

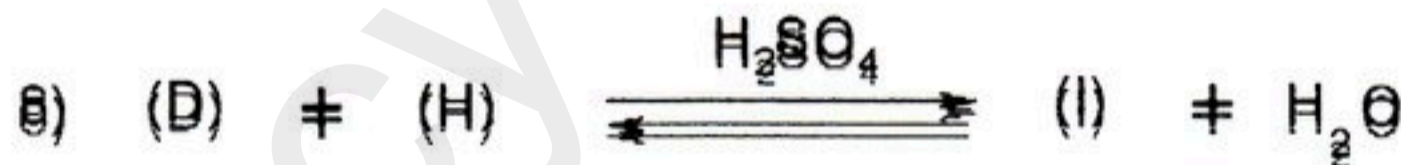
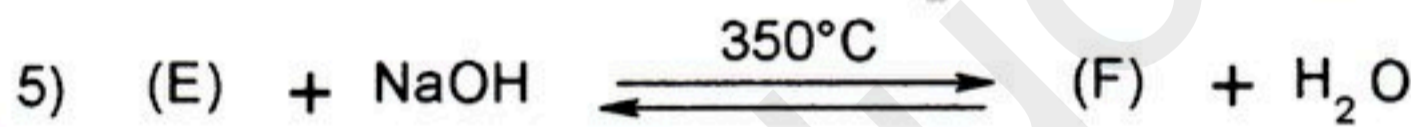
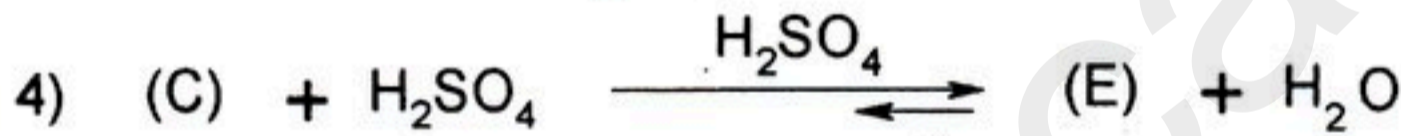
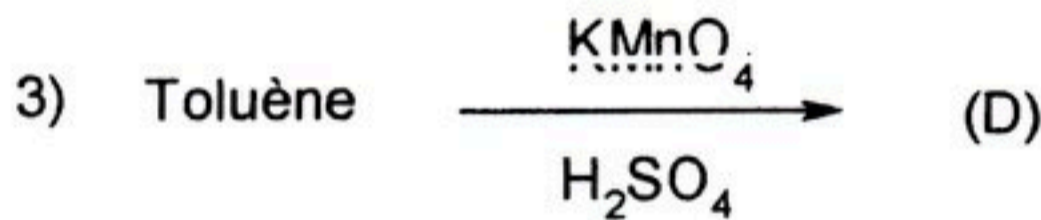
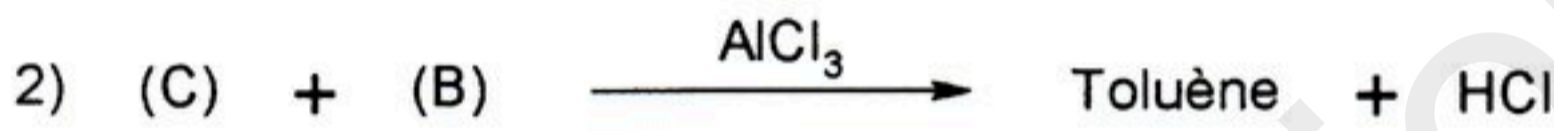
على المترشح أن يختار أحد الموضوعين التاليين:

الموضوع الأول

التمرين الأول (8ن):

/ I

الإحتراق التام لـ 5g من المركب (A) (مشبع) وسائل عند 25°C يعطي 6.875g من CO₂. وناتج معاملة المركب (A) مع معدن الصوديوم Na هو غاز الهيدروجين .
1. أوجد صيغ المركبات A, B, C, D, E, F, G, H, I اعتمادا على سلسلة التفاعلات التالية :



2. يمكن تحضير المركب (D) تجريبيا بتحقيق تفاعل أكسدة الكحول (Y) بواسطة بزمغثات البوتاسيوم في وسط قاعدي .

