

على المترشح أن يختار أحد الموضوعين التاليين:

الموضوع الأول :

التمرين الأول: (07 نقاط)

I. أكسدة 1mole من المركب (A) بـ KMnO_4 المركز تعطي 2mole من المركب (B).
- هدرجة المركب B بوجود النكيل تعطي المركب C .

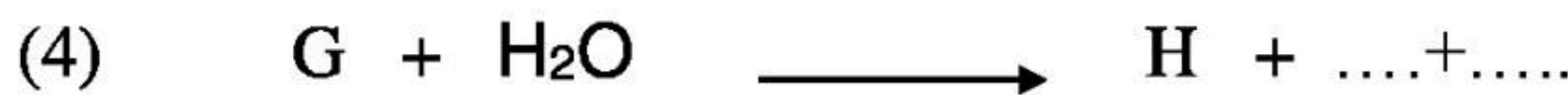
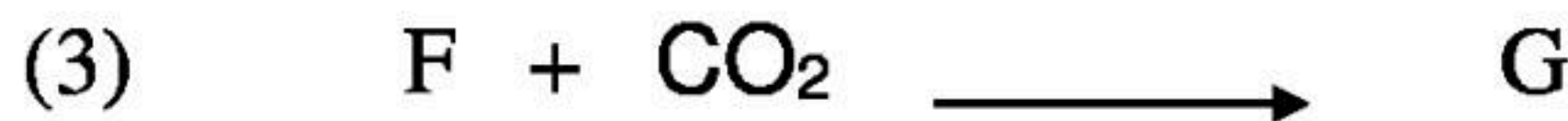
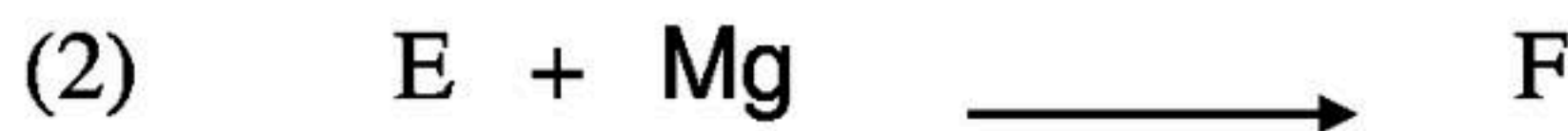
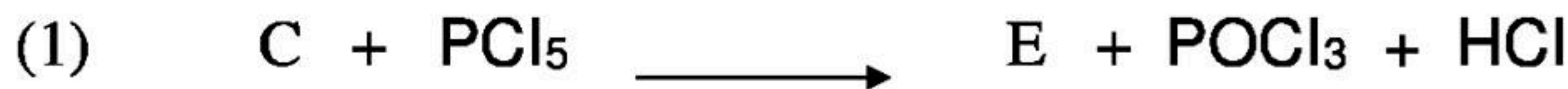
- نزع الماء من المركب C في وسط حمضي (H_2SO_4) عند 170°C يعطي المركب D.

- بلمرة المركب D تؤدي إلى البوليمير P ذي الصيغة العامة $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} \right]_n$

1- استنتج الصيغ نصف المفصلة للمركبات A , B , C , D.

2- ما نوع البلمرة؟ ما اسم البوليمير P ؟

II. انطلاقا من المركب C نجري سلسلة التفاعلات التالية:



1- اكتب الصيغ نصف المفصلة للمركبات: I, H, G, F, E.

2- أ) ما هو الوسيط المستخدم في التفاعل (2)؟

ب) ما هي خصائص التفاعل (5)؟

ج) ما هو مردود التفاعل (5) إذا كان المزيج التفاعلي متساوي المولات؟

3- اكتب التفاعلات التي تسمح بالحصول على حمض البنزويك COOH انطلاقاً من المركب E و البنزن و مواد كيميائية أخرى..



التمرين الثاني : (07 نقاط)

إن احتراق التام لـ 6.5g من الاستيلين $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ يحرر طاقة حرارية قدرها 324.91kJ عند 25°C و ضغط 1 atm

1- أكتب تفاعل احتراق الاستيلين

2- أحسب أنطالبي الاحتراق ΔH_{comb} و طاقة الداخلية للاحتراق ΔU_{comb} لـ 1 mol من $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$

3- أحسب أنطالبي تشكل الماء في الحالة الغازية $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O})_g$ حيث :

$$\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})_l = 44.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4- أحسب أنطالبي احتراق $\Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_2\text{H}_2)_g$ إذا كانت نواتج الاحتراق هي : $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ و $\text{CO}_2(\text{g})$

5- أحسب أنطالبي هذا الاحتراق عند 700°C .

