



على المترشح أن يختار أحد الموضوعين الآتيين :

الموضوع الأول

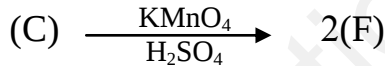
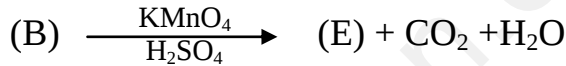
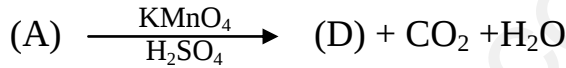
يحتوي الموضوع الأول على (04) صفحات (من الصفحة 1 من 7 إلى الصفحة 4 من 7)

التمرين الأول:

I. ألسان كثافته البخارية بالنسبة للهواء $d=1,93$.

1. أوجد صيغته الجزيئية و صيغته الممكنة.

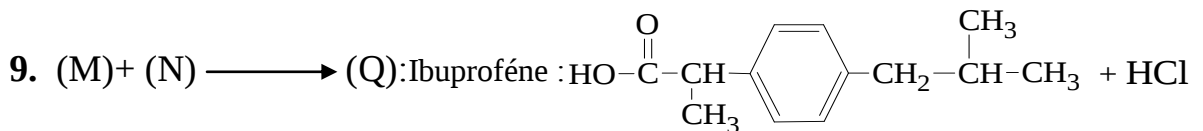
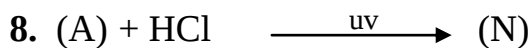
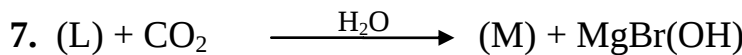
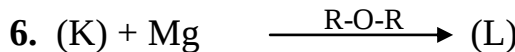
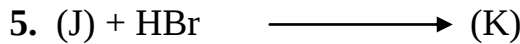
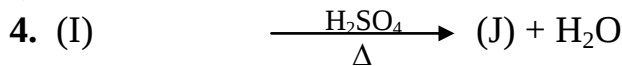
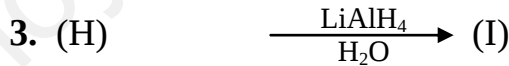
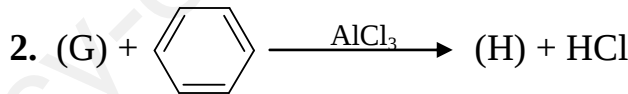
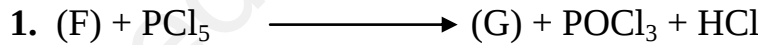
2. لتكن A، B و C مماكبات هذا الألسان حيث:



• إذا علمت أن المركب (D) يتفاعل مع DNPH و لا يرجع محلول فهلينغ.

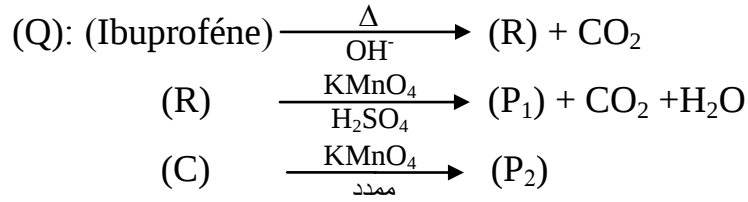
• أوجد صيغ المركبات A، B، C، D، E و F .

II. يدخل المركب (F) في صناعة دواء (الإيبوبروفين Ibuprofène) يستعمل لعلاج الألم والحمى والالتهاب.





1. جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات (G)، (H)، (I)، (J)، (K)، (L)، (M) و (N) .
2. لتحضير بوليمير مهم في الصناعة نتبع التفاعلات التالية:



- أ) أكتب الصيغ نصف المفصلة لـ (R)، (P₁) و (P₂) .
- ب) أكتب تفاعل بلمرة المركب (P₁) مع المركب (P₂) .
- ج) أحسب درجة البلمرة إذا علمت أن الكتلة المتوسطة للبوليمير هي : $M_{\text{poly}} = 660 \text{ kg/mol}$
يعطى: $\text{O} = 16 \text{ g/mol}$ $\text{H} = 1 \text{ g/mol}$ $\text{C} = 12 \text{ g/mol}$

التمرين الثاني:

- I. تتكون اليوريا الصلبة $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_{2(\text{s})}$ في الكبد خلال التفاعل التالي:
 $2\text{NH}_{3(\text{g})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \longrightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_{2(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ $\Delta H_r^0 = -132 \text{ kJ/mol}$
1. أحسب الأنطالبي المعياري لتشكل اليوريا الصلبة $\Delta H_f^0(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_{(\text{s})})$

علما أن

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = -286 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f^0(\text{CO}_{2(\text{g})}) = -393 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f^0(\text{NH}_{3(\text{g})}) = -46 \text{ kJ/mol}$$

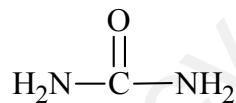
2. تعطى معادلة احتراق اليوريا الصلبة عند 25°C :



أ) وازن معادلة التفاعل ؟

ب) أحسب أنطالبي الاحتراق للتفاعل السابق $(\Delta H_{\text{Comb}}^0)$

3. اكتب معادلة تشكيل اليوريا الصلبة $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_{2(\text{s})}$ انطلاقا من عناصره الأساسية مأخوذة في الحالة الذرية والغازية باستخدام المخطط الطاقوي .



أحسب أنطالبي تصعيد اليوريا الصلب $\Delta H_{\text{Sub}}^0(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_{(\text{s})})$

يعطى: $\Delta H_{\text{Sub}}^0(\text{C}_{(\text{s})}) = 717 \text{ kJ/mol}$

الرابط	H-H	N≡N	O=O	N-H	C-N	C=O
$\Delta H_f^0 (\text{kJ/mol})$	-436	-940	-498	-390	-292	-810

4. ماهي الكتلة اللازمة لإحتراق اليوريا لكي تحرر كمية حرارة قدرها $Q = -66,57 \text{ kJ}$

يعطى: $\text{O} = 16 \text{ g/mol}$ $\text{H} = 1 \text{ g/mol}$ $\text{C} = 12 \text{ g/mol}$ $\text{N} = 14 \text{ g/mol}$

5. ماهي درجة الحرارة اللازمة T لكي تصبح أنطالبي الإحتراق $\Delta H_T^0 = -628,80 \text{ kJ/mol}$

المركب	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_{(\text{s})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{N}_{2(\text{g})}$
$C_p (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	93	29,37	75,24	37,45	29,12



II. تعطى القيمة النظرية لأنطالبي إنصهار الماء الجليدي $\Delta H_{fus}^0(H_2O_{(s)}) = 6,01 \text{ kJ/mol}$

1. أكتب معادلة الإنصهار موضعا أمامها أنطالبي التفاعل.

2. أحسب الحرارة النوعية (الكتلية) L_{fus} لإنصهار الماء الجليدي.

يعطى: $O = 16 \text{ g/mol}$ $H = 1 \text{ g/mol}$

• للتأكد من قيمة L_{fus} تجريبيا، نضع في مسعر حراري سعته (125 J/K) كتلة: $m_1 = 120 \text{ g}$ من

الماء عند درجة حرارة $T_1 = 25^\circ \text{C}$ ثم نضيف قطعة جليد $m_g = 9 \text{ g}$ عند $T_2 = 0^\circ \text{C}$.

فأصبحت درجة حرارة المزيج $T_{eq} = 19,06^\circ \text{C}$.

(أ) إستنتج الحرارة النوعية (الكتلية) L_{fus} لإنصهار الجليد

تعطى: $c_{H_2O} = 4,185 \text{ J/g.K}$

قارن بين النتيجةين

التمرين الثالث:

I. خلال معايرة محلول حامضي لحمض أميني A بمحلول NaOH بإستعمال $pH \text{ metre}$ تحصلنا على النتائج

الموضحة في الجدول التالي:

$V_{(NaOH)} \text{ mL}$	0	2	4	6	8	9	10	11	12	14	16	18	20
pH	1,5	1,8	2,2	2,6	3	3,8	8,2	8,9	9,2	9,7	10,1	10,5	11,7

1. أرسم المنحنى: $pH = f(V_{NaOH})$

2. عين بيانيا قيم pH_i , pKa_1 , pKa_2 لهذا الحمض الأميني.

3. إستنتج من الوثيقة (1) إسم هذا الحمض.

4. ماهي الأشكال الأيونية التي يأخذها هذا الحمض الأميني A عند $pH = pKa_1$

• ماهي نسبها؟

الوثيقة (1)

Arg	Val	Thr	Phe
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}=\text{NH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
$pKa_1=2,17$ $pKa_2=9,04$ $pKa_r=12,48$	$pKa_1=2,33$ $pKa_2=9,62$	$pKa_1=2,09$ $pKa_2=9,1$	$pKa_1=1,83$ $pKa_2=9,13$

II. رباعي ببتيد P متشكل من أحماض أمينية موجودة في الوثيقة (1)

• الحمض الأميني الأول: من جهة $-\text{NH}_2$ الحرة هو الحمض الأميني A.

• الحمض الأميني الثاني: يعطي نتيجة إيجابية مع كاشف كزاننوبروتيك

• الحمض الأميني الأخير: يهاجر نحو القطب الموجب عند $pH=8$



1. أكتب الصيغة نصف المفصلة للبيتيد P وأعط اسمه
 2. أكتب صيغة هذا البيبتيد عند $pH=10$ و $pH=13$.
 3. هل يمكن أن نكشف عن هذا البيبتيد بطريقة بيوري؟ علل
 4. مثل ياسقاط فيشر الصور D و L لحمض Thr
 5. نخضع مزيج من الأحماض الأمينية للهجرة الكهربائية عند $pH=5.6$
- وضح بالرسم مواضع الأحماض الأمينية على شريط الهجرة الكهربائية مع التعليل

III. أحادي الغليسيريد MG نسبة الأكسجين فيه هي: 19.512% و قرينة يوده هي $I_i=77.43$

1. أحسب الكتلة المولية لأحادي الغليسيريد ثم أحسب عدد الروابط المضاعفة فيه.
 2. أستنتج الصيغة العامة للحمض الدهني المكونة لهذا الغليسيريد.
 3. إذا علمت أن أكسدة هذا الحمض الدهني أعطى حمض ثنائي الوظيفة و حمض أحادي الوظيفة حيث يتم تعديل 0,47 g من الحمض الثنائي بـ 10ml من NaOH تركيزه 0,5 mol/L.
- ✍ إستنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني و الغليسيريد الأحادي.

تعطى: $K = 39 \text{ g/mol}$, $I = 127 \text{ g/mol}$, $O = 16 \text{ g/mol}$, $H = 1 \text{ g/mol}$, $C = 12 \text{ g/mol}$



الموضوع الثاني

يحتوي الموضوع الثاني على (03) صفحات (من الصفحة 5 من 7 إلى الصفحة 7 من 7)

التمرين الأول:

I. أمين أولي عطري A كتلته المولية $M_A = 93 \text{ g/mol}$ نسبة الأزوت N فيه هي: 15,05 % و نسبة الكربون C فيه هي: 77,42 %.

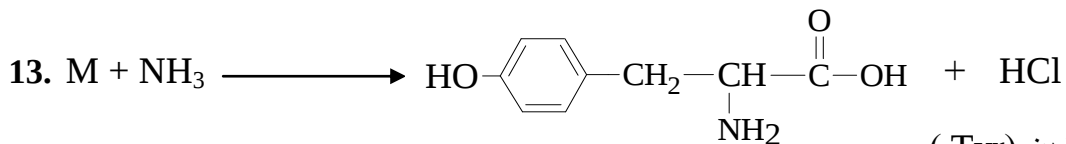
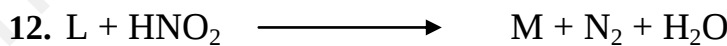
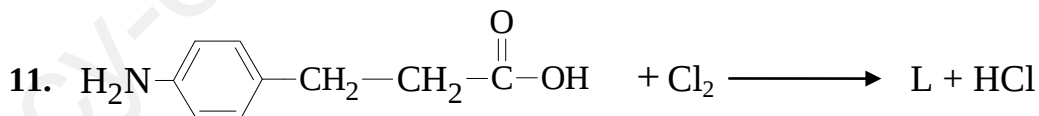
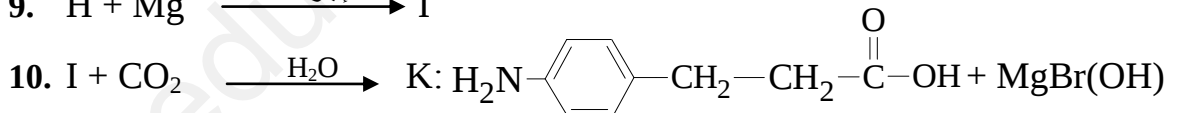
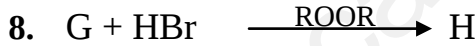
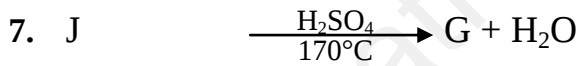
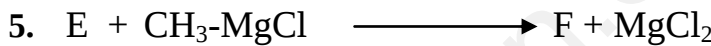
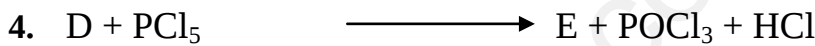
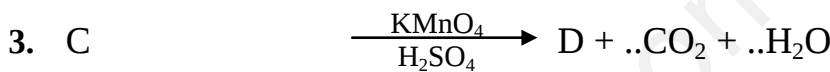
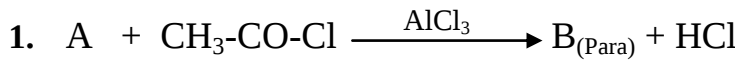
(أ) إستنتج صيغة الأمين العطري. يعطى: $H = 1 \text{ g/mol}$ $C = 12 \text{ g/mol}$ $N = 14 \text{ g/mol}$

(ب) يمكن تحضير الأمين السابق إنطلاقاً من NH_3 و البنزن C_6H_6 و $AlCl_3$ و Cl_2 .

• أكتب التفاعلات التي تسمح بتحضير الأمين A .

• أكتب نواتج تفاعل هذا الأمين A مع H_2O

II. إنطلاقاً من الأمين A يمكن تحضير مركب حيوي (حمض التيروسين Tyr) وفق سلسلة التفاعلات التالية:



(Tyr) التيروسين

1. اوجد صيغ المركبات من B إلى M.

2. ماهي القاعدة المتبعة في التفاعل 8 ؟ علل

3. كيف تسمى التفاعلات الأول والثاني و الرابع؟

4. أكتب تفاعل بلمرة المركب K ثم أحسب كتلة البوليمير إذا علمت أن: $n=2000$.



5. مانوع التماكب الموجود في حمض Tyr؟ علل

6. أكتب الشكلين D و L بإسقاط فيشر ل Tyr .

7. إذا علمت أن: $pH_i = 5,65$ $pK_{aR} = 10,07$ $pK_{a1} = 2,20$

(أ) أحسب pK_{a2} .

(ب) أكتب الصيغ الأيونية لحمض التيروسين Tyr عند تغير مجال pH من 1 إلى 13.

III. يدخل Tyr في تركيب بروتين "كازومورفين" الموجود في جبن الماعز، صيغته: Tyr-Pro-Phe-Gly

(أ) أكتب الصيغة نصف المفصلة للبيبتيد؟ و أعط إسمه؟

(ب) اكتب صيغة هذا البيبتيد عند: $pH = 13$.

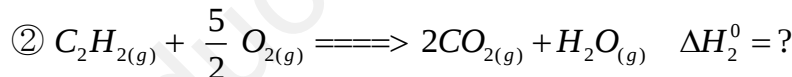
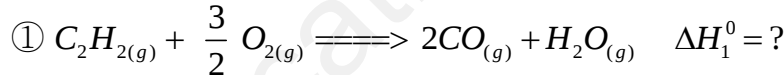
(ج) هل يعطي هذا البيبتيد نتيجة إيجابية مع كزانتوبروتيك؟ علل

يعطى:

البرولين Pro	فينيل ألانين Phe	الغليسين Gly	الحمض الأميني
	$\begin{array}{c} H_2N-CH-COOH \\ \\ CH_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} H_2N-CH-COOH \\ \\ H \end{array}$	صيغته

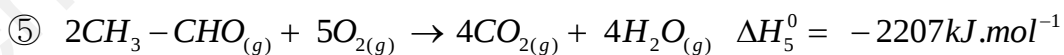
التمرين الثاني:

I. ليكن التفاعلين التاليين:



1- أحسب أنطالبي ΔH^0 للتفاعلين السابقين ① و ②

علمنا أن:



2- استنتج قيمة الطاقة الداخلية ΔU للتفاعل ① عند $25^\circ C$. يعطى: $R = 8,314 J/mol.K$

3- هل هذا التفاعل ماص للحرارة أم ناشر للحرارة

4- إنطلاقا من المعادلة ③ أوجد أنطالبي تشكل الرابطة $\Delta H_f(C=O)$

الرابطة	$C-H$	$C \equiv C$	$C-C$	$O-H$
$\Delta H_d (kJ/mol)$	414	812	348	463

علمنا أن:

5- أوجد كمية الحرارة اللازمة لإحتراق $m = 3,5 g$ من $CO_{(g)}$

يعطى: $O = 16 g/mol$ $C = 12 g/mol$



6- أحسب أنطالبي التفاعل ⑤ عند 115°C

يعطى:

المركب	CH ₃ -CHO _(g)	O _{2(g)}	CO _{2(g)}	H ₂ O _(g)
Cp(J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	55,32	29,5	37,20	33,58

7- إذا علمت أن سرعة تشكل ثاني أكسيد الكربون CO₂ في التفاعل ② هي: V_{CO₂} = 0,25 mol.L⁻¹.s⁻¹

• إستنتج سرعة إختفاء V_{O₂} و V_{C₂H₂}.

II. يتحول 0,5 mol من غاز مثالي وفق ثلاث تحولات عكوسة : التحول ① (تحول أديباتيكي) من a إلى b ، التحول ②

من b إلى c ، التحول ③ من c إلى a .

	a	b	c
	الحالة (a)	الحالة (b)	الحالة (c)
الضغط (atm)	P _a = 1,05	P _b = 1,5	P _c = ?
الحجم (L)	V _a = 10,669	V _b = ?	V _c = 7,468
درجة الحرارة (K)	T _a = ?	T _b = 292,42	T _c = 273

1. أكمل الجدول السابق.

2. مانوع التحولين ③ و ②

3. مثل على منحنى P=f(V) للتحولات الثلاثة ① ، ② و ③

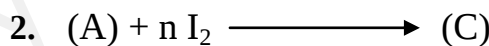
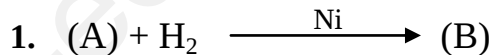
4. أحسب w و Q لكل التحولات.

5. أحسب ΔU لكل تحول من التحولات الثلاثة ثم إستنتج ΔU الكلية.

يعطى: C_p = 36 J/mol.K 1atm = 1,013 × 10⁵ Pa R = 8,314 J/mol.K

التمرين الثالث:

لتكن التفاعلات التالية:



1. أوجد صيغ المركبات: A، B، C، D، E و F علما أن:

• قرينتي الحموضة واليود للمركب (A) هما على التوالي: I_a = 181,81 , I_i = 164,93 .

• تفاعل المركب (D) مع الإيثانول: CH₃-CH₂-OH يعطي: CH₃-(CH₂)₆-COO-CH₂-CH₃

• المركب (F) نسبة الأكسجين فيه هي: 34,04 %

2. ما نوع التفاعل رقم 1؟ وما الهدف الصناعي منه؟

تعطى: K = 39 g/mol ، I = 127 g/mol O = 16g/mol H = 1g/mol C = 12g/mol

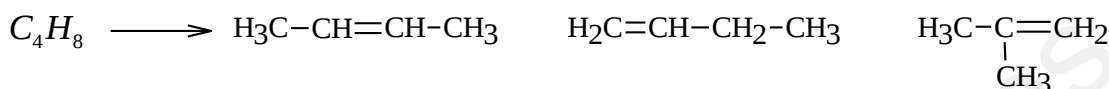
إنتهى الموضوع الثاني

التمرين الأول:

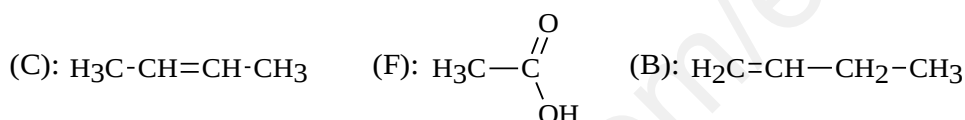
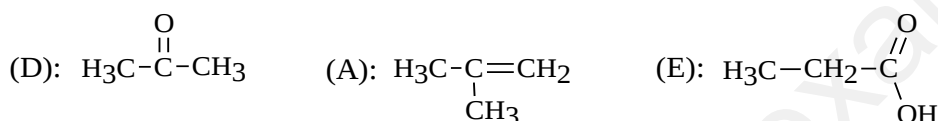
I. ① إيجاد صيغة المركب A .

$$d = \frac{M}{29} \Rightarrow M = d \times 29 \quad M = 1,93 \times 29 = 56 \text{ g / mol}$$

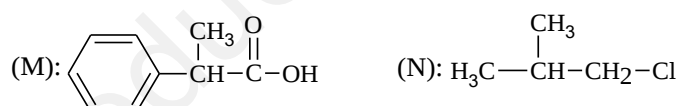
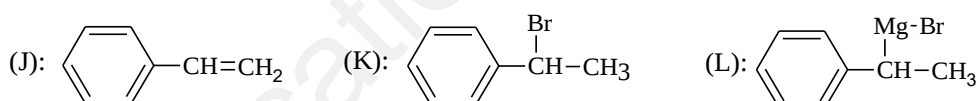
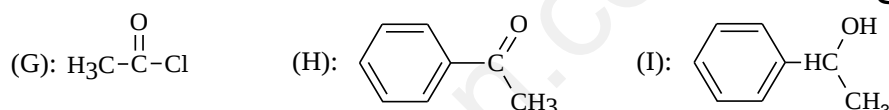
$$C_n H_{2n} : 12n + 2n = 56 \quad 14n = 56 \Rightarrow n = 4 \quad C_4 H_8$$



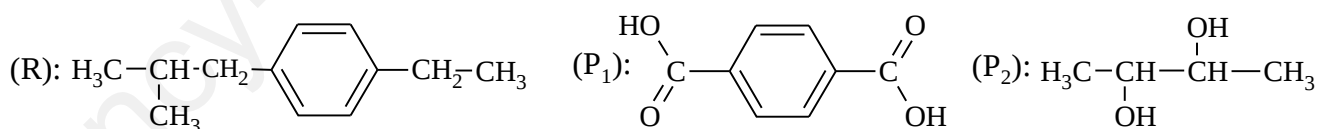
② المركب D يتفاعل مع DNPH و لا يرجع محلول فهلينغ إذن: D سيتون



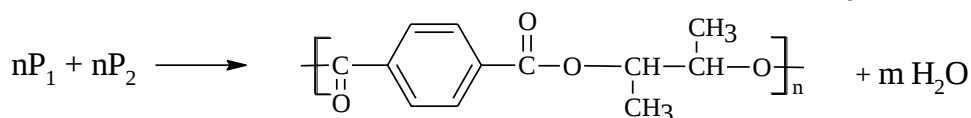
II. ① إيجاد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: M و L، K، J، I، H، G .



② أ) صيغ المركبات P₁ و P₂ و R



ب) تفاعل البلمرة



ج) حساب درجة البلمرة

$$\left. \begin{aligned} n &= \frac{M_{Poly}}{M_{mono}} \\ M_{Mono} &= (12 \times 12) + (12 \times 1) + (16 \times 4) = 220 \text{ g / mol} \end{aligned} \right\} n = \frac{660 \times 10^3}{220} = 3000$$

1. حساب الأنطالبي المعياري لتشكل اليوريا.

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_{(\text{produits})} - \sum \Delta H_{(\text{reactif})}$$

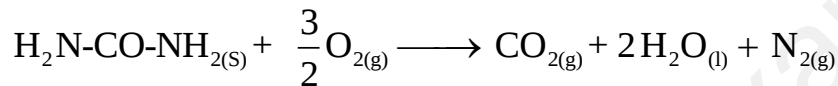
$$\Delta H_r = \Delta H_f^0(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_{(s)}) + \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - 2 \Delta H_f^0(\text{NH}_3_{(g)}) - \Delta H_f^0(\text{CO}_2_{(g)})$$

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_{(s)}) = \Delta H_r - \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + 2 \Delta H_f^0(\text{NH}_3_{(g)}) + \Delta H_f^0(\text{CO}_2_{(g)})$$

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_{(s)}) = -132 + 286 + 2(-46) - 393$$

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_{(s)}) = -331 \text{ kJ/mol}$$

2. أ) موازنة معادلة الإحتراق.



ب) حساب أنطالبي إحتراق اليوريا:

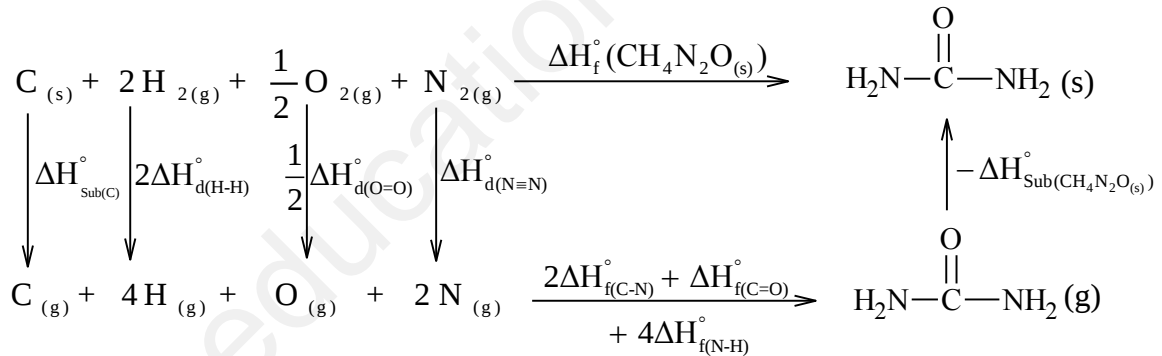
$$\Delta H_{\text{comb}} = \sum \Delta H_{(\text{produits})} - \sum \Delta H_{(\text{reactif})}$$

$$\Delta H_{\text{comb}} = 2 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + \Delta H_f^0(\text{CO}_{2(g)}) - \Delta H_f^0(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_{(s)})$$

$$\Delta H_{\text{comb}} = 2(-286) + (-393) - (-331)$$

$$\Delta H_{\text{comb}} = -634 \text{ kJ/mol}$$

3. كتابة معادلة تشكل الصلبة:



• حساب أنطالبي تصعيد اليوريا:

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_{(s)}) = \Delta H_{\text{Sub}(\text{C})}^0 + 2\Delta H_{\text{d}(\text{H-H})}^0 + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{d}(\text{O=O})}^0 + \Delta H_{\text{d}(\text{N}\equiv\text{N})}^0 + 2\Delta H_{\text{f}(\text{C-N})}^0 + \Delta H_{\text{f}(\text{C=O})}^0 + 4\Delta H_{\text{f}(\text{N-H})}^0 - \Delta H_{\text{Sub}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_{(s)})}^0$$

$$\Delta H_{\text{Sub}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_{(s)})}^0 = \Delta H_{\text{Sub}(\text{C})}^0 + 2\Delta H_{\text{d}(\text{H-H})}^0 + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{d}(\text{O=O})}^0 + \Delta H_{\text{d}(\text{N}\equiv\text{N})}^0 + 2\Delta H_{\text{f}(\text{C-N})}^0 + \Delta H_{\text{f}(\text{C=O})}^0 + 4\Delta H_{\text{f}(\text{N-H})}^0 - \Delta H_f^0(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_{(s)})$$

$$\Delta H_{\text{Sub}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_{(s)})}^0 = 717 + 2(436) + 0,5(498) + 940 + 2(-292) - 810 + 4(-390) + 331$$

$$\Delta H_{\text{Sub}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_{(s)})}^0 = 155 \text{ kJ/mol}$$

4. حساب الكتلة اللازمة للإحتراق:

$$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ} = \frac{Q}{n} \quad n = \frac{Q}{\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}} = \frac{-66,57}{-634} \Rightarrow n=0,105 \text{ mol}$$

$$M_{\text{Ureë}} = 12 + 4 + 14 \times 2 + 16 = 60 \text{ g/mol} \quad n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = 60 \times 0,105 = 6,3 \text{ g}$$

5. حساب درجة الحرارة اللازمة للإحتراق:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT, \quad \Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p \cdot \Delta T$$

$$\Delta C_p = \left(\sum C_{p(\text{produits})} - \sum C_{p(\text{reactif})} \right) = (C_{p(\text{CO}_{2(g)})} + 2C_{p(\text{H}_2\text{O}_{(l)})} + C_{p(\text{N}_{2(g)})}) - (C_{p(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_{(g)})} + \frac{3}{2}C_{p(\text{O}_{2(g)})})$$

$$\Delta C_p = (37,45 + 2 \times 75,24 + 29,12) - (93 + \frac{3}{2} \times 29,37)$$

$$\Delta C_p = 79,995 \text{ J/mol.K}$$

$$-628,80 = -634 + 79,995 \times 10^{-3} \times \Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{-628,80 + 634}{79,995 \times 10^{-3}} = 65 \text{ K}^{\circ}$$

$$\Delta T = T - 298 = 65 \Rightarrow T = 298 + 65 \Rightarrow T = 363 \text{ K} \quad T = 90^{\circ}\text{C}$$

II. (1) كتابة معادلة إنصهار الماء الجليدي:



(2) حساب الحرارة النوعية L_{fus}

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{\text{comb}}^{\circ} &= \frac{Q}{n} \\ Q &= m \cdot L_{\text{fus}} \\ n &= \frac{m}{M} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta H_{\text{comb}}^{\circ} = \frac{m \cdot L_{\text{fus}}}{n}$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{\text{comb}}^{\circ} &= \frac{m \cdot L_{\text{fus}}}{m / M_{\text{H}_2\text{O}}} \\ \Delta H_{\text{comb}}^{\circ} &= M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot L_{\text{fus}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow L_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$L_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{6,01 \times 10^3}{18} \Rightarrow L_{\text{fus}} = 333,88 \text{ J/g}$$

أ) إستنتاج قيمة الحرارة النوعية

$$\left. \begin{aligned} \sum Q &= Q_{(\text{eau}+\text{Cal})} + Q_{\text{glace}} + Q_{\text{fus}} = 0 \\ (C_{\text{cal}} + m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}}) \Delta T_1 + m_{\text{glace}} \cdot c_{\text{eau}} \Delta T_2 + m_{\text{glace}} \cdot L_{\text{fus}} &= 0 \\ L_{\text{fus}} &= \frac{-(C_{\text{cal}} + m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}}) \Delta T_1 - m_{\text{glace}} \cdot c_{\text{eau}} \Delta T_2}{m_{\text{glace}}} \end{aligned} \right\} L_{\text{fus}} = 334,18 \text{ J/g}$$

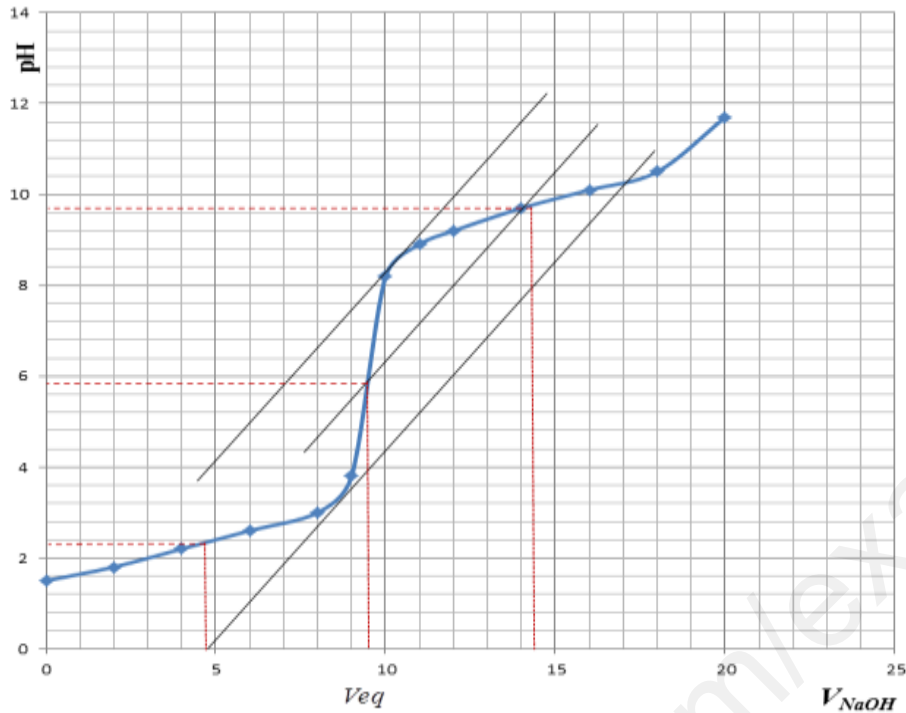
$$L_{\text{fus}} = \frac{-(125 + 120 \times 4,185)(-5,94) - 9 \times 4,185 \times 19,06}{9}$$

• نستنتج أن القيمة التجريبية مقاربة للقيمة النظرية.