• أكتب المعادلة الإجمالية للتفاعل .

3. احسب مردود التفاعل علما أن :

$$V_Y = 2.5 \text{ ml} ; d_Y = 1.04 ; m_{\text{KMnO}_4} = 6 \text{ g} ; m_{\text{p(D)}} = 1.76 \text{ g} ; M_{\text{Mn}} = 54.9 \text{ g/mol} \\ M_{\text{K}} = 39.1 \text{ g/mol} ; M_{\text{O}} = 16 \text{ g/mol}$$

إذا علمت أن تفاعل الإحتراق السابق لمولين من المركب (A)_(l) عند الدرجة 25°C يحرر طاقة قدرها 1450.4 KJ .

1. أحسب الانطالبي المعياري لتشكل (A)_(l) . يعطى :

$$\Delta \bar{H}_f^\circ (\text{H}_2\text{O})_{(l)} = -286 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta \bar{H}_f^\circ (\text{CO}_2)_{(g)} = -393.5 \text{ KJ/mol}$$

2. أحسب أنطالبي تفاعل الإحتراق عند 60°C حيث :

المركب	CO _{2(g)}	H ₂ O _(l)	O _{2(g)}	(A) _(l)
C _p (J/mol.K)	36.4	75.2	34.7	81.6

3. عيّن التغيّر في الطاقة الداخلية ΔU لتفاعل الإحتراق عند 60°C .

4. أحسب الأنطالبي المعياري لتشكل (A)_(g) عند 25°C . يعطى :

$$\Delta H_{\text{vap}}^\circ (\text{A})_{(l)} = 35.4 \text{ KJ/mol}$$

5. أحسب طاقة الرابطة (O-H) :

$$\Delta H_{\text{sub}}^\circ (\text{C})_{(s)} = +717 \text{ KJ/mol}$$

$$E(\text{O}=\text{O}) = 498 \text{ KJ/mol}$$

$$E(\text{H}-\text{H}) = 436 \text{ KJ/mol}$$

$$E(\text{C}-\text{H}) = 413 \text{ KJ/mol}$$

$$E(\text{C}-\text{O}) = 351 \text{ KJ/mol}$$

التمرين الثاني (6ن) :

I. نريد دراسة أحد ثلاثي الغليسيريدات المكونة لسائل بيولوجي , نأخذ 2.21g من هذا الغليسيريد الثلاثي ونضيف إليه

25ml من محلول كحولي من NaOH مولاريته 0.5M ثم نسخن لمدة معينة . بعد ذلك نعاير الفائض من ال NaOH

بمحلول HCl مولاريته 0.5M , فلزم تسحيح $V_{\text{eq}} = 10 \text{ cm}^3$.

1. أوجد الصيغة العامة لثلاثي الغليسيريد .

2. تتفاعل 5g من ثلاثي الغليسيريد السابق مع 4.31g من اليود .

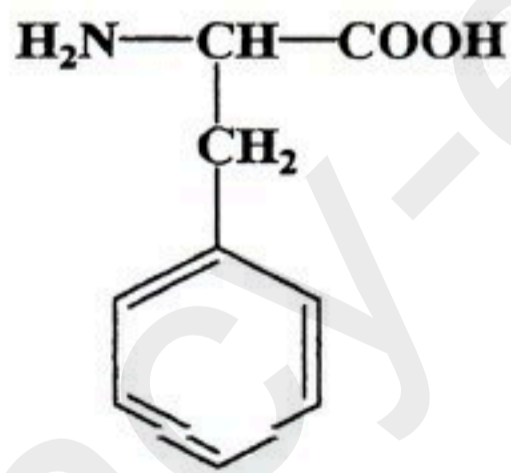
✓ احسب دليل اليود Ii , ثم استنتج عدد الروابط المزدوجة التي يحتويها ثلاثي الغليسيريد .

