

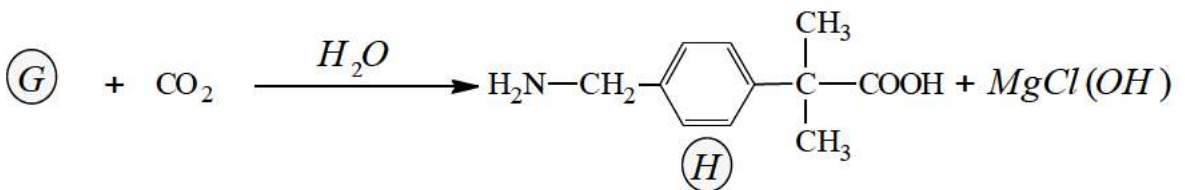
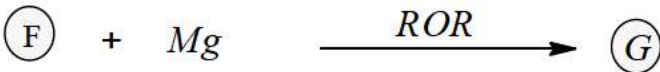
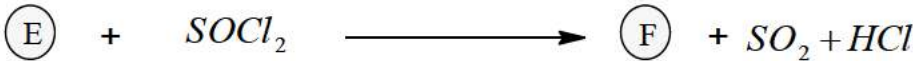
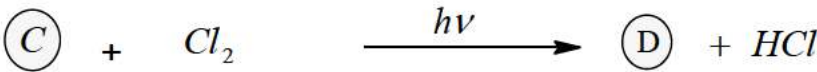
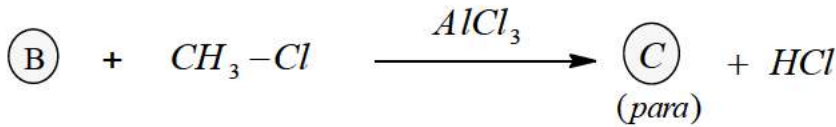
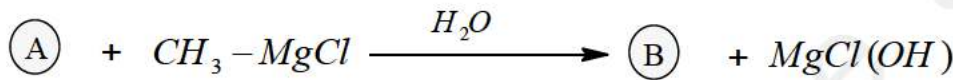
I- مركب عضوي وعطري A صيغته العامة من الشكل: C_xH_yO يحتوي على 97% , 79 من الكربون و 6,71% من الهيدروجين من خصائصه أنه يتفاعل مع DNPH و لا يرجع محلول فـهـلـيـنـغ .

(1) أـ بـ الكتلة المولية للمركب العضوي A

(2) جد الصيغة نصف المفصلة للمركب A

(3) اقترح طريقة لتحضير المركب A انطلاقا من الإيثانول والكواشف المدروسة

II- نـجـري عـلى لـمـركـب العـضـوي A سـلـسـلـة التـفـاعـلات التـالـيـة :



(1) أوجد الصيغ نصف المفصلة للمركبات العضوية G , F , E , D , C , B

(2) ما اسم ونوع التفاعل 2 ؟

(3) أكتب تفاعل بلمرة المركب H وما نوع بلمرته ؟

(4) أحسب درجة بلمرته إذا كانت كتلته المولية المتوسطة $M_p = 386393 \text{ g/mol}$

(5) تتفاعل n_0 من المركب B مع n_0 من حمض الإيثانويك لينتج 18,2g من المركب J

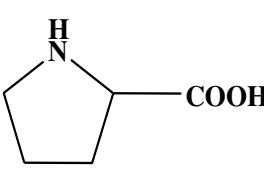
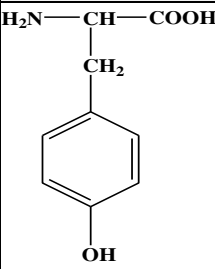
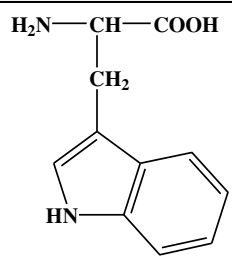
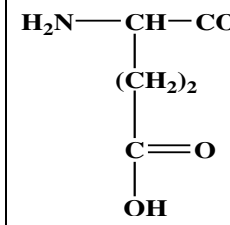
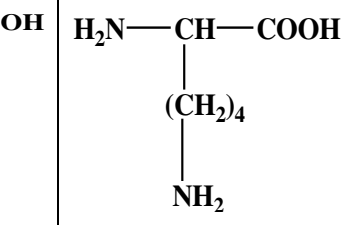
لأكتب معادلة التفاعل الحادث ؟

