

على المترشح أن يختار أحد الموضوعين الآتيين:  
الموضوع الأول

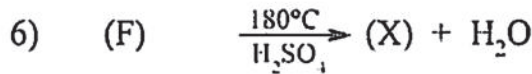
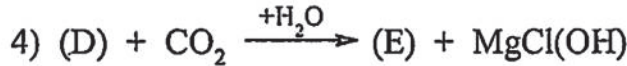
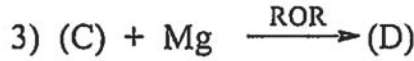
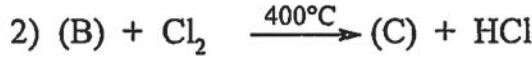
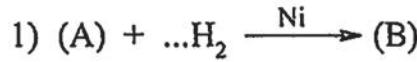
يحتوي الموضوع على (04) صفحات (من الصفحة 1 من 8 إلى الصفحة 4 من 8)

التمرين الأول: (07 نقاط)

I- (1) إمالة 1 g من مركب عضوي (X) صيغته:  $C_nH_{2n}$  في وجود وسيط مناسب تتطلب 0,32 g من الماء لينتج كحول.  
/ أ- أكتب التفاعل الحادث واذكر الوسيط المستعمل.

/ ب- جد الصيغة المجملة للمركب (X). يعطى:  $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$   
/ ج- ما هي صيغ الكحول الممكنة؟ و ما نوع التماكب المستوي الموجود بين هذه الصيغ؟

(2) لمعرفة الصيغة نصف مفصلة للمركب (X) نجري سلسلة التفاعلات الآتية:



- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات المجهولة: (A)، (B)، (C)، (D)، (E)، (F) و (X) حيث تمثل كتلة

الكربون في المركب (A) 9 أضعاف كتلة الهيدروجين. يعطى:  $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$

(3) بلمرة مركب (X) تعطي بوليمير (P) يدعى مطاط البوتيل يستخدم في صناعة المعدات الرياضية.

أ- أكتب معادلة تفاعل بلمرة المركب (X) وما نوعها؟

ب- أعط مقطع للبوليمير (P) يتكون من وحدتين بنائيتين.

ج- أحسب درجة البلمرة إذا علمت أن الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير (P) هي:  $M_P = 350000 \text{ g.mol}^{-1}$ .

يعطى:  $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$

II- لدراسة حركية تفاعل الأسترة، نمزج حمض الخل  $H_3C-COOH$  مع المركب (F) بتركيز مولية ابتدائية متساوية، نعاير الحمض المتبقي عند أزمنة مختلفة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH حيث دونت النتائج التجريبية المحصل عليها في الجدول التالي:

| t (min)                                   | 5     | 10    | 15    | 20    | 30    | 40    | 50    |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $[H_3C-COOH] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$ | 0,434 | 0,384 | 0,344 | 0,307 | 0,259 | 0,227 | 0,198 |

(1) أرسم البيان  $\ln[H_3C-COOH] = f(t)$  ، ماذا تستنتج؟

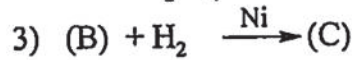
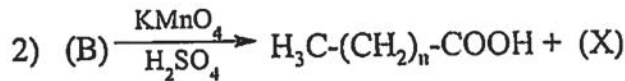
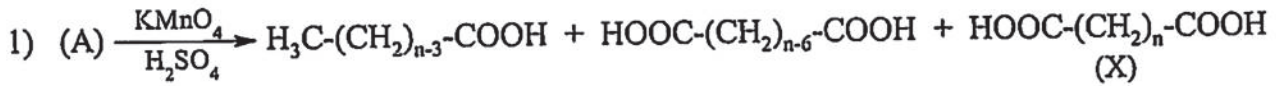
(2) استنتج التركيز الابتدائي لحمض الخل  $(H_3C-COOH)$ .

(3) أحسب K ثابت السرعة بيانيا.

(4) أحسب زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$ .

التمرين الثاني: (06 نقاط)

I- (1) إليك سلسلة تفاعلات الأحماض الدهنية التالية:



- جد الصيغ نصف المفصلة للأحماض الدهنية: (A)، (B) و (C) علما أن نسبة الكربون في (X) هي 57,44%.

