جامعة ـ ش . ح . ل . الوادي
كلية العلـــوم التقنيـة
قـــسم الكيمياء

الوادي في : 13 مـــاي 2018

امتحـــان في مقياس التحليل الفيزيوكيميائي II (ساعة ونصف)

تنـــبيه : المحافظة على نظافة الورقة وتنظيم الإجابة **(01 ن)**
يسمح استعمال جدول (IR et UV- vis) كما يمنع استعمال الهاتف

التمرين الأول : (08 ن)

أجب بصحيح أو خطأ مع تصحيح الخطأ .

- اكتشفت الأشعة تحت الحمراء **IR** من طرف العالم ريتار (**Ritter**) سنة **1801**
- يسمى المصطلح الذي يدل على الزيادة في الامتصاص ايبصوكروم (**Hypsochrome**)
- الامتصاصية A هي بدون وحدة و تعطى بالعلاقة $A = \log(I / I_0)$
- يؤدي امتصاص الأشعة UV- visible الى حدوث انحناء في الزوايا الخاصة بالجزيء
- الانجستروم (A°) من وحدات المسافة و تساوي $1A^\circ = 10^{9}m$
- الانتقال الالكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ اقل طاقة من الانتقال الالكتروني $n \rightarrow \pi^*$
- تشغل المنطقة تحت الحمراء المتوسطة بين (**2,5 - 15um**)
- في جهاز مطيافية IR نستعمل مصباح التنجستن (W) كمصدر للأشعة
- توضع العينة في جهاز IR قبل موحد الموجات
- اللون الممتص في محلول برمنغنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) هو اللون البنفسجي
- (ε) يدعى بمعامل الامتصاص و وحدته $l^{-1}.mol.cm^{-1}$
- تظهر حلقة البنزن في التحليل الطيفي IR عند القيمة (**7.23 ppm**)
- الايون القاعدي (pic de base) يمثل أعلى قيمة في الشدة لطيف الكتلة ويدل على الوزن الجزيئي للمركب
- لكي يحدث امتصاص لجميع انواع طرق التحليل الطيفي يجب ان يكون قيمة طاقة الأشعة الكهرومغناطيسية مساوية للفرق في الطاقة بين المستويات التي يحدث بينهما الانتقال

• اقلب الورقـة -

التمرين الثـــاني : (04 ن)

1 - أذكـر كيف يمكن التمييز بأحدى طرق التحليل الطيفي للمركبات الكيميائية الآتية **(مع التعليل)** :

- (n- hexane / Cyclohexane)
- (Cyanure de potassium / chlorure de potassium)
- (méthanoate d'éthyle / Acétate de méthyle)

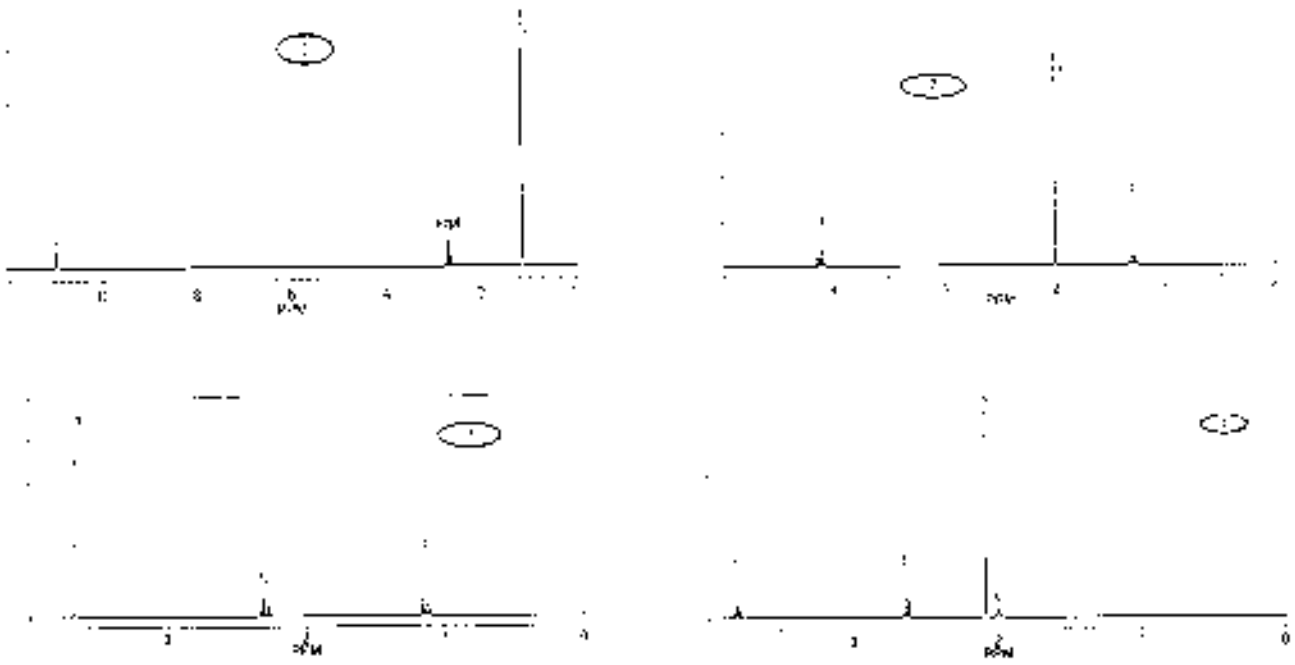
التمرين الثالث : (07 ن)

