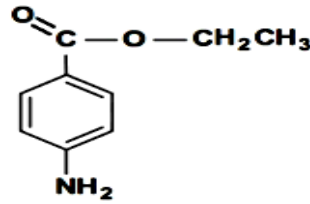


على المترشح اختيار احد الموضوعين

الموضوع الأول

التمرين الأول : - الجزء الأول -

مركب عطري وهو aminobenzoate d'éthyle (le benzocaïne) وهو مخدر موضعي يكون على شكل (مرهم أو هلام أو بخاخة) .



من أجل تحضيره نجري سلسلة التفاعلات التالية :

1/ نفاعل البنزن مع أحادي كلور الميثان في وجود حمض لويس $AlCl_3$ فنحصل على المركب (A) .

أ- اكتب معادلة التفاعل وأعط اسم المركب (A) .

ب- ما نوع هذا التفاعل ؟

2/ نقوم بنترجة المركب (A) فنحصل على مزيج من مركبين (B) et (B') .

أ- اكتب معادلة التفاعل مبينا صيغة كل من المركبين (B) et (B') حيث المركب (B) من نوع Para .

3/ هل سنحصل على نفس المركبين (B) et (B') إذا قمنا بعكس ترتيب السؤالين 1 و 2 (نترجة البنزن متبوع بـ الألكلة) .
وضح بكتابة معادلات ؟

4/ أكسدة المركب (B) تعطي لنا المركب (C) .

أ- أعط صيغة المركب (C) و ما هو الوسيط المستعمل في هذا التفاعل ؟

5/ إرجاع المركب (C) في وجود النيكل والهيدروجين فينتج لنا المركب (D) .

أ- اكتب معادلة التفاعل مبينا صيغة المركب (D) .

6/ نقوم بأسترة المركب (D) بواسطة كحول الإيثانول فنحصل على (le benzocaïne) .

أ- اكتب معادلة التفاعل .

ب- اذكر خصائص هذا التفاعل . كم هو مردود هذا التفاعل ؟ علل ؟

- الجزء الثاني -

متابعة تفاعل تفكك الماء الأكسجيني H_2O_2 بوجود وسيط مناسب أعطت النتائج التالية :

t(h)	0	2	4	6	8
$[H_2O_2]$ (mol/L)	1	0,37	0,135	0,05	0,018

1- وضح بيانيا أن تفكك الماء الأكسجيني H_2O_2 هو تفاعل من الرتبة الأولى .

2- عين بيانيا قيمة ثابت السرعة k .

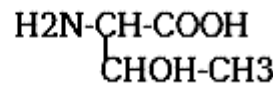
3- استخرج عبارة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم احسب قيمته .

4- احسب تركيز H_2O_2 عند اللحظة $t = 5h$.

1. نريد تحديد قرينة تصبن I_5 لعينة من زيت نباتي من أجل هذا نأخذ 2.2g من هذه العينة ونضيف لها 25ml من محلول كحول (0.5 N) KOH ثم نسخن لمدة نصف ساعة بعده نعاير الفائض من KOH بمحلول HCl (0.5 N) فيتطلب حجم 10ml
 - أ. احسب كتلة KOH التي تفاعلت مع العينة .
 - ب. أوجد قرينة التصبن للعينة .
 - ج. اكتب معادلة تصبن هذه العينة إذا علمت أنها تحتوي فقط على غليسيريد ثلاثي .
 - د. أوجد الكتلة المولية لثلاثي الغليسيريد .
 2. نفاعل 5g من ثلاثي غليسيريد السابق مع 4.31g من اليود
 - أ. احسب دليل اليود للغليسيريد .
 - ب. احسب عدد الروابط المزدوجة للغليسيريد .
 - ج. أوجد صيغة الحمض الدهني المشكل للغليسيريد علماً أنه متجانس .
 - د. استنتج صيغة الغليسيريد الثلاثي .
 3. أكسدة الحمض الدهني المشكل للغليسيريد تعطي حمض ثنائي الوظيفة و آخر أحادي الوظيفة لهما 9 ذرات كربون
 - أ. اكتب معادلة تفاعل الأكسدة .
 - ب. استنتج الصيغة النصف المفصلة للحمض الدهني ورمزه .
- يعطى: $K=39\text{g/mol}$; $C=12\text{g/mol}$; $O=16\text{g/mol}$; $H=1\text{g/mol}$; $I=127\text{g/mol}$

ثانياً:

ليكن الحمض الأميني Thr صيغته

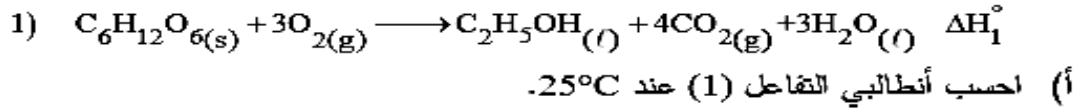


- 1- يتميز هذا الحمض بتملكه صيغتين ما نوعه ؟ عين ملاحظاته الضوئية
- 2- ما هو صنف هذا الحمض الأميني ؟ احسب قيمة الـ pH إذا علمت أن $\text{pK}_1=2.09$ و $\text{pK}_2=9.10$
- 3- نضع ثلاث محاليل من Thr في أجهزة الهجرة الكهربائية عند $\text{pH}=1$. $\text{pH}=5.6$. $\text{pH}=11$
 - أ- حدد صيغ هذا الحمض الأميني في كل حالة
 - ب- ماهي نسب تواجد الصيغ السابقة عند $\text{pH}=2$ ، $\text{pH}=9.10$
 - ت- حدد بالرسم موقع الحمض الأميني بعد تشغيل أجهزة الهجرة الكهربائية

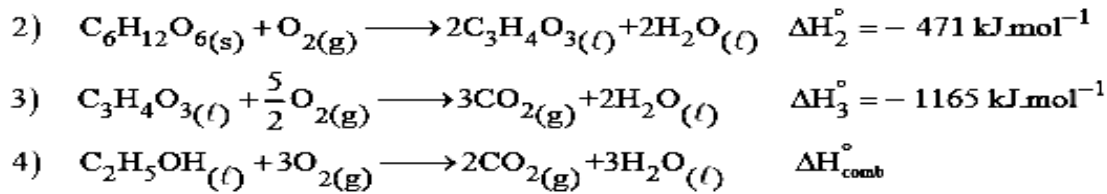
- (1) تحترق كتلة قدرها ($m = 3\text{ g}$) من كحول الإيثانول السائل داخل مسعر حراري سعته الحرارية ($C_{\text{cal}} = 155\text{ J.K}^{-1}$) يحتوي على ($V=1\text{ L}$) من الماء المقطر عند 25°C ، فترتفع درجة الحرارة بمقدار $20,56^\circ\text{C}$.
(أ) أوجد كمية الحرارة Q_{comb} الناتجة عن احتراق الإيثانول السائل.
(ب) احسب أنطالبي احتراق الإيثانول السائل $\Delta H_{\text{comb}}^\circ$.

يعطى: $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{ g.mL}^{-1}$, $c_{(\text{H}_2\text{O})} = 4,185\text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 $\text{C}:12\text{ g.mol}^{-1}$, $\text{O}:16\text{ g.mol}^{-1}$, $\text{H}:1\text{ g.mol}^{-1}$

- (2) يتأكسد الغلوكوز إلى الإيثانول وفق التفاعل الآتي:



علما أن:



- (ب) جد أنطالبي التفاعل (1) عند 55°C .

المركب	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$C_p (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$14,184 + 0,693.T$	29,36	111,46	37,45	75,29

- (3) أوجد أنطالبي تشكل حمض البيروفيك السائل $\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3(\text{l}))$.

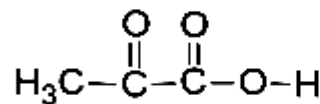
علما: $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -286\text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) = -1273\text{ kJ.mol}^{-1}$

- (4) احسب أنطالبي تفكك الرابطة ($\text{C}=\text{O}$) في حمض البيروفيك $\Delta H_d^\circ(\text{C}=\text{O})$.

يعطى:

$\Delta H_{\text{Sub}(\text{C})}^\circ = 717\text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{vap}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)} = 52,4\text{ kJ.mol}^{-1}$

الصيغة نصف المفصلة لحمض البيروفيك:

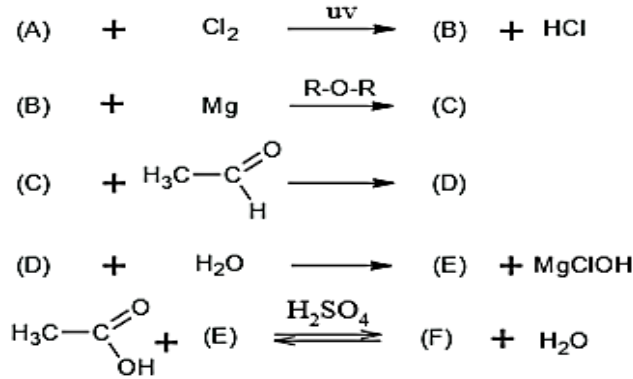


الرابطة	$\text{O}=\text{O}$	$\text{H}-\text{H}$	$\text{C}-\text{C}$	$\text{O}-\text{H}$	$\text{C}-\text{H}$	$\text{C}-\text{O}$
$\Delta H_d^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	498	436	348	463	413	351