التمرين الثالث:

I. معايرة حمض بـ NaOH

1. رسم المنحنى البياني: $pH = f(V_{NaOH})$

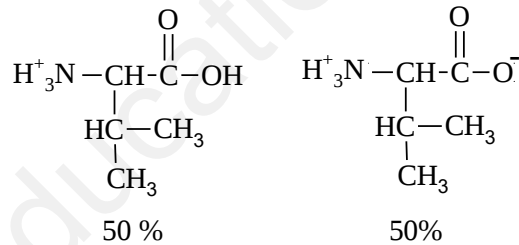


2. تعيين بيانيا قيم pKa_2 , pKa_1 , pHi

• من المنحنى البياني: $pKa_2 = 9,5$, $pKa_1 = 2,27$, $pHi = 5,8$

3. إسم الحمض الأميني : الفالين Val .

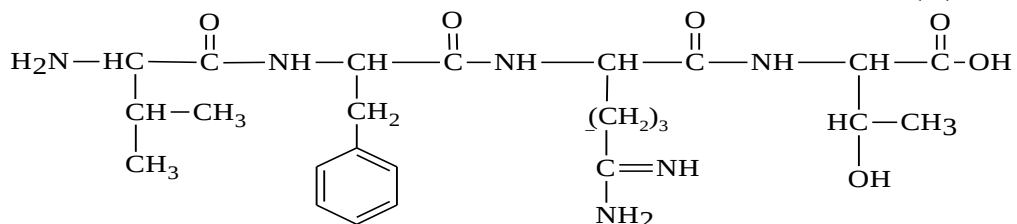
4. صيغة الحمض عند $pH=pKa_1$



II. (1) الصيغة نصف المفصلة للبيبتيد P وإسمه.

- الحمض الأول: Val .
- الحمض الثاني هو Phe لأنه إيجابي مع كزانتوبروتيك
- الحمض الأميني الأخير: يتجه نحو القطب الموجب إذن $pHi < 8$ الحمض الأميني هو التريونين Thr .
- الحمض الثالث: هو الحمض المتبقي الأرجينين Arg .

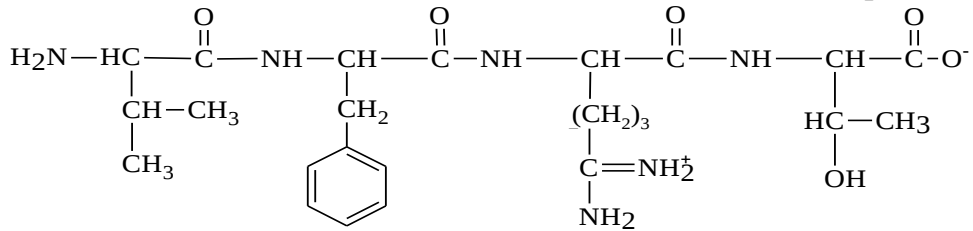
✍ صيغة البيبتيد:



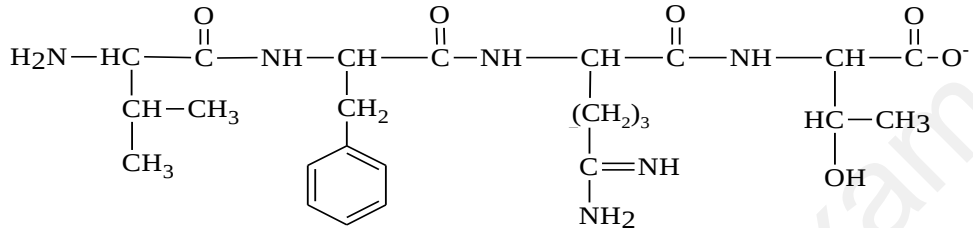
إسمه: فاليل فنيل ألانيل أرجينيل تريونين

(2) كتابة صيغة البيبتيد عند: pH=10 و pH=13

pH=10 •

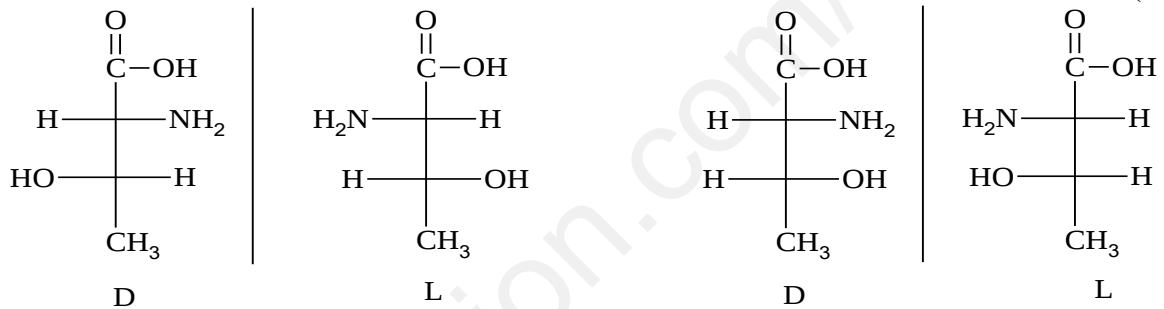


pH=13 •



(3) نعم يمكن الكشف عن البيتيد بكاشف بيروري بسبب وجود روابط بيتيدية.

(4) تمثيل Thr بإسقاط فيشر.



(5) مواقع الأحماض عند: pH=5,6

pH=5,6					
-	Arg	Val	Thr	Phe	+
	.	.	.	.	

.III

1. حساب الكتلة المولية لأحادي الغليسريد:

$$\left. \begin{array}{l} M \longrightarrow 100\% \\ 16 \times 4 \longrightarrow 19,512\% \end{array} \right\} \Rightarrow M = \frac{16 \times 4 \times 100}{9,512} = 328 \text{ g/mol}$$

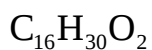
$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol (MG)} \longrightarrow n \text{ mol (I}_2\text{)} \\ 328 \longrightarrow n \times 254 \\ 100 \longrightarrow 77,43 \end{array} \right\} \Rightarrow n = \frac{328 \times 77,43}{254 \times 100} = 1$$

2. إستنتاج صيغة الحمض المكونة للجليسيريد:

$$M_{AG} + M_{Gly} = M_{MG} + M_{H_2O} \Rightarrow M_{AG} = M_{MG} + M_{H_2O} - M_{Gly}$$

$$M_{AG} = 328 + 18 - 92 \Rightarrow M_{AG} = 254 \text{ g/mol}$$

$$C_nH_{2n-2}O_2=254 \Rightarrow 14n+30=254 \Rightarrow n=16$$

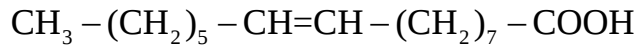


3. إستنتاج صيغة الحمض الدهني و أحادي الغليسريد.

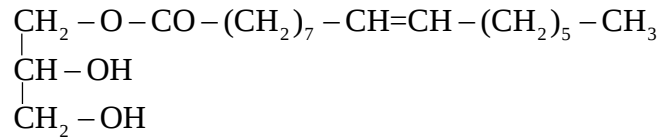
$$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH} + 2 \text{NaOH} \Rightarrow n_{\text{acide}} = \frac{n_{\text{KOH}}}{2} \Rightarrow \frac{m}{M} = \frac{C \times V}{2}$$

$$M = \frac{2 \times m}{C_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}}} \Rightarrow M = \frac{2 \times 0,47}{0,5 \times 10 \times 10^{-3}} \Rightarrow M = 188 \text{ g/mol}$$

$$45 + 14n + 45 = 188 \Rightarrow n = 7 \Rightarrow \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \quad \text{C16:1}\Delta^9$$



صيغة الغليسيريد الأحادي:



إنتهى الموضوع الأول

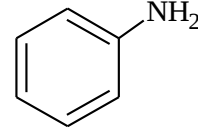
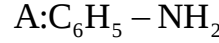
عناصر إجابة (الموضوع الثاني)

التمرين الأول:

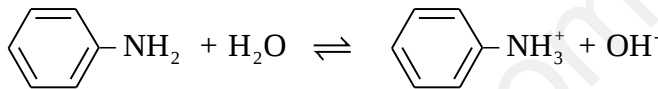
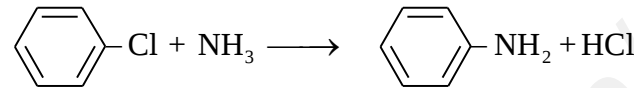
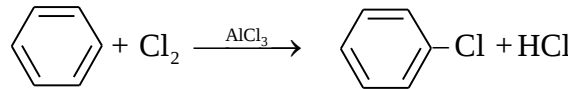
I. (إيجاد صيغة المركب A:

$$C_xH_y - NH_2 \Rightarrow \frac{93}{100} = \frac{12x}{77,42} \Rightarrow x = 6$$

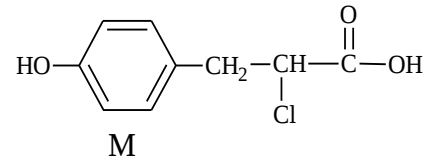
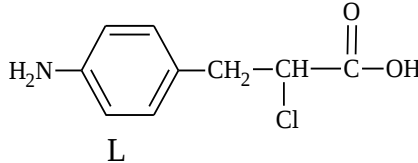
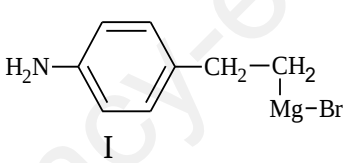
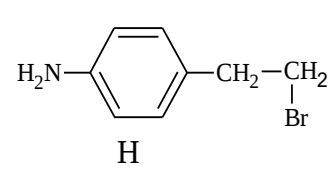
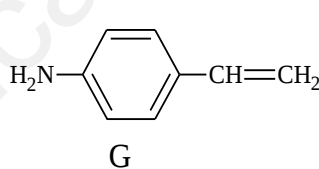
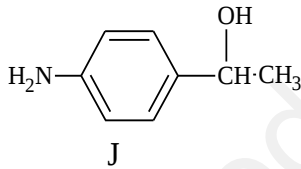
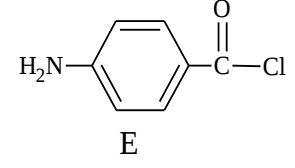
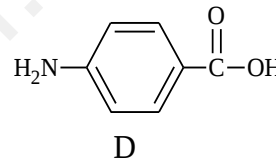
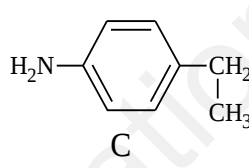
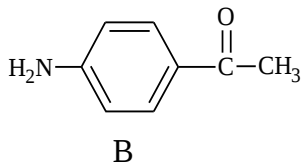
$$(12 \times 6) + 14 + (y + 2) = 93 \Rightarrow y = 5$$



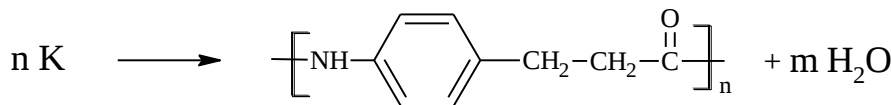
ب) كتابة التفاعلات: تحضير الأمين انطلاقاً من البنزن:



II. إيجاد صيغ المركبات من D إلى M.



2. فعل كراش (عكس ماركونيكوف بسبب وجود uv) H يتصل بالكربون الأقل هدرجة.
3. التفاعل ①: أسيلة. التفاعل ②: إرجاع كليمنسن. التفاعل ④: هلجنة الحمض.
4. تفاعل البلمرة:



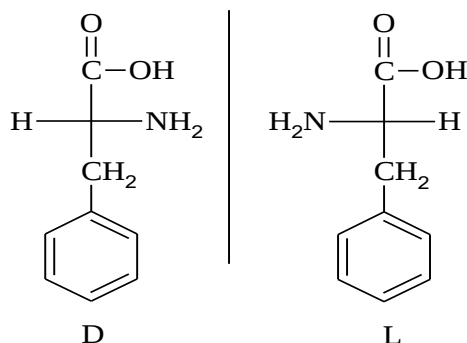
حساب الكتلة المولية للبوليمير:

$$n = \frac{M_{\text{Poly}}}{M_{\text{mono}}}, \quad M_{\text{Mono}} = (12 \times 9) + (9 \times 1) + 16 + 14 \Rightarrow M_{\text{Mono}} = 147 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Poly}} = n \times M_{\text{mono}} \Rightarrow M_{\text{Poly}} = 147 \times 2000 \Rightarrow M_{\text{Poly}} = 294000 \text{ g/mol}$$

5. يحتوي على تماكب ضوئي لوجود كربون لا متناظر.

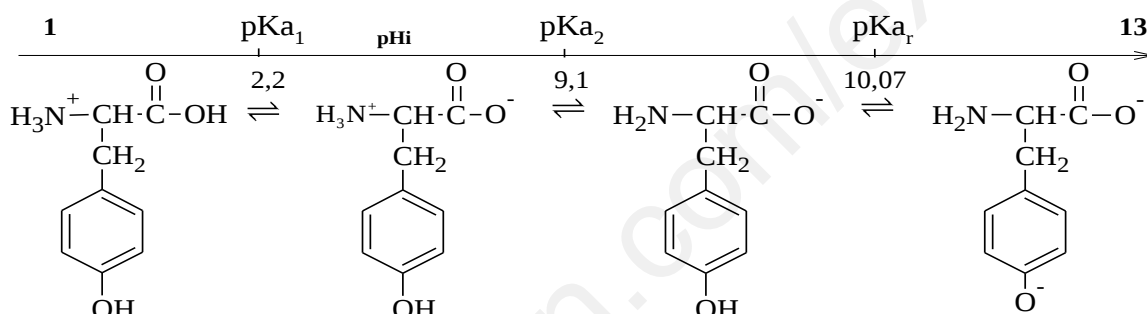
6. تمثيل فيشر للتيروزين:



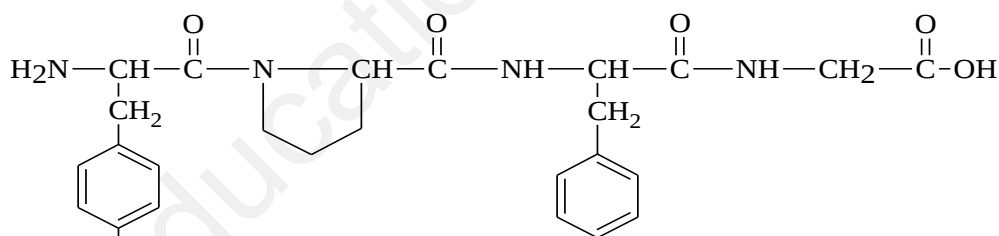
7. (أ) حساب pK_{a2} .

$$pH_i = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} \Rightarrow pK_{a2} = 2pH_i - pK_{a1} \quad pK_{a2} = 2 \times 5,65 - 2,2 \Rightarrow pK_{a2} = 9,1$$

(ب) كتابة الصيغ الأيونية لـ Tyr عند تغير pH من 1 إلى 13.

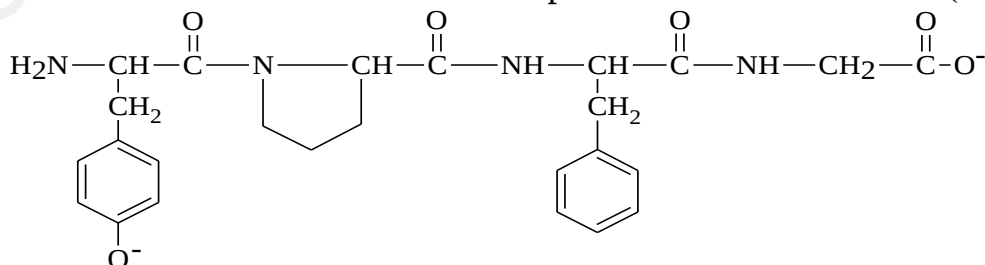


(III) كتابة صيغة البيبتيد:



إسمه: تيروزيل بروليل فنيل ألانيل غليسين

(ب) صيغة هذا البيبتيد عند $pH=13$:

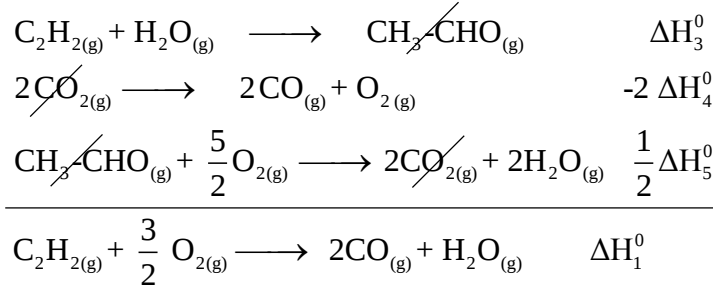


(ج) نعم يعطي هذا البيبتيد نتيجة إيجابية مع كزانتوبروتيك لأنه يحتوي على حمض أميني عطري.

التمرين الثاني:

I.

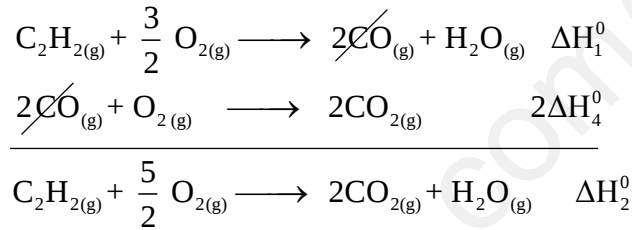
1. حساب أنطالبي التفاعل ①:



$$\Delta H_1^0 = \Delta H_3^0 - 2 \Delta H_4^0 + \frac{1}{2} \Delta H_5^0 \Rightarrow \Delta H_1^0 = -151 - 2(-283) + \frac{1}{2}(-2207)$$

$$\Delta H_1^0 = -688,5 \text{ kJ/mol}$$

حساب أنطالبي التفاعل ②:



$$\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 + 2 \Delta H_4^0 \Rightarrow \Delta H_2^0 = -688,5 + 2(-283)$$

$$\Delta H_2^0 = -1254,5 \text{ kJ/mol}$$

2. حساب الطاقة الداخلية للتفاعل ①:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT$$

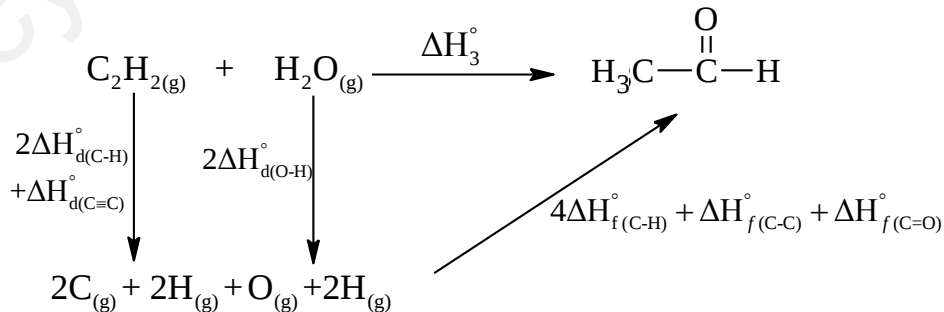
$$\Delta n_g = 3 - \left(\frac{3}{2} + 1\right) = \frac{1}{2} \text{ mol}$$

$$\Delta U = -688,5 - \left(\frac{1}{2} \times 8,314 \times 10^{-3} \times 298\right)$$

$$\Delta U = -689,73 \text{ kJ}$$

3. التفاعل ناشر للحرارة لأن الطاقة سالبة.

4. حساب أنطالبي تشكل الرابطة (C=O):



$$\Delta H_3^0 = 2\Delta H_{\text{d}(\text{C-H})}^0 + \Delta H_{\text{d}(\text{C}\equiv\text{C})}^0 + 2\Delta H_{\text{d}(\text{O-H})}^0 + 4\Delta H_{\text{f}(\text{C-H})}^0 + \Delta H_{\text{f}(\text{C-C})}^0 + \Delta H_{\text{f}(\text{C=O})}^0$$

$$\Delta H_{\text{f}(\text{C=O})}^0 = \Delta H_3^0 - 2\Delta H_{\text{d}(\text{C-H})}^0 - \Delta H_{\text{d}(\text{C}\equiv\text{C})}^0 - 2\Delta H_{\text{d}(\text{O-H})}^0 - 4\Delta H_{\text{f}(\text{C-H})}^0 - \Delta H_{\text{f}(\text{C-C})}^0$$

$$\Delta H_{f(C=O)}^{\circ} = -151 - 2(463) - 812 + 2(414) + 348$$

$$\Delta H_{f(C=O)}^{\circ} = -713 \text{ kJ/mol}$$

5. حساب كمية الحرارة اللازمة لإحتراق $m = 3,5 \text{ g}$ من $\text{CO}_{(g)}$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_4^0 = \frac{Q}{n} \Rightarrow Q = \Delta H_4^0 \times n \\ M_{(CO)} = 12 + 16 = 28 \text{ g/mol} \\ n = \frac{m}{M} = \frac{3,5}{28} = 0,125 \text{ mol} \end{array} \right\} \Rightarrow Q = -283 \times 0,125 = -35,375 \text{ kJ}$$

6. أحسب أنطالبي التفاعل ⑤ عند 115°C

$$\Delta H_{115} = \Delta H_{25} + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT, \quad \Delta H_{115} = \Delta H_{25} + \Delta C_p \cdot \Delta T$$

$$\Delta C_p = \left(\sum C_{p(\text{produits})} - \sum C_{p(\text{reactif})} \right)$$

$$\Delta C_p = (4C_{p(\text{CO}_{2(g)})} + 4C_{p(\text{H}_2\text{O}_{(g)})}) - (2C_{p(\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)})} + 5C_{p(\text{O}_{2(g)})})$$

$$\Delta C_p = (4 \times 37,2 + 4 \times 33,58) - (2 \times 55,32 + 5 \times 29,5)$$

$$\Delta C_p = 24,98 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta T = 115 - 25 = 90 \text{ K}$$

$$\Delta H_{115}^{\circ} = -2207 + (24,98 \times 10^{-3} \times 90)$$

$$\Delta H_{115}^{\circ} = -2204,75 \text{ kJ/mol}$$

7. حساب سرعة إختفاء V_{O_2} و $V_{\text{C}_2\text{H}_2}$.

$$V_t = V_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{2}{5} V_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} V_{\text{CO}_2} \Rightarrow \begin{cases} V_{\text{O}_2} = \frac{5}{4} V_{\text{CO}_2} = \frac{5}{4} \times 0,25 = 0,3125 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \\ V_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{1}{2} V_{\text{CO}_2} = \frac{1}{2} \times 0,25 = 0,125 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \end{cases}$$

II

1. إكمال الجدول:

	$a \xrightarrow{\text{①}} b \xrightarrow{\text{②}} c$		
	الحالة (a)	الحالة (b)	الحالة (c)
الضغط (atm)	$P_a = 1,05$	$P_b = 1,5$	$P_c = 1,5$
الحجم (L)	$V_a = 10,669$	$V_b = 8$	$V_c = 7,468$
درجة الحرارة (K)	$T_a = 273$	$T_b = 292,42$	$T_c = 273$

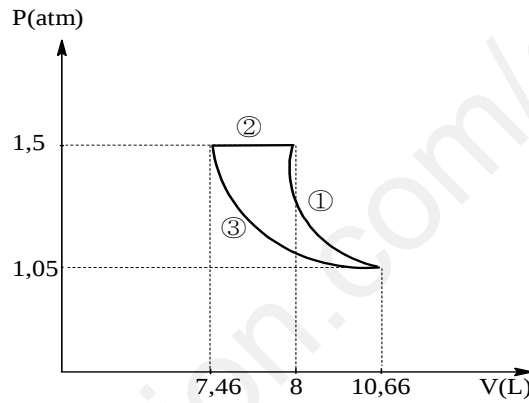
$$P_a V_a = nRT_a \Rightarrow T_a = \frac{1,05 \times 1,013 \times 10^5 \times 10,669 \times 10^{-3}}{0,5 \times 8,314} \Rightarrow T_a = 273 \text{ K}$$

$$P_b V_b = nRT_b \Rightarrow V_b = \frac{0,5 \times 8,314 \times 292,42}{1,5 \times 1,013 \times 10^5} = 8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \Rightarrow V_b = 8 \text{ L}$$

$$P_c V_c = nRT_c \Rightarrow P_c = \frac{0,5 \times 8,314 \times 273}{7,468 \times 10^{-3}} = 151963,1762 \text{ pa} \Rightarrow P_c = 1,5 \text{ atm}$$

2. نوع التحول ② تحول: عند ضغط ثابت (isobare)
نوع التحول ③ تحول: عند درجة حرارة ثابتة (isotherme)

3. تمثيل التحولات على منحنى : $P = f(V)$



4. التحول ①: تحول أديباتيكي.

$$\left. \begin{aligned} Q &= 0 \Rightarrow \Delta U_{①} = W_{①} = n.C_v.\Delta T \\ C_p - C_v &= R \Rightarrow C_v = C_p - R \\ C_v &= 36 - 8,314 \\ C_v &= 27,686 \text{ J/mol.K} \end{aligned} \right\} \Rightarrow W_{①} = 0,5 \times 27,686 \times (292,42 - 273) = 268,83 \text{ J}$$

التحول ②: تحول عند ضغط ثابت.

$$\left. \begin{aligned} W_{②} &= -P(V_c - V_b) = -n.R(T_c - T_b) \\ W_{②} &= -0,5 \times 8,314 \times (273 - 292,42) \end{aligned} \right\} \Rightarrow W_{②} = 80,728 \text{ J}$$

$$Q_p = n.C_p.\Delta T = 0,5 \times 36 \times (273 - 292,42) \Rightarrow Q_p = -349,56 \text{ J}$$

التحول ③: تحول عند درجة حرارة ثابتة.

$$\left. \begin{aligned} W_{③} &= n.R.T \ln \left(\frac{V_c}{V_a} \right) \\ W_{③} &= 0,5 \times 8,314 \times 273 \times \ln \left(\frac{7,468}{10,669} \right) \end{aligned} \right\} \Rightarrow W_{③} = -404,82 \text{ J}$$

$$Q = -W_{③} = 404,82 \text{ J}$$

5. حساب الطاقة الداخلية ΔU لكل تحول .

- التحول ①: $\Delta U_① = W_① = 268,83 \text{ J}$
- التحول ②: $\Delta U_② = W_② + Q_p \Rightarrow \Delta U_② = 80,728 - 349,56 \Rightarrow \Delta U_② = -268,83 \text{ J}$
- التحول ③: $\Delta U_③ = 0$
- الطاقة الكلية ΔU : $\Delta U_① + \Delta U_② + \Delta U_③ = 268,83 - 268,83 + 0 = 0 \text{ J}$

التمرين الثالث:

1. إيجاد صيغة المركبات من A إلى F .
- صيغة المركب A :

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol(A)} \longrightarrow 1 \text{ mol(KOH)} \\ M_{(A)} \longrightarrow 56 \times 10^3 \\ 1 \longrightarrow 181,81 \end{array} \right\} \Rightarrow M_{(A)} = \frac{56 \times 10^3 \times 1}{181,81} = 308 \text{ g/mol}$$

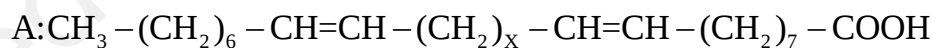
$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol(A)} \longrightarrow n \text{ mol(I}_2\text{)} \\ 308 \longrightarrow n \times 254 \\ 100 \longrightarrow 164,93 \end{array} \right\} \Rightarrow n = \frac{308 \times 164,93}{254 \times 100} = 2$$

$$\left. \begin{array}{l} A: C_n H_{2n-4} O_2 \\ 14n + 28 = 308 \end{array} \right\} \Rightarrow n = 20 \Rightarrow C_{20} H_{36} O_2$$

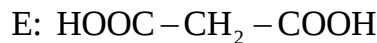
- صيغة المركب D : $CH_3 - (CH_2)_6 - COOH$
- صيغة المركب F :

$$\left. \begin{array}{l} F: HOOC - (CH_2)_n - COOH \\ \frac{M}{100} = \frac{16 \times 4}{34,04} \Rightarrow M = 188 \text{ g/mol} \\ 45 + 14n + 45 = 188 \Rightarrow n = 7 \end{array} \right\} F: HOOC - (CH_2)_7 - COOH$$

- صيغة المركب E :



$$15 + (14 \times 13) + 14x + (13 \times 4) + 45 = 308 \Rightarrow 14x = 308 - 294 = 14 \Rightarrow x = 1$$



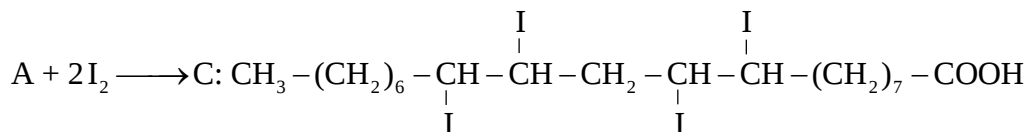
إذن الصيغة نصف المفصلة لـ A هي:



- صيغة المركب B:



- صيغة المركب C:



2. نوع التفاعل الأول هو هدرجة.

- الهدف منه الحصول على مادة دهنية صلبة.