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

(2) عينة من زيت نباتي تتكون من X% حمض دهني (B)، 20% من أحادي غليسيريد (MG) مكون من حمض

دهني (C) و Y% من ثلاثي غليسيريد غير متجانس (TG)، كتلته المولية  $886 \text{ g.mol}^{-1}$  و قرينة اليود له

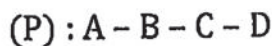
$I_i = 144,32$  يدخل في تركيبه الحمضين الدهنيين (A) و (B).

أ- أحسب عدد الروابط المضاعفة في ثلاثي الغليسيريد (TG). يعطى:  $M_I = 127 \text{ g.mol}^{-1}$ .

ب- أعط صيغة نصف مفصلة واحدة محتملة لثلاثي الغليسيريد (TG).

ج- جد النسب X% و Y% علما أن قرينة الحموضة للعينة هي  $I_a = 49,60$ . يعطى:  $M_K = 39 \text{ g.mol}^{-1}$ .

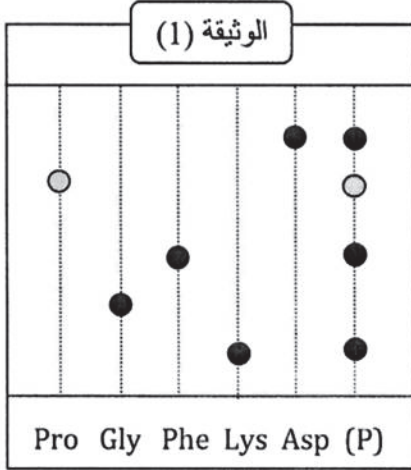
II- ينتج عن التحليل المائي للبيتيد (P) مزيج من عدة أحماض أمينية، تم الكشف عنها بطريقة الكروماتوغرافية الورقية فكانت النتائج كما هي مبينة في الوثيقة (1).



(1) استنتج الأحماض الأمينية المكونة للبيتيد (P) ثم صنفها.

(2) لمعرفة صيغة و ترتيب الأحماض الأمينية في البيتيد (P)، أجريت تحاليل أخرى كيميائية كما هو موضح في

الجدول الآتي:



- الحمض الأميني A يعطي نتيجة إيجابية مع كاشف كز انتوبروتيك.
- أعطى التحليل المائي للبيتيد (P) بواسطة أنزيم التربسين ثلاثي بيتيد
- (P<sub>1</sub>) و حمض أميني D الذي يمثل أكبر قيمة لمعامل السريان R<sub>f</sub>.
- ثلاثي البيتيد (P<sub>1</sub>) أحد أحماضه يعطي لون أصفر مع كاشف نينهيدرين.

- بالاعتماد على الوثيقة (2) أكتب الصيغة نصف المفصلة للبيتيد (P) عند pH = 13

(3) أخضع مزيج من الأحماض الأمينية الناتجة عن إمالة البيتيد (P<sub>1</sub>) للهجرة الكهربائية.

- حدّد قيمة الـ pH المثالية لفصل الأحماض الأمينية مع التعليل.
- مثل على شريط الهجرة الكهربائية مواقع الأحماض الأمينية السابقة.
- أعط الصيغ الأيونية السائدة لكل حمض أميني عند قيمة الـ pH المثالية.

(4) ما هو تأثير أنزيم الكيموتربسين على البيتيد (P). علّل؟

| الرمز | صيغة الحمض الأميني                | pKa <sub>1</sub> | pKa <sub>2</sub> | pKa <sub>R</sub> |
|-------|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Lys   | <chem>NCC(CCCC(N)=O)C(=O)O</chem> | 2,18             | 8,95             | 10,53            |
| Pro   | <chem>C1CCNC1C(=O)O</chem>        | 1,99             | 10,60            | //               |
| Asp   | <chem>NCC(CC(=O)O)C(=O)O</chem>   | 1,88             | 9,66             | 3,66             |
| Phe   | <chem>NCC(c1ccccc1)C(=O)O</chem>  | 1,83             | 9,13             | //               |

(2) الوثيقة

$$pK_e = 5.56$$

$$pH_i = 9.74$$

$$pH_i = 6.295$$

$$pH_i =$$

$$pH_i = 5.48$$

التمرين الثالث: (07 نقاط)

I- تحترق كتلة قدرها 1,15 g من حمض الايثانويك السائل (H<sub>3</sub>C-COOH<sub>(l)</sub>) في مسعر حراري سعته الحرارية 150

J.K<sup>-1</sup> يحتوي على حجم من الماء قدره 250 mL فترتفع درجة الحرارة بمقدار ΔT = 14K.

