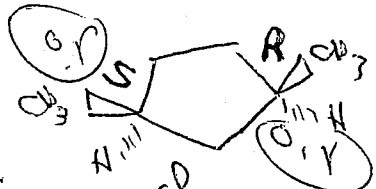
b)  ;  ;  ; 

(0,5 x 4)

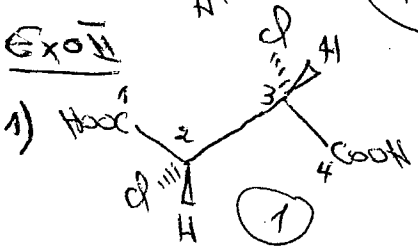
2.a) (B) : cis (0,5)

2.b) La molécule (B) contient un plan de symétrie 

Donc elle est achirale $\Rightarrow$ elle ne pas un pouvoir rotatoire. (0,5) (0,5)

2.c)  (0,5) (0,5)

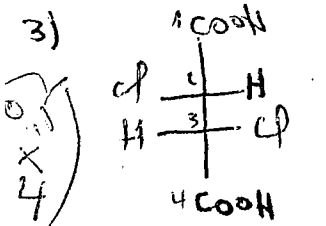
Exo II

1)  (1)

(2R, 3R)

2) $2C^*$ + plane de symétrie (1)

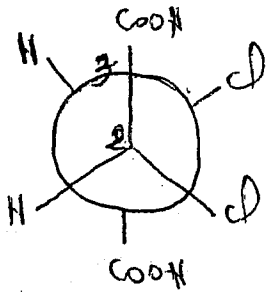
$\Rightarrow 2^2 - 1 = 3$ stéréoisomères (1)

3) 

(0,5 x 4)

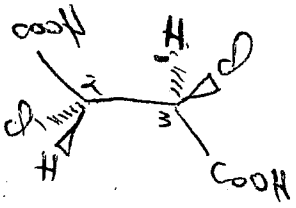
(2R, 3R)

I



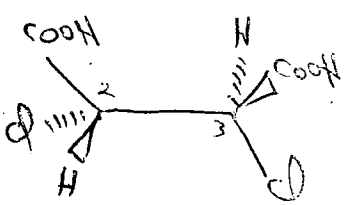
(2S3S)

II



(2R, 3S)

III



(2R, 3R)

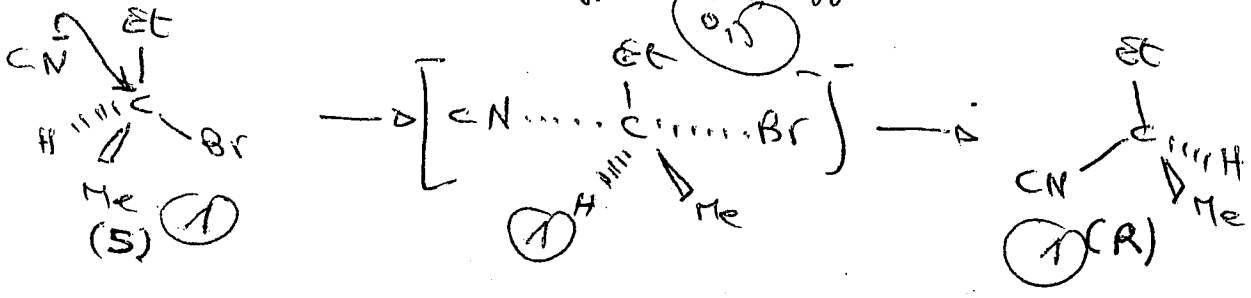
IV

(0,5 x 3)