إنتهى الموضوع الثاني

على المترشح أن يختار أحد الموضوعين الآتيين

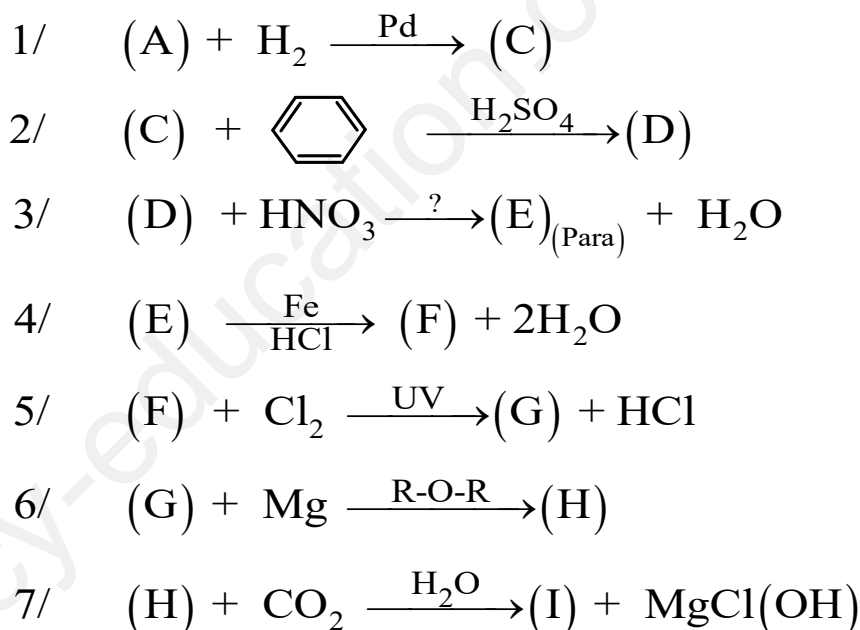
الموضوع الاول

يحتوي الموضوع الأول على 04 صفحات من الصفحة 1 الى الصفحة 4

التمرين الأول: (7 نقاط)

إمالة 4g من ألسين (A) في وجود وسيط، تتطلب 1,8g من الماء وينتج مركبا مستقرًا (B) صيغته العامة $C_nH_{2n}O$.

- (1) أكتب التفاعل الحادث واذكر الوسيط المستعمل.
- (2) جد الصيغة نصف المفصلة للألسين (A) وللمركب (B).
- (3) نجري على الألسين (A) سلسلة التفاعلات الكيميائية التالية:



أ- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I).

ب- ما هو الوسيط المستعمل في التفاعل رقم 3.

ج- بلمرة المركب (I) تعطي البوليمير P.

- أعط صيغة البوليمير P.

- أحسب الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير P علمًا أن درجة البلمرة $n = 1442$.

تعطى الكتل الذرية بالـ (g/mol): H:1, O:16, N:14, C:12

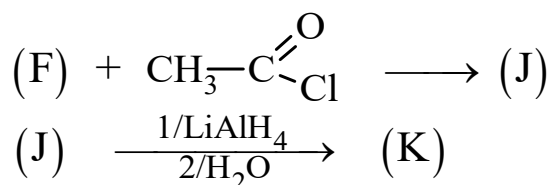
د- يمكن الحصول على المركب (D) بتعويض المركب (C) بمركب آخر مع تغيير الوسيط.

- اكتب التفاعل الحادث.

(4) اكتب ما يلي:

- أ- التفاعلات التي تسمح بتحضير المركب (B) انطلاقاً من المركب (C) و كواشف كيميائية أخرى.
ب- تفاعل واحد يسمح بالحصول على المركب (F) انطلاقاً من المركب (I).

(5) إليك سلسلة التفاعلات التالية:



أ- ما هي الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (J) و (K).

ب- ما طبيعة المركب (J)؟

التمرين الثاني: (6 نقاط)

I- يحتوي ثنائي غليسريد (DG) على 14,134% من الأكسجين، ويتكون من الحمض الدهني (A) والحمض الدهني (B).

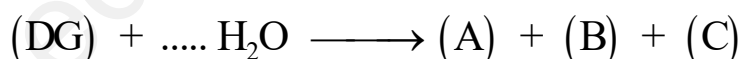
1) جد الكتلة المولية لثنائي الغليسريد (DG).

2) الحمض الدهني (A) له قرينة حموضة $I_a=220.48$.

أ- احسب الكتلة المولية للحمض الدهني (A).

ب- استنتج الصيغة نصف مفصلة للحمض الدهني (A) علماً أن رمزه $\Delta^9:1\text{Cn}$.

3) يمكن لـ (DG) أن يتحلل مائياً في وسط حمضي أو بفعل انزيم وفق التفاعل الكيميائي التالي:



أ- وازن التفاعل السابق مبيئاً صيغة المركب (C).

ب- احسب عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها (DG) علماً أن قرينة يوده $I_i=44,88$.

ج- استنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (B).

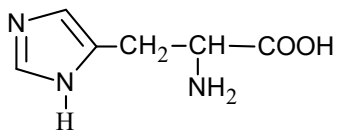
د- اكتب الصيغة نصف المفصلة لـ (DG) حيث (A) في الموضع β .

4) إذا علمت أن عينة من زيت نباتي تحتوي 80% من ثنائي الغليسريد (DG) و 10% من الحمض الدهني (A) و 10% من الحمض الدهني (B).

- أحسب قرينة تصبن هذه العينة (I_s العينة).

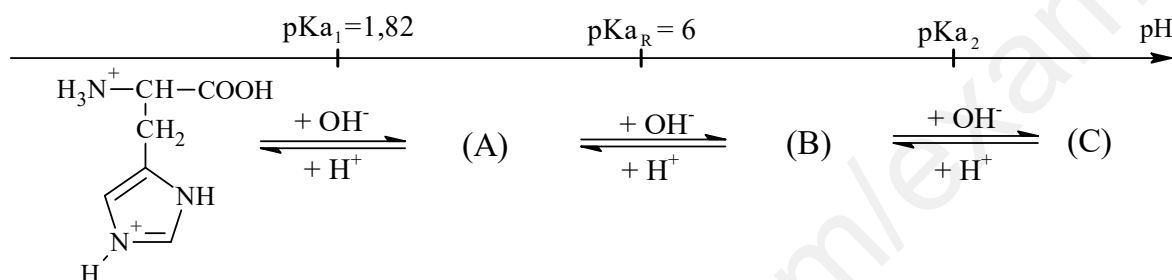
يعطى بالـ (g/mol) $M_O=16$, $M_C=12$, $M_H=1$, $M_K=39$, $M_I=127$

II- لديك الأحماض الأمينية التالية:

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ غلوتاميك (Glu) ($\text{pH}_i = 3,22$) $\text{pKa}_1=2,19$, $\text{pKa}_2=9,67$ $\text{pKa}_R=4,25$	 هيسيتيدين (His) ($\text{pH}_i = 7,58$)	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ ألانين (Ala) ($\text{pH}_i = 6$) $\text{pKa}_1=2,34$, $\text{pKa}_2=9,6$
--	--	---

(1) صدف الحمض الأميني الـ (His).

(2) يتأين الحمض الأميني هيسيتيدين (His) عند تغير الـ pH من 1 إلى 13 وفق المخطط الآتي:



أ- أكتب الصيغ الأيونية (A) و (B) و (C).

ب- استنتج قيمة pKa_2 .

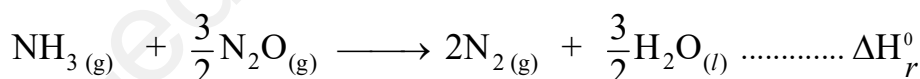
(3) نضع مزيجا من الأحماض الأمينية (Ala ، His ، Glu) في جهاز الهجرة الكهربية عند $\text{pH} = 6$.

أ- حدّد بالرسم مواقع هذه الأحماض الأمينية بعد الهجرة.

ب- ما هي الصيغة الأيونية التي يهاجر بها الحمض الأميني هيسيتيدين (His) عند $\text{pH} = 6$.

التمرين الثالث: (7 نقاط)

I- يتفاعل غاز النشادر مع أكسيد النيتروز عند 25°C وفق التفاعل التالي:



(1) أحسب أنطالبي التفاعل ΔH_r^0 علما أن :

- 1) $\text{NH}_3(\text{g}) + \frac{3}{4}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_1^0 = -382,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- 2) $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_2^0 = -367,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- 3) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_3^0 = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$

(2) استنتج أنطالبي تشكيل غاز النشادر NH_3 .

(3) أحسب الفرق $\Delta H_r^0 - \Delta U$ عند 25°C . يعطى: $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

(4) أحسب طاقة الرابطة N-H في جزيء $\text{NH}_3(\text{g})$:

يعطى: $E_{(\text{H-H})} = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $E_{(\text{N}\equiv\text{N})} = 945 \text{ kJ.mol}^{-1}$

(5) أحسب أنطالبي التفاعل (1) ΔH_1 عند 110°C :

يعطى:

$$\Delta H_{\text{vap}}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

المركب	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
$C_p (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	29,72	27,84	34,7	75,2	38,2

II- يحتوي مسعر حراري سعته الحرارية $C_{\text{cal}} = 418 \text{ J.K}^{-1}$ على $m_1 = 200 \text{ g}$ ماء عند درجة حرارة

$T_1 = 20^\circ\text{C}$ ، نضيف إلى المسعر قطعة جليد كتلتها $m_2 = 40 \text{ g}$ و درجة حرارتها $T_2 = -5^\circ\text{C}$.

درجة حرارة المزيج عند التوازن $T_f = 8^\circ\text{C}$.

(1) بيّن أن عبارة الحرارة النوعية لانصهار الجليد L_{fus} تعطى كما يلي:

$$L_{\text{fus}} = - \frac{(C_{\text{cal}} + m_1 \cdot c_e)(T_f - T_1) + m_2 \cdot c_{\text{glace}}(273 - T_2) + m_2 \cdot c_e(T_f - 273)}{m_2}$$

(2) أحسب L_{fus} بـ (J/g) .

(3) أحسب ΔH_{fus}^0 ثم اكتب تفاعل انصهار الجليد موضحا أمامه قيمة ΔH_{fus}^0

يعطى: $M_{(\text{O})} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$. $M_{(\text{H})} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$. $c_{\text{glace}} = 2,1 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$. $c_e = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

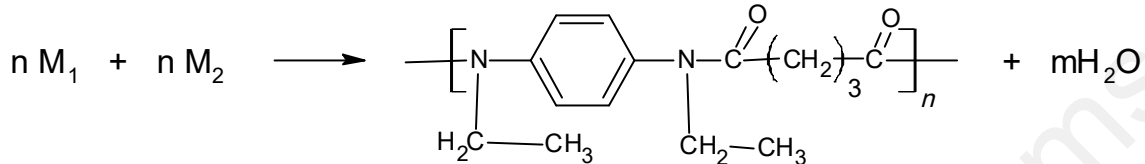
-----انتهى الموضوع الاول

الموضوع الثاني

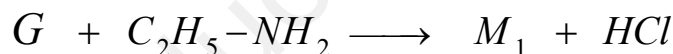
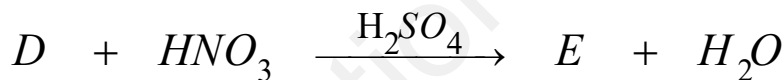
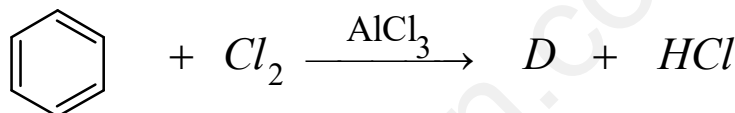
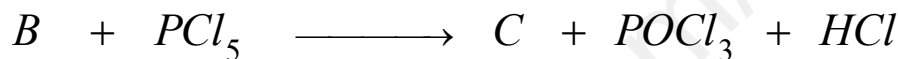
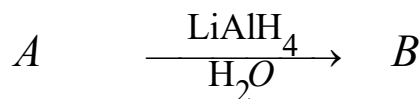
يحتوي الموضوع الثاني على 04 صفحات من الصفحة 5 الى الصفحة 8

التمرين الأول: (5 نقاط)

يتكون بوليمير P من مونوميرين M_1 و M_2 حسب التفاعل التالي:



لتحديد الصيغة نصف المفصلة لكل من المونوميرين M_1 و M_2 نقوم بسلسلة التفاعلات التالية:



(1) جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات A، B، C، D، E، F، G، M_1 و M_2 . علما أن A مركب عضوي

أكسجيني يتفاعل مع DNPH و يتأثر بكاشف طولنس و كثافته البخارية $d=1,517$.

(2) أكتب مقطعا من البوليمير P يتكون من وحدتين بنائيتين.

(3) أحسب درجة البلمرة للبوليمير P اذا كانت الكتلة المولية المتوسطة $M_p = 130000 \text{ g/mol}$

تعطى الكتل الذرية بالـ (g/mol): H:1 , O:16 , N:14 , C:12

التمرين الثاني: (5 نقاط)

يتكون زيت نباتي من 60% من ثلاثي غليسريد متجانس TG و 36% من ثنائي غليسريد غير متجانس

DG و 4% من حمض دهني AG_1 حيث TG و DG تتكون من الاحماض الدهنية AG_1 ، AG_2 و AG_3

لهم نفس عدد ذرات الكربون.

(1) AG_1 : حمض دهني مشبع له كتلة مولية 284 g.mol^{-1} .

- استنتج صيغته

(2) AG_2 : أكسدته ببرمنغنات البوتاسيوم بوجود حمض الكبريت تعطي مول من حمض أحادي الوظيفة يعدل 1.58g منه ب 20mL من $NaOH (0.5M)$ ، ومول من حمض كربوكسيلي ثنائي الوظيفة.
- جد صيغته

(3) AG_3 : أكسدته ببرمنغنات البوتاسيوم بوجود حمض الكبريت تعطي حمض كربوكسيلي أحادي الوظيفة يتفاعل مع الايثانول C_2H_5-OH فيتشكل مركب كتلته المولية $144g.mol^{-1}$ وحمضين ثنائي الوظيفة أحدهما نسبة الأكسجين فيه 34.04%.

أ- اكتب الصيغتين المحتملتين للحمض الدهني AG_3 .

ب- إذا علمت أن الحمض الدهني AG_3 يحتوي رابطة مضاعفة في ذرة الكربون رقم 9. استنتج رمزه

(4) لتعيين الصيغ نصف المفصلة لكل من TG و DG قمنا بحساب قرائن الاستر واليود لها فكانت النتائج مدونة في الجول التالي:

الجليسيريد	قرينة الاستر	قرينة اليود
TG	191,34	86,78
DG	180,06	81,67

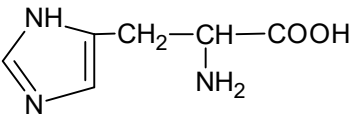
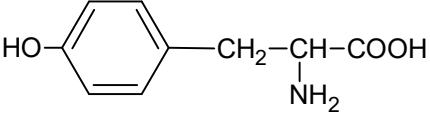
- أكتب الصيغة نصف المفصلة ل TG و الصيغ نصف المفصلة الممكنة ل DG .

(5) أحسب قرينة التصبن وقرينة الحموضة للزيت النباتي.

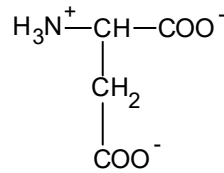
$C:12g.mol^{-1}$; $H:1g.mol^{-1}$; $O:16g.mol^{-1}$; $Na:23g.mol^{-1}$; $K:39g.mol^{-1}$; $I:127g.mol^{-1}$

التمرين الثالث: (5 نقاط)

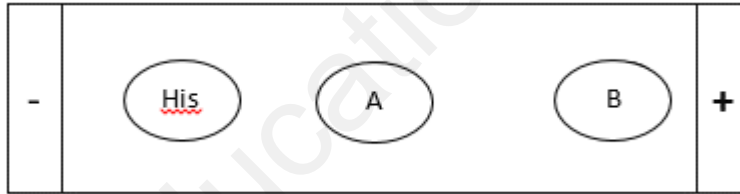
أعطى التحلل المائي لرباعي الببتيد (X) في وجود انزيم مناسب الأحماض الأمينية الموضحة في الجدول التالي:

الحمض الأميني	صيغته	pKa_1	pKa_2	pKa_R	pH_i
الهستيدين		1.82	9.17	6.00	
حمض الاسبارتيك	$HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	?	9.60	3.66	2.77
الايذولوسين	$H_3C-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$	2.36	9.68	///	
التيروسين		2.20	9.11	10.07	

- يتفاعل الحمض الأميني الأول (الذي لديه مجموعة $-NH_2$ حرة) مع كاشف كزانتوبروتيك.
 - تعدل كتلة قدرها 13.3g من الحمض الاميني الثاني بـ 8g من $NaOH$
 - يحتوي الحمض الأميني الرابع (الذي لديه مجموعة $-COOH$ حرة) على ذرتي كربون لا تناظريتين.
- (1) استنتج الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد وأذكر اسمه.
- (2) أكتب صيغة هذا الببتيد عند $pH = 1$ و $pH = 13$.
- (3) يتأين حمض الأسبارتيك تبعا لقيم pH الوسط:
- أ- أكتب الصيغ الأيونية لحمض الأسبارتيك عند تغير ال pH من 1 إلى 12
- ب- أحسب ال pKa_1 لحمض الأسبارتيك.
- ج- حدد صيغ حمض الأسبارتيك عند $pH = 5,66$
- د- حدد مجال ال pH الذي يهجر فيه حمض الأسبارتيك فقط على الشكل التالي:



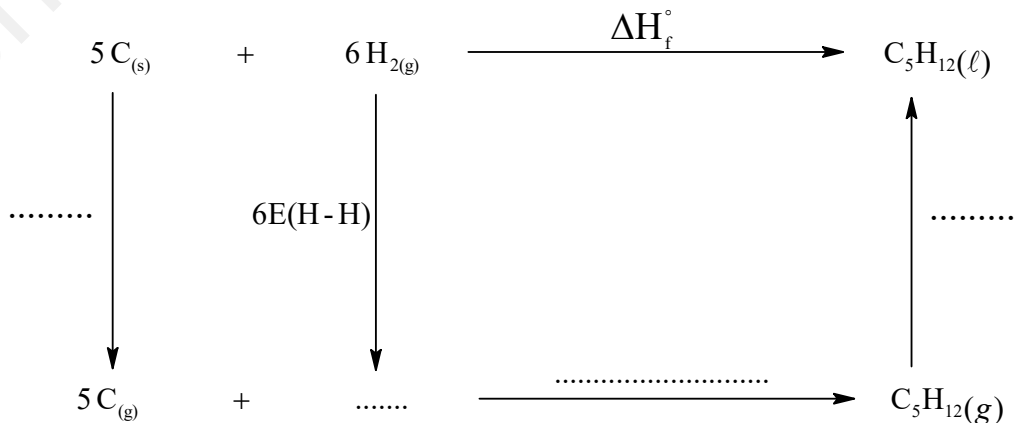
- (4) وضع مزيج من ثلاث أحماض أمينية المكونة للببتيد السابق (X) في جهاز الهجرة الكهربائية، أجري بعد ذلك الفصل عند $pH = 5,66$ ، نتائج الفصل موضحة على شريط الهجرة الكهربائية التالي:



- جد صيغة كل من الحمضين الاميين A و B مع التعليل.
- $C: 12g.mol^{-1}$; $H: 1g.mol^{-1}$; $O: 16g.mol^{-1}$; $Na: 23g.mol^{-1}$

التمرين الرابع: (05 نقاط)

لديك مخطط تشكل البناتان السائل التالي:



(1) أكمل المخطط السابق.

(2) أحسب قيمة أنتالبي تشكل البنتان السائل $\Delta H_f^\circ(C_5H_{12(l)})$.

يعطى: $\Delta H_{sub}^\circ(C_{(s)}) = 717 \text{ KJ.mol}^{-1}$

$\Delta H_{vap}^\circ(C_5H_{12}) = 26,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$

الرابطة	C-C	C-H	H-H
E(kJ.mol ⁻¹)	348	413	436

(3) يحترق البنتان السائل احتراقا تاما عند 25°C:

(أ) أكتب معادلة الاحتراق التام للبنتان السائل عند 25°C.

(ب) أحسب أنتالبي الاحتراق التام $\Delta H_{comb}^\circ(C_5H_{12(l)})$ للبنتان السائل عند 25°C.

يعطى:

$\Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)}) = -286 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) = -393 \text{ kJ/mol}$

(ج) أحسب أنتالبي الاحتراق للبنتان عند 80°C.

يعطى: درجة غليان البنتان السائل: $T_{eb} = 35^\circ\text{C}$

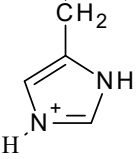
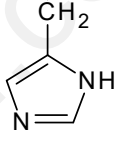
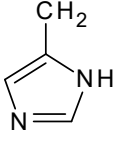
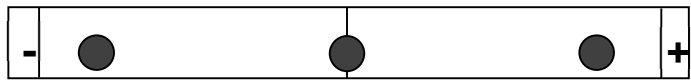
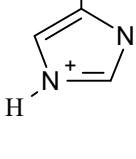
المركب	$C_5H_{12(l)}$	$C_5H_{12(g)}$	$O_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$
Cp(J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	166,91	122,88	29,5	37,20	75,24

-----انتهى الموضوع الثاني

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
0.50	0.25x2	التمرين الأول: (7 نقاط) (1) التفاعل الحادث: $C_nH_{2n-2} + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{Hg^{++}} C_nH_{2n}O$ (2) إيجاد (n): $C_nH_{2n-2} \xrightarrow{\text{تفاعل مع}} H_2O$ $M_{(A)} = (14n-2)g \xrightarrow{\text{تفاعل مع}} 18g$ $4g \xrightarrow{\text{تفاعل مع}} 1.8g$ $M_{(A)} = \frac{18 \times 4}{1.8} = 40 \text{ g/mol}$ $14n-2 = 40 \Rightarrow n=3$ الصيغة المجملة لـ (A): C_3H_4 الصيغة المجملة لـ (B): C_3H_6O الصيغة نصف المفصلة لـ (A): $CH_3-C \equiv CH$ الصيغة نصف المفصلة لـ (B): $CH_3-CO-CH_3$ (3) أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I). (C): $CH_3-CH=CH_2$ (D): (E): (F): (G): (H): (I): ب- هو الوسيط المستعمل في التفاعل رقم 3: حمض الكبريت المركز $H_2SO_{4 \text{ conc}}$ ج- الصيغة العامة لـ P. $\left[\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$ - حساب الكتلة المولية المتوسطة للبوليمر P: $M' = M_{C_{10}H_{11}ON} = 161 \text{ g/mol}$ $n = \frac{M_{\text{Poly}}}{M'}$ $M_{\text{Poly}} = n \times M' = 1442 \times 161 = 232162 \text{ g/mol}$ حيث M' الكتلة المولية للوحدة البنائية
1.25	0.5 0.5 0.25	
3.25	0.25x7 0.25 0.25	
	0.25x2	

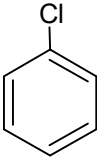
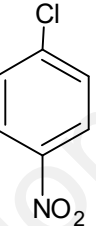
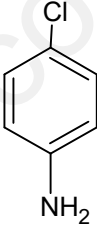
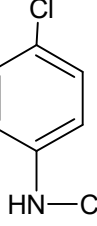
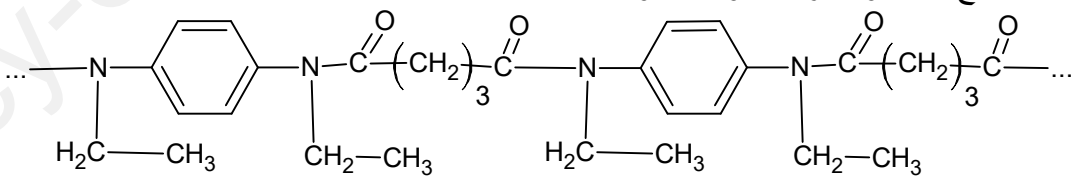
العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
1.25	0.5	د- الصيغة نصف المفصلة لهذا المركب: $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ - التفاعل الحادث: $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array} + \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 + \text{HCl}$
	0.25x2	4) أ- التفاعلات التي تسمح بتحضير المركب (B) انطلاقًا من المركب (C). $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$
	0.25	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{(B)} \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$
	0.50	ب- تفاعل يسمح بالحصول على المركب (F) انطلاقًا من المركب (I). $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow[\text{OH}^-]{\Delta} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{CO}_2$ (I) (F)
0.75	0.25x2	5) أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (J) و (K). $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (K) (J)
	0.25	ب- المركب (J): أميد أحادي الاستبدال.
0.25	0.25	التمرين الثاني: (6 نقاط) 1- (I) الكتلة المولية لثنائي الغليسريد (DG). $M_{(DG)} (g / mol) \longrightarrow 100\%$ $5M_{(O)} (g / mol) \longrightarrow 14,134\%$ $M_{(DG)} = \frac{100 \times 5M_{(O)}}{14,134} = 566 (g / mol)$
		2) أ- الكتلة المولية لـ (A). $M_{(A)} (g / mol) \longrightarrow M_{(KOH)} (g / mol)$ $1g \longrightarrow I_s \cdot 10^{-3} g$ $M_{(A)} = \frac{M_{(KOH)}}{I_s \cdot 10^{-3}} = \frac{56}{220,48 \times 10^{-3}} = 254 g / mol$
		ب- الصيغة نصف مفصلة لـ (A). $M_{(A)} = M_{(C_nH_{2n-2}O_2)} = 14n + 30 = 254 \Rightarrow n = \frac{254 - 30}{14} = 16$
		$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$
0.75	0.25	

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
1.50	0.25	3 أ- كتابة التفاعل مبيئاً صيغة المركب (C). $(DG) + 2 H_2O \longrightarrow (A) + (B) + \begin{array}{c} CH_2-OH \\ \\ CH-OH \\ \\ CH_2-OH \\ (C) \end{array}$
	0.25	ب- عدد الروابط التي يحتويها (DG). $M_{(DG)} (g/mol) \longrightarrow x M_{(I_2)} (g/mol)$ $100g (DG) \longrightarrow I_i g$ $x = \frac{I_i \times M_{(DG)}}{100 \times M_{(I_2)}} = \frac{44,88 \times 566}{100 \times 254} = 1$
	0.25	ج- الصيغة العامة لـ (B) و صيغته نصف المفصلة. بما أن (DG) يحتوي على رابطة مزدوجة واحدة فقط والحمض الدهني (A) يحتوي على رابطة مزدوجة واحدة فإن الحمض الدهني (B) مشبع وصيغته العامة من الشكل $C_n H_{2n} O_2$. من تفاعل التحليل المائي لـ (DG) $M_{(DG)} + 2M_{(H_2O)} = M_{(A)} + M_{(B)} + M_{(Glycérol)}$ $M_{(B)} = M_{(C_n H_{2n} O_2)} = M_{(DG)} + 2M_{(H_2O)} - M_{(A)} - M_{(Glycérol)}$ $M_{(C_n H_{2n} O_2)} = 566 + 2 \times 18 - 254 - 92$
	0.25	$14n + 32 = 256 \Rightarrow n = 16$
	0.25	الصيغة نصف مفصلة لـ (B) $B(C_{16}H_{32}O_2) \Rightarrow CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$
	0.25	د- الصيغة نصف المفصلة لـ (DG). $\begin{array}{c} O \\ \\ CH_2-O-C-(CH_2)_{14}-CH_3 \\ \\ CH-O-C-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 \\ \\ CH_2-OH \end{array}$
1.00	0.25	4 قرينة تصبن هذه العينة $I_{S(العينة)}$ $I_{S(العينة)} = I_{S(DG)} \cdot \frac{80}{100} + I_{S(A)} \cdot \frac{10}{100} + I_{S(B)} \cdot \frac{10}{100}$
	0.25	- حساب قرينة تصبن الحمض الدهني (B) $M_{(B)} (g/mol) \longrightarrow M_{(KOH)} (g/mol)$ $1g \longrightarrow I_s \cdot 10^{-3} g$ $I_{S(B)} = I_{a(B)} = \frac{M_{(KOH)}}{M_{(B)} \cdot 10^{-3}} = \frac{56}{256 \times 10^{-3}} = 218.75$

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
0.25	0.25	- حساب قرينة تصبن (DG). $M_{(DG)} (g / mol) \longrightarrow 2M_{(KOH)} (g / mol)$ $1g \longrightarrow I_s \cdot 10^{-3} g$ $I_{s(DG)} = \frac{2M_{(KOH)}}{M_{(DG)} \cdot 10^{-3}} = \frac{2 \times 56}{566 \times 10^{-3}} = 197.88$
	0.25	علمًا أن : $I_{s(A)} = I_{a(A)} = 220.48$ $I_{s(\text{العينة})} = \frac{80}{100} \times 197.88 + \frac{10}{100} \times 220.48 + \frac{10}{100} \times 218.75$ $I_{s(\text{العينة})} = 202,22$
	0.25	II- (1) تصنيف الحمض الأميني His: حمض أميني قاعدي (يصنف كذلك حلقي غير عطري) (2) أ- الصيغ الأيونية:
	0.25x3	A $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^-$ $\quad $ CH_2 $\quad $  B $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^-$ $\quad $ CH_2 $\quad $  C $\text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COO}^-$ $\quad $ CH_2 $\quad $  ب- استنتاج قيمة pK_a: $pH_i = \frac{pK_{a_2} + pK_{a_R}}{2}$ $pK_{a_2} = 2pH_i - pK_{a_R} = 9,16$
1.25	0.25x2	(3) أ- نتائج الهجرة الكهربائية عند $pH = 6$:  His Ala Glu
	0.25x3	ب- الصيغة الأيونية التي يهاجر بها الحمض الأميني هيسيتدين (His) عند $pH = 6$: A: $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^-$ $\quad $ CH_2 $\quad $ 
1.00	0.25	