بـأحـسـب كـمـيـة المـادـة الـابـتـدـائـيـة n_0 لـلـمـركـب B و حمض الـايـثـانـويـك إذا كان مردود التفاعل 5%

O : 16 g.mol^{-1} H : 1 g.mol^{-1} N : 14 g.mol^{-1} C : 12 g.mol^{-1}

التمرين الثاني - الأحماض الأمينية والبروتينات : 04 نقاط

1 - يتشكل خماسي ببتييد P وفق الترتيب التالي من الأحماض الأمينية A—B—C—D—E و الموجودة في الجدول التالي :

البرولين Pro	تيروزين Tyr	التريبتوفان Trp	حمض الغلوتاميك Glu	الليزين Lys	الحمض الأميني
					الجزر R
1,99	2,20	2,83	2,19	2,18	pK_{a1}
10,60	9,11	9,39	9,67	8,95	pK_{a2}
///////	10,07	///////	4,25	10,53	pK_{aR}
.....					pH_i

✓ لتحديد الأحماض الأمينية المكونة للبيبتيد السابق نقوم بما يلي:

a. يظهر الحمض الأميني B على شكل بقعة صفراء في عملية الفصل الكروماتوغرافي

b. فعل إنزيم التربيسين على P نتحصل على ثلاثي البيبتيد A—B—C و ثنائي البيبتيد D—E

c. فعل إنزيم الكيموتريپسين على P نتحصل على رباعي البيبتيد A—B—C—D والحمض الأميني الحر E

d. تفاعل الحمض الأميني E مع الميثانول CH_3OH فيعطي مركب نسبة الكربون به $C\% = 61,54$

أ - حدد الأحماض الأمينية A, B, C, D, E

ب - أحسب قيمة الـ pH_i للأحماض الأمينية السابقة

ج - أعط الصيغة نصف المفصلة لخماسي البيبتيد السابق مع تسميته

د - أكتب صيغة البيبتيد السابق عند $pH = 1$ و $pH = 13$

2 - نقوم بوضع الأحماض الأمينية A, B, C في جهاز الهجرة الكهربائية عند $pH = 6,30$

أحدد بالرسم مواقع هذه الأحماض الأمينية بعد الهجرة مع التعليل

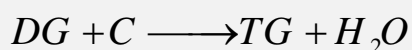
بدأكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني A على مجال الـ pH من 1 إلى 14

ج - ماهي الصيغة التي يهجر بها الحمض الأميني A عند $pH = 6,30$

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

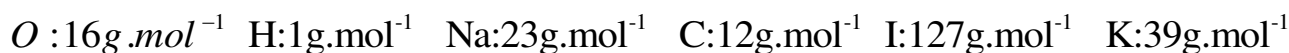
التمرين الثالث- الأحماض الدهنية والليبيدات : 04 نقاط

- (1) ثنائي غليسيريديد DG غير متجانس لا يتفاعل مع اليود قرينة أستره $I_e = 280$ ينتج من تفاعل الغليسيرول مع حمض دهني A و حمض دهني B له عدد ذرات كربون يساوي أربعة أضعاف عدد ذرات كربون الحمض الدهني A. أحسب الكتلة المولية لثنائي الغليسيريديد DG.
- ب- أوجد الصيغ نصف المفصلة للحمضين الدهنيين A . B
- ج- أكتب الصيغ نصف المفصلة المحتملة لثنائي الغليسيريديد DG
- (2) حمض دهني C أكسده بواسطة $KMnO_4$ بوجود حمض الكبريت H_2SO_4 تعطي 5 أحماض دهنية على الترتيب - حمض دهني D أحادي الوظيفة الكربوكسيلية تفاعله مع الإيثانول يعطي مركب كتلته المولية $144g/mol$
- 3 أحماض دهنية E متماثلة ثنائية الوظيفة تعديل $5,2g$ منه يلزم $4g$ من الصود $NaOH$
- حمض ثنائي الوظيفة F نسبة الكربون به $45,45\%$
- أ- أوجد الصيغ نصف المفصلة للأحماض الدهنية D , E , F
- ب- استنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني C
- (2) يتفاعل ثنائي الغليسيريديد DG (A بالموقع α و B بالموقع β) مع الحمض الدهني C وفق التفاعل التالي :