الموضوع الثاني

التمرين الأول:

- 1) يعطي الاحتراق التام لـ (15 g) من فحم هيدروجيني أروماتي (A) كتلته المولية $M_A = 92 \text{ g.mol}^{-1}$ CO_2 من (50,20g) و H_2O من (11,75g) .
 - أوجد الصيغة نصف المفصلة للمركب (A) .
 يعطى: $\text{H}:1 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $\text{O}:16 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $\text{C}:12 \text{ g.mol}^{-1}$.
 2) يدخل المركب (A) في سلسلة التفاعلات الآتية:



- أوجد الصيغ نصف المفصلة للمركبات : (B) ، (C) ، (D) ، (E) ، (F) .
 3) نزع الماء من المركب (E) في وجود حمض الكبريت مع التسخين إلى 170°C يعطي المركب (G) بلمرة المركب (G) تؤدي إلى تشكل بوليمير (H) .
 - اكتب الصيغ نصف المفصلة للمركبين : (G) ، (H) .
 4) لمتابعة تطور حركية التفاعل الآتي ذي التركيز الابتدائي المتساوي للمتفاعلات:

$$\text{(F)} + (\text{Na}^+, \text{OH}^-) \longrightarrow \text{(I)} + \text{(E)}$$

نأخذ عينات من مزيج التفاعل المتساوي المولات قدرها 10 mL ونعاير NaOH غير المتفاعل بواسطة محلول حمض كلور الماء $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-)$ تركيزه $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ في وجود الفينول فتالين ككاشف ملون خلال أزمنة متتابعة فنحصل على النتائج الآتية:

t(min)	44	62	108	117	148	313
V _{HCl} (mL)	22	21,3	19,9	19,6	18,8	15,5

- أ) اكتب الصيغة نصف المفصلة للمركب (I) .
 ب) أثبت أن $\frac{1}{C} = \frac{200}{V_{\text{HCl}}}$ علما أن: $[\text{OH}^-] = [\text{F}] = \text{C}$.
 ج) ارسم المنحنى البياني $\frac{1}{C} = f(t)$ واستنتج أن التفاعل من الرتبة الثانية.
 د) استنتج من البيان كلا من:
 - التركيز الابتدائي للمتفاعلات .
 - ثابت السرعة k .

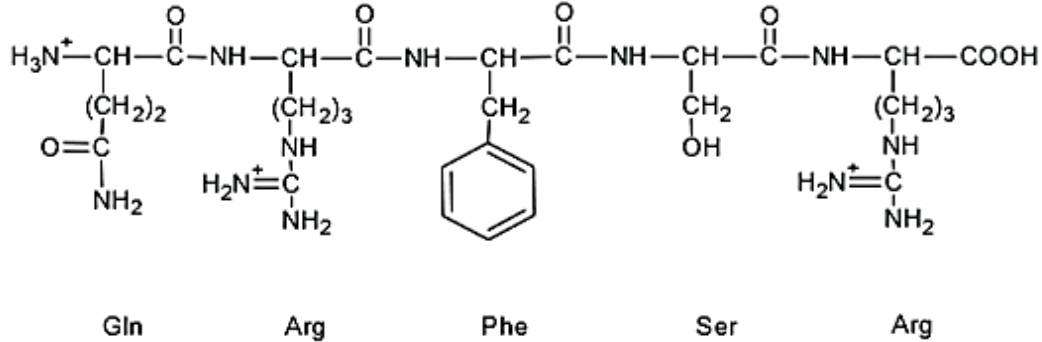
(I) بهدف تحديد قرينة التصبن لزيت نباتي يتكون من ثلاثي الأوليين يتم تسخين 3g منه مع 30 mL من محلول KOH كحولي تركيزه 1 molL^{-1} حتى الغليان.

عند نهاية تفاعل التصبن نعاير الفائض من KOH بواسطة محلول قياسي من حمض HCl تركيزه 1 molL^{-1} فكان الحجم اللازم للتعديل 20 mL .

- احسب قرينة (دليل) التصبن (I_s) لهذا الزيت النباتي.