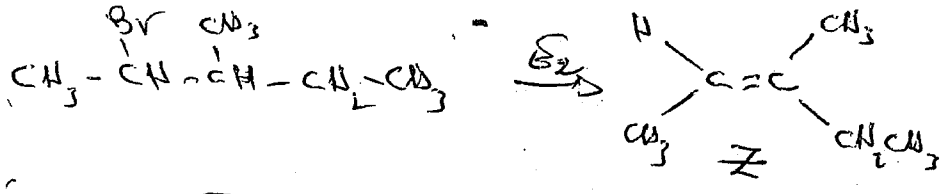
0,5 | 0,5

1) A(S) ⟶ B(R) on a inversion de configuration ⇒ R. stéréospécifique

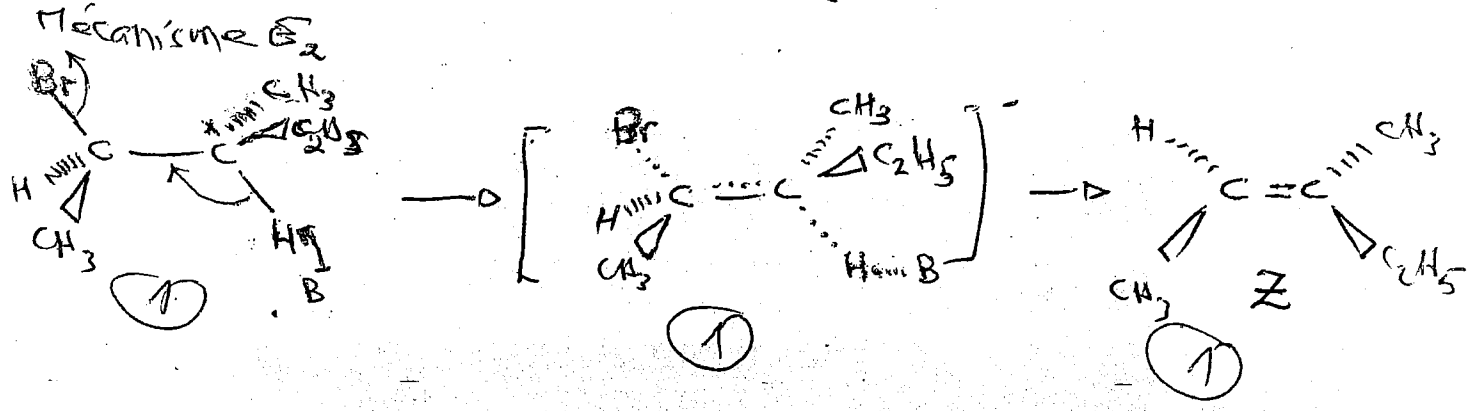
le mécanisme est de type S_N2 s'effectue en une seule étape. (0,5)



2°)



Mécanisme E_2



Université Echahid Hamma Lakhdar - El-Oued
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Année universitaire 16/17
Matière : Techniques de purification
Parcours : Master chimie

Epreuve Écrite

Durée : 1h 30

Date : 9/01/2017

Les calculatrices sont autorisées.

Exercice1 : Soit une solution aqueuse S_1 contenant l'acide HA à 0.1 M et la base B à 0.1 M, on procède à une extraction liquide-liquide afin de séparer le constituant de la solution S_1 en utilisant un solvant extractif. Sachant que le rapport de volume aqueuse/organique est de 1/1, et les constantes de partage $K_{HA} = K_B = 10$.

1. Donner l'expression du rendement d'extraction de l'acide HA et de la base B. (4 points)
2. Calculer le rendement d'extraction au pH de la solution et au pH = 2 et 10. (4 points)
3. Représenter la variation du rendement d'extraction en fonction de pH. (1 point)
4. Déterminer l'intervalle de pH qui correspond aux meilleurs rendements. (1 point)

Donnés :

pKa_1 (HA) = 4 , pKa_2 (B) = 8.

Exercice2 : on veut séparer les constituants d'un mélange contenant une forme réduite (0.1 M) et une forme oxydée (0.1 M) par extraction liquide-liquide en utilisant un solvant extractif. Sachant que le rapport de volume aqueuse/organique est de 1/1, et les constantes de partage $K_{HA} = K_B = 10$.

1. Donner l'expression du rendement d'extraction de chaque constituant du mélange. (4 points)
2. Calculer le rendement d'extraction au potentiel de la solution et au E = 1 et -1V. (4 points)
3. Représenter la variation du rendement d'extraction en fonction de E. (1 points)
4. Déterminer l'intervalle de E qui correspond aux meilleurs rendements. (1 points)

Donnés :

E_1 (Red) = 0.44 V , E_2 (Ox) = -0.44 V. nombre d'électrons échangé = 1

Bon courage

Pr. Touhami Lanez

Université Echahid Hamma Lakhdar - El-Oued
Faculté des Sciences Exactes

Année universitaire 16/17
Matière : Techniques de purification

Epreuve Écrite

Durée : 1h 30

Date : 9/01/2017

Solution de l'examen : Techniques de purification

Exercice 1

1- l'expression du rendement d'extraction de l'acide HA et de la base B.

L'expression du rendement d'extraction de l'acide HA s'écrit,

$$R_{HA} = \frac{[HA]_s V_s}{[HA]_s V_s + [HA]_e V_e + [B]_s V_s + [B]_e V_e} \times 100$$

Introduisant le taux de partage et les constantes d'acidité on obtient

$$R_{HA} = \frac{K_{HA}}{K_{HA} + V\left(1 + \frac{Ka_2}{[H_3O^+]}\right) + \frac{[B]_e}{[HA]_e}\left(\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_1}\right)V + K_B\right)} \times 100$$

D'une façon analogue on obtient l'expression de rendement d'extraction de la base B,

$$R_B = \frac{K_B}{K_B + V\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_1}\right) + \frac{[HA]_e}{[B]_e}\left(\left(1 + \frac{Ka_2}{[H_3O^+]}\right)V + K_{HA}\right)} \times 100$$

Le rapport des concentrations $\frac{[HA]_e}{[B]_e}$ est donnée par,

$$\frac{[HA]_e}{[B]_e} = \frac{K_B + V\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_1}\right)}{K_{HA} + V\left(1 + \frac{Ka_1}{[H_3O^+]}\right)} \cdot \frac{C_{HA}}{C_B}$$

Portant le rapport des concentrations dans la relation de rendement d'extraction de l'acide HA on obtient,

$$R_{HA} = \frac{K_{HA}}{\left(K_{HA} + V\left(1 + \frac{Ka_1}{[H_3O^+]}\right)\right)\left(1 + \frac{C_{HA}}{C_B}\right)} \times 100$$