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
0.75	0.25	التمرين الثالث: (07 نقاط) (1) حساب ΔH_r°: $\Delta H_r^\circ = \Delta H_1^\circ + \frac{3}{2} \Delta H_2^\circ - \frac{3}{2} \Delta H_3^\circ$ $\Delta H_r^\circ = -382,75 + \left[\frac{3}{2} \times (-367,4) - \frac{3}{2} \times (-286) \right]$ $\Delta H_r^\circ = -504,85 \text{ kJ / mol}$
	0.50	
0.75	0.25	(2) حساب $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_{3(g)})$ من التفاعل (1) $\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_{f(\text{Produits})}^\circ - \sum \Delta H_{f(\text{Réactifs})}^\circ$ $\Delta H_1^\circ = \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(\text{N}_{2(g)}) + \frac{3}{2} \Delta H_f^\circ(\text{H}_{2\text{(l)}}) - \Delta H_f^\circ(\text{NH}_{3(g)}) - \frac{3}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O}_{2(g)})$ $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_{3(g)}) = \frac{3}{2} \Delta H_f^\circ(\text{H}_{2\text{(l)}}) - \Delta H_1^\circ$ $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_{3(g)}) = \frac{3}{2} \times (-286) - (-382) = -46,25 \text{ kJ/mol}$
	0.50	
0.75	0.25	(3) حساب الفرق $\Delta H - \Delta U$: $\Delta H_r^\circ - \Delta U = \Delta n_g \times R \times T$ $\Delta n_g = 2 - (1 + \frac{3}{2}) = -0,5 \text{ mol}$ $\Delta H_r^\circ - \Delta U = -0,5 \times 8,314 \times 298 = -1,239 \text{ kJ / mol}$
	0.25	
	0.25	
1.25	0.75	(4) حساب أنطالبي تشكل الرابطة $\Delta H_f^0(\text{N-H})$: $\frac{1}{2} \text{N}_{2(g)} + \frac{3}{2} \text{H}_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^\circ(\text{NH}_{3(g)})} \text{NH}_{3(g)}$
	0.25	
	0.25	
		حيث: $\Delta H_{f(\text{N-H})}^\circ = -\Delta H_{d(\text{N-H})}^\circ$ $\Delta H_{f(\text{NH}_{3(g)})}^\circ = \frac{1}{2} E_{(\text{N}\equiv\text{N})} + \frac{3}{2} E_{(\text{H-H})} - 3E_{(\text{N-H})}$ $E_{(\text{N-H})} = \frac{\frac{1}{2} E_{(\text{N}\equiv\text{N})} + \frac{3}{2} E_{(\text{H-H})} - \Delta H_{f(\text{NH}_{3(g)})}^\circ}{3}$ $E_{(\text{N-H})} = \frac{\frac{1}{2} (945) + \frac{3}{2} (436) - (-46,25)}{3}$ $E_{(\text{N-H})} = 390,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
1.50	0.25	5- حساب ΔH_r° عند 110°C :
	0.25	$\Delta H_{383} = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{373} \Delta C_p \times dT + \frac{3}{2} \Delta H_{\text{vap}}(H_2O_{(l)}) + \int_{373}^{383} \Delta C_p' \times dT$
	0.25	$= \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p(373 - 298) + \frac{3}{2} \Delta H_{\text{vap}}(H_2O_{(l)}) + \Delta C_p'(383 - 373)$
	0.25	$\Delta C_p = \sum C_p(\text{Produits}) - \sum C_p(\text{Réactifs})$
	0.25	$= \left[\frac{1}{2} C_p(N_{2(g)}) + \frac{3}{2} C_p(H_2O_{(l)}) \right] - \left[C_p(NH_{3(g)}) + \frac{3}{4} C_p(O_{2(g)}) \right]$
	0.25	$= \left[\left(\frac{1}{2} \times 27,84 \right) + \left(\frac{3}{2} \times 75,2 \right) \right] - \left[29,72 + \left(\frac{3}{4} \times 34,7 \right) \right] = 70,97 \text{ J/mol.K}$
0.50	0.25	$\Delta C_p' = \left[\frac{1}{2} C_p(N_{2(g)}) + \frac{3}{2} C_p(H_2O_{(g)}) \right] - \left[C_p(NH_{3(g)}) + \frac{3}{4} C_p(O_{2(g)}) \right]$
	0.25	$= \left[\left(\frac{1}{2} \times 27,84 \right) + \left(\frac{3}{2} \times 38,2 \right) \right] - \left[29,72 + \left(\frac{3}{4} \times 34,7 \right) \right] = 15,47 \text{ J/mol.K}$
	0.25	$\Delta H_{373} = -382,75 + 70,97 \times (373 - 298) \times 10^{-3} + \frac{3}{2} \times 44 + 15,47 \times (383 - 373) \times 10^{-3}$
	0.25	$\Delta H_{373} = -311,27 \text{ kJ / mol}$
	0.25	II - 1- إثبات علاقة L_{fus} :
	0.25	$\sum Q_i = 0 \quad Q_{\text{cal}} + Q_1 + Q_{\text{fus}} + Q_2 + Q_3 = 0$
0.25	0.25	$Q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}}(T_f - T_1) \quad Q_1 = m_1 \times c_{\text{eau}} \times (T_f - T_1) \quad Q_{\text{fus}} = m_{\text{glace}} L_{\text{fus}}$
	0.25	$Q_2 = m_2 \times c_{\text{glace}} \times (273 - T_2) \quad Q_3 = m_2 \times c_{\text{eau}} \times (T_f - 273)$
	0.25	$(C_{\text{cal}} + m_1 \times c_{\text{eau}}) \times (T_f - T_1) + m_{\text{glace}} L_{\text{fus}} + m_2 \times c_{\text{glace}} \times (273 - T_2) + m_2 \times c_{\text{eau}} \times (T_f - 273) = 0$
	0.25	$L_{\text{fus}} = - \frac{(C_{\text{cal}} + m_1 \times c_{\text{eau}}) \times (T_f - T_1) + m_2 \times c_{\text{glace}} \times (273 - T_2) + m_2 \times c_{\text{eau}} \times (T_f - 273)}{m_{\text{glace}}}$
	0.25	2- حساب L_{fus} :
	0.25	$L_{\text{fus}} = - \frac{(418 + 200 \times 4,18) \times (281 - 293) + 40 \times 2,1 \times (273 - 268) + 40 \times 4,18 \times (281 - 273)}{40}$
0.75	0.25	$L_{\text{fus}} = 332,26 \text{ J / g}$
	0.25	3- حساب ΔH_{fus}^0 :
	0.25	$\Delta H_{\text{fus}}^0 = \frac{Q_{\text{fus}}}{n} = \frac{m_{\text{glace}} \cdot L_{\text{fus}}}{n}, \quad n_{\text{glace}} = \frac{m_{\text{glace}}}{M_{H_2O}}$
	0.25	$\Delta H_{\text{fus}}^0 = \frac{M_{H_2O} \cdot m_{\text{glace}} \cdot L_{\text{fus}}}{m_{\text{glace}}} = M_{H_2O} \cdot L_{\text{fus}} = 18 \times 332,26$
	0.25	$\Delta H_{\text{fus}}^0 = 5,98 \text{ kJ.mol}^{-1} \approx 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	0.25	- كتاب تفاعل انصهار الجليد
	0.25	$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \dots\dots\dots \Delta H_{\text{fus}} = 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

العلامة		عناصر الإجابة
مجزأة	مجزأة	
3,75		التمرين الأول: (05 نقاط)
	0,25	1- ايجاد الصيغ نصف المفصلة للمركبات A, B, C, D, E, F, G, M ₁ و M ₂ : A مركب عضوي أكسجيني يتفاعل مع DNPH و يتأثر بكاشف طولنس اذن هو ألدهيد و كثافته البخارية d=1.517
	0,25	$\left. \begin{array}{l} M = d \times 29 \\ M = 1.517 \times 29 \end{array} \right\} \Rightarrow M = 44 \text{g/mol}$
	0,25	$\left. \begin{array}{l} M = 44 \text{g/mol} \\ M = 14n + 16 \end{array} \right\} \Rightarrow n = 2$
	0,50	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ الصيغة نصف المفصلة لـ A هي: و منه:
	0,25 x 6	B: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ C: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ D:  E:  F:  G: 
0,50	0,50	M ₁ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
	0,50	M ₂ : $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
	0,50	2- مقطع من البوليمير P يتكون من وحدتين بنائيتين:
	0,50	
0,75		3- حساب درجة البلمرة :
	0,25	$n = \frac{M_p}{M_m}$
	0,25	$M_m = (14 \times 2) + (12 \times 15) + (1 \times 20) + (16 \times 2)$
	0,25	$M_m = 260 \text{g/mol}$
	0,25	$n = \frac{130000}{260} = 500$

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
0,50		التمرين الثاني: (05 نقاط)
		(1) استنتاج صيغة الحمض الدهني AG_1 :
		$M_{AG_1} = 284 \text{ g/mol}$ $: C_n H_{2n} O_2$ $14n + 32 = 284$ $n = \frac{284 - 32}{14} = 18$
	0,25	
	0,25	الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني AG_1 : $CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$ يمكن استعمال طريقة ثانية:
1,00		$M_{AG_1} = 284 \text{ g/mol}$ $CH_3 - (CH_2)_x - COOH$ $15 + 14x + 45 = 284$ $x = \frac{284 - 60}{14} = 16$
		الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني AG_1 :
		$CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$
		(2) إيجاد صيغة الحمض الدهني AG_2 :
		أكسدة الحمض الدهني AG_2 ببرمنغنات البوتاسيوم بوجود حمض الكبريت المركز تعطي مول من حمض أحادي الوظيفة ومول من حمض ثنائي الوظيفة فهو يحتوي على رابطة مضاعفة واحدة ويمكن كتابة صيغته على الشكل التالي:
		$CH_3 - (CH_2)_x - CH = CH - (CH_2)_y - COOH$
		تحديد صيغة الحمض الأحادي الوظيفة:
	0,25	$1 \text{ mol d'acide} \longrightarrow 1 \text{ mol de NaOH}$ $M_{\text{acide}} \longrightarrow 40 \text{ g}$ $1,58 \text{ g} \longrightarrow 20 \times 10^{-3} \times 0,5 \times 40$ $M_{\text{acide}} = \frac{1,58}{0,5 \times 20 \times 10^{-3}} = 158 \text{ g/mol}$ $CH_3 - (CH_2)_x - COOH$ $15 + 14x + 45 = 158$ $x = \frac{158 - 60}{14} = 7$
	0,25	

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
1,00		بما أن الحمض الدهني AG_1 والحمض الدهني AG_2 والحمض الدهني AG_3 لهم نفس عدد ذرات الكربون أي 18 ذرة كربون
	0,25	$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_y - COOH$ $y = 7$
	0,25	الصيغة النصف المفصلة للحمض الدهني AG_2 هي:
		$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$ (3) أ-الصيغتين المحتملتين للحمض الدهني AG_3 إيجاد صيغة الحمض أحادي الوظيفة حساب كتلته :
	0,25	$M_{AG} + M_{alcohol} = M_{ester} + M_{eau}$ $M_{AG} = 144 - 46 + 18 = 116 \text{ gmol}^{-1}$ $14n + 32 = 116 \Rightarrow n = 6$ $H_3C - (CH_2)_4 - COOH$ $\frac{64}{34.04} = \frac{M_{AG}}{100} \Rightarrow M_{AG} = 188 \text{ gmol}^{-1}$ $HOOC - (CH_2)_x - COOH$ $x = \frac{188 - 90}{14} = 7$ و منه صيغته هي: $HOOC - (CH_2)_7 - COOH$
2,50	0,25	الصيغتين المحتملتين للحمض الدهني AG_3 :
	0,25	$H_3C - (CH_2)_4 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$
	0,25	$H_3C - (CH_2)_4 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH = CH - CH_2 - COOH$
	0,25	ب - رمز الحمض الدهني AG_3 هو: $C18:2\Delta^{9,12}$
		(4) تعيين الصيغة نصف مفصلة ل TG
2,50	0,25	حساب الكتلة المولية الجزئية
		$\left\{ \begin{array}{l} M_{TG} \longrightarrow 3 \times 56 \\ 1g \longrightarrow I_e \times 10^{-3} \end{array} \right\} \Rightarrow M_{TG} = \frac{3 \times 56}{191,34 \times 10^{-3}}$ $M_{TG} = 878 \text{ g / mol}$
	0,25	حساب عدد الروابط المضاعفة :
2,50	0,25	$\left\{ \begin{array}{l} M_{TG} \longrightarrow n \times 254 \\ 100g \longrightarrow I_i \end{array} \right\} \Rightarrow n = \frac{878 \times 86,78}{254 \times 100}$ $n = 3$

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
	0,25	بما ان ثلاثي الغليسريد متجانس اذن الصيغة نصف المفصلة لـ TG $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \end{array}$
	0,25	الصيغ نصف المفصلة لـ DG حساب الكتلة المولية الجزيئية لـ DG $\left\{ \begin{array}{l} M_{DG} \longrightarrow 2 \times 56 \\ 1g \longrightarrow I_e \times 10^{-3} \end{array} \right\} \Rightarrow M_{DG} = \frac{2 \times 56}{180,06 \times 10^{-3}}$ $M_{DG} = 622g / mol$
	0,25	حساب عدد الروابط المضاعفة $\left\{ \begin{array}{l} M_{DG} \longrightarrow n \times 254 \\ 100g \longrightarrow I_i \end{array} \right\} \Rightarrow n = \frac{622 \times 81,67}{254 \times 100}$ $n = 2$
	0,25	الصيغ نصف المفصلة الممكنة لـ DG $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$
	0,25	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$
	0,25	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3 \end{array}$
	0,25	حساب قرينة الحموضة I_a للحمض الدهني AG_1 $I_a = \frac{56 \times 10^3}{284} = 197,18$
	0,25	حساب قرينة تصبن الزيت $I_s = \frac{191,34 \times 60}{100} + \frac{180,06}{100} \times 36 + \frac{197,18}{100} \times 4 = 187,51$
	0,25	قرينة الحموضة للزيت : $I_a = \frac{197,18}{100} \times 4 = 7,88$

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
1,25		التمرين الثالث: (05 نقاط) 1) استنتاج الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد وذكر اسمه: - الحمض الأميني الأول (NH_2- حرة): بما أنه يتفاعل مع كاشف كزانتوبروتيك فهو حمض أميني حلقي عطري وبالتالي هو التيروسين. - الحمض الأميني الثاني: $\left\{ \begin{array}{l} M \longrightarrow 2 \times M_{NaOH} \\ 13.3g \longrightarrow 8g \end{array} \right\} \Rightarrow M = 133g.mol^{-1}$ وهي الكتلة المولية لحمض الأسبارتيك. - الحمض الأميني الرابع: بما أنه يحتوي على ذرتي كربون لا تناظريتين فهو الايزولوسين. - ومنه فالحمض الأميني الثالث هو: الهستيدين وبالتالي الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد هي: $H_2N-CH(CH_2-C_6H_4-OH)-C(=O)-NH-CH(CH_2-COOH)-C(=O)-NH-CH(CH_2-His)-C(=O)-NH-CH(CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3)-COOH$ 0,25 x 4 0,25 اسمه: تيروزيل أسبارتيل هيسيتيديل ايزولوسين. 2) كتابة صيغة الببتيد : - عند $pH = 1$: $H_3N^+-CH(CH_2-C_6H_4-OH)-C(=O)-NH-CH(CH_2-COOH)-C(=O)-NH-CH(CH_2-His^+)-C(=O)-NH-CH(CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3)-COOH$ 0,50 - عند $pH = 13$: $H_2N-CH(CH_2-C_6H_4-O^-)-C(=O)-NH-CH(CH_2-COO^-)-C(=O)-NH-CH(CH_2-His)-C(=O)-NH-CH(CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3)-COO^-$ 0,50

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
2,25		3) يتأين حمض الأسبارتيك تبعا لقيم pH الوسط:
		أ- كتاب الصيغ الأيونية لحمض الأسبارتيك عند تغير ال pH من 1 إلى 12:
		$pKa_1 = 1,88$ $pKa_R = 3,66$ $pKa_2 = 9,60$
	0,25 x 4	$ \begin{array}{cccc} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COOH} & \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- & \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- & \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COO}^- \\ & & & \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ & & & \\ \text{COOH} & \text{COOH} & \text{COO}^- & \text{COO}^- \end{array} $
	0,25	ب- حساب ال pKa_1 لحمض الأسبارتيك:
	0,25	$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} \Rightarrow pKa_1 = 2pH_i - pKa_R$
	0,25	$pKa_1 = (2 \times 2,77) - 3,66$ $pKa_1 = 1,88$
0,50	0,25	ج- تحدد صيغ حمض الأسبارتيك عند $pH = 5.66$:
	0,25 x 2	$ \begin{array}{cc} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- & \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ & \\ \text{H}_2\text{C} & \text{H}_2\text{C} \\ & \\ \text{COOH} & \text{COO}^- \end{array} $
	0,25	د- تحديد مجال ال pH الذي يهجر عنده حمض الأسبارتيك على شكل فقط.
	0,25	$pH_i < pH \leq pHe = 6.63$
	0,25	4) أوجد صيغة كل من الحمضين الامينيين A و B مع التعليل:
0,50	0,25	- ايجاد A: بما أنه بقي في خط الوسط عند $pH = 5.66$ فإن $pH = pH_{iA}$
	0,25	وبالتالي A هو التيروزين لأن:
	0,25	$pH_{i_{Tyr}} = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} \Rightarrow pH_{i_{Tyr}} = \frac{2.20 + 9.11}{2}$ $pH_{i_{Tyr}} = 5.66$
	0,25	- ايجاد B:
	0,25	عند $pH = 5.66$ يوجد حمض الأسبارتيك في حالة توازن بين صيغتين:
	0,25	$ \begin{array}{cc} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- & \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ & \\ \text{H}_2\text{C} & \text{H}_2\text{C} \\ & \\ \text{COO}^- & \text{COOH} \end{array} $ • يتحول الى يهاجر نحو القطب الموجب. وبالتالي B هو حمض الأسبارتيك (لأن الايزولوسين يهاجر الى القطب السالب).

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
1,00	0,25 x 4	التمرين الرابع: (05 نقاط) (1) إكمال المخطط: $ \begin{array}{ccc} 5 C_{(s)} & + & 6 H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^\circ} C_5H_{12(l)} \\ \downarrow 5\Delta H_{sub}^\circ(C) & & \downarrow 6E(H-H) \\ 5 C_{(g)} & + & 12 H_{(g)} \xrightarrow{-4E(C-C) - 12E(C-H)} C_5H_{12(g)} \\ & & \uparrow -\Delta H_{vap}^\circ(C_5H_{12}) \end{array} $
		(2) حساب قيمة أنتالبي تشكل البنتن السائل: $\Delta H_f^\circ(C_5H_{12(l)}) = 5\Delta H_{sub}^\circ(C) + 6E(H-H) - 4E(C-C) - 12E(C-H) - \Delta H_{vap}^\circ(C_5H_{12})$ $\Delta H_f^\circ(C_5H_{12(l)}) = 5 \times (717) + 6 \times (436) - 4 \times (348) - 12 \times (413) - 26,6$ $\Delta H_f^\circ(C_5H_{12(l)}) = -173,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$
3,00	0,50	(3) أ) معادلة الاحتراق التام للبنتن السائل عند 25°C: $C_5H_{12(l)} + 8 O_{2(g)} \longrightarrow 5 CO_{2(g)} + 6 H_2O_{(l)}$ ب) حساب أنتالبي الاحتراق للبنتن السائل عند 25°C: نطبق قانون Hess: $\Delta H_{comb}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Reactifs})$ $\Delta H_{comb}^\circ = [5\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) + 6\Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)})] - [\Delta H_f^\circ(C_5H_{12(l)}) + 8\Delta H_f^\circ(O_{2(g)})]$ $\Delta H_{comb}^\circ = [5 \times (-393) + 6 \times (-286)] - [(-173,6) + 8 \times (0)]$ $\Delta H_{comb}^\circ = -3507,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	0,25	ج) حساب أنتالبي الاحتراق للبنتن عند 80°C. نطبق علاقة كيرشوف: $\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C_P \times dT$
	0,25	$\Delta H_{353}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_P \times \Delta T - \Delta H_{vap}^\circ(C_5H_{12}) + \Delta C'_P \times \Delta T'$ $\Delta C_P = [5C_P(CO_{2(g)}) + 6C_P(H_2O_{(l)})] - [C_P(C_5H_{12(l)}) + 8C_P(O_{2(g)})]$ $\Delta C_P = [5 \times (37,20) + 6 \times (75,24)] - [(166,91) + 8 \times (29,5)]$
	0,25	$\Delta C_P = 234,53 \text{ J.mol}^{-1} \cdot K^{-1}$

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
	0,25	$\Delta T = 35 - 25$ $\Delta T = 10 \text{ K}$ $\Delta C'_P = [5C_P(\text{CO}_{2(g)}) + 6C_P(\text{H}_2\text{O}_{(l)})] - [C_P(\text{C}_5\text{H}_{12(g)}) + 8C_P(\text{O}_{2(g)})]$ $\Delta C'_P = [5 \times (37,20) + 6 \times (75,24)] - [(122,88) + 8 \times (29,5)]$
	0,25	$\Delta C'_P = 278,56 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ $\Delta T' = 80 - 35$
	0,25	$\Delta T' = 45 \text{ K}$ $\Delta H_{353}^\circ = -3507,4 + 234,53 \times 10^{-3} \times 10 - 26,6 + 278,56 \times 10^{-3} \times 45$
	0,50	$\Delta H_{353}^\circ = -3519,12 \text{ kJ.mol}^{-1}$



على المترشح أن يختار أحد الموضوعين الآتيين:

الموضوع الأول

يحتوي الموضوع الأول على (03) صفحات (من الصفحة 1 من 6 إلى الصفحة 3 من 6)

التمرين الأول: (07 نقاط)

I- أمين أولي X نسبة الكربون فيه 53.3% ونسبة الهيدروجين 15.59%.

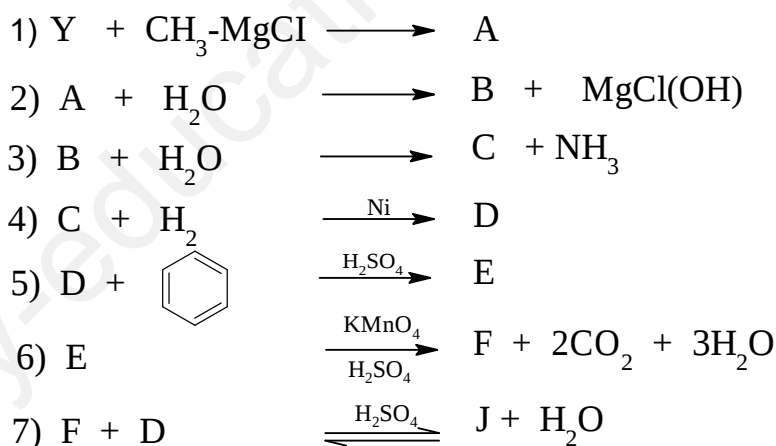
(1) أوجد الصيغة المجملة للمركب X. ثم أكتب صيغته نصف المفصلة.

(2) تحصلنا على المركب X من تفاعل هدرجة المركب Y الذي صيغته من الشكل R-CN.

- أكتب التفاعل الحادث مع توضيح صيغة المركب Y.

يعطى: $M_H=1g.mol^{-1}$, $M_C=12g.mol^{-1}$, $M_N=14g.mol^{-1}$

II- انطلاقا من المركب Y نجري سلسلة التفاعلات التالية:



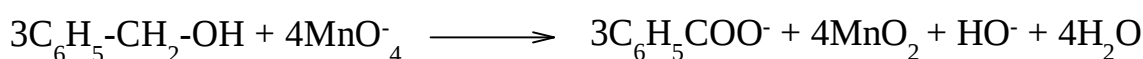
(1) عين الصيغ نصف المفصلة للمركبات A, B, C, D, E, F, J.

(2) ما اسم التفاعل رقم 7؟ واستنتج مردوده علما أن المزيج متساوي المولات؟

III- لتحضير المركب F في المختبر قمنا بمزج 3ml من الكحول البنزيلي C_6H_5OH مع 1.5ml من NaOH و

5g من $KMnO_4$ مع إضافة HCl على المزيج التفاعلي الناتج وهذا باستعمال تركيب تجريبي مناسب تعطى

معادلة التفاعل الحاصل:



- (1) ما الهدف من إضافة HCl؟ اكتب معادلة التفاعل الحادث.
 - (2) أحسب عدد مولات كل من الكحول البنزيلي وبرمنغنات البوتاسيوم، ثم استنتج المتفاعل المحد.
 - (3) جد الكتلة التجريبية المتحصل عليها من حمض البنزويك إذا كان مردود التفاعل هو: $R=85.22\%$.
- يعطى: $M_H=1\text{g.mol}^{-1}$, $M_C=12\text{g.mol}^{-1}$, $M_O=16\text{g.mol}^{-1}$, $M_{Mn}=55\text{g.mol}^{-1}$, $M_K=39\text{g.mol}^{-1}$
- $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH})=1.04\text{g/cm}^3$, $(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2)$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^- / \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH})$

التمرين الثاني: (07 نقاط)

- I-** ثنائي غليسيريدي غير متجانس (DG) يدخل في تركيبه:
- حمض دهني A ناتج أكسدته بواسطة KMnO_4 في وسط حمضي حمضين كربوكسيليين من الشكل $\text{COOH-(CH}_2)_7\text{-COOH}$ و $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-COOH}$
 - حمض دهني B مشبع نسبة الكربون فيه (75%).
- (1) استنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني A، و أكتب رمزه.
 - (2) أوجد الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني B.
 - (3) أكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثنائي الغليسيريدي DG.
 - (4) أحسب قرينة اليود I_I وقرينة التصبن I_S لثنائي الغليسيريدي DG.
 - (5) تحتوي عينة من مادة دهنية على 80% من ثنائي الغليسيريدي DG السابق و 20% من الحمض الدهني A.
- أحسب قرينة التصبن I_S لهذه العينة.
- يعطى: $M_K=39\text{g.mol}^{-1}$, $M_I=127\text{g.mol}^{-1}$, $M_H=1\text{g.mol}^{-1}$, $M_O=16\text{g.mol}^{-1}$, $M_C=12\text{g.mol}^{-1}$

II- لديك رباعي الببتيد التالي: Asp-Cys-Ala-Lys

- (1) أكتب الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد، واعط تسميته.
 - (2) أكتب الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد عند $\text{pH}=1$.
 - (3) أعطى التحليل المائي لهذا الببتيد أربعة أحماض أمينية
- أ- صنف هذه الأحماض الأمينية.
- ب- أكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني Cys عند تغير ال pH من 1 إلى 13.
- (4) نضع مزيجا من الأحماض الأمينية التالية: Cys , Ala , Lys في جهاز الهجرة الكهربائية عند $\text{pH}=6$
- وضح بالرسم مواقع هذه الأحماض الأمينية على شريط الهجرة الكهربائية، مع التعليل.

المركب	الجذر	pKa_1	pKa_2	pKa_R
Asp	$-\text{CH}_2\text{-COOH}$	1.88	9.60	3.66
Cys	$-\text{CH}_2\text{-SH}$	1.96	10.28	8.18
Ala	$-\text{CH}_3$	2.34	9.69	///
Lys	$-(\text{CH}_2)_4\text{-NH}_2$	2.18	8.95	10.53

التمرين الثالث: (06 نقاط)

I- مسعر معزول حراريا يحتوي على كتلة $m_1=200\text{g}$ من الماء عند درجة الحرارة $T_1=35^\circ\text{C}$ نضيف له قطعة

من الجليد كتلتها $m_2=50\text{g}$ عند الصفر المئوي (0°C)، فكانت درجة الحرارة عند التوازن $T_f=14,9^\circ\text{C}$.

(1) أحسب الحرارة النوعية لانصهار الجليد L_f .

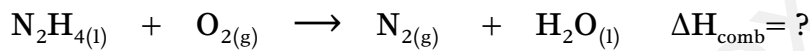
(2) أحسب الحرارة المولية لانصهار الجليد ΔH_{fus} .

المعطيات:

$$c_{\text{eau}}=4,185\text{J/g.K} , C_{\text{cal}}=150\text{J/K} , M(\text{O})=16\text{g/mol} , M(\text{H})=1\text{g/mol}$$

II- الهيدرازين N_2H_4 يستعمل في وقود المحركات النفاثة ومحركات الصواريخ يحترق بسهولة في وجود

أكسجين الهواء ويحرر كمية كبيرة من الطاقة وفق معادلة التفاعل الحرارية التالية:



نجري تفاعل احتراق لحجم $V=3,2\text{ml}$ من الهيدرازين في مسعر حراري معزول سعته الحرارية مهملة

يحتوي على كمية كافية من الماء، فكانت كمية الحرارة الناتجة من التفاعل $62,22\text{kJ}$.

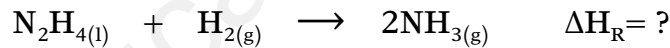
(1) أحسب كمية مادة الهيدرازين.

يعطى:

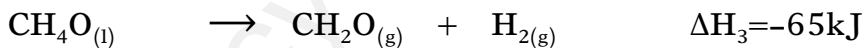
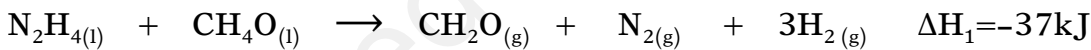
$$M_{\text{N}}=14\text{g.mol}^{-1} , M_{\text{H}}=1\text{g.mol}^{-1} , \rho(\text{N}_2\text{H}_{4(l)})=1.0045\text{g/ml}$$

(2) استنتج قيمة أنطالبي تفاعل الاحتراق ΔH_{comb} .

III- يتفاعل الهيدرازين كذلك مع غاز الهيدروجين وفقت معادلة التفاعل التالي:



(1) أحسب أنطالبي التفاعل السابق باستغلال معادلات التفاعل التالية:



(2) استنتج أنطالبي تشكل غاز النشادر $\text{NH}_{3(g)}$.

(3) بالاعتماد على مخطط التشكل تأكد من قيمة $\Delta H_{\text{f}(\text{NH}_3)(g)}$ المحسوبة سابقا.

المعطيات:

$$\Delta H_{\text{d}(\text{N}\equiv\text{N})} = 945\text{kJ/mol} , \Delta H_{\text{d}(\text{H}-\text{H})} = 436\text{kJ/mol} , \Delta H_{\text{d}(\text{N}-\text{H})} = 390,83\text{kJ/mol}$$

الموضوع الثاني

يحتوي الموضوع الأول على (03) صفحات (من الصفحة 4 من 6 إلى الصفحة 6 من 6)

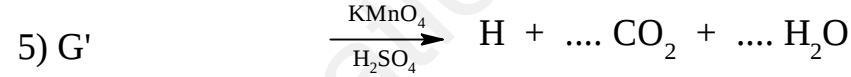
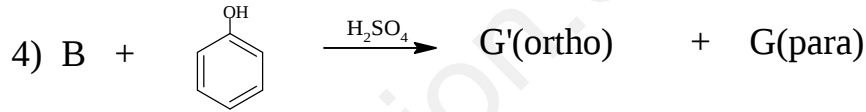
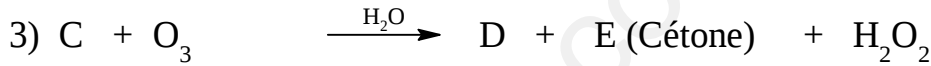
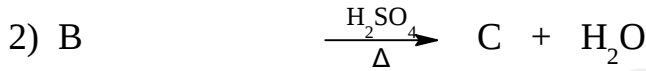
التمرين الأول: (07 نقاط)

(1) مركب عضوي (A) صيغته المجرى $C_nH_{2n}O$ وكتلته المولية $M=86g.mol^{-1}$ حيث يتفاعل مع DNPH ولا يتفاعل مع محلول فهلنغ.

أ- ما طبيعة المركب (A).

ب- اعط الصيغ نصف مفصلة الممكنة له.

(2) نجري انطلاقا من المركب (A) التفاعلات التالية:



أ- أعد كتابة معادلات التفاعل السابقة مع توضيح الصيغة نصف مفصلة للمركبات الناتجة.

ب- اقترح سلسلة التفاعلات التي تسمح بتحضير الفينول انطلاقا من البنزن وكواشف أخرى.

ج- اكتب معادلة تفاعل إرجاع كلمنسن للمركب (A).

د- ما نوع التماكب الفراغي الذي يمتاز به المركب (B) مع التعليل. مثل متماكبته.

(3) يعتبر المركب H وحدة بنائية لتحضير البوليمير P.

أ- ما نوع البلمرة المؤدية إلى تشكل البوليمير P؟ وما نوع البوليمير الناتج؟

ب- اعط الصيغة العامة للبوليمير P.

ج- الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير (P) تساوي $M=12Kg.mol^{-1}$. أحسب درجة البلمرة n.