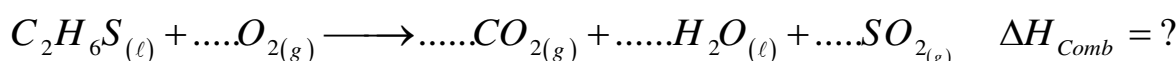
- أ- أحسب قرينة اليود لثلاثي الغليسيريديد TG
- ب- أحسب قرينة التصبن لثلاثي الغليسيريديد TG
- (4) زيت نباتي يتكون من $X\%$ من DG و $Y\%$ من TG و 5% من إحدى الأحماض الدهنية C . B أو A
- أما هو الحمض الدهني المكون للزيت النباتي ؟ علل
- أ- أوجد نسب تواجد كل من DG و TG بالزيت النباتي .
- ج- أحسب قرينة تصبن الزيت النباتي .

الدليل	Ia	Is	Ii
الزيت النباتي	9, 21		120, 38



التمرين الرابع : الديناميكا الحرارية 07 نقاط

I يحترق الإيثان ثيول éthanethiol السائل عند $25^\circ C$ وفق التفاعل التالي :

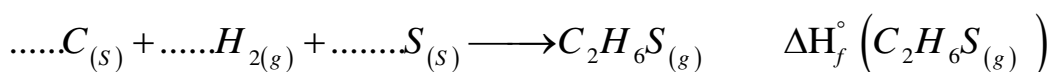


1 - وازن معادلة تفاعل الاحتراق الحادث

2- أحسب أنطالبي تفاعل احتراق الإيثان ثيول عند $25^\circ C$

مركب	$C_2H_6S_{(l)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$SO_{2(g)}$
$\Delta H_f (KJ.mol^{-1})$	-73,7	-393,5	-286	-298,9

3- يتشكل الإيثان ثيول الغازي $C_2H_6S_{(g)}$ وفق المعادلة التالية :



ب- أكمل معادلة تشكل الإيثان ثيول الغازي

بدأحسب أنطالبي تشكل الإيثان ثيول الغازي $C_2H_6S_{(g)}$ باستعمال مخطط طاقة الروابط (CH_3-CH_2-S-H)

الرابطة	$H-H$	$S-H$	$C-S$	$C-H$	$C-C$
$E (KJ / mol)$	436	347	300	415	344

$$\Delta H_{Sub}^\circ (C_{(s)}) = 717 kJ / mol, \quad \Delta H_{Sub}^\circ (S_{(s)}) = 277 kJ / mol$$

ج- أحسب الأنطالبي المعياري تبخر الإيثان ثيول $\Delta H_{vap} (C_2H_6S)$

د- أحسب كمية الحرارة اللازمة لتبخر 20g من الإيثان ثيول $C = 12, H = 1, S = 32 (g / mol)$

4- أحسب أنطالبي تفاعل احتراق الإيثان ثيول عند $70^\circ C$ علما أن : $T_{eb} (C_2H_6S) = 35^\circ C$ ثم عند $100^\circ C$ في حالة

$$\Delta H_{vap}^\circ (H_2O) = 44 kJ / mol \quad T_{eb} (H_2O) = 100^\circ C$$

المركب	$C_2H_6S_{(g)}$	$C_2H_6S_{(l)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$SO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$
$C_p (J.K^{-1}.mol^{-1})$	74,4	93,6	37,1	75,2	39,9	29,4

5- أحسب قيمة التغير في الطاقة الداخلية لتفاعل احتراق الإيثان ثيول عند $70^\circ C$ $R = 8,314 J / mol.k$

II- اسطوانة حجمها $V_A = 5L$ مغلقة بواسطة مكبس قابل للحركة تحوي على 1mol من غاز مثالي عند

$$T_A = 287K \quad \text{يتعرض الغاز لتحول عكوس ليصبح حجمه } V_B = 20L \quad \text{عند درجة حرارة } T_B = 350K$$

II- يخضع الغاز المثالي عند انتقاله من الحالة A إلى الحالة B إلى تحولين وفق مسارين كالتالي :

- المسار الأول : $(A \longrightarrow C \longrightarrow B)$

$A \longrightarrow C$: تسخين عند حجم ثابت من 287K إلى 350K

$C \longrightarrow B$: تحول عند درجة حرارة ثابتة .