Ou encore

$$R_{HA} = \frac{K_{HA}}{\left(K_{HA} + V\left(1 + 10^{pH - pKa_1}\right)\right)\left(1 + \frac{C_{HA}}{C_B}\right)} \times 100 \qquad \textbf{2}$$

D'une façon analogue on obtient l'expression de rendement d'extraction de la base B

$$R_B = \frac{K_B}{\left(K_B + V\left(1 + 10^{pKa_2 - pH}\right)\right)\left(1 + \frac{C_B}{C_{HA}}\right)} \times 100 \qquad \textbf{2}$$

Au pH de la solution

$$pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2) = \frac{1}{2}(4+8) = 6$$

$$R_{HA} = \frac{10}{\left(10+\left(1+10^{6-4}\right)\right)\left(1+\frac{0.1}{0.1}\right)} \times 100 = 4.50\% \qquad \mathbf{1}$$

$$R_B = \frac{10}{\left(10+\left(1+10^{8-6}\right)\right)\left(1+\frac{0.1}{0.1}\right)} \times 100 = 4.50\% \qquad \mathbf{1}$$

A pH = 2

$$R_{HA} = \frac{10}{\left(10+\left(1+10^{2-4}\right)\right)\left(1+\frac{0.1}{0.1}\right)} \times 100 = 45.41\% \qquad \mathbf{0.5}$$

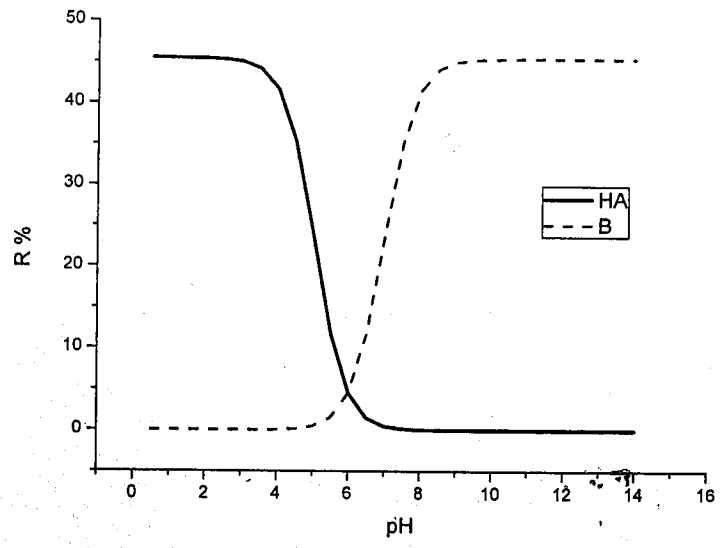
$$R_B = \frac{10}{\left(10+\left(1+10^{8-2}\right)\right)\left(1+\frac{0.1}{0.1}\right)} \times 100 = 0.0005\% \approx 0\% \qquad \mathbf{0.5}$$

A pH = 10

$$R_{HA} = \frac{10}{\left(10+\left(1+10^{10-4}\right)\right)\left(1+\frac{0.1}{0.1}\right)} \times 100 = 0.0005\% \approx 0\% \qquad \mathbf{0.5}$$

$$R_B = \frac{10}{\left(10+\left(1+10^{8-2}\right)\right)\left(1+\frac{0.1}{0.1}\right)} \times 100 = 45.41\% \qquad \mathbf{0.5}$$

3. Représentation de la variation du rendement d'extraction en fonction de pH.



1

4. **L'intervalle de pH qui correspond aux meilleurs rendements**

pH = 6 à 14 et pH = 0 à 4 **1**

1. L'expression de rendement d'extraction de la forme réduite dans le mélange est,

$$R_{Red} = \frac{K_{Red} \times 100}{\left(K_{Red} + V\left(1+10^{\frac{\left(E-E_1^0\right)n_1}{0,059}}\right)\right)\left(1+\frac{C_{Ox}}{C_{Red}}\right)} \qquad \mathbf{2}$$

De même l'expression de rendement d'extraction de la forme oxydée est,

$$R_{Ox} = \frac{K_{Ox} \times 100}{\left(K_{Ox} + V\left(1+10^{\frac{\left(E_2^0-E\right)n_2}{0,059}}\right)\right)\left(1+\frac{C_{Red}}{C_{Ox}}\right)} \qquad \mathbf{2}$$

2. Calculer le rendement d'extraction au potentiel de la solution et au E = 1 et -1 V

Le potentiel de la solution est donné par

$$E = \frac{1}{2}\left(E_{Red} + E_{Ox}\right) = 0$$

$$R_{Red} = \frac{10 \times 100}{\left(10+1\left(1+10^{\frac{(0-0.44)}{0,059}}\right)\right)\left(1+\frac{0.1}{0.1}\right)} = 0\% \qquad \mathbf{1}$$

$$R_{Ox} = \frac{10 \times 100}{\left(10+1\left(1+10^{\frac{(-0.44-0)}{0,059}}\right)\right)\left(1+\frac{0.1}{0.1}\right)} = 0\% \qquad \mathbf{1}$$