(1) احسب كمية الحرارة Q الناتجة عن تفاعل الاحتراق.

(2) احسب الحرارة المولية Q<sub>p</sub> لإحتراق حمض الايثانويك السائل.

(3) أكتب معادلة تفاعل الاحتراق الحادث موضعا أمامه أنطالبي الاحتراق ( $\Delta H^\circ_{\text{Comb}}$ ).

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

$\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g.mL}^{-1}$  ;  $c_{\text{eau}} = 4,185 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

II- يحترق حمض الايثانويك السائل السابق احتراقا تاما عند  $25^\circ\text{C}$

(1) احسب الأنطالبي المعياري لتشكل حمض الايثانويك السائل

يعطى:  $\Delta H^\circ_f(\text{CO}_{2(g)}) = -393 \text{ KJ.mol}^{-1}$  ;  $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -286 \text{ KJ.mol}^{-1}$

(2) احسب أنطالبي تبخر حمض الايثانويك السائل  $\Delta H^\circ_{\text{vap}}(\text{H}_3\text{C-COOH})$

علما أن:  $\Delta H^\circ_f(\text{H}_3\text{C-COOH}_{(g)}) = -432,62 \text{ KJ.mol}^{-1}$

(3) احسب أنطالبي تفاعل الاحتراق عند درجة الحرارة  $118^\circ\text{C}$  حتى نهاية التبخر.

يعطى:

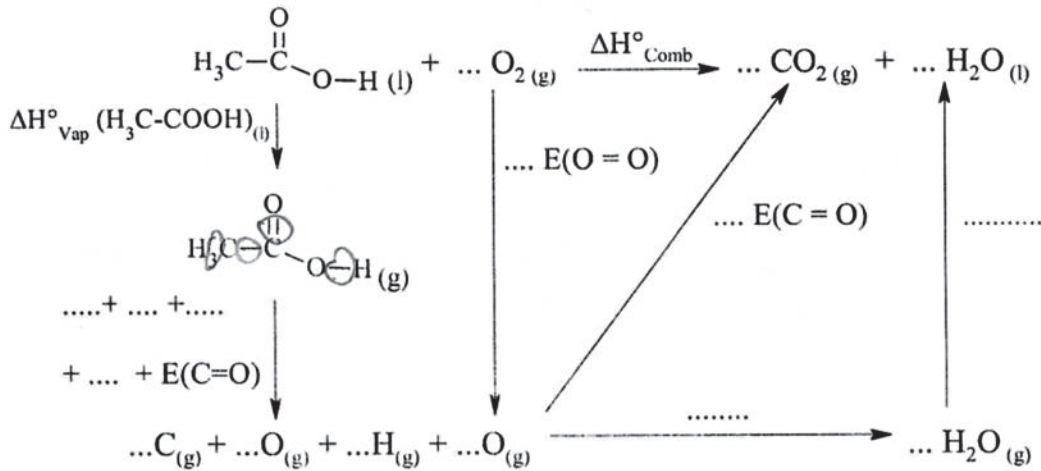
| المركب                                  | $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ | $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ | $\text{CO}_{2(g)}$ | $\text{O}_{2(g)}$ | $\text{H}_3\text{C-COOH}_{(l)}$ |
|-----------------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|-------------------|---------------------------------|
| $C_p (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$ | 75,29                      | 33,58                      | 37,58              | 29,37             | 124,3                           |

$T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O})_{(l)} = 100^\circ\text{C}$  ;  $T_{\text{eb}}(\text{H}_3\text{C-COOH})_{(l)} = 118^\circ\text{C}$

$\Delta H^\circ_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 40,7 \text{ KJ.mol}^{-1}$

(4) احسب التغير في الطاقة الداخلية  $\Delta U$  لتفاعل الاحتراق عند  $118^\circ\text{C}$ . يعطى:  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

(5) لديك المخطط الطاقوي الآتي :