يعطى: $M_H=1g.mol^{-1}$, $M_O=16g.mol^{-1}$, $M_C=12g.mol^{-1}$

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I- الجلوتاثيون ببتيدي يعمل كمرفاق إنزيمي ويعد هاماً لسلامة خلايا الدم الحمراء وعمل البروتينات، يتكون من ثلاث أحماض أمينية (A-B-C) حيث:

- A حمض أميني يحتوي على شحنتين سالبتين في الوسط القاعدي.
 - B حمض أميني تسمح جزيئاته بتشكيل رابطة كبريتية في البروتينات.
 - C حمض أميني غير فعال ضوئياً.
- (1) استنتج الأحماض الأمينية A , B , C .
- (2) كيف نسمي الرابطة التي تنشأ عند ارتباط حمضين أميين.

يعطى:

المركب	الجزر	pHi
Cys	$-\text{CH}_2-\text{SH}$	5,07
Gly	$-\text{H}$	5,97
Glu	$-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	3,22

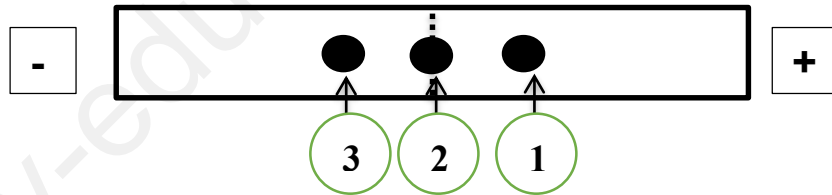
(3) يعامل الببتيد السابق باستعمال كاشف بيوري وكزانتوبروتيك.

أ- ماهي مكونات كل من بيوري وكزانتوبروتيك.

ب- ماهي النتيجة المنتظر الحصول عليها؟ علل؟

(4) أعط الصيغ الأيونية للحمض الأميني C عند تغير الـ pH من 1 إلى 12 .

(5) نضع مزيج الأحماض الأمينية A ، B ، C في منتصف جهاز الهجرة الكهربائية عند قيمة $\text{pH}=\text{pHi}$ لأحد هذه الأحماض الأمينية المكونة للمزيج فتظهر النتيجة كما في الشكل:



أ- تعرف على الأحماض الأمينية المشار إليها بالأرقام، علل؟

ب- اعط تمثيل فيشر للحمض الأميني B.

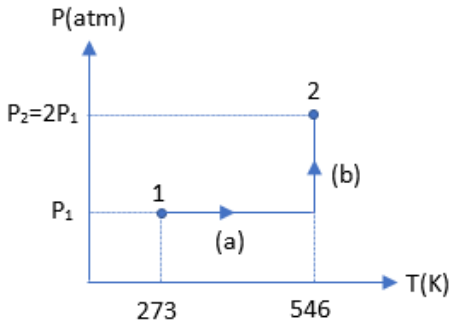
II- خلال معايرة محلول حمضي لحمض أميني بمحلول من NaOH قمنا بمتابعة تغيرات pH المحلول باستعمال جهاز الـ pH mètre والنتائج مدونة في الجدول التالي:

$V_{\text{NaOH}}(\text{ml})$	0	2	4	6	8	9	10	11	12	13	14
pH	1.7	2	2.2	2.4	2.7	3.4	6.02	8.4	8.9	9.3	9.5
$V_{\text{NaOH}}(\text{ml})$	16	18	20								
pH	9,8	10,2	10,5								

- (1) ارسم المنحنى $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$.
- (2) عين بيانيا قيمة كل من pH_i و pKa_1 و pKa_2 .
- (3) استنتج من جدول الأحماض الأمينية المعطى اسم الحمض الأميني.
- (4) أكتب التفاعلات الحاصلة أثناء المعايرة.
- (5) أكتب الصيغ الأيونية التي يأخذها الحمض الأميني عند $\text{pH} = 2.34$ ، $\text{pH} = \text{pH}_i$ ، $\text{pH} = 9.6$ مع توضيح الصيغ الأيونية السائدة ؟

التمرين الثالث: (06 نقاط)

-I اليك البيان التالي والذي يمثل انتقال مول من غاز مثالي من الحالة الابتدائية (1) الى الحالة النهائية (2).



- (1) ما نوع كل من التحولين a و b.
- (2) احسب العمل W لكل تحول.
- (3) استنتج قيمة العمل المنجز من طرف الغاز عند الانتقال من (1) إلى (2).
- (4) استنتج كمية الحرارة Q للتحول b.

يعطى: $R = 8.314 \text{ J/mol.K}$

-II يعطى تفاعل تشكل حمض الخل CH_3COOH السائل عند 25°C :



- (1) وازن معادلة التفاعل.
- (2) احسب الأنطالبي المعياري لتشكل حمض الخل السائل $\Delta H_f(\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)})$ علما ان:
 $\Delta H_{\text{vap}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 51.6 \text{ kJ/mol}$ ، $\Delta H_{\text{sub}}(\text{C}_{(s)}) = 717 \text{ kJ/mol}$

يعطى:

الرابطة	C-H	C-O	O=O	O-H	C-C	C=O	H-H
E (kJ/mol)	413	351	498	463	348	810	436

(3) أحسب أنطالبي احتراق حمض الخل السائل عند 110°C علما أن:

يعطى عند 25°C : $\Delta H_{\text{comb}}(\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}) = -876 \text{ kJ/mol}$ ، $\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 44 \text{ kJ/mol}$

$T_{\text{eb}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 118^\circ\text{C}$ ، $T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) = 100^\circ\text{C}$

المركب	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$C_p (\text{J/mol.K})$	29.36	123.1	75.29	37.58	33.58

(4) أحسب أنطالبي انصهار حمض الخل الصلب $\Delta H_{\text{fus}}(\text{CH}_3\text{COOH})$

يعطى: $\Delta H_f(\text{CH}_3\text{COOH}_{(s)}) = -495.25 \text{ kJ/mol}$

وفقكم الله في شهادة البكالوريا
"دمتم متألقين"



التصحيح النموذجي -الموضوع الأول-

التمرين الأول: (07 نقاط)

I- (1) إيجاد الصيغة المجملة للمركب X:

الصيغة المجملة للأمين الأولي من الشكل : $C_nH_{2n+3}N$

ومنه: $M(X)=14n+17 \longrightarrow 100\%$ (0,25)

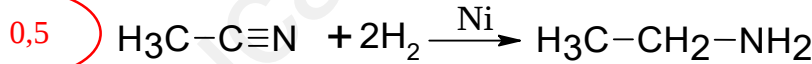
$12n \longrightarrow 53.3\%$

$12n \times 100 = (14n+17) \times 53.3 \Rightarrow n=2$ (0,25)

- ومنه: الصيغة المجملة للمركب X من الشكل C_2H_7N : (0,25)

- الصيغة نصف المفصلة: $CH_3-CH_2-NH_2$: (0,25)

(2) تفاعل هدرجة المركب Y:



II- (1) الصيغ نصف المفصلة للمركبات المجهولة:

المركب	A	B	C
(0,25x7)	$H_3C-C \equiv N-MgCl$	$H_3C-C=NH$ CH_3	$H_3C-C(=O)-CH_3$
الصيغة	D	E	F
$H_3C-CH(OH)-CH_3$	$O=C-OH$ C ₆ H ₅	$H_3C-CH-CH_3$ C ₆ H ₅	$CH_3-CH_2-O-C(=O)-C_6H_5$

(2) اسم التفاعل رقم (07): تفاعل أسترة. (0,5)

- مردود التفاعل : بما أن الكحول الداخل في التفاعل كحول ثانوي فإن مردوده هو : 60%. (0,25)

III - (1) الهدف من إضافة HCl هو : بلورة حمض البنزويك . 0,25

- معادلة التفاعل :



(2) حساب عدد مولات كل من الكحول البنزيلي وبرمنغنات البوتاسيوم، وتحديد المتفاعل

المتفاعل المحد:

أ- الكحول البنزيلي $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$:

$$n = \frac{m}{M} / M = 7 \times 12 + 8 + 16 = 108 \text{ g/mol} \quad 0,25$$

$$\Rightarrow n = \frac{3.12}{108} = 0.02 \text{ mol} \quad 0,25$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V = 1.04 \times 3 = 3.12 \text{ g} \quad 0,25$$

ب- برمنغنات البوتاسيوم KMnO_4 :

$$n = \frac{m}{M} / M = 4 \times 16 + 39 + 55 = 158 \text{ g/mol} \quad 0,25$$

$$\Rightarrow n = \frac{5}{158} = 0.03 \text{ mol} \quad 0,25$$

- ومنه المتفاعل المحد هو : الكحول البنزيلي : $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}) < n(\text{KMnO}_4)$: 0,25

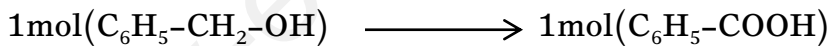
(3) حساب الكتلة التجريبية m_p المتحصل عليها :

لدينا :

$$R = \frac{m_p}{m_t} \times 100 \quad 0,25$$

حساب الكتلة النظرية m_t :

لدينا :



$$M=108 \longrightarrow M=122$$

$$m=3.12 \text{ g} \longrightarrow m_T$$

0,25

$$\Rightarrow m_T = \frac{3.12 \times 122}{108} = 3.52 \text{ g} \quad 0,25$$

ومنه الكتلة التجريبية m_p :

$$R = \frac{m_p}{m_T} \times 100 \Rightarrow m_p = \frac{R \times m_T}{100} = \frac{85.22 \times 3.52}{100} = 3 \text{ g} \quad 0,25$$

التمرين الثاني: (7,5 نقاط)

-I

(1) استنتاج الصيغة نصف المفصلة للمركب A:



- رمزه: $\text{C}_{16}:1\Delta^9$ 0,25

(2) إيجاد الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني B:

بما أن الحمض الدهني B حمض دهني مشبع فإن صيغته من الشكل: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ لدينا:

$$14n+32 \longrightarrow 100\%$$

$$12n \longrightarrow 75\%$$

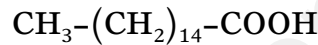
0,25

$$n=16$$

0,25

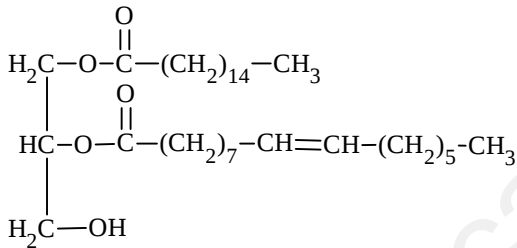
ومنه صيغة الحمض الدهني B هي: $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$

0,25

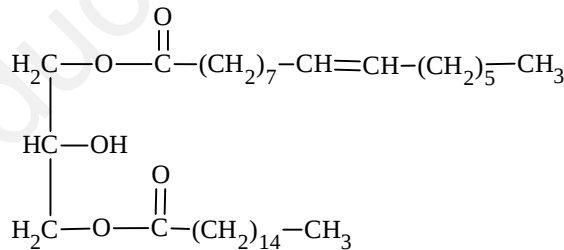
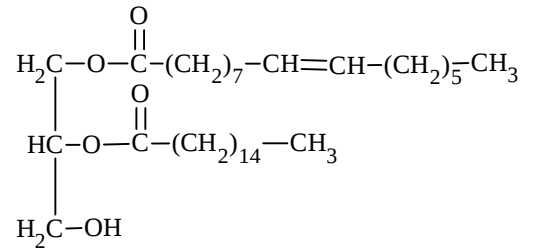


الصيغة نصف المفصلة لـ B:

(3) كتابة الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثنائي الغليسيريد:

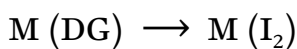
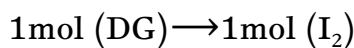


0,25x3



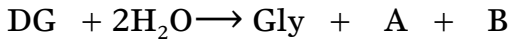
(4) حساب قرينة اليود I_I وقرينة التصبن لثنائي الغليسيريد DG :

• قرينة اليود I_I :



$$I_i = \frac{100 \cdot M_{I_2}}{M_{DG}}$$

- حساب الكتلة المولية لثنائي الغليسريد:



$$M(DG) = 92 + 254 + 256 - 36$$

$$M_{DG} = 566 \text{ g/mol}$$

0,25

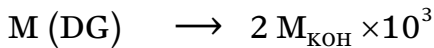
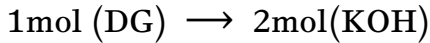
- ومنه قرينة اليود I_I :

$$I_i = \frac{100 \times 254}{566}$$

$$I_I = 44.87$$

0,25

• قرينة التصبن I_S :



$$I_S = \frac{2 M_{KOH} \cdot 10^3}{M_{DG}}$$

- ومنه قرينة التصبن I_S :

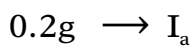
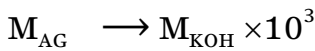
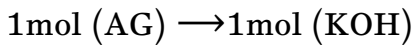
$$I_S = \frac{2 \times 56 \times 10^3}{566}$$

$$I_S = 197,87$$

0,25

(5) حساب قرينة التصبن I_S لهذه العينة:

- حساب قرينة الحموضة I_a للحمض الدهني الحر A في العينة:



$$I_a = \frac{0,2 \cdot M_{KOH} \cdot 10^3}{M_{AG}}$$

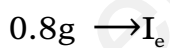
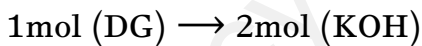
0,25

$$I_a = \frac{0,2 \times 56 \times 10^3}{254}$$

$$I_a = 44,09$$

0,25

- حساب قرينة الأستر I_e لثنائي الغليسريد في العينة:



$$I_e = \frac{0,8 \cdot 2 M_{KOH} \cdot 10^3}{M_{DG}}$$

0,25

$$I_e = \frac{0,8 \times 56 \times 10^3}{566}$$

$$I_e = 158,3$$

0,25

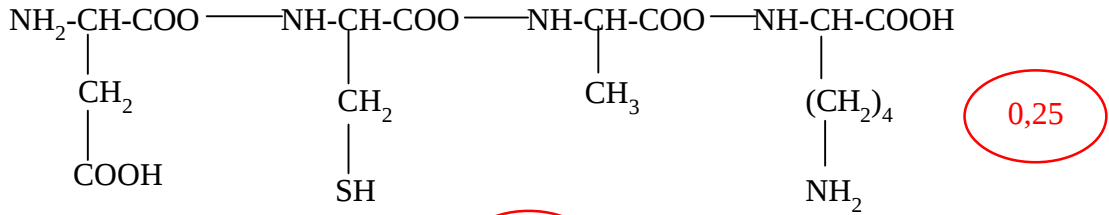
- ومنه قرينة التصبن I_S لهذه العينة:

$$I_S = I_a + I_e = 44,09 + 158,3$$

$$I_S = 202,39$$

0,25

(1) كتابة الصيغة نصف مفصلة لرباعي البيبتيد:

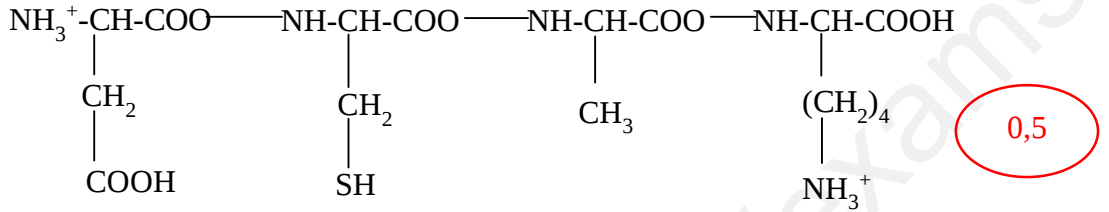


0,25

0,25

- تسميته: أسبارتيل سيستيئيل الانيل ليزين

(2) كتابة الصيغة نصف المفصلة لرباعي البيبتيد عند pH=1 :



0,5

(3)

أ- تصنيف هذه الأحماض الأمينية: (تحسب اثنان فقط)

0,25x2

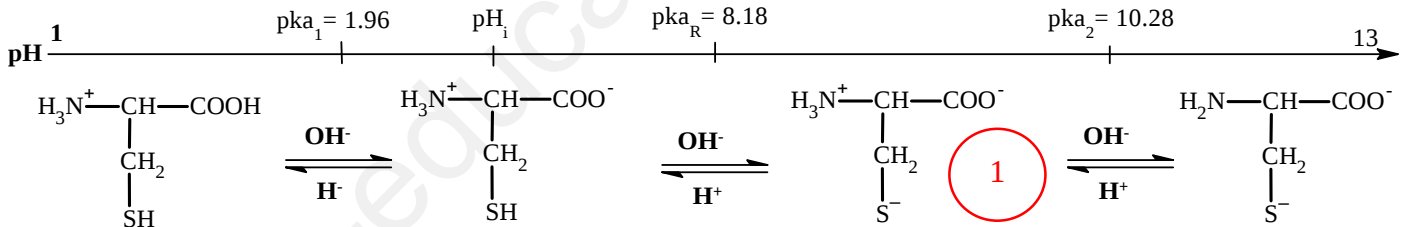
- Asp : حمض أميني خطي حامضي

- Cys : حمض أميني خطي كبريتي

- Ala : حمض أميني خطي ذو سلسلة كربونية بسيطة

- Lys : حمض أميني خطي أميني (قاعدي)

ب- كتابة الصيغ الأيونية للحمض الأميني Cys عند تغير ال pH من 1 إلى 13



1

(4) توضيح مواقع الأحماض الأمينية Cys, Ala, Lys على شريط الهجرة الكهربائية عند pH=6

- حساب ال pH_i:

$$\text{pH}_{I(\text{Cys})} = \text{pKa}_1 + \text{pKa}_R / 2 \Rightarrow \text{pH}_{I(\text{Cys})} = 5.07$$

$$\text{pH}_{I(\text{Ala})} = \text{pKa}_1 + \text{pKa}_2 / 2 \Rightarrow \text{pH}_{I(\text{Ala})} = 6$$

$$\text{pH}_{I(\text{Lys})} = \text{pKa}_R + \text{pKa}_2 / 2 \Rightarrow \text{pH}_{I(\text{Lys})} = 9.7$$

- Ala: لا يهاجر ويبقى في الوسط لأن pH_i = pH، حيث يكون من الشكل A⁺

- Cys: pH_i < pH يكون على شكل أنيون A⁻ ومنه يهاجر إلى القطب الموجب (+)

- Lys: pH_i > pH يكون على شكل كاتيون A⁺ ومنه يهاجر إلى القطب السالب (-)

0,75

0,25

-

Lys

Ala

Cys

+

التمرين الثالث: (5,5 نقاط)

-I

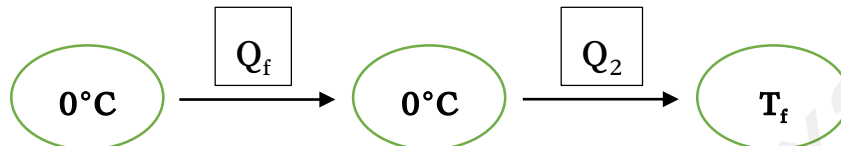
1) حساب الحرارة النوعية لانصهار الجليد L_f :

بتطبيق قانون النظام المعزول (المسعر المعزول حراريا): $\sum Q_i = 0$

Q_1 : كمية حرارة المسعر ومحتواه $Q_1 = (m_1 \cdot c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}})(T_f - T_1)$; $T_f - T_1 = 287,9 - 308 = -20,1\text{K}$

بالنسبة للجليد ينصهر عند الصفر المئوي بـ Q_f ثم ترتفع درجة حرارته من 0°C إلى درجة حرارة التوازن T_f بـ

Q_2



Q_f : كمية حرارة انصهار الجليد $Q_f = m_2 L_f$

Q_2 : كمية حرارة الجليد بعد الانصهار $Q_2 = m_2 \cdot c_{\text{eau}} \cdot (T_f - T_2)$; $T_f - T_2 = 287,9 - 273 = 14,9\text{K}$

$$Q_1 + Q_f + Q_2 = 0 \Rightarrow (m_1 \cdot c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}})(T_f - T_1) + m_2 L_f + m_2 \cdot c_{\text{eau}} \cdot (T_f - T_2) = 0 \quad (0,75)$$

$$L_f = \frac{-(m_1 c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}})(T_f - T_1) - m_2 c_{\text{eau}}(T_f - T_2)}{m_2} \quad (0,25)$$

$$L_f = \frac{-(200 \times 4,185 + 150) \times (-20,1) - 50 \times 4,185 \times 14,9}{50}$$

$$\Rightarrow L_f \simeq 334,42\text{J/g}$$

2) حساب الحرارة المولية لانصهار الجليد ΔH_{fus}

$$\begin{array}{l} \Delta H_{\text{fus}} \longrightarrow 1\text{mol} \\ Q_f = m L_f \longrightarrow n \end{array}$$

(0,25)

$$\begin{array}{l} \Delta H = \frac{m L_f}{n} \\ n = \frac{m}{M} \end{array}$$

(0,25)

$$\Delta H = M \cdot L_f$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{fus}} = 6019,56\text{J/g} \quad (0,25)$$

-II

1) حساب كمية مادة الهيدرازين $\text{N}_2\text{H}_{4(l)}$:

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V \Rightarrow m = 1,0045 \times 3,2$$

$$\Rightarrow m = 3,0135\text{g} \quad (0,25)$$

$$M = 2M_N + 4M_H$$

$$M = 2 \cdot 14 + 4 \cdot 1 \Rightarrow M = 32\text{g/mol}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3,01325}{32} \Rightarrow n = 0,1\text{mol} \quad (0,25)$$

2) استنتاج أنطالبي تفاعل الاحتراق:

$$\Delta H_{\text{comb}} \longrightarrow 1\text{mol}$$

(0,25)

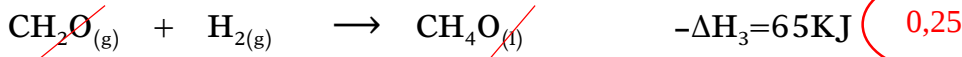
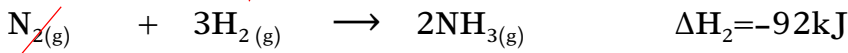
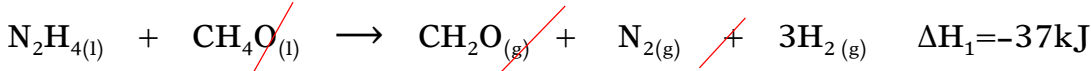
$$Q_R \longrightarrow n$$

$$\Delta H_{\text{comb}} = \frac{Q_R}{n} = \frac{62,22}{0,1}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{comb}} = 622,2\text{kJ/mol} \quad (0,25)$$

(1) حساب ΔH_R :

بضرب المعادلة (3) في (-1):

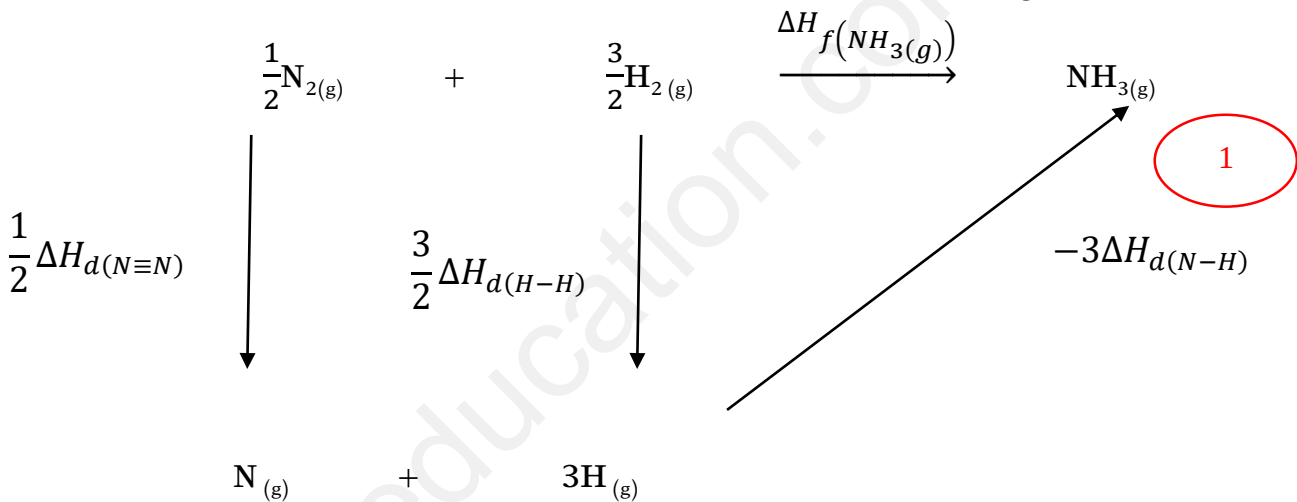
و بتطبيق قانون هس: $\Delta H_R = \sum \Delta H_i$

$$\Delta H_R = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 \Rightarrow \Delta H_R = -37 - 92 + 65 \Rightarrow \Delta H_R = -64\text{kJ/mol} \quad (0,25)$$

(2) استنتاج أنطالي تشكّل النشادر $\text{NH}_{3(g)}$:

من المعادلة (2):

$$\Delta H_{f(\text{NH}_{3(g)})} = \frac{\Delta H_2}{2} \Rightarrow \Delta H_{f(\text{NH}_{3(g)})} = \frac{-92}{2} \Rightarrow \Delta H_{f(\text{NH}_{3(g)})} = -46\text{kJ/mol} \quad (0,5)$$

(3) التأكد من قيمة $\Delta H_{f(\text{NH}_{3(g)})}$ باستخدام مخطط التشكّل:

$$\Delta H_{f(\text{NH}_{3(g)})} = \frac{1}{2} \Delta H_{d(\text{N}\equiv\text{N})} + \frac{3}{2} \Delta H_{d(\text{H}-\text{H})} - 3 \Delta H_{d(\text{N}-\text{H})} \quad (0,25)$$

$$\Delta H_{f(\text{NH}_{3(g)})} = \frac{1}{2} \times 945 + \frac{3}{2} \times 436 - 3 \times 390,83 \Rightarrow \Delta H_{f(\text{NH}_{3(g)})} = -46\text{kJ/mol} \quad (0,25)$$

هذه القيمة تتوافق مع النتيجة المحسوبة سابقا.

التصحيح النموذجي -الموضوع الثاني-

التمرين الأول: (07 نقاط)

(1)

أ- طبيعة المركب (A): المركب (A) سيتون لأنه لا يتفاعل مع محلول فهلنغ (0,25)

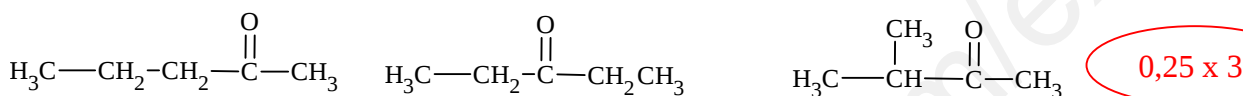
ب- الصيغ نصف مفصلة الممكنة:

علما ان الصيغة العامة للسيتونات $C_nH_{2n}O$

$$M_A = 12n + 2n + 16 \Rightarrow M_A = 14n + 16 \Rightarrow n = 5 \quad (0,25)$$

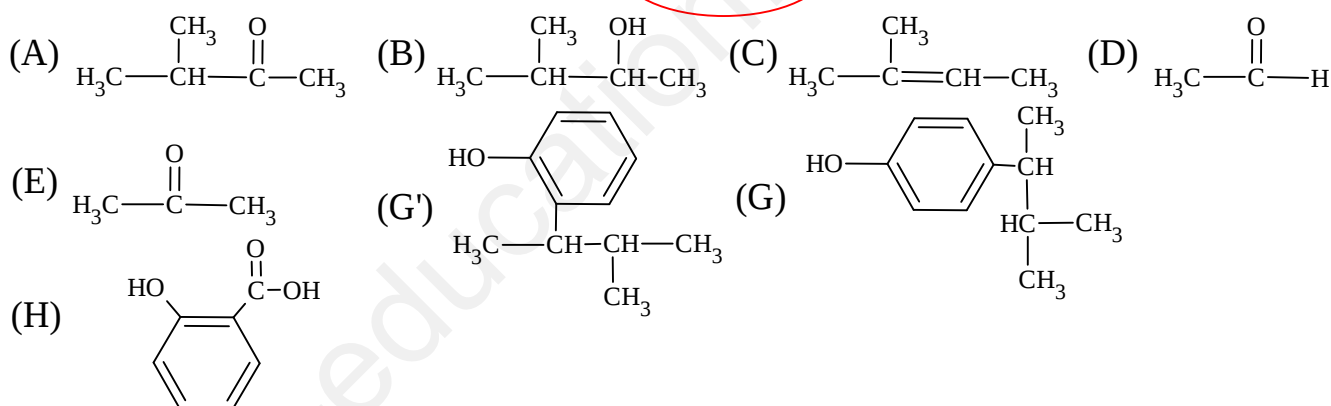
ومنه الصيغة الجزيئية المجملة للمركب (A) : $C_5H_{10}O$

الصيغ نصف مفصلة الممكنة له:

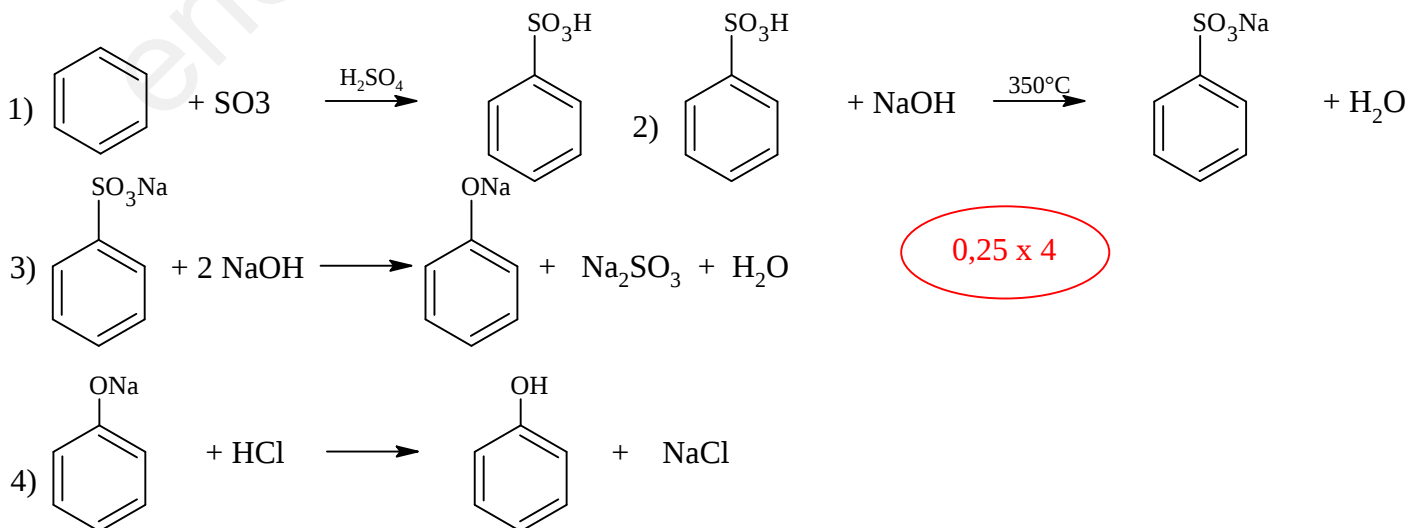


(2)