Le rendement au potentiel = 1V

$$R_{Red} = \frac{10 \times 100}{\left(10+1\left(1+10^{\frac{(1-0.44)}{0,059}}\right)\right)\left(1+\frac{0.1}{0.1}\right)} = 83.33\% \qquad \mathbf{0.5}$$

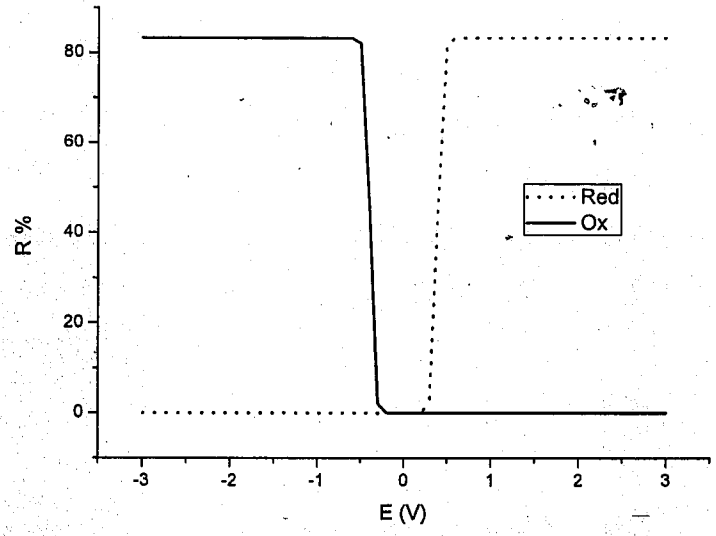
$$R_{Ox} = \frac{10 \times 100}{\left(10+1\left(1+10^{\frac{(-0.44-1)}{0,059}}\right)\right)\left(1+\frac{0.1}{0.1}\right)} = 0\% \qquad \mathbf{0.5}$$

Le rendement au potentiel = -1V

$$R_{Red} = \frac{10 \times 100}{\left(10+1\left(1+10^{\frac{(-1-0.44)}{0,059}}\right)\right)\left(1+\frac{0.1}{0.1}\right)} = 0\% \qquad \textbf{0.5}$$

$$R_{Ox} = \frac{10 \times 100}{\left(10+1\left(1+10^{\frac{(-0.44-(-1)}{0,059}}\right)\right)\left(1+\frac{0.1}{0.1}\right)} = 83.33\% \qquad \textbf{0.5}$$

3. Représentation de la variation du rendement d'extraction en fonction de E.



1

4. L'intervalle de E qui correspond aux meilleurs rendements

E = -3 à 0.5 et pH = 0.5 à 3 **1**

جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

المستوى : السنة الثانية ماستر كيمياء السنة :2016 - 2017

المقياس : العمل الشخصي للبحث البيبليوغرافي المدة : 01 سا 30

اجب على كل الاسئلة التالية:

1. ماهي اهم مصادر المراجع التى يمكن الاعتماد عليها في البحث (2ن)
2. ماهي اهم الفوارق ما بين الخاتمة والملخص بالنسبة للمذكرة (2ن)
3. ماهي اهم دواعي ادراج ملاحق بالمذكرة (2ن)
4. اذكر اهم المعلومات التى تدرج بالمقدمة بالنسبة للمذكرة (3ن)
5. يمكن المشاركة بملتقى علمي بواسطة مداخلة شفوية او معلقة :

   اذكر الفرق مابين المشاركتين (2ن)
6. ماهي اهم الاسس التي تمكن من تقديم عرض ممتاز (3ن)
7. بالنسبة لبحثك (6ن) :
   a. اكتب العنوان
   b. اعط صياغة واضحة للاشكالية
   c. اكتب ملخصا لا يتجاوز 100 كلمة (يمكن تصور ان النتائج متوفرة)
   d. حدد الكلمات المفتاحية

بالتوفيق

الإجابة النموذجية

إعداد: مقياس الملل الشخصي للبحث الببليوغرافي

ماستر كيمياء 2

1- أذكر مصادر المراجع التي يمكن الاعتماد عليها في البحث

- المجلات البحثية الدولية المعتمدة خاصة ما تعلق بقواعد البيانات WOS أو SCOPUS.
- الكتب العلمية المعتمدة
- رسائل الدكتوراه والمذكرات المسجلة بالمكتبات العلمية المعتمدة
- النشريات والمداخلات المنشورة بعد لجنة قراءة.
- بعض المواقع وقواعد البيانات العلمية الموثوقة.

2- أهم الفوارق بين الخاتمة والملخص.

الملخص يحوي على عدد محدود من الكلمات ولا يتعمق في ذكر الوسائل والنتائج.
يمكن أن تكون الخاتمة أطول وتذكر بالإشكالية، الوسائل والنتائج بتوضيح أكثر.
الملخص يركز أيضا على الكلمات المفتاحية والأساسية داخل المذكرة...

3- من أهم دواعي ادراج ملاحق بالمذكرة

- اعطاء تفصيل أكثر لما ورد داخل المذكرة دون أن تُثقل أضافة أو الاستغناء عن هذا الملحق بالمذكرة
- اعطاء تحليل أكثر لعلاقات أو معطيات وأشكال اضافية...