أ- أكمل المخطط السابق

ب- بالاعتماد على المخطط السابق احسب طاقة تفكك الرابطة  $(\text{C}=\text{O})$  في المركب  $(\text{H}_3\text{C-COOH})_{(l)}$

| الرابطة                   | C - C | C - H | C - O | O = O | O - H |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| E (KJ.mol <sup>-1</sup> ) | 348   | 413   | 351   | 498   | 463   |

انتهى الموضوع الأول

## الموضوع الثاني

يحتوي الموضوع على (04) صفحات (من الصفحة 5 من 8 إلى الصفحة 8 من 8)

التمرين الأول: (07 نقاط)

I- احتراق 3,45 g من مركب نتريلي (A) صيغته المجهولة:  $C_nH_{2n-1}N$  يعطي كتلة قدرها 8,8 g من غاز  $CO_2$ .

(1) أكتب معادلة تفاعل احتراق المركب (A).

(2) جد الصيغة المجهولة للمركب (A).

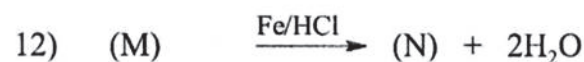
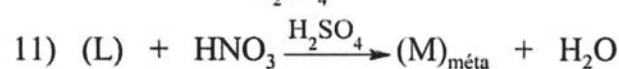
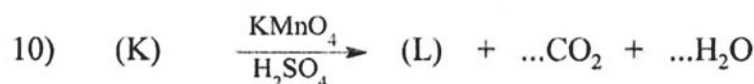
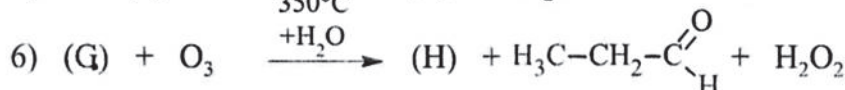
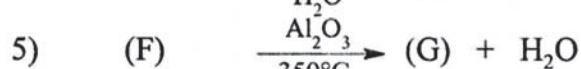
يعطى:  $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$  ،  $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$  ،  $M_N = 14 \text{ g.mol}^{-1}$  ،  $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$

(3) أعط الصيغ نصف المفصلة الممكنة له.

II- انطلاقا من إحدى الصيغ نصف المفصلة للمركب (A) نجري سلسلة التفاعلات الآتية:



(B)



(1) جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات المجهولة من (A) إلى (N) علما أن المركب (H) يتفاعل مع DNPH

و لا يرجع محلول فهلنغ و أن نسبة الأكسجين فيه 27,59%.

(2) يمتاز المركب (F) بتماكب فراغي ما هو؟ علل و مثل تماكباته الفراغية.

(3) ما هو الوسيط الممكن استعماله بدلا من الوسيط المستعمل في التفاعل رقم (5)؟

(4) ما اسم التفاعل رقم (7)؟

III- بلمرة المركب (N) تعطي البوليمير (P)

(1) أكتب معادلة تفاعل بلمرة المركب (N) وما نوعها؟

(2) أعط مقطع للبوليمير (P) يتكون من 3 وحدات بنائية.

(3) أحسب الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير (P) علما أن درجة بلمرته تساوي 2500.

يعطى:  $M_0 = 16 \text{ g.mol}^{-1}$  ,  $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$  ,  $M_N = 14 \text{ g.mol}^{-1}$  ,  $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$

التمرين الثاني: (06 نقاط)

I- مادة دسمة قرينة تصبها 199,24 تتكون من 62% من ثلاثي غليسيريده غير متجانس (TG) قرينة الأستر له 186,25

و من 38% من الحمض الدهني (C) له قرينة اليود 100.

(1) ثلاثي الغليسيريده (TG) ينتج من تفاعل الغليسيرول مع مول من الحمض الدهني (A)  $C_{16}:0$  في الموضع  $\beta$  و

موليين من الحمض الدهني (B)  $C_n:4\Delta^{5,8,11,14}$

أ- جد الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (B).

يعطى:  $M_K = 39 \text{ g.mol}^{-1}$  ,  $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$  ,  $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$  ,  $M_0 = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

ب- إستنتج الصيغة نصف مفصلة لثلاثي الغليسيريده (TG).

(2) جد الصيغة المجملة للحمض الدهني (C). يعطى:  $M_I = 127 \text{ g.mol}^{-1}$

(3) إستنتج قرينة الأستر Ie للمادة الدسمة.