3. التحليل المائي لثلاثي الغليسيريد السابق يعطي غليسيرول و حمض دهني (A) , حيث أكسدة (A) ب KMnO₄

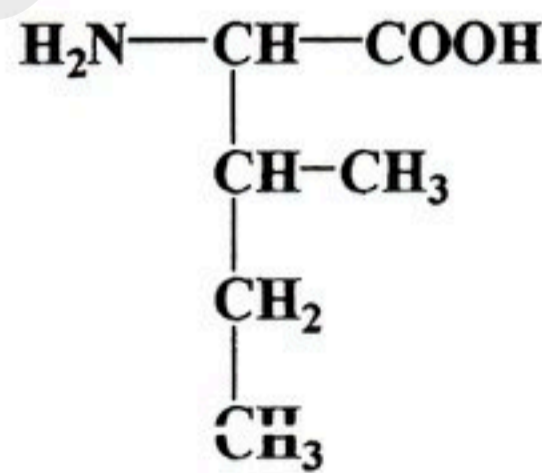
المركزة وفي وجود H₂SO₄ تعطي ثنائي الحمض (B) و أحادي الحمض (C) لهما نفس عدد ذرات الكربون .

✓ حدّد الصيغة النصف مفصلة لثلاثي الغليسيريد .

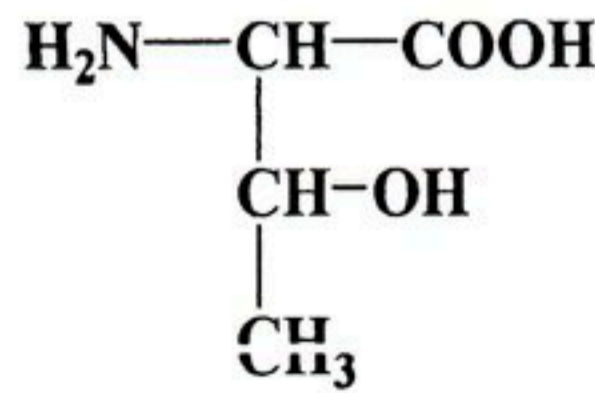
II. لديك الاحماض الأمينية التالية :



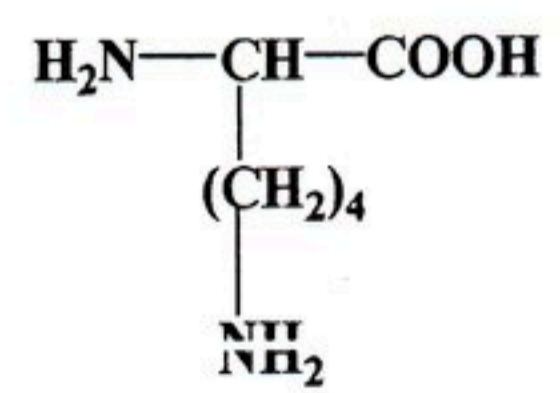
فينيل ألانين



إيزولوسين



ثريونين



ليزين

1. اذكر نوع التماكب في الحمض الأميني إيزولوسين , ومثل تماكباته .

2. ليكن رباعي البيبتيد التالي : Phe-Ile-Thr-Lys

(أ) اكتب الصيغة الكيميائية النصف مفصلة لرباعي البيبتيد .

(ب) ماهي نتيجة تفاعل رباعي البيبتيد مع كاشف كزانثوبروتينيك ؟ علّل إجابتك .