- المسار الثاني : $(A \longrightarrow D \longrightarrow B)$

$A \longrightarrow D$: تحول عند درجة حرارة ثابتة .

$D \longrightarrow B$: تسخين عند حجم ثابت من 287K إلى 350K

1- ارسم مخطط كلايرون الضغط بدلالة الحجم $P = f(V)$ لكل مسار

2- أحسب العمل W , كمية الحرارة Q , الطاقة الداخلية ΔU لكل مسار أي من A إلى B

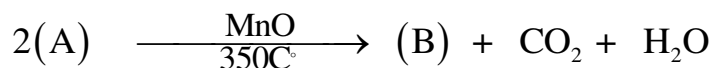
3- قارن بين المسارين . ماذا تستنتج ؟

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4$$

$$1atm = 1,01325 \times 10^5 Pas$$

التمرين الأول : الكيمياء العضوية (06 نقاط)

I. فحم هيدروجيني أكسيجيني أليفاتي A من الشكل $C_xH_yO_z$ حيث:



1 حدد الطبيعة الكيميائية للمركبين A و B .

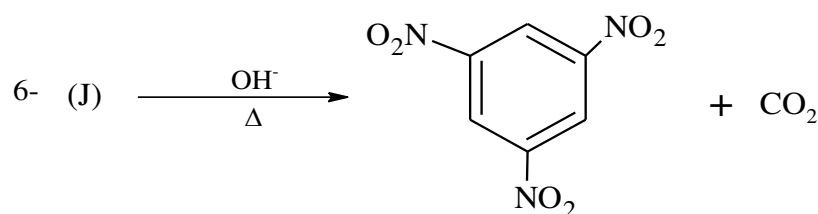
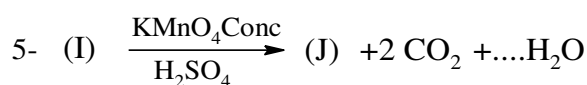
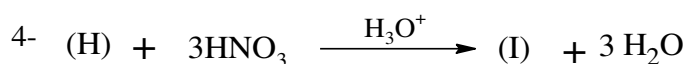
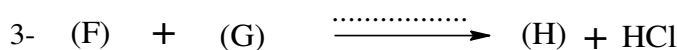
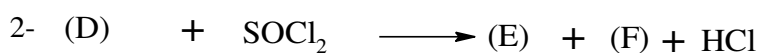
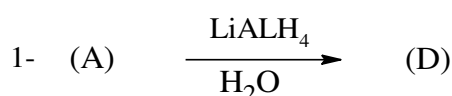
👉 تفاعل المركب B مع C_6H_5-MgCl متبوع بالإمالة يعطي مركب C حيث $M_C = 164 \text{ g/mol}$

2 جد الصيغة المجملية للمركبات A و B و C .

3 اكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة للمركبات A و B و C .

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

II. يدخل المركب A في تفاعلات تحضير متفجر ثلاثي نثروبزن:

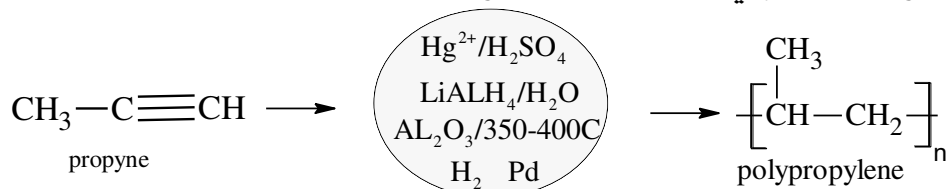


1 - جد صيغ المركبات A, D, E, F, G, H, I, J .

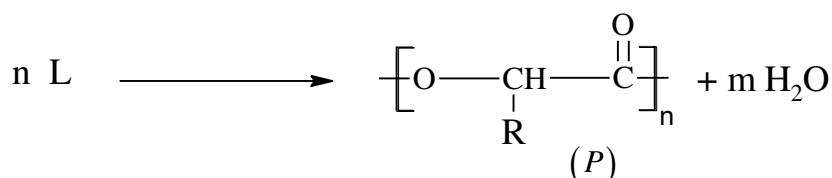
2 - اكتب صيغة الوسيط المستعمل في التفاعل رقم (3) .