4- أهم المعلومات التي تدرج بالمقدمة للمذكرة

- الإشكالية
- أهمية البحث
- جرد تاريخي لأهم النتائج
- تقسيم الفصول
- تقديم الطرق والوسائل التي سنستعمل ...

5- تمكين المشاركة على على بواسطة مداخلة شفوية أو معلقة والفرق ما بينهما:

- المداخلة الشفوية يتقدم فيها المشارك بمداخلة أمام الحاضرين
- المداخلة بمعلقة يتقدم فيها المشارك بمعلقة يخصص لها زمن معين ويقدم فيها المشارك أهم نتائجه
- المداخلة الشفوية عرضها يكون وافي
- المداخلة بمعلقة تكون في ورقة كبيرة الحجم وتكون مختصرة
- لا يختلف الاثنان من ناحية نص المداخلة.

6- أهم الأسس التي تعتمد في تقديم عرض ممتاز

- تقديم على شكل شرائح واضحة ومبسطة
- التحكم في محتوى العرض
- اللغة والحضور الجيد
- التحكم في الوقت ...

7- حسب البحث ...

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جـــامعة حمه لخضر الوادي

كلية العلوم الدقيقة
قسم الكيمياء
الزمن 1ساعة ونصف

السنة الجامعية 2017/2016
السنة ثانية ماستر كيمياء عضوية تحليلية
المقياس طرق الفصل الكروماتوغرافي

الاختبار

التمرين الأول :

1. ما هو العامل الرئيسي لإتمام الفصل في كروماتوغرافيا الامتزاز ؟
2. على ماذا يعتمد معدل التحرك للمادة المراد فصلها في كروماتوغرافيا التجزء؟
3. ما طبيعة الطور الساكن في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ؟
4. لأي وسيلة يستخدم مصطلح R_F ؟

التمرين الثاني :

نوعين كيميائيين A و B تم فصلهما بالكروماتوغرافيا الغازية عند درجة حرارة ثابتة باستعمال عمود طوله 2m وله 4900 طبقة نظرية بمنسوب (التدفق) 15 ml/min. القمة غير الممتصة ظهرت عند 30s، قمة Aظهرت عند 5min اما قمة Bعند 12min.

1. أحسب الحجم الميت VM للعمود وكذا حجوم الحجز Vr_A و Vr_B
2. احسب الحجوم المختصرة V'_A و V'_B
3. احسب معاملات السعة k'_A و k'_B .
4. ما هو العرض القاعدي للقمم A و B
5. ما هي قيمة H للعمود
6. عين قيمة معامل الانتقائية α لهذا الفصل
7. احسب درجة الفصل R

التمرين الثالث :

مزيج يتكون من ستة يوديد الالكيل فصل بالكروماتوغرافيا الغازية باستعمال عمود مملوء بسمحوق الطين المغلف بزيت السيليكون (طوله 356 cm) سخن عمود بحيث تزداد درجة الحرارة خطيا خلال كل العملية الجدول اعطى النتائج

Pic	Identité	t_R (min)	ω (min)	Température (°C)	Surface (cm^2)
1	Air	t_M = 0,5	Petite	55	Petite
2	CH_3I	6,60	0,55	100	13,0
3	C_2H_5I	9,82	1,00	127	12,0
4	Iso-C_3H_7I	11,90	1,04	139	10,0
5	*n*-C_3H_7I	13,04	1,08	148	7,2
6	CH_2I_2	19,10	1,60	193	2,0

1. احسب درجة الفصل بين القمم 2-3، 3-4 ، 4-5 ، 5-6.
2. هل الفصل مناسب؟
3. احسب طول العمود حتى تكون درجة الفصل بين القمم 4 و 5 مقدرة بـ: R'=1.5

بالتوفيق للجميع

- التصحيح العموذجي لإختبار في مقياس طرق الفصل
للسنة الثانية ماستر كيمياء عضوية تحليلية -

التمرين الأول : (04 نقط)

1 - العامل الرئيسي لإتمام الفصل في كروماتوغرافيا الإمتزاز هو الفرق بين قوى الإمتزاز (01)

2 - يعتمد على الذوبانية للمادة المراد فصلها في الطور السائل. (01)

3 - الطور السائل عبارة عن طبقة رقيقة من مادة إمتزاز ناعمة مطلية على قطعة ألمنيوم أو زجاج. (01)

4 - يستخدم مطياف IR للتحليل الكيفي في الكروماتوغرافيا المستوية. (01)

التمرين الثاني : (08 نقط)

$t_{rB} = 12\,min$ ، $t_{rA} = 5\,min$ ، $t_m = 30s = 0,5\,min$ ، $f = 15\,ml/min$ ، $\eta = 4900$ ، $L = 2m$

1 - حساب : V_{rB} ، V_{rA} ، V_M (1,5)

$V_M = t_m \cdot f = 0,5 \times 15 = \boxed{7,5\,ml}$

$V_{rA} = t_{rA} \cdot f = 5 \times 15 = \boxed{75\,ml}$ ، $V_{rB} = t_{rB} \times f = 12 \times 15 = \boxed{180\,ml}$