6- أحسب طاقة الربط للرابطة $(\text{C} \equiv \text{C})$ في جزئ الاستيلين .

المعطيات :

المركبات	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta H_f(\text{KJ.mol}^{-1})$	226.75	-393.5	?	-286	0
$\text{Cp}(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	44	37.13	33.58		29

$$\Delta H_{\text{sub}}(\text{C})_s = 717 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{diss}}(\text{H-H}) = 436 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$E_{\text{C-H}} = -415 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$M_{\text{C}} = 12\text{g/mol}$$

$$M_{\text{H}} = 1\text{g/mol}$$

$$R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

التمرين الثالث : (06 نقاط)

- لندرس عند $t = 25^\circ \text{C}$ حركية تفاعل تفكك الماء الاكسجيني H_2O_2 ، نتابع تغيرات تركيز H_2O_2 خلال الزمن وذلك بمعايرة 10cm^3 من هذا الأخير بواسطة محلول KMnO_4 تركيزه المولي $C = 2.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ فنحصل على النتائج التالية:

الزمن: ساعة h	0	1	2	3	4	5	6	7
$[\text{H}_2\text{O}_2]: \text{mol L}^{-1}$	1	0.623	0.386	0.237	0.142	0.083	0.050	0.033

- 1- اكتب معادلة تفاعل الأكسدة الارجاعية الحاصلة بين الثنائيتين ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_2$) و ($\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2}$)
- 2- أحسب حجم KMnO_4 اللازم للوصول إلى نقطة التعديل .
- 3 - وضح بيانيا ان تفكك الماء الاكسجيني هو من الرتبة الأولى.
- 4- عين بيانيا قيمة ثابت سرعة التفاعل k .
- 5 - احسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
- 6- كم يصبح زمن نصف التفاعل إذا انطلقنا من تركيزا لابتدائي الابتدائي $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5\text{molL}^{-1}$ علل إجابتك؟

الموضوع الثاني:

التمرين الأول: (05 نقاط)

I. لديك سلسلة التفاعلات الكيميائية التالية :

1. $(A) + Cl_2 \xrightarrow{uv} (B) + HCl$
2. $(B) + \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{AlCl_3} (C) + HCl$
3. $(C) + Br_2 \xrightarrow{uv} (D) + HBr$
4. $(D) + Mg \xrightarrow{R-O-R} (E)$
5. $(E) + HCHO \xrightarrow{H_2O} (F) + MgBr(OH)$
6. $(F) \xrightarrow[170^\circ C]{H_3O^+} (G)$
7. $n(G) \longrightarrow \left[CH_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{CH} \right]_n \quad (H)$

1 - عين الصيغ نصف المفصلة لـ : G.F.E.D.C.B.A

2 - ما نوع التفاعل 7 ، أذكر اسم البوليمير الناتج و رمزه التجاري ؟

3 - أعط ثلاث استخدامات له .

II- يتم تحضير البوليمير (H) في المخبر على مرحلتين :

1- المرحلة الأولى :

- نضع في بيشرا 5ml من G مع 5ml من NaOH تركيزه 1 mol/l ، مع الخلط ثم بالتركيد، نفصل الطبقتين

- نجفف المركب G النقي بإضافة Na_2SO_4 و القطن .

2- المرحلة الثانية :

- في أنبوب اختبار نضع 5ml من G المعالج ، نضيف له 0.5 g من فوق أكسيد البنزويل .

- بعد تركيب مبرد هوائي ثم التسخين على حمام مائي مدة 20min

- نبرد ثم نضيف 15 ml من الميثانول حتى تشكل راسب أبيض من (H)

المطلوب :

- 1- أعط عنوان كل مرحلة من مراحل تحضير البوليمير .
- 2- ما دور NaOH في المرحلة الأولى ؟
- 3- أحسب كتلة G الابتدائية إذا كانت كثافته $d=0.90$.
- 4- ما دور الميثانول في المرحلة الثانية ؟
- 5- مثل مقطعا من البوليمير مكون من أربعة وحدات بنائية .

التمرين الثاني: (05 نقاط)

ثلاثي غليسريد (G) كتلته المولية $M_G = 798 \text{g/mol}$ تشكل من تفاعل الغليسيرول مع ثلاث أحماض دسمة. منها حمضين دسمين غير مشبعين (متماثلين) و حمض دسم مشبع.

1- أحسب معامل التصبن I_s لهذا الغليسريد.