مركب عضوي **A** يحتوي على : **C,H,O** أعطى التحليل الطيفي للكتلة ايون جزيئي **m/z = 88**

فإذا علمت أن التحليل العنصري له كالتالي : **O** =36.36 % ، **H** = 9.09 %

- استنتج الصيغة الإجمالية للمركب **A** ؟

المركب **A** له أربعة متماكبات (Quatres isomeres) : **B** ، **C** ، **D** و **E** أعطى التحليل الطيفي RMN^{H} للمتماكبات كالتالي :



- انطلاقا من التحليل الطيفي RMN^{H} اوجـد :

1 - الصيغة النصف مفصلة لكل متماكب (**B**, **C**, **D** و **E**) مع تحديد الطيف المناسب ؟

2 - التسمية النظامية حسب IUPAC لكل متماكب (**B**, **C**, **D** و **E**) ؟

بالتـــوفيق

التصحيح النموذجي لمقياس تقنيات التحليل الفيزيوكيميائي II

المرتبة الأولى : أجب بـ (ص / خ) مع تصحيح الخطأ (08 ن)

1 - خ (الكشف الأشعة IR من طرف ويليام هرتشل سنة 1800)
2 - خ (المصطلح الذي يدل على الزيادة في الامتصاص Hyperchrome)
3 - خ ($A = \log(I_0/I)$)
4 - خ (يوجد في الامتصاص)
5 - خ ($1\text{A}^\circ = 10^{-10}\text{m}$)
6 - خ (لا يوجد انتقالات من نوع $n \to n^*$)
7 - ص
8 - خ (يستعمل مصباح التنجستين في المجال المرئي)
9 - ص
10 - خ (اللون المقصود هو اللون الأخضر)
11 - خ ($L.mol^{-1}.cm$)
12 - خ (جلسة بنزين عند 7,83 في التحليل RMN¹H)
13 - خ (يمتلك الكربوكاتيون الأكثر استقرار)
14 - خ (الكل في UV-VIS و IR)

المرتبة الثانية :

a/ n-Hexane
b) Cyclo-Hexane (14)

1- يمكن تمييز المركب (b) عن (a) بـ :
- التحليل الطيفي RMN¹H يوجود (triplet) و (Sextuplet) و (Quintuplet) الذي لا تظهر في المركب (b) لأنها الأخير يتكون على شكل

a) KCN
b) KCl

(0,5) يمكن تمييز (a) عن (b) بـ : التحليل الطيفي IR ، الذي تظهر امتصاص قوي في المنطقة 2250 cm⁻¹ خاصة بـ C≡N كما لا يوجد أي امتصاص في المركب (b)

---

3) يمكن تمييز المركب (a) عن (b) بـ التحليل الطيفي RMN¹H ، وكذلك تم الاستدلال الكيميائي (0,5)

a) $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_3$

b) $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$ (1,5)

المرحلة الثالثة :

1 - ايجاد صيغة المركب A :

$$\frac{88}{100} = \frac{16(Z)}{36,36} \Rightarrow Z = 2$$

(0,5) $C_4H_8O_2$ إذن المركب له صيغة

2 - الصيغ الناتجة وفصيلة المتماكبات

B ⟶ Spectre (04) : $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$ (1,25)

Acide-2-methylpropanoïque.

C ⟶ Spectre (02) : $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_3$

Ethanoate d'Ethyle - (1,25)

D ⟶ Spectre (03) : $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$

propanoate de méthyle (1,25)

E ⟶ Spectre (01) : $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_2-OH$ (1,25)

4-Hydroxybutan-2-one.