يعطى: $\text{K}: 39 \text{ g.mol}^{-1}$, $\text{O}: 16 \text{ g.mol}^{-1}$, $\text{H}: 1 \text{ g.mol}^{-1}$

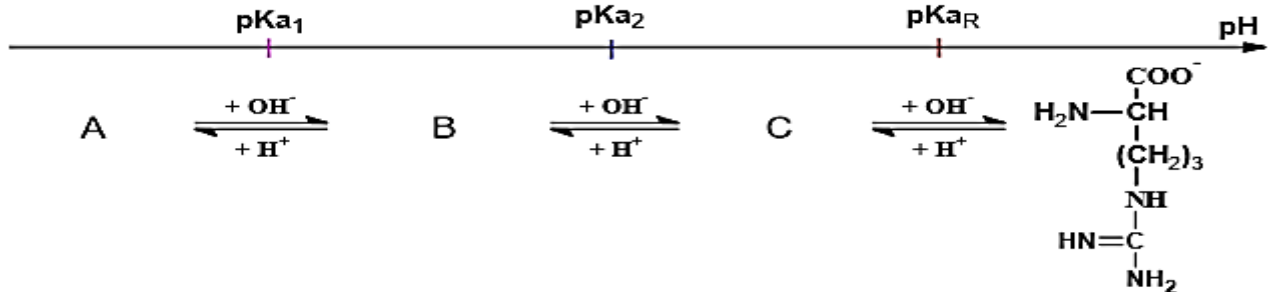
(II) الأوبيورفين مادة مسكنة للألام موجودة في اللعاب صيغتها الأيونية عند $\text{pH}=1$ هي :



(1) جد الصيغة الأيونية للأوبيورفين عند $\text{pH} = 13$.

(2) اكتب صيغ الأحماض الأمينية المكونة للأوبيورفين وصنفها.

(3) يتأين حمض الأرجنين عند تغير الـ pH من 1 إلى 13 وفق المخطط الآتي :



- أوجد الصيغ الأيونية لكل من (A)، (B)، (C) .

(4) لفصل مزيج من الحمضين الأمينيين (Arg) ، (Phe) نستعمل جهاز الهجرة الكهربائية و محلول منظم ذو $\text{pH}=5,48$.

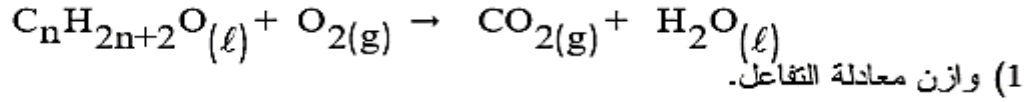
أ) اكتب الصيغ الأيونية السائدة لكل من (Arg) ، (Phe) مع التبرير .

ب) حدّد مواضع كل من (Arg) ، (Phe) على شريط الهجرة الكهربائية.

يعطى:

الحمض الأميني	pKa_1	pKa_2	pKa_R
Arg	2,17	9,04	12,48
Phe	1,83	9,13	//////

I- يحترق كحول مشبع سائل (A) عند 25°C وفق التفاعل الآتي :



(2) اوجد الصيغة المجملة للكحول (A).

يعطى:

$$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}(\ell)) = -1368 \text{ kJ.mol}^{-1}, \quad \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2(\text{g})) = -393 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}(\ell)) = -277 \text{ kJ.mol}^{-1}, \quad \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\ell)) = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(3) احسب انطالبي التشكل المعياري للكحول (A) في الحالة الغازية.

يعطى:

$$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}(\ell)) = 43,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(4) احسب طاقة الرابطة (O-H) في الكحول (A).

يعطى :

$$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(\text{C}_{(s)}) = 717 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(4) احسب طاقة الرابطة (O-H) في الكحول (A).

يعطى :

$$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(\text{C}_{(s)}) = 717 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

الرابطة	C-C	C-H	C-O	H-H	O=O
E (kJ.mol ⁻¹)	348	413	351	436	498

II- مسعر حراري سعته الحرارية C_{cal} يحتوي على كتلة $m_1=50\text{g}$ من الماء عند درجة حرارة

$T_1=20^{\circ}\text{C}$ نضيف إليه كتلة $m_2=100\text{g}$ من الماء درجة حرارته $T_2=30^{\circ}\text{C}$ ، عند التوازن

تكون درجة الحرارة $T_{\text{eq}}=25,7^{\circ}\text{C}$.

- احسب السعة الحرارية C_{cal} للمسعر.

يعطى : $c_{\text{eau}}=4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

- III

نأخذ 1 مول من غاز الأزوت N_2 (نعتبره غازا مثاليا) حيث نقوم برفع درجة حرارة الغاز من 20°C إلى 100°C

أحسب كل من كمية الحرارة Q التي يكتسبها النظام و التغير في الأنطالبي وذلك في الحالتين

1 / حالة تحول ثابت الحجم Isochore .

2 / حالة تحول ثابت الضغط Isobare .

$$C_p(\text{N}_2)_g = 33 \text{ J/mol.K} \quad R = 8.31 \text{ J/mol.K}$$