2- ما هو عدد الروابط المزدوجة في هذا الغليسريد علما أن معامل اليود $I_i = 127.31$ ؟

3- استنتج الصيغة النصف المفصلة لهذا الغليسريد الثلاثي. مع العلم أن الحمض الدسم المشبع يكون في الوضعية (β).

4- أكتب معادلة التفاعل إمالة هذا الغليسريد.

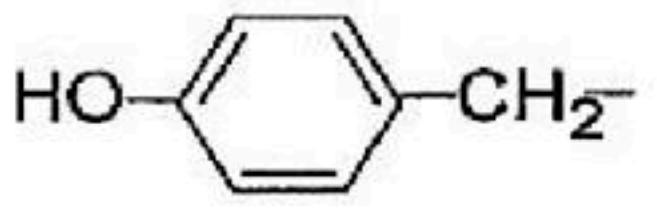
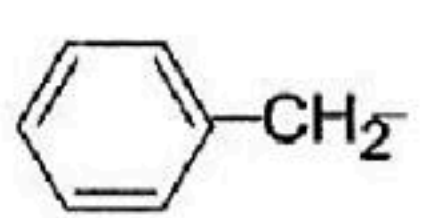
- استنتج الصيغة النصف المفصلة للحمض الدسم المشبع .

5- اكتب تفاعل هدرجة الغليسريد الثلاثي وما فائدته عمليا.

تعطى: $M_H=1 \text{g/mol}$. $M_O=16 \text{g/mol}$. $M_I=127 \text{g/mol}$. $M_K=39 \text{g/mol}$

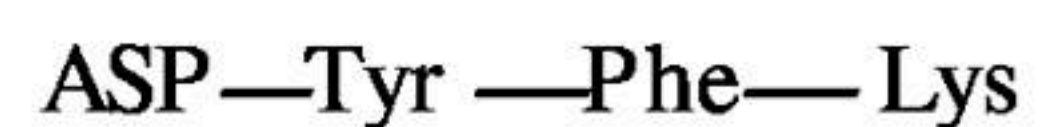
التمرين الثالث: (05 نقاط)

- الجدول التالي يوضح بعض جذور الأحماض الأمينية: Tyr, Phe, Lys, Asp

الحمض الاميني	Tyr	Lys	ASP	Phe
جذره R		$-(CH_2)_4-NH_2$	$-CH_2-COOH$	

1- صنف هذه الأحماض الأمينية .

2- لنفرض ان الاحماض الامينية السابقة ارتبطت مع بعضها البعض على النحو التالي :



- أكتب الصيغة نصف مفصلة لهذا المركب .

- ما طبيعة هذا المركب معطيا اسمه .

- اقترح طريقة تجريبية للكشف عن هذا المركب ؟

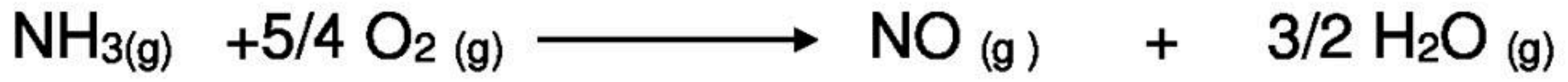
- أكتب صيغة هذا المركب عند $pH=1$.

3- أحسب قيمة pH_i لحمض الأسبارتيك علما أن : $pK_{a1}=1.88$, $pK_{a2}=9.6$, $pK_{aR}=3.66$

4- أكتب صيغة حمض الأسبارتيك عند : $pH=2$ و $pH=2.77$ و $pH=10$ و $pK_{aR} < pH < pK_{a2}$

التمرين الرابع: (05 نقاط)

I - إليك تفاعل احتراق الأمونياك الغازي :



1- احسب التغير في الانتالبي التفاعل الاحتراق للأمونياك السابق عند $298^\circ K$.

2- أحسب التغير في الطاقة الداخلية لهذا التفاعل عند $298^\circ K$.

3- احسب طاقة تفكك الرابطة N-H في جزئ الأمونياك NH_3 , إذا علمت إن طاقة تفكك $N_2(g)$ و $H_2(g)$

هي على التوالي : $\Delta H_{dis}^\circ (N-N)_g = 225 \text{ kcal/mol}$, $\Delta H_{dis}^\circ (H-H)_g = 103.2 \text{ kcal/mol}$

يعطى بـ kcal/mol :

$$\Delta H_f^\circ (H_2O)_l = -63.38$$

$$\Delta H_f^\circ (NH_3)_g = -11.05$$

$$\Delta H_{vap}^\circ (H_2O)_l = 10.53$$

$$\Delta H_f^\circ (NO)_g = 21.52$$

$$R = 2 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

بالتوفيق للجميع إن شاء الله ...

أ: سالمة . م