3 - وضع بطريقتين وبكتابة تفاعلات كيميائية وبالاعتماد على الكواشف والمركبات المعطاة:

• كيف يمكن تحضير البولي برويلين انطلاقا من البروبين .



III. يمكن تحضير بوليمير P وفق سلسلة التفاعلات التالية:



- 1 - جد صيغ المركبات K, L, P موضعا صيغة الجذر الألكيلي (R) يعطى: $M_{(P)} = 10512 \text{ g/mol}$ $n = 146$
- 2 - ما نوع البلمرة في التفاعل الأخير؟
- 3 - أكتب مقطع من المركب P يتركب من وحدتين بنائيتين.
- 4 - مثل حسب إسقاط فيشر مماكبات المركب L، موضعا نوع التماكب.
- $M_O = 16 \text{ g/mol}$, $M_H = 1 \text{ g/mol}$, $M_C = 12 \text{ g/mol}$

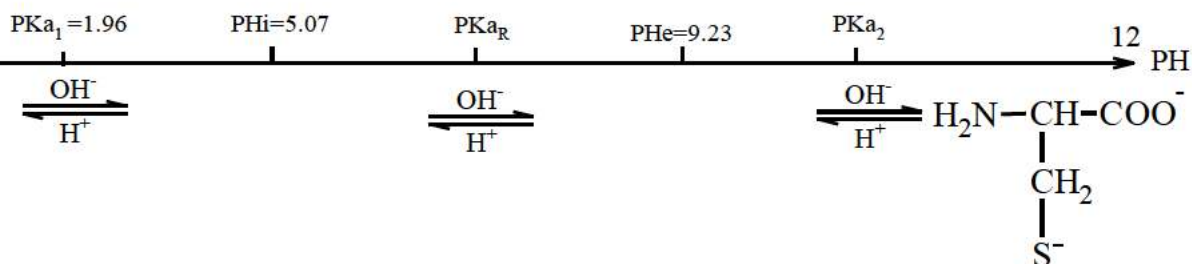
التمرين الثاني : الكيمياء الحيوية : (04 نقاط)

التحليل المائي للبيتيد P باستعمال إنزيم التريبسين ثم الكيموتريسين أعطى المركبات التالية:

A) Ser -Tyr B) Gly-Ala C) Gly - Cys - Ala - Lys

Serine	Tyrosine	Glycine	Alanine	Cysteine	Pro ine	Lysine
هيدروكسيلي	عطري كحولي	غير فعال ضوئيا	خطي بسيط	كبريتي	حلقي	قاعدي

- 1 - اكتب الصيغ النصف مفصلة للبيتيدات A . B . C
- 2 - أعط اسم كل بيتيد.
- 3 - استنتج صيغ البيتيد P الممكنة
- 4 - نختار بيتيد (x) من البيتيدات السابقة A . B . C ونعامل محلوله بمحلول من HNO_3 فظهر اللون الأصفر أ - ما اسم التفاعل اللوني المنجز؟
- ب - ما هو البيتيد (x) من بين البيتيدات السابقة؟ مع التعليل؟
- 5 - نختار بيتيد (y) من البيتيدات السابقة A . B . C ونعامل محلوله بمحلول من $(\text{CuSO}_4 + \text{NaOH})$ فظهر اللون الأزرق بنفسجي . أ - ما اسم التفاعل اللوني المنجز؟
- ب - ما هو البيتيد (y) من بين البيتيدات السابقة؟ مع التعليل؟
- 6 - اكتب الصيغة الكيميائية المتأينة للبيتيد (B) على سلم pH من 1 إلى 13 .
- 7 - أعط الصيغة الأيونية للمركب A عند قيمة $\text{pH} = 13$.
- 8 - مثل حسب إسقاط فيشر للحمض الأميني البرولين Pro
- 9 - إليك مخطط PH للحمض الأميني السيستيئين.

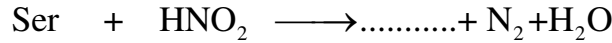
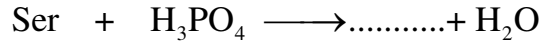


- أ - أكمل المخطط.
- ب - أحسب قيمة PKa_R وقيمة PKa_2 .

ج- أكتب صيغ السيستئين الأيونية ونسبها المئوية عند قيم pH_1 , pH_e , pka_1 , pka_2 , pka_R .