3. وضعنا مزيج من الأحماض الأمينية التالية : Phe , Glu , Lys في جهاز الهجرة الكهربائية (electrophoresis) عند $PH = 5.5$.
 ✓ ارسم مواقع الأحماض الأمينية على جهاز الهجرة الكهربائية مع توضيح صيغها الأيونية .
 يعطى :

الحمض الأميني	الرمز	Pka_1	Pka_2	pka_R
فينيل الأئين	Phe	1.83	9.13	/
الغلوتاميك	Glu(R:-(CH ₂) ₂ -COOH)	2.19	9.67	4.24
ليزين	Lys	2.18	8.95	10.53

التصنيف الثالث (6) :

- I. بهدف دراسة حركية تفاعل تفكك الماء الأكسجيني عند درجة حرارة ثابتة (T), يتفكك الماء الأكسجيني H_2O_2 وفق التفاعل التالي :



- من أجل ذلك , نسحب عينات تدريجيا مع مرور الزمن , ثم نقوم بالمعايرة الفورية لـ (H_2O_2) المتبقي بواسطة محلول من برمنغات البوتاسيوم ($KMnO_4$) , وفي وسط حمضي ($PH=1$).
 • اكتب المعادلة الأجمالية للتفاعل .

- II. عند اختبار كل عينة : نسحب في كل مرة $v_0 = 10cm^3$ من H_2O_2 ونسجل حجم $KMnO_4$ (v_{eq}) عند التكافؤ .
 النتائج المحصّل عليها خلال الزمن مسجلة في الجدول التالي :

t (s)	0	180	360	540	720	900
$v_{eq} (cm^3)$	12.3	8.4	6.1	4.1	2.9	2.0

- برهن أن التركيز C للماء الأكسجيني يتناسب طرديًا مع حجم التكافؤ v_{eq} لمحلول برمنغات البوتاسيوم المسحّح .
- نفترض أن التفاعل من الرتبة الأولى , أوجد العلاقة بين حجم التكافؤ v_{eq} عند الزمن (t) , والحجم v_0 عند الزمن ($t=0$) , ثابت السرعة (k) و الزمن (t) .
- تحقق بيانيا أن التفاعل من الرتبة الأولى .
- استنتج قيمة ثابت السرعة (k) .
- أوجد زمن نصف التفاعل ($t_{1/2}$) .

الموضوع الثاني

التمرين الأول (8ن):

/ I

نجري سلسلة من التفاعلات التالية:

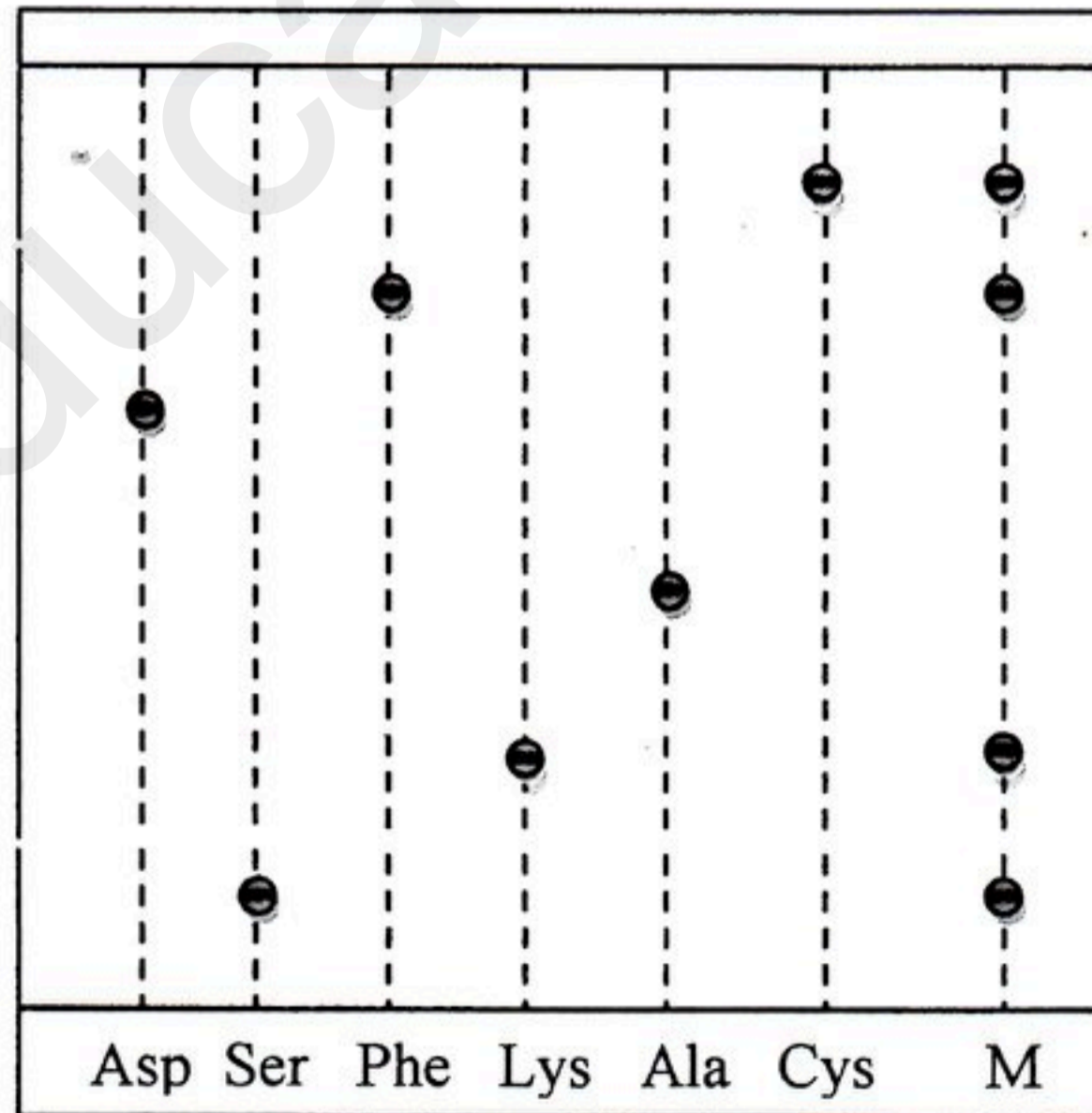
إماهة المركب A ينتج عنها المركب B في شروط مناسبة و باستخدام وسيط مناسب , نؤكسد المركب B بوجود $KMnO_4$ المركز و وسط حمضي فينتج C , نعالج C بكلوريد ميثيل المغنزيوم و نتبع التفاعل بالاماهة ينتج D , نزع الماء من المركب D في شروط معينة يتكون E , أكسدة E ببرمنغنات البوتاسيوم المركزة و وسط حمضي ينتج 2 mol من F , بوجود أكسيد المنغنيز مع التسخين يتحول F إلى G , إرجاع G بالهيدروجين بوجود النيكل كوسيط يعطينا مماكب B , نفاعل مماكب B مع F بوجود وسط حمضي يتكون H , بلمرة المركب A ينتج المركب I .

- أوجد المجاهيل بإعادة كتابة التفاعلات الكيميائية و شروط حدوثها , إذا علمت أن الإحترق التام لكتلة من F يستلزم m_1 من O_2 و ينتج m_2 من CO_2 حيث أن $m_2 / m_1 = 11 / 8$
- استنتج مردود تفاعل المؤدي إلى H .
- ما نوع البلمرة في التفاعل الأخير , أعط اسم البوليمير و اهم استخداماته.

/ II

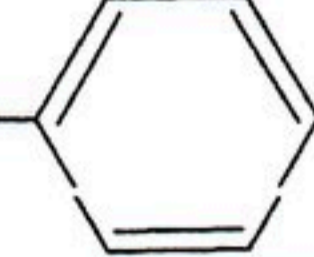
ليكن لديك مزيج من الأحماض الأمينية الوثيقة (1) , أردنا الكشف عنها باستعمال طريقة من طرق الفصل :

- ما نوع هذا الفصل وما هو مبدأ عمله .
- استنتج الأحماض الأمينية المكونة للمزيج و صنفها ؟ . ما دور كاشف النهدرين في هذه العملية ؟ .
- اكتب الصيغ الأيونية لكل من Lys و Ser عند تغير ال PH من 1 إلى 12 .
- هل الحمض الأميني Lys فعال ضوئياً , مثل إسقاط فيشر .
- نضع 3ml من Phe في انبوب اختبار و انبوب ثاني به 3ml من Ser و نضيف لهما HNO_3 مع التسخين ثم نضيف NH_4OH ما هي النتائج في الأنبوبين وفسر النتيجة .