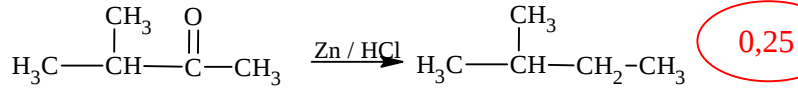
أ- الصيغ نصف مفصلة للمركبات: (0,25 x 8)



ب- سلسلة التفاعلات التي تسمح بتحضير الفينول:



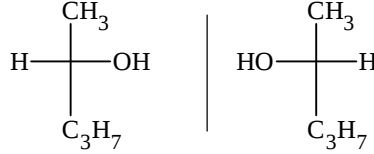
ج- معادلة تفاعل ارجاع كلمنسن للمركب (A) :



د- نوع التماكب الفراغي الذي يمتاز به المركب (B) مع التعليل

المركب (B) يتميز بتماكب ضوئي لاحتوائه على كربون غير متناظر C $0,25 \times 2$

متماكبته الضوئية هي:



$0,25 \times 2$

(3)

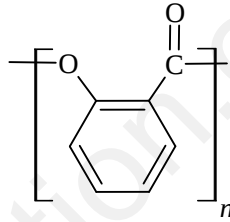
$0,25$

أ- نوع البلمرة الحادثة: بلمرة بالتكاثف

$0,25$

نوع البوليمير الناتج: بولي استر

ب- الصيغة العامة للبوليمير:



$0,25$

ج- حساب درجة البلمرة n:

الصيغة المجملة للمونومير هي : $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2$

$$M_{\text{motif}} = (12 \times 7) + (1 \times 4) + (16 \times 2) = 120 \text{ g/mol}$$

$0,25$

$0,25$

$$n = \frac{M_P}{M_n} = \frac{12000}{120} \Rightarrow n = 100$$

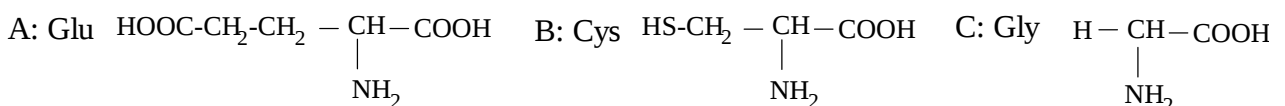
$0,25$

التمرين الثاني: (07 نقاط)

-I

$0,25 \times 3$

(1) استنتاج الأحماض الأمينية A ، B ، C :



(2) الرابطة التي تنشأ عند ارتباط حمضين أميين هي: الرابطة الببتيدية

(3)

أ- مكونات كاشف بيوري : NaOH ، CuSO_4

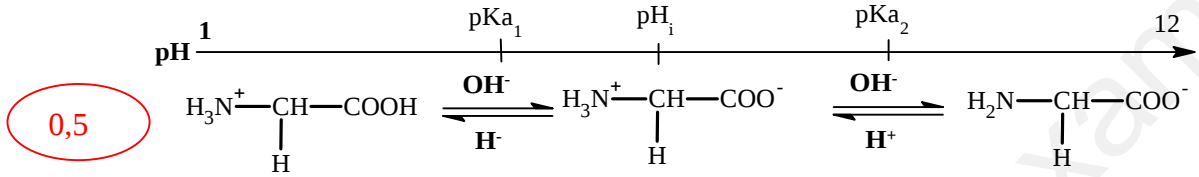
$0,25 \times 2$

مكونات كزانتوبروتيك : NH_4OH ، HNO_3

ب-

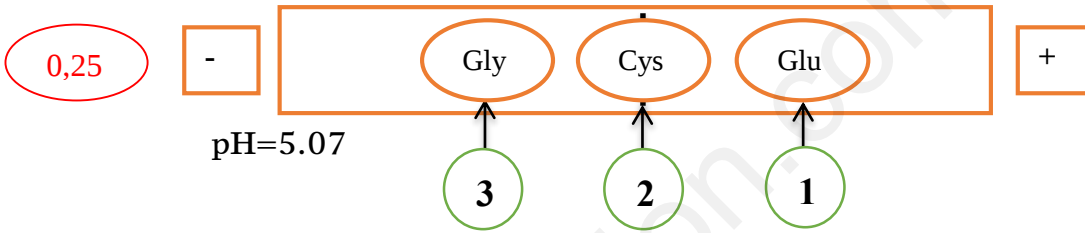
- تفاعل بيوري مع ببتيـد الجلوتاثيون يعطي نتيجة إيجابية وهي لون بنفسجي دلالة على أن الببتيـد يحتوي على روابط ببتيـدية. (0,25)
- تفاعل كزانتوبروتيك مع ببتيـد الجلوتاثيون يعطي نتيجة سلبية دلالة على أن الببتيـد لا يحتوي على أحماض أمينية عطرية. (0,25)

(4) الصيغ الأيونية للحمض الأميني Gly عند تغير pH من 1 إلى 12



(5)

أ-



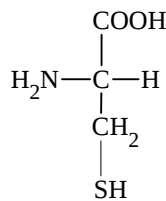
التعليل :

Glu : $\text{pH} > \text{pH}_i$: الحمض الأميني على شكل أنيون A^- أي يتجه نحو القطب الموجب .

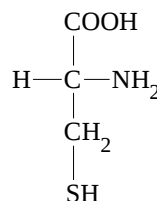
Cys : $\text{pH} = \text{pH}_i$: الحمض الأميني متعادل كهربائيا أي لا يهاجر يبقى في الوسط. (0,25x3)

Gly : $\text{pH} < \text{pH}_i$: الحمض الأميني على شكل كاتيون A^+ أي يتجه نحو القطب السالب.

ب- تمثيل فيشر لـ Cys:



L

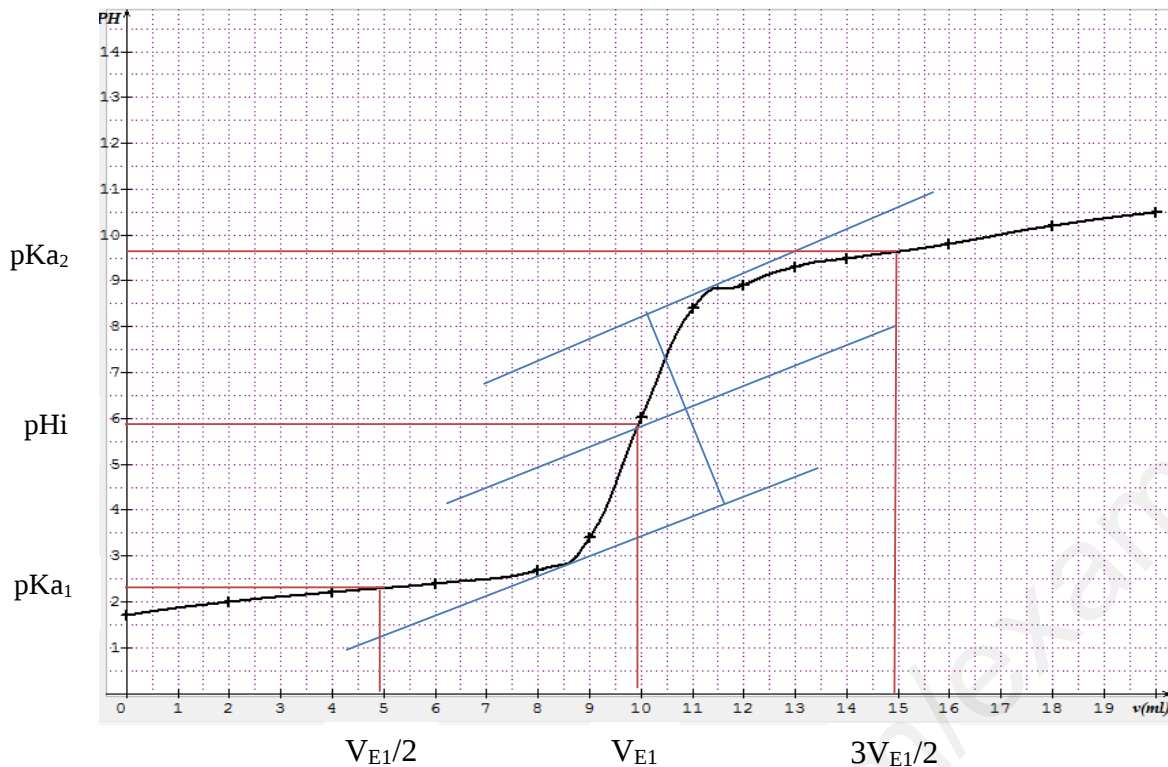


D

(0,25x2)

-II

(1) رسم المنحنى (V_{NaOH}) $\text{pH} = f$



0,5

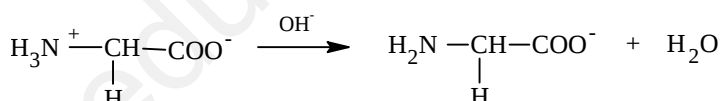
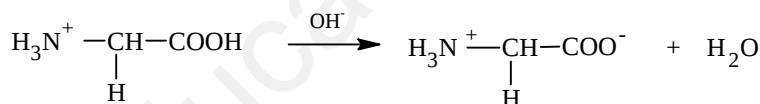
(2) تحديد قيمة الـ pK_{a2} ، pK_{a1} ، pH_i بيانيا

- من البيان نجد أن : $pK_{a2}=9.6$ ، $pK_{a1}= 2.3$ ، $pH_i= 5.9$ 0,25x3

(3) من جدول الأحماض الأمينية المعطى نستنتج أن الحمض الأميني الذي تمت معايرته هو الغليسين Gly

(4) التفاعلات الحاصلة أثناء المعايرة:

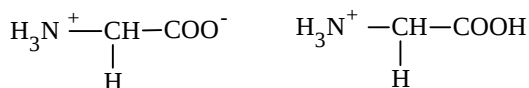
0,25



0,25x2

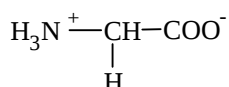
(5) الصيغ الأيونية التي يأخذها الحمض الأميني Gly :

عند $pH=2.3$: الثنائية الموجودة هي Cation و Zwitterion بنسب متساوية 50%.



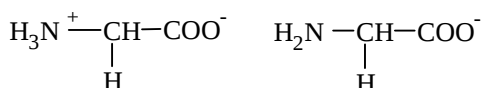
0,25x2

عند $pH=pH_i$: لدينا أيون ثنائي القطب Zwitterion.



0,25

عند $pH=9.6$: الثنائية الموجودة هي Anion و Zwitterion بنسب متساوية 50%.



0,25x2

التمرين الثالث: (06 نقاط)

-I

(1) نوع كل من التحويلين:

- (a): تحول عند ضغط ثابت (0,25)
 - (b): تحول عند درجة حرارة ثابتة (0,25)
- (2) حساب العمل لكل تحول:

عند ضغط ثابت

$$W_a = -P\Delta V = -P(V_2 - V_1) \quad V_1 = nRT_1/P \quad \text{و} \quad V_2 = nRT_2/P \quad (0,25)$$

$$\begin{aligned} W_a &= -P(nRT_2/P - nRT_1/P) \\ &= -P \cdot nRT/P(T_2 - T_1) \\ &= -nRT(T_2 - T_1) = -1 \cdot 8.314(546 - 273) \\ &= -2269.7J \end{aligned} \quad (0,25)$$

عند درجة حرارة ثابتة

$$W_b = -nRT \ln(P_1/P_2) \quad (0,25)$$

$$\begin{aligned} W_b &= -nRT \ln(1/2) \\ &= -1 \cdot 8.314 \cdot 546 \cdot \ln(1/2) \\ &= 3146.5J \end{aligned} \quad (0,25)$$

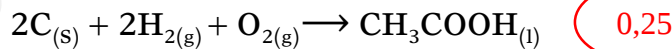
(3) استنتاج العمل الكلي:

$$W_T = W_a + W_b = -2269.7 + 3146.5 = 876.8J \quad (0,25)$$

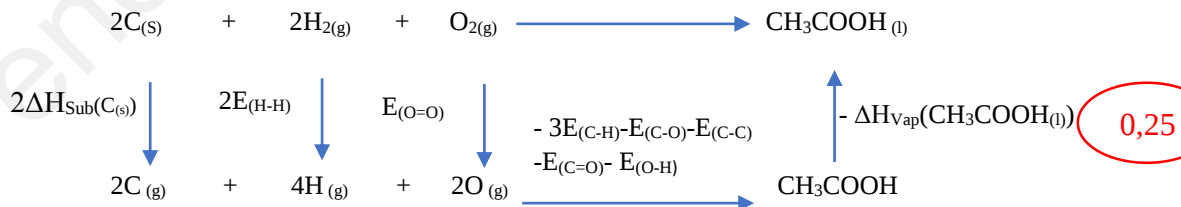
(4) استنتاج قيمة كمية الحرارة Q لتحول b : $\Delta U = Q + W = 0$ ومنه $Q = -W = -3146.5J$ (0,5)

-II

(1) موازنة المعادلة:

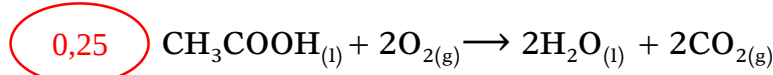


(2) حساب أنطالبي تشكل حمض الخل $\Delta H_f(CH_3COOH_{(l)})$:



$$\begin{aligned} \Delta H_f(CH_3COOH_{(l)}) &= 2\Delta H_{Sub}(C_{(s)}) + 2E_{(H-H)} + E_{(O=O)} - 3E_{(C-H)} - E_{(C-O)} - E_{(C-C)} - E_{(C=O)} - E_{(O-H)} - \Delta H_{vap}(CH_3COOH_{(l)}) \\ &= 2(717) + 2(436) + 498 - 3(413) - 348 - 810 - 351 - 463 - 51.6 \\ &= -458.6kJ/mol \end{aligned} \quad (0,25)$$

(3) حساب أنطالبي احتراق حمض الخل السائل عند 110°C :



$$\text{0,5} \quad \Delta H_{383} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{373} \Delta C_{P1} + \int_{373}^{383} \Delta C_{P1} + \Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}_{(l)})$$

$$= \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_{P1} (373-298) + \Delta C_{P2} (383-373) + \Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}_{(l)})$$

$$\text{0,25} \quad = -876 + \Delta C_{P1} (373-298) + \Delta C_{P2} (383-373) + 44$$

$$\text{0,25} \quad \Delta C_{P1} = \sum C_P (\text{النواتج}) - \sum C_P (\text{المتفاعلات})$$

$$= 2C_P(\text{CO}_{2(g)}) + 2C_P(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - C_P(\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}) - 2C_P(\text{O}_{2(g)})$$

$$= 2(37.58) + 2(75.29) \cdot 10^{-3} - 123.1 - 2(29.36)$$

$$\text{0,25} \quad = 43.92 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta C_{P2} = \sum C_P (\text{النواتج}) - \sum C_P (\text{المتفاعلات})$$

$$= 2C_P(\text{CO}_{2(g)}) + 2C_P(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - C_P(\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}) - 2C_P(\text{O}_{2(g)})$$

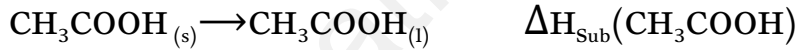
$$= 2(37.58) + 2(33.58) - 123.1 - 2(29.36)$$

$$\text{0,25} \quad = -39.5 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta H_{383} = -876 + 43.92 (373-298) \cdot 10^{-3} - 39.5 (383-373) \cdot 10^{-3} + 44 = -832.06 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{0,25} \quad \Delta H_{383} = -832.06 \text{ kJ/mol}$$

(4) حساب أنطالبي انصهار حمض الخل $\Delta H_{\text{Sub}}(\text{CH}_3\text{COOH})$



$$\Delta H_{\text{Sub}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Delta H_f(\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}) - \Delta H_f(\text{CH}_3\text{COOH}_{(s)}) = -458.6 - (-495.25) \quad \text{0,25}$$

$$\Delta H_{\text{Sub}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = -36.65 \text{ kJ/mol} \quad \text{0,25}$$

على المترشح أن يختار أحد الموضوعين التاليينالموضوع الأولالتمرين الأول: (07ن)

I-إمالة 2.6g من السين (A) في وجود شوارد الزئبق تتطلب 1.8g من الماء

لينتج مركبا مستقرا (B) .

نفاعل المركب (B) مع هيدريد الليثيوم والألمنيوم المتبوع بالإمالة يعطي المركب (C) ،

تسخين المركب (C) عند 170°C بوجود حمض الكبريت يعطي المركب (D) .

1. استنتج الصيغة العامة للمركب (A) .

2. استنتج الصيغ نصف المفصلة للمركبات A , B , C , D .

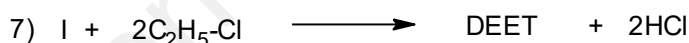
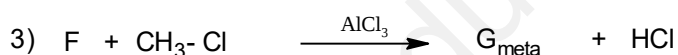
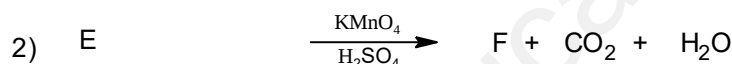
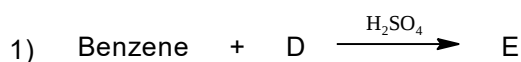
3. بلمرة المركب (D) تعطي البوليمير (P) .

أ. اكتب معادلة البلمرة مع ذكر نوع البلمرة .

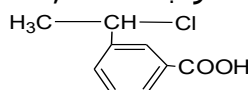
ب. مثل مقطعا لهذا البوليمير يتكون من اربع وحدات بنائية محدود الطرف الايسر .

ج. اذا علمت ان درجة بلمرة البوليمير تقدر 2021 جد كتلته المتوسطة .

-II DEET مبيد فعال لمختلف الحشرات ، يمكن تحضيره عبر سلسلة التفاعلات التالية :



1. اوجد الصيغ النصف المفصلة للمركبات E , F , G , H , I ، DEET



انطلاقا من المركب F و D وكواش

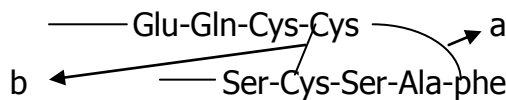
2. اقترح طريقة لتحضير

شائعة من اختيارك .

يعطى: C= 12g/mol ; O= 16g/mol ; H= 1g/mol

التمرين الثاني (07ن)

-I يؤدي المركب العضوي A دورا هاما في العضوية وتمثل بنيته الكيميائية في الوثيقة التالية .



1- يعطي المركب A تفاعلا إيجابيا مع اختبار بيوري واختبار كزانو بروتيك .

أ. ما هو الفرق بين الاختبارين ؟

ب. ما إسم الروابط a و b ؟

2- من بين نواتج إمالة المركب A المركبات الموجودة في الجدول .

أ. صنف هذه الأحماض الأمينية .

ب. جد الصيغة النصف المفصلة للمركب Cys-Cys الممثل بالرابطة b.

ج. اعط الصيغة النصف المفصلة للستيد Glu-Gln-Cys . واسمه .

د. اكمل الحدول .

٥. اكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني Cys عندما يتغير pH من 1 إلى 12

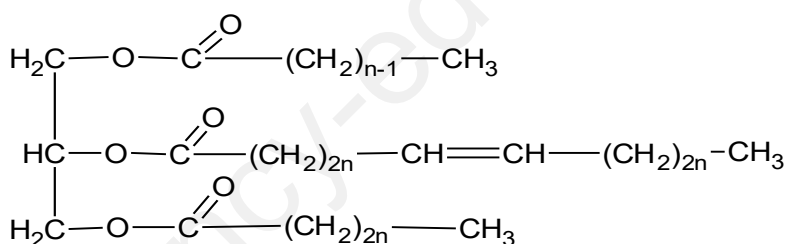
3- نخضع مزيج هذه الأحماض الأمينية للهجرة في جهاز الهجرة الكهربائية ذو قيمة PH. مثالية .

أ. ماهى قيمة PH. المثالية للفصل ؟

ب. وضح مواقع هذه الأحماض الامينية على شريط الهجرة الكهربائية.

الحمض الاميني	pKa ₁	PKa ₂	Pka _R	pH _i	الجذر R
Cys	1.96	10.28	8.18		-CH ₂ -SH
Glu	2.19	9.67		3.22	-(CH ₂) ₂ -COOH
Gln		9.13	////////	5.65	-(CH ₂) ₂ -CO-NH ₂

II - غلیسرید ثلاثی له قرینه پود $I_i = 35.28$ تعطي صغته کما يلي :



(1) احسب الكتلة المولية لهذا الغليسريد .

(2) احسب قرينة تصينه I_S .

(3) استنتج العدد (n) ثم اكتب الصيغة النصف المفصلة لهذا الغليسريد .

(4) استنتج الصيغة النصف المفصلة للأحماض الدهنية المشكّلة للجليسرید، وموزها المختصرة.

يعطى: $I = 127 \text{g/mol}$. $H = 1 \text{g/mol}$. $C = 12 \text{g/mol}$. $O = 16 \text{g/mol}$

التمرين الثالث : (06ن)

✓ مسعر حراري أديباتيكي سعته الحرارية مهملة يحتوي على 500cm^3 من الماء عند $T_1 = 20^\circ\text{C}$ نحرق

فيه 2.17cm^3 من الإيثانول السائل $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(L)}$ فكانت درجة الحرارة النهائية المسجلة هي :

$$T_f = 52^\circ\text{C}$$

1. احسب كمية الحرارة الناتجة عن هذا الاحتراق علما أن : $C_{H_2O} = 4.185\text{J} / \text{g.k}$

2. احسب حرارة الاحتراق المولية ΔH°_{Comb} للإيثانول علما أن كتلته الحجمية هي :

$$\rho_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1.04\text{g} / \text{cm}^3$$

وهل تفاعل احتراق الإيثانول السائل ماص او ناشر للحرارة ؟ علل إجابتك

3. اكتب تفاعل احتراق الإيثانول السائل موضحا امامه أنطا لبي الاحتراق

4. احسب أنطا لبي تشكيل الإيثانول السائل $\Delta H_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})L}$ باستعمال المعطيات التالية :

$$\Delta H^\circ_{f(\text{H}_2\text{O})L} = -286\text{kJ} / \text{mol} , \quad \Delta H^\circ_{f(\text{CO}_2)g} = -393\text{kJ} / \text{mol}$$

5. احسب أنطا لبي تشكل الإيثانول الغازي $\Delta H^\circ_{f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})g}$ باستعمال المعطيات التالية:

$\Delta H_{Sub(\text{C}_s)}$	$\text{C}-\text{O}$	$\text{O}-\text{H}$	$\text{O}=\text{O}$	$\text{C}-\text{C}$	$\text{C}-\text{H}$	$\text{H}-\text{H}$	الرابطة
717	351	463	498	348	413	436	$E(\text{Kj} / \text{mol})$

6. احسب انطالبي تبخر الإيثانول $\Delta H_{vap(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})L}$

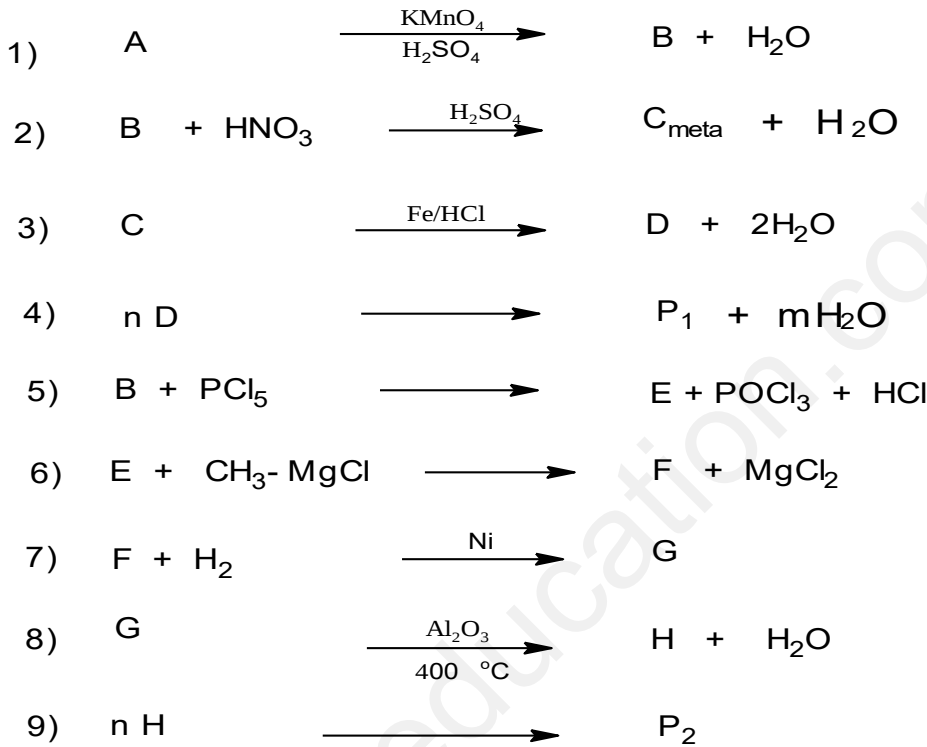
الموضوع الثاني

التمرين الأول: (07ن)

✓ يمكن تحضير البوليميرين P_1 و P_2 انطلاقا من فحم هيدروجيني أرماتي A صيغته العامة من

الشكل (C_nH_{2n-6}) نسبة الكربون فيه % 91.30

1. اوجد الصيغة الجزيئية المجملّة للمركب A .
2. اكتب الصيغ النصف المفصلة الممكنة للمركب A .
3. انطلاقا من المركب A نجري سلسلة التفاعلات التالية :



- أ. اوجد الصيغ نصف المفصلة للمركبات B , C , D , E , F , G . P_1 . P_2 .
- ب. سم البوليميرين الناتجين .
- ج. احسب الكتلة المتوسطة للبوليمير P_1 إذا علمت أن درجة البلمرة $(n = 2021)$.
- د. مثل مقطعا من البوليمير P_1 يتكون من ثلاث وحدات بنائية ومحدود من الطرف الايمن .
4. يعتبر البوليمير P_2 ذو اهمية صناعية يمكن تحضيره مخبريا انطلاقا من 5ml من المركب H ووفق مرحلتين اذكرهما
5. إذا كانت كثافة المركب H هي $d = 0.9$ احسب كتلة المونومير H المستعملة في التحضير
6. احسب مردود التفاعل إذا كان m_p المتحصل عليها في نهاية التجربة هي 3.915g

التمرين الثاني : (07ن)

I- زيت جوز الهند من مكوناته الاساسية نوعين من الغليسريدات المتجانسة حيث قرينة يودها معدومة

$$TG_1 \text{ له قرينة أستر } I_e = 232.68$$

$$TG_2 \text{ يتكون من حمض دهني له قرينة حموضة } I_a = 218.75$$

1. احسب الكتلة المولية لكل من TG_1 ، TG_2 .
2. استنتج قرينة التصبن لكل من TG_1 ؛ TG_2 .
3. احسب قرينة التصبن للزيت I_s إذا علمت أنه يتكون من 60 % من TG_1 و 40 % من TG_2 .
يعطى: $N=14g/mol$. $O=16g/mol$. $C=12g/mol$. $H=1g/mol$. $k = 39g/mol$..

II- انطلاقا من معطيات الجدولين اجب :

الحمض الاميني A	عند $PH = 1$ يكون من الشكل A^{++}
الحمض الاميني B	عند $PH = 9.13$ يكون $50\%A^+, 50\%A^-$
الحمض الاميني C	ليس له مما كبات ضوئية
الحمض الاميني D	عند $PH = 5.07$ يكون متعادل كهربائيا A^{+-}

1. انسب واكتب الصيغ النصف المفصلة للأحماض الامينية .
2. اعط تمثيل فيشر للصورة D للحمض الأميني B .
3. اكتب الصيغ الايونية للحمض الاميني D عندما يتغير PH من 1 إلى 12 .
4. نضع في جهاز الهجرة الكهربائية مزيج من الاحماض A . B . C . عند $PH = 6$ وضح بالرسم مواقع الاحماض الامنية في شريط الهجرة .
5. اكتب الصيغ الايونية السائدة للأحماض A . B . C عند $PH = 6$ يعطى :

الحمض الاميني	الجذر	PKa_1	PKa_2	PKa_R	PH_i
السيستئين Cys	$-CH_2-SH$	1.96	10.28	8.18	5.07
الجليسين Gly	$-H$	2.4	9.60	//////////	6
فينيل الانين Phe	$-CH_2-C_6H_5$	1.83	9.13	//////////	5.48
الليزين Lys	$-(CH_2)_4-NH_2$	2.18	8.95	10.53	9.74

التمرين الثالث: (06ن)

I - مسعر حراري سعته الحرارية $C = 130J / k$ يحتوي على كتلة $m_1 = 100g$ من الماء عند درجة حرارة

T_1 نضيف اليه كتلة $m_2 = 100g$ من الماء درجة حرارته $T_2 = 40^\circ C$ عند التوازن

نسجل درجة الحرارة $T_f = 30^\circ C$

احسب درجة الحرارة الابتدائية T_1 .

يعطي : $C_{H_2O} = 4.185J / g.k, \rho_{H_2O} = 1g / ml$

II - يتعرض $0.5mol$ من غاز النيون (نعتبره مثالي) لتحويلات عكوسه فينتقل من :

تحويل عند ضغط ثابت من الحالة **1** ($P_1 = 10^5 pa, V_1 = 12L, T_1 = ?$)

الى الحالة **2** ($P_2 = ?, V_2 = 18L, T_2 = 433k$)

تحويل عند حجم ثابت من الحالة **2** الى الحالة **3** ($p_3 = 2.10^5 Pa, V_3 = ?, T_3 = 866k$)

1. احسب كل من V_3, P_2, T_1 .

2. احسب العمل W وكمية الحرارة Q لكل تحويل .

3. استنتج الطاقة الداخلية للغاز ΔU في كل تحويل .