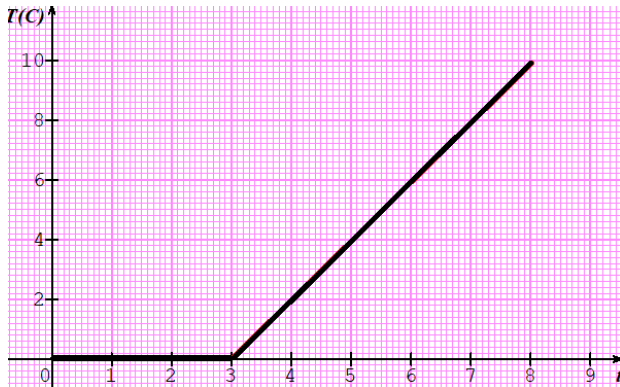
د- أكتب الصيغ الأيونية للسيستئين عند قيمة $pH=7$. حدد الصيغة السائدة.

10 - أكمل التفاعل التاليين:



$\begin{array}{c} \text{HN}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$ البرولين	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \\ \text{P}^{\text{Hi}} = 5.07 \end{array}$ السيستئين	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{P}^{\text{Hi}} = 6 \end{array}$ الالانين	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_2 \\ \text{P}^{\text{Hi}} = 9.74 \end{array}$ الليزين
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ التيروزين	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ الغلوسين	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ السيرين

التمرين الثالث : الديناميكا الحرارية : (06نقاط)



I. تخضع كتلة $m = 25 \text{ g}$ من الجليد $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ للتحويلات الحرارية الممثلة في المخطط التالي:

1 - أحسب كمية الحرارة الكلية اللازمة لتحويل كتلة الجليد من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة.

$$c_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}} = 75,3 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \quad \cdot \quad L_{\text{fus}[\text{H}_2\text{O}]} = 6000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$M_{\text{O}} = 16 \text{ g/mol}, M_{\text{H}} = 1 \text{ g/mol}$$

II. نضع داخل مسعر حراري سعته الحرارية $(C_{\text{cal}} = 190 \text{ J/k})$ 150 ml من H_2O سائل ونقيس درجة الحرارة

الابتدائية فنجد أنها تساوي : $T_1 = 21.5^\circ \text{C}$

نضيف للمسعر قطعة جليد كتلتها 25 g ودرجة حرارتها $T_2 = 0^\circ \text{C}$

ينصهر الجليد وتصبح درجة الحرارة النهائية للمحلول عند التوازن هي $T_{\text{eq}} = 10^\circ \text{C}$

أ - جد عبارة الحرارة النوعية لانصهار الجليد L_f بدلالة $T_1, T_2, T_{\text{eq}}, c_{\text{H}_2\text{O}}, m_{\text{H}_2\text{O}}, m_{\text{glace}}$.

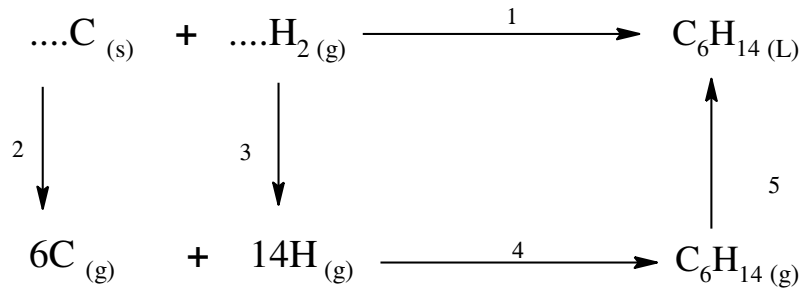
ب - أحسب الحرارة النوعية لانصهار الجليد L_f .

ج - استنتج أنطالي انصهار الجليد.