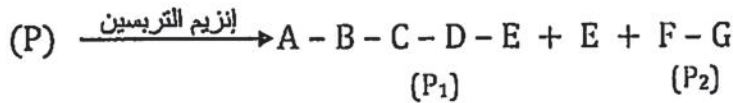
(4) أحسب قرينة اليود Ii للمادة الدسمة.

II- YY بيتيد تتمثل وظيفته في الحث على الشبع و إفقاد الشهية، يدخل في تركيبه 36 حمض أميني. المقطع (16 - 23)

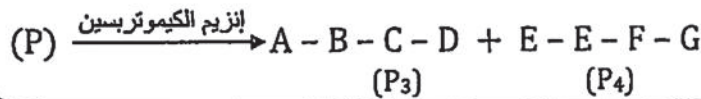
(P) : A - B - C - D - E - E - F - G

منه يمثل البيتيد (P) التالي:

(1) بغرض التعرف على ترتيب الأحماض الأمينية في هذا البيتيد قمنا بتحليله إنزيميا فأعطى النتائج الآتية:



الوثيقة (I)



- بالاعتماد على الوثيقتين (1) و (2) إستنتج الأحماض الأمينية المكونة للبيتيد (P) علما أن:

- الحمض الأميني A عند  $pH = 13$  يهجر نحو القطب الموجب و يكون من الشكل  $A^{2-}$

- الكتلة المولية للحمض الأميني B أكبر من الكتلة المولية للحمض الأميني F

- الحمض الأميني C هو حمض أميني أميدي

- الحمض الأميني G يتفاعل مع حمض الفوسفوريك

الوثيقة (2)

| الرمز | صيغة الحمض الأميني                                                                                                                                              | pKa <sub>1</sub> | pKa <sub>2</sub> | pKa <sub>R</sub> | pH <sub>i</sub> |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| Asn   | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$                               | 2,02             | 8,80             | //               | 5,41            |
| Arg   | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ (\text{CH}_2)_3 \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{NH} \end{array}$ | 2,17             | 9,04             | 12,48            | 10,76           |
| Ser   | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$                                                   | 2,21             | 9,15             | //               | 5,68            |
| Leu   | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$            | 2,36             | 9,60             | //               | 5,98            |
| Ala   | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$                                                                     | 2,34             | 9,69             | //               | 6,00            |
| Glu   | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ (\text{CH}_2)_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$                                             | 2,19             | 9,67             | 4,25             | 3,22            |
| Tyr   | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{OH} \end{array}$               | 2,20             | 9,11             | 10,07            | 5,66            |

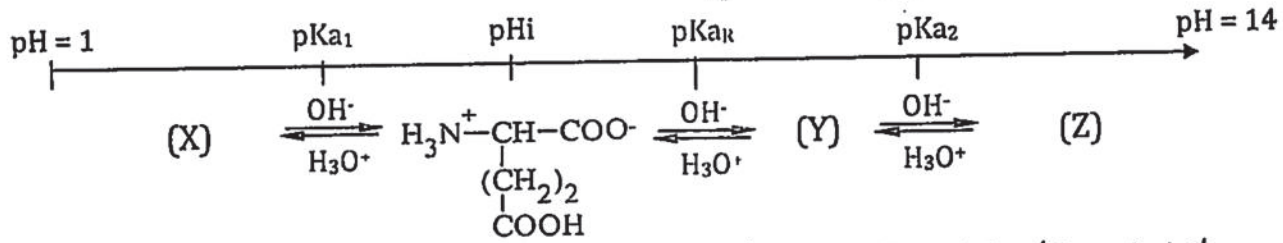
(2) أكتب الصيغة الأيونية للبيتيد (P<sub>1</sub>) عند pH = 1.

(3) نضع مزيج من الأحماض الأمينية المكونة للبيتيد (P<sub>2</sub>) في منتصف شريط الهجرة الكهربائية عند pH = 4.  
- مثل على شريط الهجرة الكهربائية مواقع الأحماض الأمينية. ثم استنتج الصيغ الأيونية التي تهجر بها هذه الأحماض.

(4) نضيف للبيتيد (P<sub>3</sub>) حمض الأزوت HNO<sub>3</sub> ثم NH<sub>4</sub>OH ، ما إسم هذا التفاعل؟ فسّر النتيجة.