علما ان : $R = 8.314J / mol.k, C_p = 20.78J / mol.k, C_p - C_v = R$

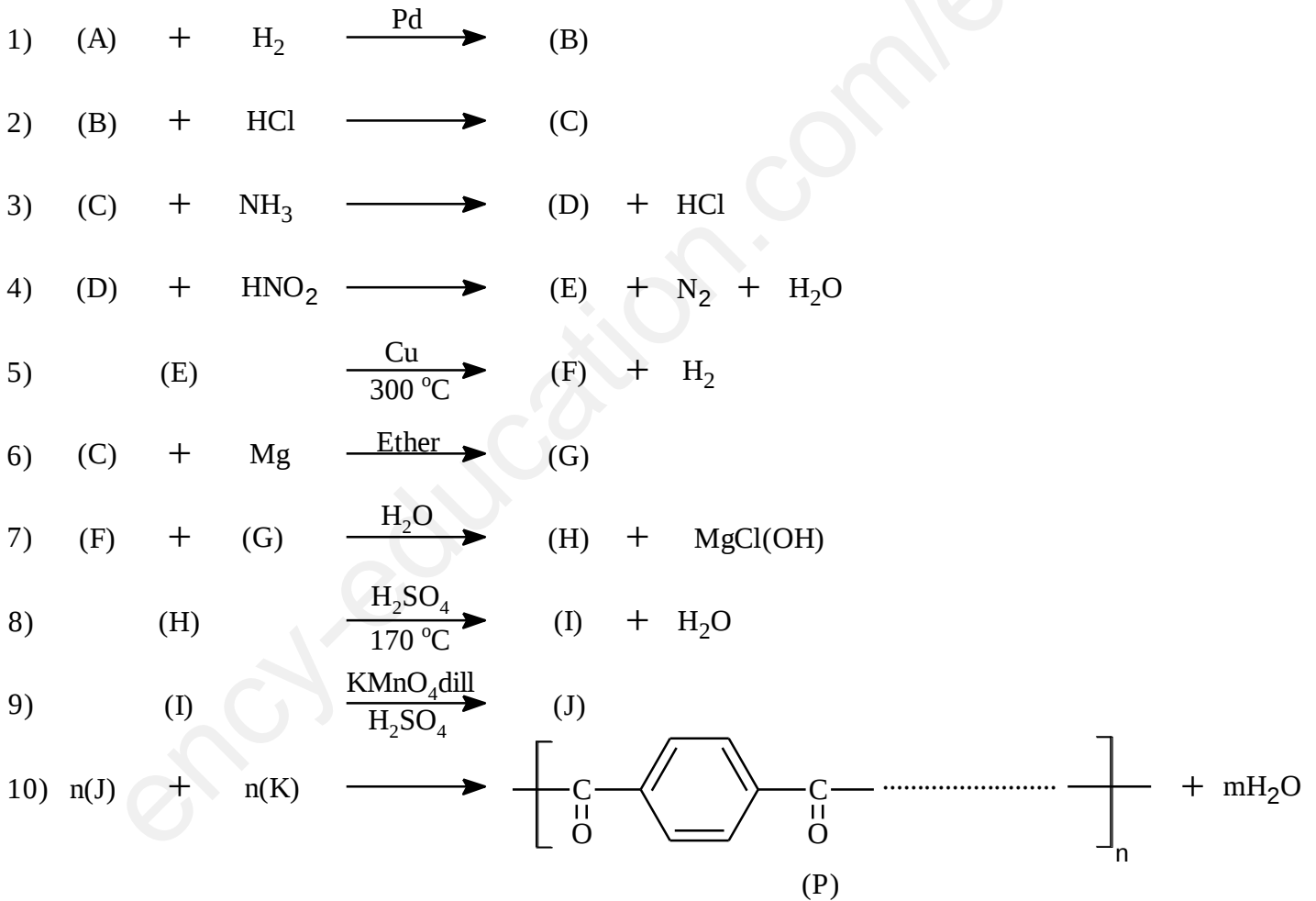


على المترشح أن يختار أحد الموضوعين الآتيين :

الموضوع الأول

التمرين الأول :

⇒ لتكن سلسلة التفاعلات التالية :



1 علما ان المركب A ألسين غازي النسبة الكتلية للكربون على الهيدروجين فيه تساوي 12، عين صيغته المجملية و استنتج صيغته نصف المفصلة.

2 جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات : (P),(L),(K),(J),(I),(H),(G),(F),(E),(D),(C),(B),(A)

3 المركب (H) يمتاز بتماكب فراغي ما هو ؟ علل و مثل متماكباته الفراغية

4 اقترح سلسلة تفاعلات تسمح بتحضير المركب (H) انطلاقا من المركب (G) و CH_3-CN

5 ما نوع التفاعل رقم 10 ؟

6 احسب الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير (P) اذا كانت درجة البلمرة $n=500$

يعطى : $M_H = 1 \text{ g/mol}$, $M_C = 12 \text{ g/mol}$, $M_O = 16 \text{ g/mol}$

التمرين الثاني :

I. زيت سمك المنهدين Menhaden يستهلك للوقاية من العديد من الأمراض من بينها امراض القلب كما يستعمل كمكمل غذائي ، علما أن هذه المادة الدهنية لا تتفاعل مع محلول KOH الا بتسخين و انه يدخل في تركيبها الأحماض الدهنية التالية :

الوضعية α	AG ₁	Acide Docosapentaénoïque	حمض الدوكوزابنتائويك
الوضعية β	AG ₂	Acide palmitoléique	حمض البالميتوليك
الوضعية α'	AG ₃	Acide laurique	حمض اللوريك

1 ما طبيعة المادة الدهنية المدروسة ، صنفها ؟

2 بهدف تعيين قرينة التصبن لهذا الزيت أنجزت التجارب التالية:

- التجربة 1: تسخين عينة كتلتها 4 g من هذه المادة الدهنية مع محلول كحولي من البوتاس KOH (1mol/L) , ثم معايرة فائض البوتاس بمحلول HCl (1mol/L).
- التجربة 2: تجربة شاهدة: إعادة نفس التجربة السابقة بدون استعمال المادة الدهنية

النتائج مسجلة في الجدول التالي:

التجربة 1 : باستعمال المادة الدهنية	التجربة 2 : دون استعمال المادة الدهنية
$V_1(\text{HCl}) = ? \text{ mL}$	$V_2(\text{HCl}) = 20 \text{ mL}$

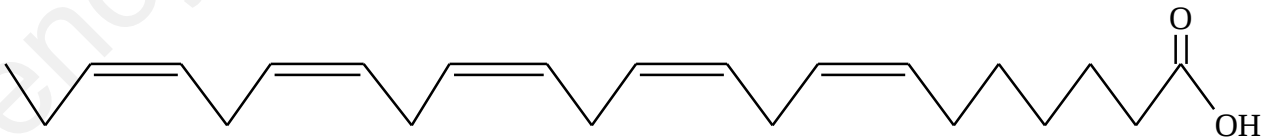
أ- اذا علمت ان قرينة التصبن I_S لهذه المادة الدهنية هي 204,4 احسب الحجم $V_1(\text{HCl})$ المستعمل في التجربة 1

ب- ماذا تمثل كذلك هذه القرينة ؟ عرفها

ج- احسب الكتلة المولية لهذه المادة

يعطى : $M_{\text{KOH}} = 56 \text{ g/mol}$

3 التمثيل الطوبولوجي للحمض الدهني AG₁:



- اعط الكتابة الرمزية ، الصيغة العامة ، الكتلة المولية و الصيغة نصف المفصلة لهذا الحمض الدهني AG₁

4 أكسدة الحمض الدهني AG₂ بمحلول KMnO_4 المركز أعطت حمض أحادي الوظيفة به 7 ذرات كربون و حمض ثنائي الوظيفة به 9 ذرات كربون

- استنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني AG₂ و كتلته المولية

5 علما ان الحمض الدهني AG₃ لا يتفاعل مع اليود I_2

أ- احسب كتلته المولية و استنتج صيغته العامة و نصف المفصلة

ب- اعط الصيغة نصف المفصلة لهذا الغليسيريد و تسميته

ج- احسب قرينة اليود لهذا الغليسيريد

$M_I = 127 \text{ g/mol}$ يعطى :

II. لديك الجدول التالي :

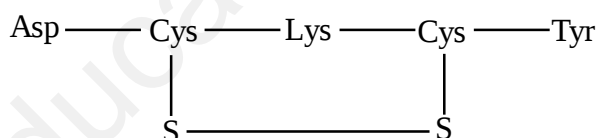
حمض الأميني	ليزين Lys	حمض الأسبارتيك Asp	سستين Cys	تيروزين Tyr
الجذر R	$-(CH_2)_4-NH_2$	$-CH_2-C(=O)-OH$	$-CH_2-SH$	$-CH_2-C_6H_4-OH$
pKa ₁	2,18	1,88		2,20
pKa ₂	8,95	9,60	10,8	9,11
pKa _R	10,53		8,3	10,07
pH _i		2,77	5,07	5,66

(1) أكمل الجدول مبررا اجابتك

(2) صنف الأحماض الأمينية السابقة

(3) مثل المماكبات الضوئية لأحد الأحماض الأمينية مع إعطاء التسمية D و L

(4) يتشكل خماسي بيتيد وفق هذا الترتيب من الأحماض الأمينية :



أ- مثل هذا الببتيد مبينا نوع الروابط المتشكلة

ب- أعط صيغة البيتيند عند $\text{pH} = 12$

(5) الهجرة الكهربية لمزيج مكون من 3 أحماض أمينية من الجدول السابق عند pH معين أعطى النتائج التالية:

-	A	B	C	+
----------	----------	----------	----------	----------

أ- ما هي قيم pH الوسط التي تتناسب مع نتائج هذه الهجرة من الجدول السابق

ب- حدد الأحماض الأمينية A , B , C مع التعليل حيث B يقبل احتمالين حسب قيم pH الوسط حددهما

التمرين الثالث:

للمفاعل احتراق الكربون الصلب $C_{(s)}$ يتم وفقا للمعادلة التالية :



- تحت ضغط 1 atm و حرارة $25^{\circ}C$ ، تحترق 6g من الكربون $C_{(s)}$ داخل مسعر حراري C_{cal} يحتوي على 500g من الماء . يرافق هذا الاحتراق ارتفاع في درجة الحرارة بـ $15^{\circ}C$ و تحرير كمية من الحرارة قدرها 196,75 KJ

① أحسب السعة الحرارية للمسعر الحراري C_{cal} .

② استنتج الأنطالبي المولي لتفاعل الاحتراق . ماذا يمثل كذلك هذا الأنطالبي ؟

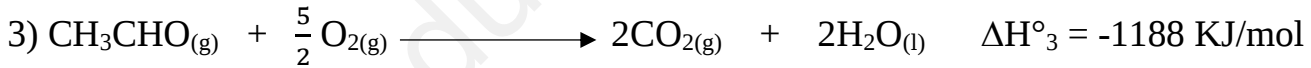
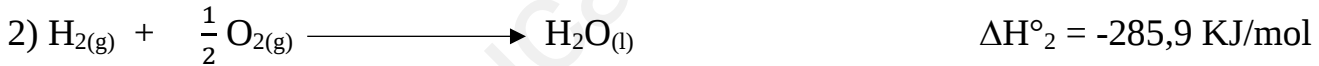
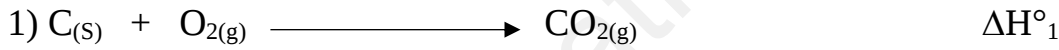
③ احسب العمل W و التغيير في الطاقة الداخلية DU لهذا التفاعل.

④ أحسب أنطالبي تفاعل تشكل غاز $CO_{2(g)}$ عند $200^{\circ}C$.

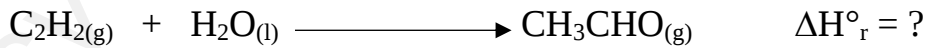
يعطى : $C_{eau} = 4,185 \text{ J/g.K}$, $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$, $1\text{atm} = 1,013.10^5 \text{ Pa}$

المركب	$CO_{2(g)}$	$C_{(s)}$	$O_{2(g)}$
$C_p \text{ (J/mol.K)}$	37,1	8,57	29,4

⑤ أكتب تفاعل تشكل الايثانال الغازي $CH_3CHO_{(g)}$ ثم أحسب $\Delta H_f(CH_3CHO)_{(g)}$ باستعمال انطالبيات التفاعلات التالية:



⑥ يمكن تحضير الايثانال الغازي $CH_3CHO_{(g)}$ انطلاقا من تفاعل اماهة الأسيتلين $C_2H_{2(g)}$ حسب التفاعل التالي :



أ- أحسب انطالبي هذا التفاعل علما ان : $\Delta H_f(C_2H_{2(g)}) = 226,7 \text{ KJ/mol}$

ب- استنتج طاقة الرابطة $C \equiv C$ في جزيء الأسيتلين $C_2H_{2(g)}$

يعطى : $\Delta H^{\circ}_{vap}(H_2O) = 44 \text{ KJ/mol}$

الرابطة	C-H	O-H	C=O	C-C
E (KJ/mol)	413	464	719,6	341,9

انتهى الموضوع الأول

الموضوع الثاني

التمرين الأول:

I. فحم هيدروجيني غازي (A) صيغته العامة C_xH_y ، اذا علمت أن كتلة الكربون به تمثل 8 اضعاف كتلة الهيدروجين و أن الاحتراق التام لـ 0,24L من المركب (A) يحتاج الى 1,32L من غاز الأكسجين.

1 أكتب معادلة تفاعل الاحتراق التام الحادث.

2 أوجد الصيغة الجزيئية العامة للمركب (A).

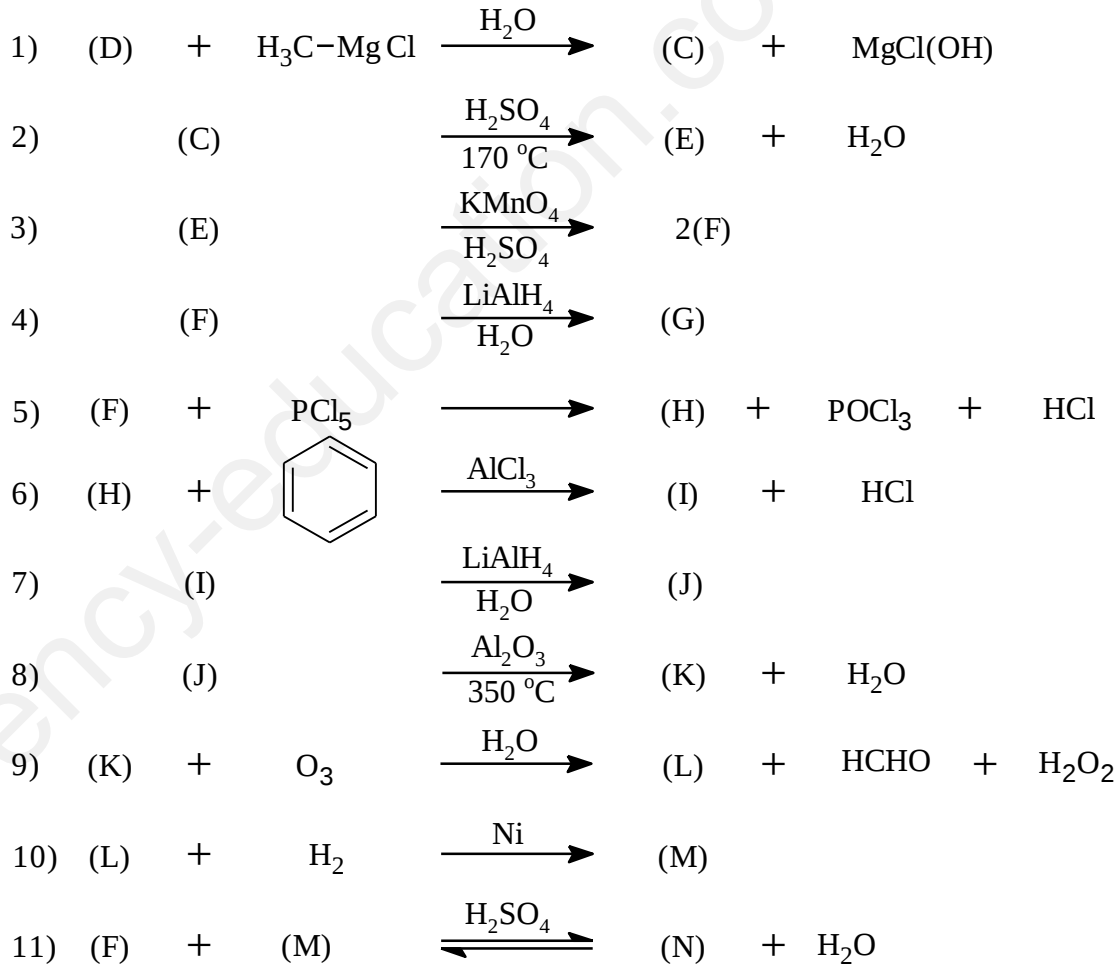
يعطى: $M_C = 12 \text{ g/mol}$, $M_H = 1 \text{ g/mol}$

3 أوجد الصيغ نصف المفصلة له.

4 تفاعل المركب (A) مع الماء يعطي المركب (B) ، و تفاعل المركب (B) مع الهيدروجين يعطي المركب (C)

- جد الصيغ نصف المفصلة للمركب (B) و المركب (C) مع توضيح شروط التفاعل في كل معادلة.

5 يدخل المركب (C) في تحضير ايثانوات البنزيل (المركب N) الذي يمتلك رائحة الياسمين و يستعمل في صناعة العطور و تعطير بعض مواد التجميل وفقا لسلسلة من التفاعلات التالية:



أ- أكمل التفاعلات السابقة و استنتج صيغ المركبات المجهولة: (M),(L),(K),(J),(I),(H),(G),(F),(D),(E),(C)

ب- أكتب معادلة بلمرة المركب (K)

II. لتحضير المركب (P) مخبريا يتم معالجة 30 mL من المركب G مع 30g من KBr في وجود وسط حمضي H_2SO_4 المركز.

أ- أكتب معادلة التفاعل الحادث للحصول على المركب (P)

- يتم إضافة H_2SO_4 المركز في بداية التجربة (المرحلة الأولى) و يتم اضافته كذلك قبل نهاية التجربة (المرحلة الثانية).

ب- ما هو الهدف من إضافة H_2SO_4 المركز في المرحلة الأولى و الثانية

ج- أعط الطريقة المستعملة في فصل المركب (P) عن الماء

د- اثناء فصل المركب (P) عن الماء يظهر المركب (P) في الطبقة العلوية أما الماء و حمض الكبريت في الطبقة السفلية ، فسر ذلك

- بعد اجراء التجربة تم الحصول على 22g من المركب (P).

و- أحسب مردود التجربة

هـ- أحسب حجم المركب (P) الناتج عن اجراء التجربة.

يعطى: $\rho_{(P)} = 1,46g/cm^3$; $\rho_{(H_2SO_4)} = 1,84g/cm^3$; $M_{Br} = 80g/mol$; $M_C = 12g/mol$;

$M_H = 1g/mol$; $M_O = 16g/mol$; $M_K = 39g/mol$; $d_{(G)} = 0,8$

التمرين الثاني:

I. ① حمض دهني (A) قرينة حموضته $I_a = 220,47$ ، أكسدته بواسطة $KMnO_4$ المركز و الوسط الحمضي تعطي حمض ثنائي الوظيفة و حمض أحادي الوظيفة له 7 ذرات كربون

أ- أوجد الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (A) ، ثم أكتب رمزه.

ب- أحسب قرينة اليود I_i له .

② أحادي غليسريد (MG) يتكون من حمض دهني (B) مشبع نسبة الكربون به 75%

أ- أوجد الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (B)

ب- اكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة لأحادي الغليسريد (MG)

ج- أحسب دليل اليود I_i و دليل التصبن I_s لأحادي الغليسريد (MG)

③ زيت نباتي يتكون من 5% من الحمض الدهني (A) و 40% من أحادي الغليسريد (MG) و 55% من ثلاثي غليسريد (TG) متجانس كتلته المولية 722 g/mol مشكل من الحمض الدهني المشبع (D)

أ- أوجد الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (D) و استنتج صيغة ثلاثي الغليسريد (TG)

ب- أحسب دليل الحموضة I_a ، دليل التصبن I_s ، دليل الأسترة I_e و دليل اليود I_i للزيت النباتي.

يعطى: $M_I = 127g/mol$, $M_K = 39g/mol$, $M_O = 16g/mol$, $M_C = 12g/mol$, $M_H = 1g/mol$

II. الاشاتين (L'achatine) هو رباعي ببتيد موجود أساسا في الحلزون العملاق الافريقي الذي يحمل نفس الاسم و يستعمل في مجال الصيدلة كمثير للخلايا العصبية (Neuro-excitateur). التحليل المائي لهذا الببتيد أعطى الأحماض الأمينية التالية:

pHi	الجزء R	الحمض الأميني
5,48	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	فينيل ألانين Phe
5,97	$-\text{H}$	غليسين Gly
2,77	$-\text{CH}_2-\text{COOH}$	حمض الأسبارتيك Asp
6,01	$-\text{CH}_3$	ألانين Ala

1 علما ان :

- الحمض الأميني الأول (من جهة $-\text{NH}_2$ الحرة) غير نشيط ضوئيا.
- الحمض الأميني الثاني يعطي نتيجة إيجابية مع كاشف كزانثوبروتينيك.
- الحمض الأميني الأخير (من جهة $-\text{COOH}$ الحرة) يأخذ شكل أنيون عند $\text{pH} = 4$.

أ- اعط تسلسل الأحماض الأمينية في هذا الببتيد ، مثل صيغته نصف المفصلة و اذكر اسمه النظامي.

ب- ماذا يعطي هذا الببتيد مع كاشف بيوري ؟ علل اجابتك.

ج- أكتب صيغة هذا الببتيد عند $\text{pH} = 12$.

2 صنف الأحماض الأمينية المكونة للببتيد.

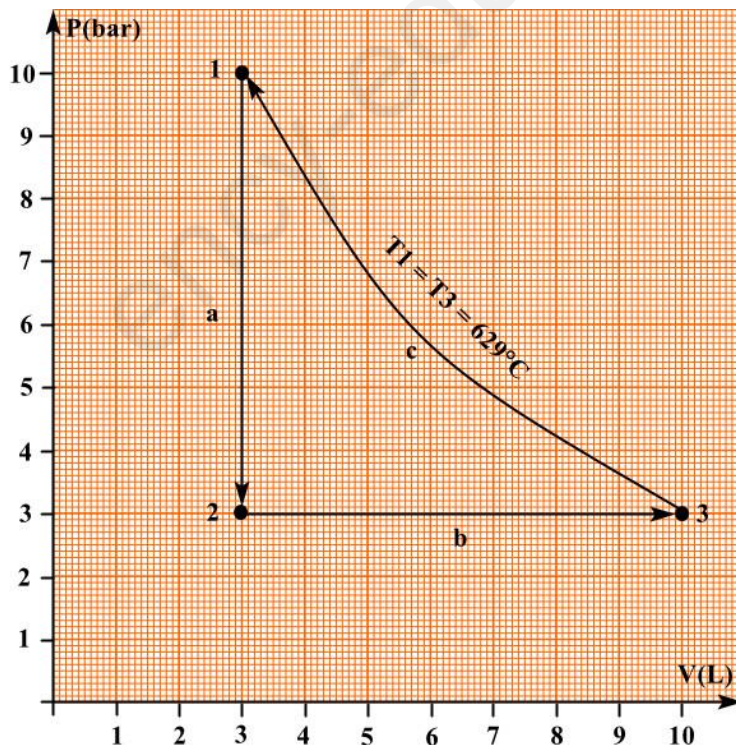
3 احسب pKa_1 لحمض الأسبارتيك علما ان : $\text{pKa}_2 = 9,6$ ، $\text{pKa}_R = 3,66$

4 الهجرة الكهربائية لمزيج من الأحماض الأمينية التالية: Phe , Asp , Ala عند $\text{pH} = 6$ ، أعطت المخطط التالي:

-		1	2	3	+
---	--	---	---	---	---

- انسب الأحماض الأمينية الثلاثة السابقة الى الأرقام 1 ، 2 ، 3 مع الشرح.

التمرين الثالث:



I. نخضع 11,6g من الهواء لثلاثة تحولات عكوسة (a) ، (b) و (c) كما هو موضح في الرسم المقابل:

1 استخرج من البيان متغيرات الحالة (P,V,T) للحالات الثلاثة 1 ، 2 ، 3 و احسب عدد مولات الهواء المستعملة في التجربة.

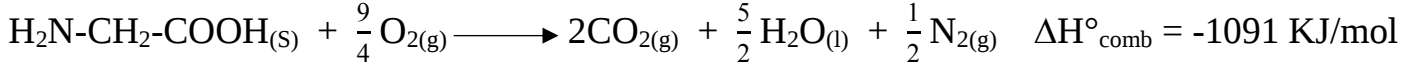
2 احسب درجة الحرارة T_2

3 احسب العمل W المنجز خلال التحول (c)

4 احسب بـ KJ تغيير الطاقة الداخلية ΔU لكل تحول ثم للدورة كاملة

يعطى: $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $M_{\text{air}} = 29 \text{ g/mol}$, $\frac{C_p}{C_v} = 1,67$, $1\text{bar} = 1,013.10^5 \text{ Pa}$

II. اليك معادلة تفاعل احتراق الغليسين الصلب Gly(s) عند 25°C و $P = 1\text{atm}$:



1- احسب الأنطالبي المولي لتشكل الغليسين $\Delta H^\circ_{f\text{Gly}(s)}$.

يعطي: $\Delta H^\circ_{f\text{CO}_2(g)} = -393 \text{ KJ/mol}$, $\Delta H^\circ_{f\text{H}_2\text{O}(l)} = -286 \text{ KJ/mol}$

2- احسب التغير في الطاقة الداخلية ΔU لتفاعل احتراق الغليسين الصلب Gly(s).

3- احسب أنطالبي احتراق الغليسين عند 110°C .

يعطى:

المركب	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{Gly}_{(s)}$
$C_p \text{ (J/mol)}$	37,45	75,33	33,6	29,44	29,17	8,5
$T_{\text{eb}} \text{H}_2\text{O}_{(l)} = 373^\circ\text{K}$				$\Delta H_{\text{vap}} (\text{H}_2\text{O}) = 44 \text{ KJ/mol}$		

4- احسب أنطالبي تصعيد الغليسين الصلب Gly(s) علما أن $\Delta H^\circ_{f\text{Gly}(g)} = -273 \text{ KJ/mol}$

انتهى الموضوع الثاني

دورة: 2021

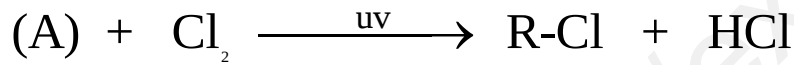
المدة: 04 سا و 30 د

اختبار في مادة: التكنولوجيا (هندسة الطرائق)

على المترشح ان يختار احد الموضوعين التاليين:
الموضوع الاول

التمرين الأول (07 نقاط):

1) تتطلب هلجنة 3 g من الكان (A) كتلة قدرها 7.1 g من غاز الكلور Cl_2 لينتج مركب (B) وفق المعادلة التالية:



(B)

- احسب الكتلة المولية للمركب (A)
- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبين (A) و (B).

يعطى : $Cl = 35.5 \text{ g/mol}$ ، $C = 12 \text{ g/mol}$ ، $H = 1 \text{ g/mol}$

2) نخضع المركب (B) لسلسلة التفاعلات التالية:

- 1) $(B) + Mg \xrightarrow{R-O-R} (C)$
- 2) $(C) + CH_3-C \equiv N \longrightarrow (D)$
- 3) $(D) + H_2O \longrightarrow (E) + MgClOH$
- 4) $(E) + H_2O \longrightarrow (F) + NH_3$
- 5) $(F) + (C) \xrightarrow{H_2O} (G) + MgClOH$
- 6) $(G) \xrightarrow[400^\circ C]{Al_2O_3} (K) + H_2O$
- 7) $(K) \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} (F) + (L)$
- 8) $(L) + PCl_5 \longrightarrow (M) + POCl_3 + HCl$
- 9) $(M) + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} (N) + HCl$
- 10) $(N) \xrightarrow[H_3O^+]{Zn} (O)$
- 11) $(O) + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} (Q)_{para} + HCl$

جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات B , C , D , E , F , G , K , L , M , N , O , Q

- (3) - نترجة المركب (O) بواسطة HNO_3 في الوضع بارا تعطي مركب (W).
 - اكسدة المركب (W) في وجود KMnO_4 وحمض الكبريت المركز تعطي مركب (X).
 - ارجاع المركب (X) في وجود Fe و HCl تعطي مركب (Y).
 - بلمرة المركب (Y) تعطي بوليمير (P).
 جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات W ، X ، Y ، P مع إعادة كتابة معادلات التفاعل.

التمرين الثاني (07 نقاط):

الجزء الأول:

- (1) غليسيريد احادي (A) له $I_i = 0$ ، ونسبة الاكسجين به تساوي 19.39
 - احسب كتلته المولية
 - جد الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (AG) المكون له
 - اكتب الصيغة نصف المفصلة لـ (A) علما ان الحمض الدهني مرتبط في الموضع β
 (2) حمض دهني (B) رمزه $\text{Cn} : 2\Delta^{9,12}$ وقرينة تصبئه $I_s = 200$
 - جد الصيغة نصف المفصلة له ثم كتابته الطبولوجية
 (3) غليسيريد ثلاثي (TG) ناتج عن تفاعل مول من (A) مع مولين من (B) ، اكتب معادلة التفاعل مستنتجا صيغة (TG).
 (4) عينة زيت تحتوي على (TG) و (B) بنسب مختلفة.
 - اذا علمت ان قرينة حموضة العينة $I_a = 14$ فما هي نسبة (B) في هذه العينة.
 - احسب قرينة تصبن عينة الزيت.

يعطى : $\text{H} = 1 \text{ g/mol}$ ، $\text{C} = 12 \text{ g/mol}$ ، $\text{O} = 16 \text{ g/mol}$ ، $k = 39 \text{ g/mol}$

الجزء الثاني :

خماسي ببتيدي : Lys-Cys-Asp-Ile-Phe

- (1) - سم خماسي الببتيدي
 - صنف الاحماض الامينية الناتجة عن امأته
 - ما هو الحمض الاميني الذي يملك ذرتي كربون كيراليتين ، اعط تمثيل فيشر له.
 - ما ناتج تفاعل خماسي الببتيدي مع بيوري مع التعليل
 - اكتب تفاعل الحمض الاميني phe مع كزانتوبروتيك
 - اعط صيغة الببتيدي السابق عند $\text{Ph} = 13$
 (2) اخضع مزيج من الاحماض الامينية السابقة الى الهجرة الكهربائية عند $\text{Ph} = 5.48$
 - مثل مواقع الاحماض الامينية على جهاز الهجرة الكهربائية
 - علل اختلاف مسافة الهجرة بين Ile و Lys
 - اعط الصيغ الايونية للحمض الاميني Cys حسب تغير قيم ال Ph

(3) - اكتب تفاعل الاسبارتيك مع حمض النتروز

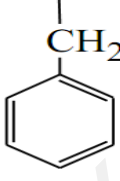
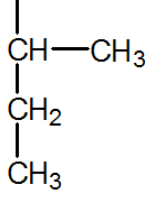
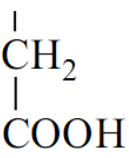
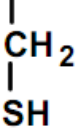
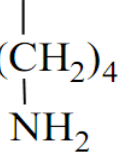
- اكتب تفاعل تشكل الببتيد Phe-Asp : (p)

الاسبارتام محلى صناعي ناتج عن تفاعل الوظيفة الحمضية من جذر الاسبارتيك في ثنائي الببتيد (p) مع الميثانول

- ما نوع التفاعل الحادث

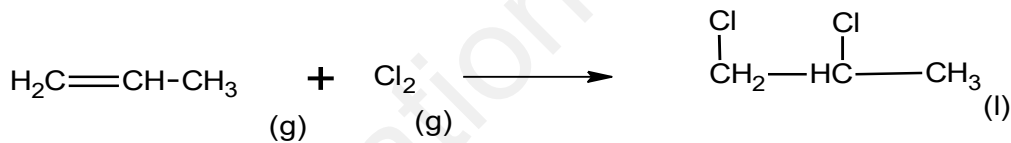
- اكتب معادلة التفاعل

يعطى:

الحمض الاميني	Phe فينيل الانين	Ile ايزولوسين	Asp اسبارتيك	Cys سيستئين	Lys ليزين
السلسلة الجانبية R-					
	PHi = 5.48	PHi = 6.02	PHi = 2.77	Pka ₁ = 1.96 Pka ₂ =10.28 Pka _r =8.18	PHi = 9.74

التمرين الثالث (06 نقاط):

(1) لدينا التفاعل التالي عند 25°C :



- اذا علمت ان الطاقة الداخلية للتفاعل السابق هي $\Delta U = -178.25 \text{ kJ/mol}$ ، احسب انطالبي التفاعل السابق.