يعطى:

$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/ml}$	$C_{\text{cal}} = 190 \text{ J/k}$	$c_{\text{H}_2\text{O}} = 4.185 \text{ J/g.K}$
--	------------------------------------	--

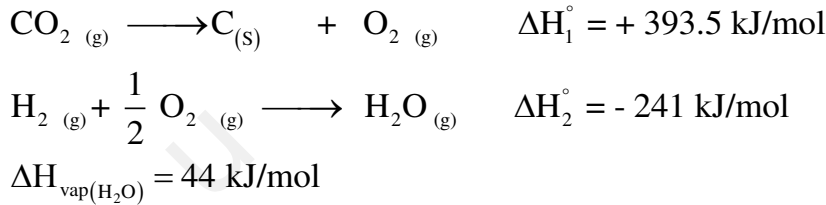
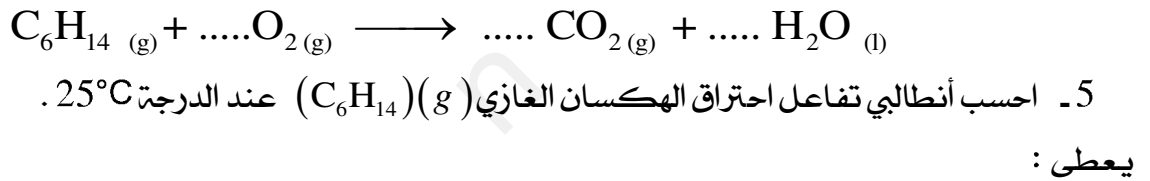
III. إليك المخطط الثيرموديناميكي لتفاعل تشكل الهكسان السائل عند الدرجة 298K



1. أحسب كل من ΔH_1 و ΔH_2 و ΔH_3 و ΔH_5
2. أحسب أنطالبي تشكل الهكسان الغازي $\Delta H_{f(C_6H_{14})(g)}$
3. احسب طاقة تفكك الرابطة C-C . يعطى:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{sub}}(C_{(s)}) &= 717 \text{ kJ/mol} & \Delta H_d(H-H) &= 436 \text{ kJ/mol} \\
 \Delta H_d(C-H) &= 413 \text{ kJ/mol} & \Delta H_4 &= -7522 \text{ kJ/mol} & \Delta H_{\text{vap}}(C_6H_{14}) &= 32 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

4. وازن معادلة تفاعل احتراق الهكسان الغازي $(C_6H_{14})(g)$



6. عين التغيير في الطاقة الداخلية ΔU لتفاعل احتراق الهكسان الغازي $(C_6H_{14})(g)$ عند 25°C . يعطى: $R = 8.314 \text{ J/mol.k}$

7. احسب أنطالبي تفاعل الاحتراق الهكسان الغازي $(C_6H_{14})(g)$ عند الدرجة 80°C .

المركب	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$O_{2(g)}$	$C_6H_{14(g)}$
$C_p \text{ J/mol.K}$	37.2	75.2	$29.39 + 3.02 \cdot 10^{-2}T$	$25.15 + 44.66 \cdot 10^{-2}T$

- 8 - احسب أنطالبي تفاعل الاحتراق الهكسان الغازي $(C_6H_{14})(g)$ عند الدرجة 100°C . $T_{\text{eb}}(H_2O) = 100^\circ\text{C}$

IV- نخضع 1 مول من غاز مثالي لتحول ثابت الضغط

- من الحالة الابتدائية (A) عند $T_A = 25^\circ\text{C}$ إلى الحالة النهائية (B) عند $T_B = 323^\circ\text{C}$. احسب العمل W .

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.k}}$$

التمرين الرابع : الكيمياء الحركية (04 نقاط)

من أجل الدراسة الحركية لتفكك الماء الأكسجيني H_2O_2 نأخذ عينات متساوية الحجم $V(H_2O_2) = 20\text{mL}$ ونعايره خلال أزمنة مختلفة بمحلول $(0,1\text{mol/L}) K_2CrO_7$ في وسط حمضي H_2SO_4 تم تسجيل النتائج التالية :

$t \text{ (min)}$	0	5	10	20	30	40
$V_{K_2CrO_7} \text{ (mL)}$	20	18.05	16.35	13.4	10.9	8.8

1- أكتب الأكسدة والإرجاع ومعادلة الأكسدة الإرجاعية الحادثة .

يعطى: O_2 / H_2O_2 , $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$

2- أحسب التركيز الابتدائي للماء الأكسجيني $[H_2O_2]_0$

3- أثبت بيانيا أن تفاعل تفكك الماء الأكسجيني من الرتبة الأولى 1

4- أحسب ثابت السرعة بيانيا وحسابيا .

5- أحسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

6- أحسب تركيز الماء الأكسجيني عند اللحظة 25 (min)

7- أحسب الزمن اللازم لتفكك 65% من الماء الأكسجيني