(5) هل يتفاعل البيتيد (P<sub>4</sub>) مع كاشف بيوري؟ فسّر إجابتك.

(6) يتأين حمض الغلوتاميك Glu وفق المخطط الآتي:



- أكمل الصيغ الأيونية المجهولة للحمض الأميني Glu ثم حدد مجال pH الذي يهجر فيه على الشكل Glu<sup>2-</sup>.

التمرين الثالث: (07 نقاط)

I- يخضع 0,5mol من غاز CH<sub>4</sub> يعتبر غاز مثالي إلى التحولات المتتالية التالية:

|       | (A)   | (B)                              | (C)                                                 |
|-------|-------|----------------------------------|-----------------------------------------------------|
| P(Pa) | ..... | P <sub>B</sub> = 3P <sub>A</sub> | P <sub>C</sub> = P <sub>B</sub> = 6×10 <sup>5</sup> |
| T(K)  | 433   | .....                            | T <sub>C</sub> = T <sub>A</sub>                     |
| V(L)  | ..... | V <sub>B</sub> = V <sub>A</sub>  | .....                                               |

(1) اذكر طبيعة التحولات: B → C, A → B, C → A

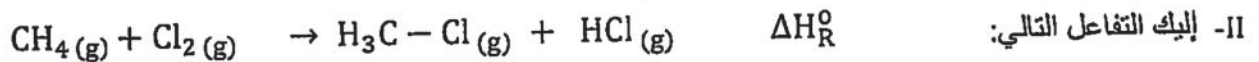
(2) أكمل الجدول أعلاه.

(3) أحسب العمل W لكل تحول.

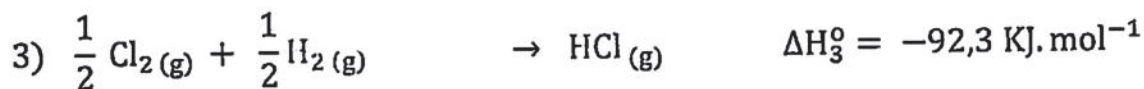
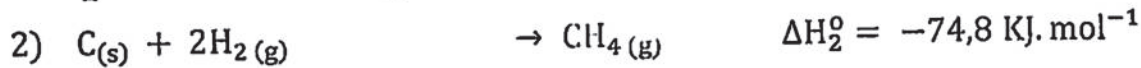
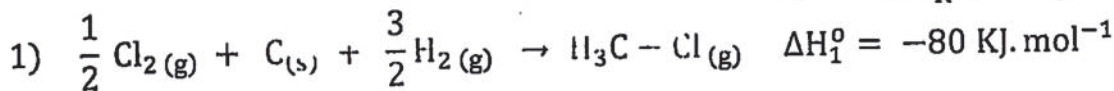
(4) احسب كمية الحرارة Q خلال التحول: A → C

(5) أحسب التغير في الطاقة الداخلية ΔU للتحول B → C

يعطى: R = 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> ; C<sub>V</sub> =  $\frac{5}{2}R$

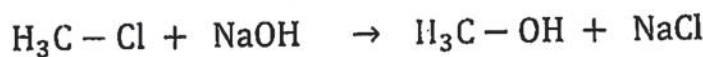


(1) أحسب أنطالبي التفاعل ΔH<sub>R</sub><sup>0</sup> علما أن:



(2) أحسب قيمة التغير في الطاقة الداخلية للتفاعل. علما أن: R = 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

III- الدراسة الحركية للتفاعل الآتي أعطت النتائج المبينة في الجدول التالي:



| t(min)                                       | 0                | 180                  | 240                   | 300                   | 360                   |
|----------------------------------------------|------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| [H <sub>3</sub> C-Cl] (mol.L <sup>-1</sup> ) | 10 <sup>-2</sup> | 7,4×10 <sup>-3</sup> | 6,83×10 <sup>-3</sup> | 6,34×10 <sup>-3</sup> | 5,89×10 <sup>-3</sup> |

(1) أثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية.

(2) احسب K ثابت السرعة ببيانها.

(3) احسب زمن نصف التفاعل t<sub>1/2</sub>

(4) استنتج السرعة الابتدائية للتفاعل علما أن: [NaOH]<sub>0</sub> = [H<sub>3</sub>C-Cl]<sub>0</sub> = 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>

انتهى الموضوع الثاني