- احسب اطلالبي تشكل $(\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2)_{(l)}$ علما ان $\Delta H^\circ_f (\text{C}_3\text{H}_6)_{(g)} = 20.4 \text{ kJ/mol}$

- احسب درجة الحرارة T التي من اجلها يكون انطالبي التفاعل $\Delta H^\circ_T = -181.76 \text{ kJ/mol}$

يعطى: $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

المركب	C_3H_6 (g)	$\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ (g)	Cl_2 (g)
$C_p (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	64.32	154.40	32.30

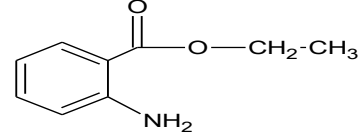
- حدد قيمة طاقة تشكل الرابطة (C-Cl) في المركب $(\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2)_{(l)}$ باستعمال مخطط التشكل.

يعطى : $\Delta H^\circ_{\text{sub}} (\text{C}_{(s)}) = 717 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H^\circ_{\text{vap}} (\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2) = 36.3 \text{ kJ/mol}$

الرابطة	H-H	Cl-Cl	C-C	C-H
$\Delta H^\circ_{\text{diss}} (\text{kJ/mol})$	436	242	348	413

- (2) يتمدد 2 mol من غاز مثالي حجمه $V_1 = 50 \text{ L}$ عند ضغط ثابت $P_1 = 1 \text{ atm}$ منجزاً عملاً قدره $W = 3.04 \text{ kJ}$
- احسب T_2 ، V_2 ، T_1
 - اذا علمت ان التغير في الطاقة الداخلية $\Delta U = 4.75 \text{ kJ}$ ، احسب كمية الحرارة المتبادلة Q .
 - احسب السعة الحرارية للغاز المثالي C_p .

يعطى: $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ، $1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

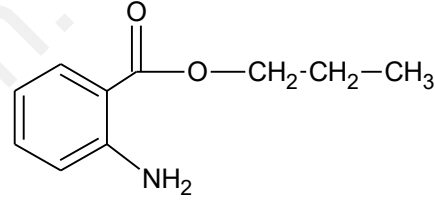
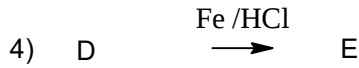
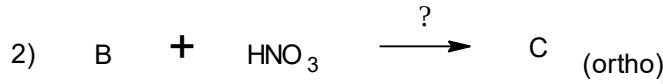
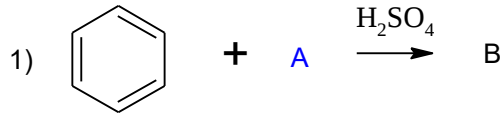


المميز لرائحة العنب ، لدينا كحول A نسبة الكربون فيه 52.17 %

لتحضير المركب

1- اوجد صيغة المجملة للكحول A

نجري على هذا المركب سلسلة التفاعلات التالية :



2- اوجد الصيغ نصف المفصلة ل المركبات B,C,D,E,F,P

3- ماهو الوسيط المستعمل في التفاعل رقم (2)

4- احسب الكتلة المولية للبوليمير P اذا علمت ان درجة البلمرة هي 2000

5- يعالج المركب F بحمض الكبريت H_2SO_4 عند $140^\circ C$.

- اكتب معادلة التفاعل الموافق.

يعطى : H=1 g/mol ، C=12 g/mol ، O=16 g/mol ، N=14 g/mol

التمرين الثاني (07 نقاط) :

الجزء الاول :

رباعي ببتيدي مكون من الأحماض الأمينية التالية :

الحمض	الجذر R	Pka ₁	Pka ₂	pKa _R	PH _i
Lys	H ₂ N-(CH ₂) ₄ -	2.18	8.95	؟	9.74
Tyr	HO-C ₆ H ₄ -CH ₂ -	2,20	؟	10,07	5,66
Val	(CH ₃) ₂ -CH-	2,32	9,62	//	؟
Asp	HOOC-CH ₂ -	؟	9,60	3,66	2,77

1- أكمل الجدول

2- أكتب الصيغ الأيونية لـ Lys عند PH : 1 → 12

3- مثل حسب إسقاط فيشر مما كبات Val:

4- حدد مواضع الأحماض الأمينية على مخطط الهجرة الكهربائية عند : PH = 6 منظم

5- أكتب الصيغة نصف المفصلة للببتيد، Lys-Asp-Val-Tyr

6- يجرى اختبار الكشف عن الببتيدي و الأحماض الأمينية الأروماتية ؟

- أذكر الكاشف الخاص بكل مركب مع ذكر مكوناته

الجزء الثاني:

ثلاثي غليسيريد مكون من الاحماض الدهنية التالية:

(A) : C18 : 2Δ^{9,12} , (B) : C18 : 1Δ⁹ , (C) : C14 : 0

1- اكتب الصيغة النصف مفصلة لكل حمض دهني.

2- أعط الصيغ الممكنة للثلاثي الغليسيريد .

3- أكتب تفاعل الهلجنة باليود و احسب قرينة اليود.

4- أكتب تفاعل الهدرجة مع ذكر اهميته الصناعية.

قمنا باخذ 10g من هذا الزيت و اضفنا اليها 50 ml من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH نظاميته 0.1N و قمنا بتسخين المزيج لمدة 35 دقيقة . ثم أضفنا الى المزيج 3 قطرات من الفينول فتالين و عيرناه بال HCl نظاميته 0.5N فتغير اللون عند حجم التكافؤ . Veq= 5 ml

- أحسب حجم هيدروكسيد البوتاسيوم المتفاعل مع الزيت.

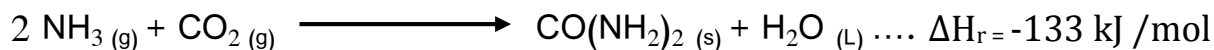
- أحسب قرينة التصبن.

تعطى :

K=39 g/mol , O=16 g/mol, C=12 g/mol ,H=1 g/mol ,I=127 g/mol

التمرين الثالث (06 نقاط):

تعتبر اليوريا $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ من الفضلات التي يطرحها الجسم عن طريق البول و العرق، تنتج هذه الأخيرة في الكبد وفق التفاعل :



1- أحسب قيمة التغير في الطاقة الداخلية لتفاعل السابق عند 25°C في حالة

أ- نعتبر الماء في حالة سائلة

ب- نعتبر الماء في حالة غازية

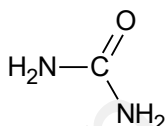
يعطى : $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

2- أحسب الانطالبي المعياري لتشكل اليوريا $\Delta H_f (\text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{s}))$

$$\Delta H_f (\text{H}_2\text{O}) (\text{l}) = -286 \text{ kJ/mol} , \Delta H_f (\text{CO}_2) (\text{g}) = -393 \text{ kJ/mol} , \Delta H_f (\text{NH}_3) (\text{g}) = -46 \text{ kJ/mol}$$

3- أحسب طاقة الرابطة $\Delta H_d (\text{C-N})$ في مركب اليوريا الصلب

$$\Delta H_{\text{Sub}(\text{C})} = 717 \text{ kJ/mol} , \Delta H_{\text{Sub}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)} = 133,1 \text{ kJ/mol} : \text{ يعطى}$$



الرابطة	C=O	N-H	O=O	H-H	N≡N
$\Delta H_d (\text{kJ/mol})$	810	391	498	436	940

4- أحسب انطالبي التفاعل الأول عند 50°C :

يعطى :

المركب	$\text{NH}_3 (\text{g})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
$C_p (\text{J/mol} \cdot \text{K})$	29,72	37,45	75,24	91



اختبار في مادة: التكنولوجيا (هندسة الطرائق) المدة : 04 سا و 30 دقيقة.

على المترشح أن يختار احد الموضوعين التاليين:

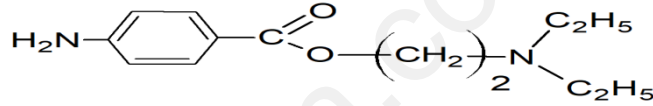
الموضوع الأول

يحتوي الموضوع الاول على 04 صفحات (من الصفحة 01 من 08 إلى الصفحة 04 من 08)

التمرين الأول: (05 نقاط)

1- من أجل تحضير المركب (X) و هو 2- (ثنائي ايثيل أمينو) ايثيل 4 - أمينو بنزنوات

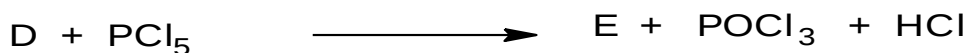
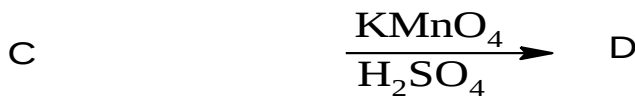
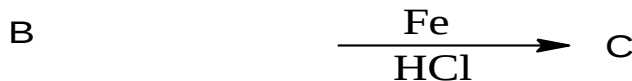
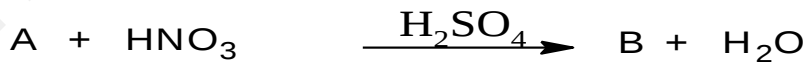
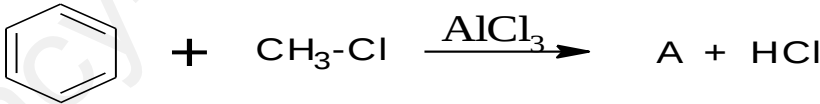
(2 -(diethylamino) ethyl 4-aminobenzoate)



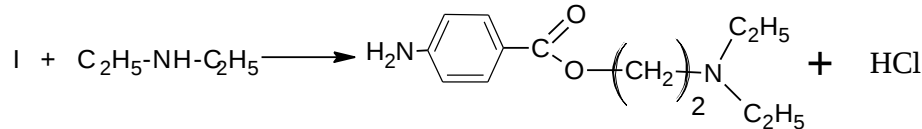
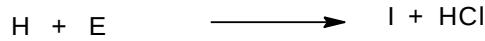
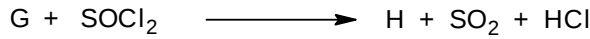
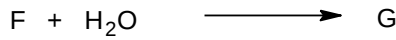
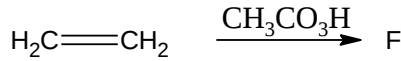
المعروف باسم مخدر موضعي، معد للحقن يستخدم في التخدير الشوكي، الأمراض العصبية والتشنجات والالام الرثوية (الروماتزم) وكذلك للحصول على تأثير مديد للبنسلين بمشاركته معه لأنه يعطي معه مركب ضعيف الذوبان ينحل في المذيبات العضوية ببطء .

نجري سلسلتين من التفاعلات :

من جهة:



و من جهة أخرى :



- استنتج الصيغ نصف المفصلة للمركبات: A , B , C, D, E, F, G, H, I.

2- بلمرة المركب D تعطي بوليمير J .

أ- مانوع البلمرة؟

ب- اكتب معادلة التفاعل الحادثة.

ت- استنتج الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير إذا علمت أن درجة البلمرة تقدر بـ 1700.

يعطى: $M_C=12\text{g/mol}$, $M_H=1\text{g/mol}$, $M_O=16\text{g/mol}$, $M_N=14\text{g/mol}$

التمرين الثاني: (05 نقاط)

I – يتكون زيت من 5% من الحمض الدهني (A) و 45% من ثلاثي الغليسيريدي (B) و 50% من ثلاثي الغليسيريدي (C) .

✓ تعديل 2,82g من الحمض الدهني (A) يتطلب 20mL من (NaOH) بتركيز 0,5N .

✓ أكسدة الحمض الدهني (A) ببرمنغنات البوتاسيوم المركز و في وجود حمض الكبريت المركز تعطي حمض ثنائي الوظيفة له 9 ذرات كربون و حمض أحادي الوظيفة.

1. احسب الكتلة المولية للحمض الدهني (A).

2. استنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (A).

✓ ثلاثي الغليسيريدي (B) له دليل تصبن $I_s=208,4$ متجانس و يتكون من حمض دهني مشبع F.

3 . احسب الكتلة المولية لثلاثي الغليسيريدي (B) و أكتب صيغته نصف المفصلة.

✓ يتكون ثلاثي الغليسيريدي (C) من حمضين من الحمض الدهني (A) و حمض واحد من الحمض الدهني (F).

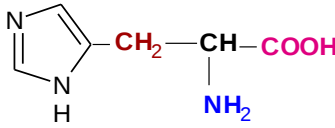
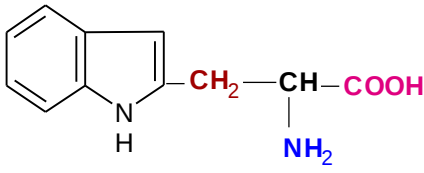
4 . أوجد الكتلة المولية لثلاثي الغليسيريدي (C).

5 . أوجد دليل الحموضة I_a ، دليل التصبن I_s و دليل اليود I_i لهذه العينة من الزيت.

يعطى: $M_I=127\text{g/mol}$, $M_C=12\text{g/mol}$, $M_H=1\text{g/mol}$, $M_O=16\text{g/mol}$

$M_K=39\text{g/mol}$, $M_{Na}=23\text{g/mol}$

II _ لديك الاحماض الامينية التالية:

الأسبارتيك Asp	الهستيدين His	التريبتوفان Trp
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ $\text{pKa}_1=1,88$ $\text{pKa}_2=9,60$ $\text{pKa}_R=3,66$	 $\text{pKa}_1=1,82$ $\text{pKa}_2=9,17$ $\text{pKa}_R=6,00$	 $\text{pKa}_1=2,83$ $\text{pKa}_2=9,39$

1. صنف الاحماض الأمينية السابقة.

2. اكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني (His) عند تغير الـ pH من 1 الى 14.

3. مثل الصورتين L و D للحمض الأميني (Trp).

4. وضعت الاحماض الأمينية السابقة في جهاز الهجرة الكهربائية الذي يحتوي على محلول منظم ذو $\text{pH} = 5,7$

أ - أوجد الصيغ الأيونية المتواجدة لحمض الاسبارتيك و الحمض الأميني التريبتوفان وحدد الصيغ السائدة.

ب - مثل الأحماض الأمينية السابقة على مخطط الهجرة مع الشرح.

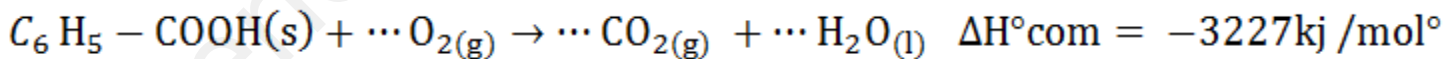
5. نجري على الببتيد (X) و (Y) تحليل بيوري . Y : Asp-His-Trp , X : Trp-Asp - اكمل الجدول.

النتيجة (إيجابي/سلبي)	لون المعقد	يتشكل معقد	يتفاعل مع بيوري	
.....				الببتيد X
.....				الببتيد Y

التمرين الثالث: (06 نقاط)

I _ نضع $m = 0,8624\text{g}$ من حمض البنزويك الصلب في مسعر حراري اديباتيكي يحتوي على 1046g من الماء، نلاحظ ارتفاع درجة الحرارة من $T_1 = 24^\circ\text{C}$ إلى $T_2 = 27,5^\circ\text{C}$ بعد احتراق العينة بالأكسجين.

يعطى : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH(s)}$ و معادلة الاحتراق هي :



علما أن : $M_O=16\text{g/mol}$ $M_C=12\text{g/mol}$ $M_H=1\text{g/mol}$ $C_p(\text{H}_2\text{O})_{(\text{l})} = 75,24\text{J/mol}^\circ\text{K}$

1. ماهي كمية الحرارة Q_1 الناتجة عن احتراق حمض البنزويك الصلب ؟.

2. احسب السعة الحرارية للمسعر.

3. أوجد الانطالبي المعياري ΔH°_f لتشكل حمض البنزويك الصلب .

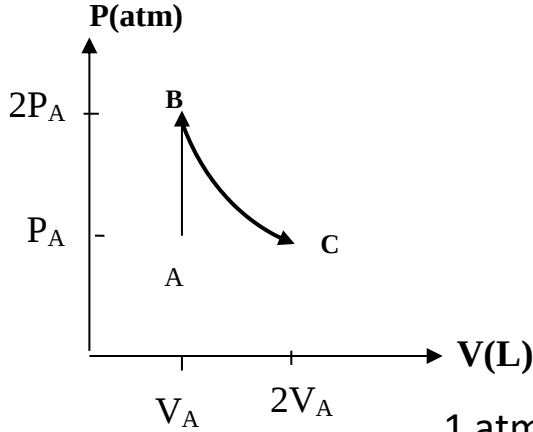
يعطى : $\Delta H^\circ_{f(\text{CO}_2)(\text{g})} = -393\text{kJ/mol}$, $\Delta H^\circ_{f(\text{H}_2\text{O})(\text{l})} = -286\text{kJ/mol}$

4. أوجد أنطالبي الإحتراق لحمض البنزويك الصلب عند $T = 110^\circ \text{C}$ ، علما أن الماء يتبخر عند $T = 100^\circ \text{C}$.

يعطى :

المركب	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH(s)}$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O(l)}$	$\text{H}_2\text{O(g)}$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$C_p(\text{J/mol.k})$	146,7	29,37	75,24	33,58	37,58
$T_{\text{vap}}=100^\circ \text{C}$ $\Delta H_{\text{vap}}=40,7 \text{ KJ/mol}$					

II - يخضع 1mol من غاز مثالي الى التحويلين المتتاليين حسب المخطط التالي:



	P(atm)	V(L)	$^\circ \text{T}(\text{C})$
A	$P_A=5$	$V_A=2$	$T_A=25$
B	$2P_A$	V_A	T_B
C	P_A	$2V_A$	$T_C=T_B$

1. حدد طبيعة التحويل (AB) و التحويل (BC).

2. احسب درجة الحرارة T_B .

3. احسب العمل للتحويل (AB) و التحويل (BC) .

$$1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} , \quad R = 8.314 \text{ J/mol.k}$$

التمرين الرابع: (04 نقاط)

مسعر حراري كتلته و هو فارغ $m_1 = 219,1 \text{ g}$ نضع فيه كتلة من الماء البارد ثم نزن كتلة الجملة (المسعر و الماء $m_2 = 365,7 \text{ g}$) و نقيس درجة الحرارة الابتدائية $T_1 = 20,4^\circ \text{C}$ ، ثم نضيف كتلة m_g من الجليد درجة حرارتها -3°C ثم نزن الجملة (المسعر و الماء و الجليد $m_3 = 387,7 \text{ g}$) و نقيس درجة الحرارة عند التوازن $T_f = 10,6^\circ \text{C}$.

1. احسب الحرارة النوعية لإنصهار الجليد L_{fus} .

2. استنتج الأنطالبي المولي لإنصهار الجليد ΔL_{fus} .

3. اكتب معادلة إنصهار الجليد.

$$\text{يعطى : } C_g = 2.09 \text{ J/g.k} , \quad C_e = 4,185 \text{ J/g.k}$$

انتهى الموضوع الأول

الموضوع الثاني

يحتوي الموضوع الثاني على 04 صفحات (من الصفحة 05 من 08 إلى الصفحة 08 من 08)

التمرين الأول: (05 نقاط)

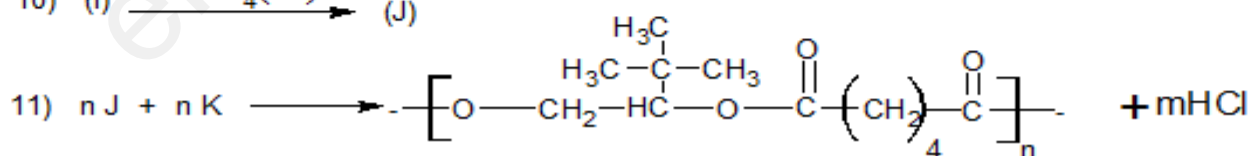
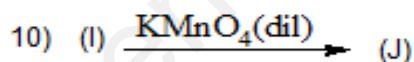
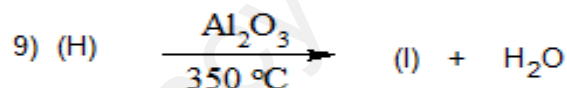
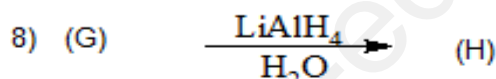
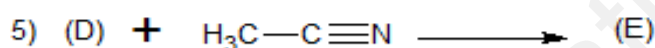
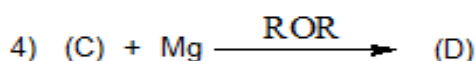
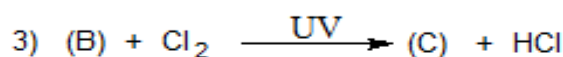
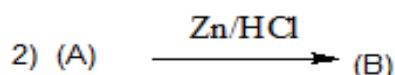
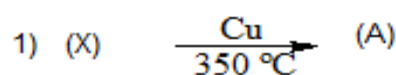
I- مركب عضوي أكسجيني (X) صيغته العامة C_xH_yO أثناء عملية الاحتراق التام لحجم قدره $(V_x=112\text{mL})$ من المركب (X) ، يتشكل $(V=448\text{mL})$ من غاز أكسيد الكربون و $(m=0,45\text{g})$ من الماء. علما أن الحجم مقاسة في نفس الشروط النظامية .

أ- اكتب معادلة الاحتراق التام للمركب العضوي (X).

ب- أوجد الصيغة الجزيئية المجملية لهذا المركب.

ج- أوجد الصيغ نصف المفصلة الممكنة للمركب (X).

II - يدخل المركب (X) في سلسلة التفاعلات التالية:



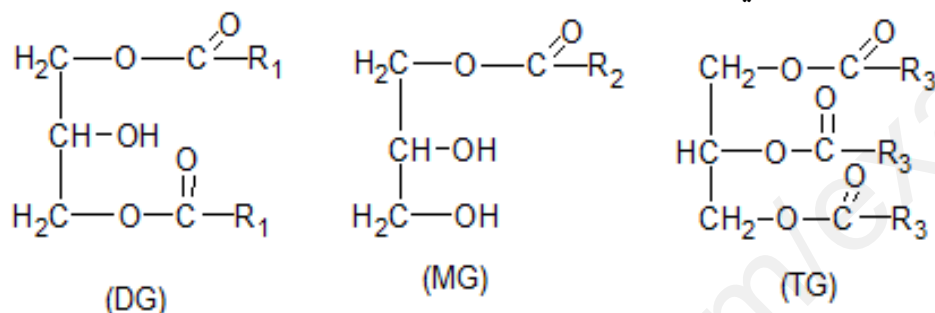
أ- أوجد الصيغة نصف المفصلة للمركبات: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, X.

علما أن A يتفاعل مع DNPH وعند مفاعله مع كاشف طولنس يظهر مرآة فضية.

- ب- ما اسم التفاعل (2) و التفاعل (10)؟
 ت- اكتب مقطع من البوليمير يحتوي على وحدتين بنائيتين.
 ث- إذا كانت درجة البلمرة للبوليمير هي 5000، احسب الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير.

التمرين الثاني: (05 نقاط)

I. في عينة من مادة دهنية تتكون من أحادي غليسيريدي متجانس (MG) نسبة الاكسجين فيه 19,51% و ثنائي غليسيريدي متجانس (DG) نسبة الاكسجين 17,543% و ثلاثي غليسيريدي متجانس (TG) نسبة الاكسجين فيه 11,91% كما يلي :



بغرض معرفة الاحماض الدهنية التي تتكون منها المركبات السابقة لدينا ما يلي:

- الحمض الدهني A : تتفاعل كتلة منه قدرها 3,8g مع كتلة من اليود قدرها 3,8g و يرمز له $1\Delta^9$: Cn
 - الحمض الدهني B : تعديل كتلة منه قدرها 1g يتطلب 10mL من الصودا NaOH (0,5mol/L) و لا يتفاعل مع اليود.
 - الحمض الدهني C : ناتج من هدرجة الحمض الدهني A.
1. أوجد الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني A و C .
 2. برهن أن علاقة الحموضة للحمض الدهني B تكتب كما يلي : $\text{Ia}=5\text{M}_{\text{NaOH}}$ و احسب قيمتها .
 3. استنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني B و رمزه المختصر.
 4. استنتج الصيغ نصف المفصلة للمركبات السابقة (MG) و (DG) و (TG) .

يعطى: $\text{M}_\text{I}=127\text{g/mol}$, $\text{M}_\text{C}=12\text{g/mol}$, $\text{M}_\text{H}=1\text{g/mol}$, $\text{M}_\text{O}=16\text{g/mol}$, $\text{M}_\text{K}=39\text{g/mol}$, $\text{M}_\text{Na}=23\text{g/mol}$

- II. الإماهة الحامضية لبيتيد (y) أعطت أربع أحماض A, B, C, D.
1. استنتج ماهية هذه المكونات انطلاقا من الوثيقة (1) و الوثيقة (2).

المركب	المميزات
B	غير فعال ضوئيا
C	يتفاعل مع كزانتوبروتيك
D	نزع مجموعة الكربوكسيل منه تعطي $\text{H}_2\text{N}-\text{H}_2\text{C}-\left(\text{CH}_2\right)_3-\text{NH}-\underset{\text{NH}}{\text{C}}-\text{NH}_2$

الوثيقة (1)

الحمض الأميني	صيغته (الجذر -R)	pKa ₁	pKa ₂	pKa _R
سستيين Cys	-CH ₂ -SH	1,96	10,28	8,18
الأرجنين Arg	$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2$	2,17	9,04	12,48
التيروسين Tyr	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	2,20	9,11	10,07
الغليسين Gly	-H	2,34	9,60	-----

الوثيقة (2)

- اكتب صيغة المركب (B-D-A-C) عند pH=1 و pH=12 .
- كيف نكشف عن هذا المركب تجريبيا مع الشرح.
- لفصل مكونات المزيج من الوحدتين A , D وضعت هذه المركبات في جهاز الهجرة الكهربائية عند pH=5,97 .
- جد الصيغة الأيونية المتواجدة و الصيغة السائدة للمركب D عند pH=5,97 و الشكل الأيوني الذي تهجر به.
- وضح على مخطط الهجرة اتجاه كل حمض أميني مع التعليل.

التمرين الثالث: (06 نقاط)

- السكراروز أو سكر المائدة عبارة عن أوزيد ثنائي يستخلص من القصب أو الشمندر، صيغته الجزيئية العامة هي (C₁₂H₂₂O₁₁) . نقوم بحرق كتلة m_s=3.42 g من هذا السكر الصلب في مسعر حراري (الشكل 1) سعته الحرارية C_{cal}=240 j/k و يحتوي على كتلة (m_{eau}=500g) من الماء عند درجة حرارة T₁=25°C ، p= 1 atm . اكتب معادلة احتراق السكراروز الصلب.

- احسب الأنطالبي المولي المعياري لاحتراق السكراروز الصلب . ΔH°_{com}

علما أن : Δ U=-2426 kj/ mol ، R=8,314 j/ mol. k

- أ - ماهي كمية الحرارة Q بـ KJ الناتجة عن احتراق السكراروز داخل المسعر؟ يعطى : C_{eau}=4,185 j/ g.k .

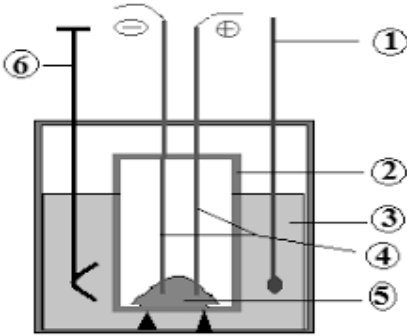
ب - استنتج درجة حرارة التوازن T_{eq} داخل المسعر.

ج - اعط البيانات المرقمة من 1 إلى 6 في الشكل (1) .

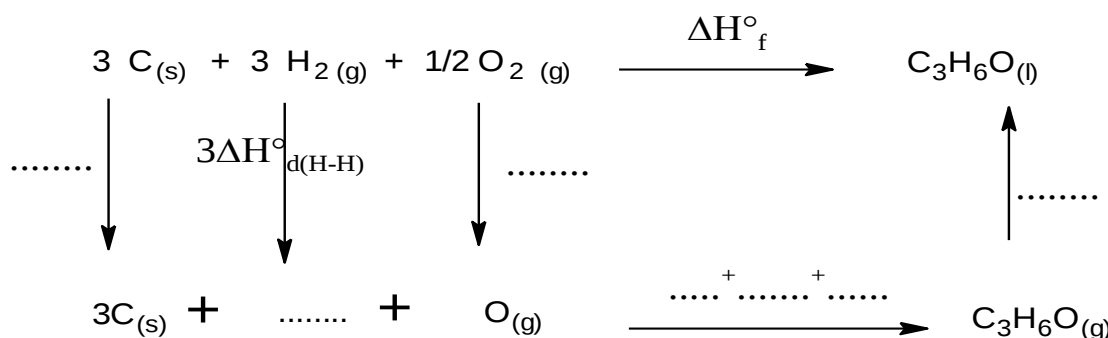
د - إذا اعتبرنا أن المسعر مصنوع من النحاس Cu ، أحسب كتلة المسعر، علما أن الحرارة المولية للنحاس C_{Cu}=25,4 j/ mol.k و الكتلة المولية M_{Cu}=63,5g/ mol .

- احسب الأنطالبي المولي لتشكل السكراروز الصلب ΔH°_f(C₁₂H₂₂O₁₁(s)) .

يعطى : Δ H°_f(CO₂(g))= -393 k j/ mol ، Δ H°_f(H₂O(l))= -286 k j/ mol



الشكل (1)

II- لديك مخطط تشكل البروبانال السائل $C_3H_6O(l)$ التالي :

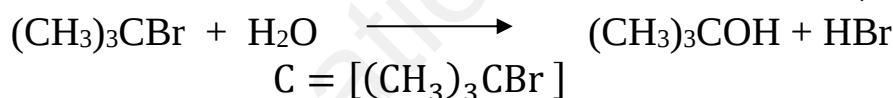
1. اكمل المخطط السابق .

2. احسب قيمة أنطالبي تشكل البروبانال السائل $\Delta H^\circ_f(C_3H_6O(l))$ يعطى: $\Delta H^\circ_{sub}(C_{(s)}) = 717 \text{ k j/ mol}$, $\Delta H^\circ_{vap}(C_3H_6O) = 29,7 \text{ k j/ mol}$

الرابطة	C-C	C=O	O=O	C-H	H-H
$\Delta H^\circ_d(\text{k j/ mol})$	347	749	498	410	437

التمرين الرابع: (04 نقاط)

نقوم بدراسة تفاعل إماهة 2- برومو مثيل بروبان $(CH_3)_3CBr$ في مذيب يتكون من الماء والأسيتون وفق المعادلة التالية :



t (min)	0	2	4	8	12	20	30	40
C (mol/l)	0,100	0,090	0,080	0,065	0,052	0,033	0,019 0	0,011

1. اثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى.
2. احسب ثابت السرعة K بطريقتين .
3. احسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
4. ما هو الزمن اللازم لتفاعل 70% من التركيز الابتدائي من 2- برومو مثيل بروبان ؟

انتهى الموضوع الثاني