2 - حساب : V'_A ، V'_B (01)

$V_{rA} = V'_A + V_M \Rightarrow V'_A = V_{rA} - V_M = 75 - 7,5 = \boxed{67,5\,ml}$

$V'_B = V_{rB} - V_M = 180 - 7,5 = \boxed{172,5\,ml}$

3 - حساب معاملات السعة : K'_A ، K'_B (01)

لدينا : $t_r = t_m(1+K)$ ومنه : $K = \frac{t_r}{t_m} - 1$

أي : $K'_A = \frac{t'_{rA}}{t_m} - 1$

$t'_{rA} = t_{rA} - t_m = 5 - 0,5 = \boxed{4,5\,min}$ ومنه :

$K'_A = \frac{4,5}{0,5} - 1 = \boxed{8}$

$K'_B = \frac{t'_{rB}}{t_m} - 1$ ، $t'_{rB} = t_{rB} - t_m = 12 - 0,5 = \boxed{11,5\,min}$ ومنه :

$K'_B = \frac{11,5}{0,5} - 1 = \boxed{22}$

- العرض القاعدي للقمم A و B :

لدينا : $\eta_A = \left(\frac{4t'_{rA}}{w_A}\right)^2 \Rightarrow \sqrt{\eta_A} = \frac{4t'_{rA}}{w_A}$ (1)

ومنه :

$$w_A = \frac{4t'_{rA}}{\sqrt{\eta_A}} = \frac{4 \times 4{,}1}{\sqrt{4900}}$$

$$= \boxed{0{,}26 \text{ min}}$$

$$w_B = \frac{4t'_{rB}}{\sqrt{\eta_A}} = \frac{4 \times 11{,}1}{\sqrt{4900}} = \boxed{0{,}66 \text{ mm}}$$ (01)

- 5- قيمة H للعمود :

$$H = \frac{L}{\eta} = \frac{200}{4900} = \boxed{0{,}04 \text{ cm}}$$ (01)

- 6- حساب α :

$$\alpha = \frac{t'_{rA} - t_m}{t'_{rB} - t_m} = \frac{4{,}1 - 0{,}1}{11{,}1 - 0{,}1} = \frac{4}{11}$$

$$= \boxed{0{,}36}$$ (01)

- 7- حساب R_s :

$$R_s = \frac{2\left|t'_{rA} - t'_{rB}\right|}{w_A + w_B}$$

$$= \frac{2\left|4{,}1 - 11{,}1\right|}{0{,}26 + 0{,}66} = \frac{7}{0{,}92} = \boxed{7{,}61}$$

التمرين الثالث : (08 نقاط)

1) حساب درجة التداخل :

$$R_{s\,2-3} = \frac{2|tr_2 - tr_3|}{w_2 + w_3} = \frac{2|6,60 - 9,82|}{0,15 + 7,00} = \frac{6,54}{1,15} = \boxed{4,15}$$ (0,5)

$$R_{s\,3-4} = \frac{2|tr_3 - tr_4|}{w_3 + w_4} = \frac{2|9,82 - 11,90|}{1,00 + 1,04} = \frac{4,16}{2,04} = \boxed{2,04}$$ (0,5)

$$R_{s\,4-5} = \frac{2|tr_4 - tr_5|}{w_4 + w_5} = \frac{2|11,90 - 13,04|}{1,04 + 1,08} = \frac{2,28}{2,12} = \boxed{1,07}$$ (0,5)

$$R_{s\,5-6} = \frac{2|tr_5 - tr_6|}{w_5 + w_6} = \frac{2|13,04 - 19,10|}{1,08 + 1,60} = \frac{6,06}{2,68} = \boxed{4,52}$$ (0,5)

2) الفصل مناسب إلا في حالة واحدة وهي بين 4 و 5 لأنه أقل من $\boxed{1,5}$ (0,5)

3) إيجاد طول العمود :

لدينا : $R' = 1,5$

$$R' = \frac{\sqrt{n}}{4}\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right) \cdot \left(\frac{K_5}{1 + K_5}\right)$$ (0,5)

K_5 هو معامل السعة للأعمدة ذات رمز الملوث الأطول.

ومنه :

$$\eta = 16 R'^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2 \cdot \left(\frac{1 + K_5}{K_5}\right)^2$$ (0,5)

حساب K_5 :

$$tr_5 = t_m(1 + K_5) \Rightarrow K_5 = \frac{tr_5 - t_m}{t_m}$$

$$= \frac{13,04 - 0,15}{0,15}$$ (0,5)

$$= \boxed{25,08}$$

حساب α :

$$\alpha = \frac{tr_4 - t_m}{tr_5 - t_m} = \frac{11,90 - 0,15}{13,04 - 0,15} = \boxed{0,91}$$ (0,5)

ومنه

$$\eta = 16(1,5)^2 \cdot \left(\frac{0,91}{0,91 - 1}\right)^2 \cdot \left(\frac{1 + 25,08}{25,08}\right)^2 = \boxed{3979,61}$$ (1)