الوثيقة (1)

يعطى :

PKa ₁	PKa ₂	PKa _R	PH _i	الجذر الألكيلي	الرمز	الحمض الأميني
2,21	9,15	//		R = -CH ₂ -OH	Ser	السيرين
2,18	8,95	10,53		R = -(CH ₂) ₄ -NH ₂	Lys	ليزين
1,19	10,28	//	5,07	R = -CH ₂ -SH	Cys	سيسستينين
1,83	9,13	//	5,48	R = -H ₂ C- 	Phe	فيل الانين

التمرين الثاني (6ن) :

- I. مسعر حراري يحتوي على 200 mL من ماء مقطر عند درجة حرارة 25°C , نضيف له 100 mL من الماء المقطر حرارته 4°C , انخفضت درجة حرارة الماء بالمسعر إلى 20°C .
- (1) احسب السعة الحرارية للمسعر.
- (2) نأخذ قطعة جليد عند حرارة -10°C وزنها 40 g ونضيفها لمحتوى المسعر السابق . احسب درجة الحرارة النهائية بعد انصهار الجليد بالمسعر.

يعطى :

$$1 \text{ Kg/l} , \text{ الكتلة الحجمية للماء } : c_e = 2c_g = 4,185 \text{ J/g.K} ; L_f = 334 \text{ J/g}$$

- (3) إذا كان المسعر مصنوع من الألمنيوم . ما هي كتلة المسعر إذا علمت ان السعة الحرارية المولية للألمنيوم هي c_{Al} $M_{Al} = 27 \text{ g/mol}$ و $= 24,35 \text{ J/mol.K}$

II. تحتوي القارورة التجارية للبروبان على 15 Kg .

- (1) احسب انطالبي احتراق غاز البروبان $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ عند 25°C , و عند 100°C .
- (2) احسب كمية الحرارة Q بالجول الناتجة عن احتراق كل الغاز الموجود بالقارورة .
- (3) احسب انطالبي تشكل غاز البروبان ΔH°_f عند 25°C .

يعطى :

$\Delta H^\circ_f(\text{CH}_4)_g$	$\Delta H^\circ_{\text{comb}}(\text{CH}_4)_g$	$\Delta H^\circ_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})_l$	$E_{\text{H-H}}$	$E_{\text{O-H}}$	$E_{\text{O=O}}$
-75 KJ/mol	-890 KJ/mol	44 KJ/mol	435 KJ/mol	436 KJ/mol	498 KJ/mol

$$\Delta U_{\text{comb}} = -2219,368 \text{ KJ/mol} , R=8,314 \text{ J/mol.K}$$

المركب	$\text{C}_3\text{H}_8(g)$	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{CO}_2(g)$
C_p (J/mol.K)	73,51	75,24	34,75	30,5

التمرين الثالث (6ن):

لديك التفاعل الكيميائي التالي:



التركيز الابتدائي للمتفاعلات $C_0 = 0,1 \text{ mol/L}$, معايرة الشوارد Cl^- الناتجة عن التفاعل و في وسط كحولي اعطت النتائج التجريبية التالية:

T (min)	10	20	30	40	60	90
$[\text{Cl}^-](\text{mol/L}) \cdot 10^{-3}$	17	28	37	44	55	64

- احسب سرعة التفاعل V (السرعة اللحظية) عند كل لحظة زمنية من الجدول (بيانيا).
- اثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية بطريقتين مختلفتين:

- الطريقة التفاضلية للسرعة.
- الطريقة التكاملية (المعادلة الزمنية للتفاعل اي باستعمال احد تراكيز المتفاعلات).

- احسب ثابت السرعة K الموافق لكل طريقة.
- احسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
- احسب تركيز $[\text{CH}_3\text{Cl}]$ عند اللحظة $t = 120 \text{ min}$.
- ماهو الزمن اللازم لتقدم التفاعل ب 75%.

بالتوفيق