لدينا :

$$H_{moy}{}_{(4-5)} = \frac{L}{\eta_{moy}{}_{(4-5)}}$$

نبحث عن $\eta_{moy}{}_{(4-5)}$:

$$\eta_4 = \left(\frac{4tr_4}{w_4}\right)^2 = \left(\frac{4 \times 11,9}{1,04}\right)^2 = \boxed{2094,91} \quad (0,5)$$

$$\eta_5 = \left(\frac{4tr_5}{w_5}\right)^2 = \left(\frac{4 \times 13,04}{1,08}\right)^2 = \boxed{2332,91} \quad (0,5)$$

ومنه

$$\eta_{moy}{}_{(4-5)} = \frac{\eta_4 + \eta_5}{2} = \boxed{2213,9} \quad (0,25)$$

إذن $H_{moy}{}_{(4-5)} = \frac{356\,cm}{2213,9} = \boxed{0,16\,cm}$ (0,25)

حساب طول العمود الجديد :

لدينا :

$$H_{moy}{}_{(4-5)} = \frac{L}{\eta} \Rightarrow L = H_{moy}{}_{(4-5)} \times \eta$$

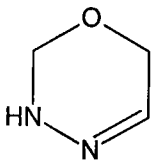
(01)

$$= 0,16 \times 3979,61 = \boxed{636,74\,cm}$$

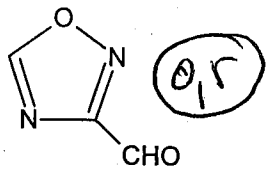
التصحيح النموذجي لامتحان مقياس :المركبات الحلقية غير المتجانسة

التمرين الأول:

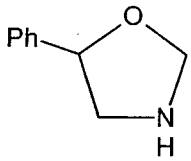
1. عطي أسماء المركبات التالية حسب التسمية النظامية



3,6-dihydro-2*H*-1,3,4-oxadiazine

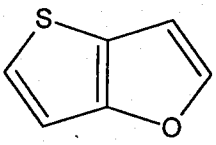


3-Acyle-1,2,4-oxadiazole

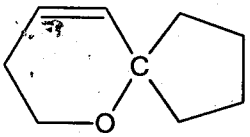


2-phenyl-1,4-oxazolidine

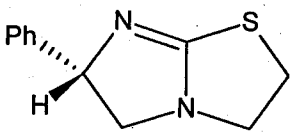
03/03



thieno[3,2-*b*]furan



6-oxaspiro[4.5]dec-9-ene

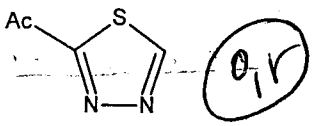


(6*S*)-6-phenyl-2,3,5,6-tetrahydroimidazo[2,1-*b*][1,3]thiazole

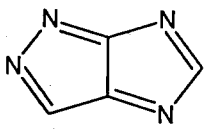
2. أعطي صيغ المركبات التالية

03/03

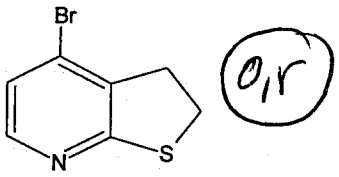
2-Acetyl-1,3,4-thiadiazol



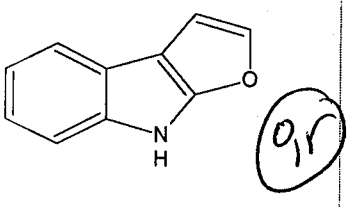
imidazo[4,5-*c*]pyrazole



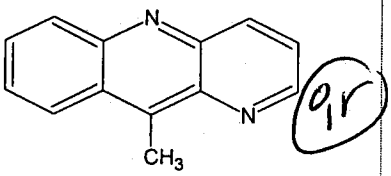
7-bromo-1,2-dihydro-thieno[2,3-*b*]pyridine



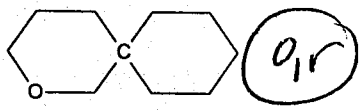
4*H*-furo[2,3-*b*]indole



10-methyl-purido[3,2-*b*]quinoline



2-oxaspiro[5.5]undecane



يملك البيرول خاصية أروماتية مميزة

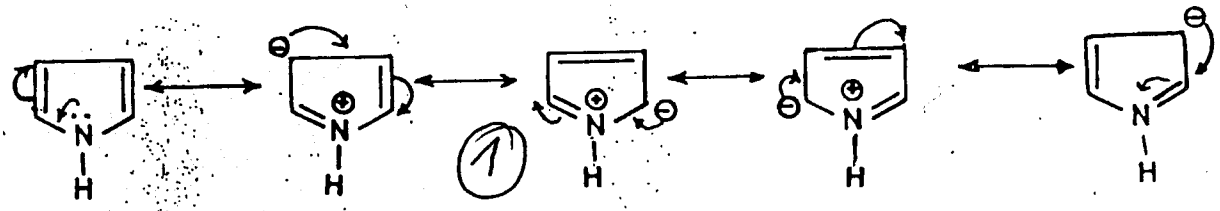
عن ماذا تنتج هذه الخاصية . وما هي الميزات التي تؤكد امتلاك البيرول لهذه الخاصية ، وضح ذلك مع التعليل .

الإجابة

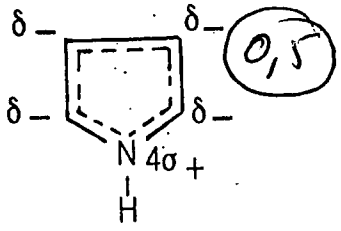
تنتج الخاصية الاروماتية للبيرول عن عدم استقرار (لاموضعية) الزوجين الالكترونيين في كل من الرابيطة وزوج الكترونات الذرة الغير متجانسة حيث تشكل هذه الستة الكترونات سحابة الكترونية تحت وفوق مستوى الجزيءتدور في مدار حلقي داخل الجزيء.

واميزات التي تؤكد هذه الخاصية هي :

1. وجود سحابة الكترونية تحت وفوق مستوى الجزيء
2. قياس أطوال الروابط وكونها وسط بين الأحادية والثنائية
3. وجود عدة صيغ تأرجحية تمثل الصيغة التركيبية للبيرول والتي يمكن تمثيلها كما يلي :



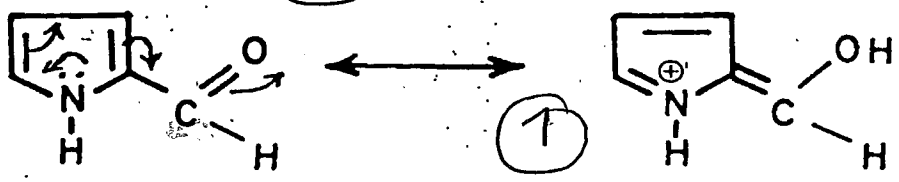
والهجين للصيغ التأرجحية يعبر عنه بالشكل



II- لماذا البيرول -2-الدهيد لا يقوم بالتفاعلات التي يقوم بها البينزالهيد رغم احتواء كلاهما على مجموعة الدهيد .

الإجابة :طها من خلال عملية التأرجح التالية

يعود السبب مجموعة الكربونيل في البيرول -2-الدهيد يتم تثبيطها من خلال عملية التأرجح التالية :



III- لمادا يكون البريدين فعالا تجاه التفاعل مع الكواشف النيكلوفيلية وغير فعال تجاه التفاعل مع الكواشف النيكلوفيلية ؟

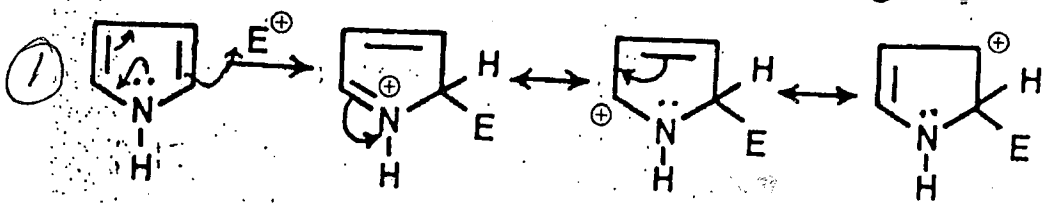
الإجابة : يعود ذلك لوجوذ ذرة النتروجين ذات الكهروسالبية لأكبر من تلك للكربون مما يجعله يسحب الإلكترونات من الحلقة باتجاهه وهذا يثبط نشاط الحلقة تجاه العوامل الإلكتروفيلة والعكس صحيح بالنسبة للعوامل النيكلوفيلية.

- من الملاحظ أن تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية تفضل الموقع 2 بشكل رئيسي عن الموقع 3 في البيرول.
إلى ما يعود السبب في ذلك وضح و علل .

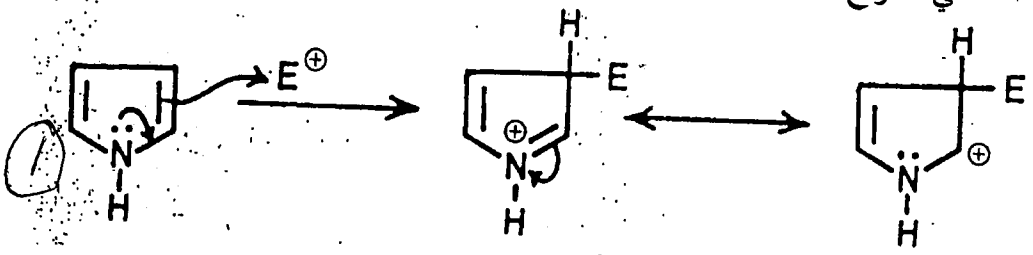
الإجابة :

يعود السبب في ذلك الى الصيغ التأرجحية حيث عند ملاحظة هذه الصيغ في الموقع 2 و الموقع 3 في البيرول نستنتج ان الإضافة في الموقع 2 تعطي مركب أكثر ثباتا من الإضافة في الموقع 3 لوجود ثلاثة اشكال تأرجحية عندالإضافة في الموقع 2 وشكلان تأرجحيان فقط عند الإضافة في الموقع 3 كما يتضح مما يلي

✓ **عند الإضافة في الموقع 2**



✓ **عند الإضافة في الموقع 3**



التمرين الثالث:

II- أكمل التفاعلات التالية محددا صيغ المركبات المجهولة