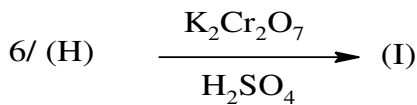
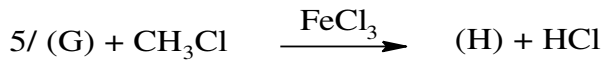
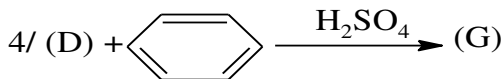
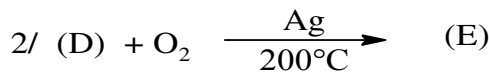
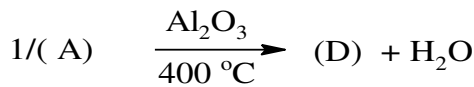


على الطالب أن يختار احد الموضوعين التاليين:
الموضوع الأول

التمرين الأول: (06 نقاط).

- 1- أستر (C) كثافة بخاره بالنسبة للهواء $d=3,52$ تم الحصول عليه بتفاعل كحول مشبع أحادي الوظيفة (A) مع حمض عضوي أحادي الوظيفة (B).
أ- أكتب الصيغة الجزيئية المجملية للاستر (C).
2- لمعرفة الحمض العضوي (B), يعاير محلوله المائي الذي يحتوي على كتلة m منه, و لبلوغ نقطة التكافؤ يلزم 30cm^3 من محلول الصود الذي تركيزه $0,1\text{mol/l}$ حيث ينتج ملح كتلته $0,246\text{g}$.
أ- أكتب معادلة التعديل الحادث.
ب- أوجد الصيغة الجزيئية المجملية للحمض (B).
ت- استنتج الصيغة الجزيئية المجملية للكحول (A) ثم أكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة له.
3- للحصول على الأستر (C) يتفاعل $0,2\text{mol}$ من الكحول (A) مع $0,2\text{mol}$ من الحمض (B) عند حدوث التوازن الكيميائي وجد أن كتلة الأستر المتشكلة هي $12,24\text{g}$.
أ- حدد الصيغة الجزيئية الموافقة للكحول (A) المستعمل.
ب- حدد الصيغة الجزيئية الموافقة للأستر (C) الناتج.
يعطى: $O=16\text{g/mol}$, $C=12\text{g/mol}$, $H=1\text{g/mol}$, $Na=23\text{g/mol}$
4- نجري على الكحول (A) السابق سلسلة التفاعلات التالية:



أ- أكمل التسلسل التفاعلي بكتابة الصيغ نصف المفصلة للمركبات.

ب- كيف يسمى التفاعل رقم 7؟ وما نوعه؟

ت- أعط اسم المركب (J).
ث- أكتب مقطع من المركب (J) يتكون من 03 وحدات بنائية.

التمرين الثاني: (05 نقاط)

- I- يحتوي ثلاثي غليسريد متجانس على 11.91% من الأوكسجين ولا يتفاعل مع اليود .
1. أوجد الكتلة المولية لثلاثي الغليسريد .
2. أوجد صيغة الحمض الدهني المكون لثلاثي الغليسريد .
3. اكتب الصيغة نصف المفصلة لهذا الغليسريد الثلاثي .

II- نزن كتلة $m=10g$ من زيت نباتي ونذيبها في الكحول ونضيف قطرات من الفينول فتالين ثم نعاير دون تسخين بواسطة محول قاعدي من $KOH (0.2N)$ فيتطلب 3ml .

1. عرف دليل الحموضة I_A .
2. احسب I_A العملي لهذه العينة من الزيت النباتي .
3. إذا علمت أن أكسدة أحد الأحماض الدهنية المشكلة لهذه العينة بواسطة $KMnO_4$ في وسط حمضي أنتجت ثلاث أحماض كربوكسيلية .

- الأولى : ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية ولها 9 ذرات كربون .
الثانية : ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية ولها 3 ذرات كربون .
الثالثة : أحادية الوظيفة الكربوكسيلية ولها 6 ذرات كربون .

أ- أوجد الصيغة النصف المفصلة لهذا الحمض الدهني .
ب- أكتب رمزه .

III-1- يؤدي مركب عضوي (A) دورا هاما داخل العضوية (الجسم).
لمعرفة الطبيعة الكيميائية للمركب (A) تمت معالجته كما يلي:

- المركب (A) + كاشف بيوري ————— ← لون بنفسجي (تفاعل إيجابي).
 - المركب (A) + HNO_3 ————— ← لون أصفر (تفاعل إيجابي).
- أفسر النتائج.

ب- حدد الطبيعة الكيميائية للمركب (A).

2- تمثل الوثيقة (1) بعض الأحماض الأمينية الناتجة عن إمهاء المركب (A).

الحمض	الجذر -R	pKa_1	pKa_2	pKa_R
الأسبارجين	$H_2N-CO-CH_2-$	2,02	8,80	///////
ليزين	$H_2N-(CH_2)_4-$	2,18	8,95	10,53
فينيل ألانين	$C_6H_5-CH_2-$	1,83	9,13	///////
ثريونين	$CH_3-CHOH-$	2,09	9,10	///////
غليسين	H-	2,34	9,60	///////

الوثيقة (1)

أصنف الأحماض الأمينية الموضحة في الوثيقة (1).

ب- احسب PH_i لكل الأحماض الأمينية السابقة.

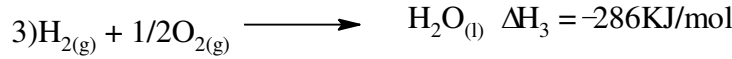
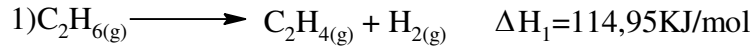
ج- أكتب الصيغة نصف المفصلة لمقطع من المركب (A) و الإسم وفق السلسلة التالية:

Gly - Thr - Phe - Asn – Lys

د- أكتب الصيغ الأيونية للبيبتيد عند : $pH=1, pH=pH_i, pH=12$
هـ- أخضع مزيج الأحماض الأمينية في الوثيقة (1) إلى الهجرة الكهربائية على الورق عند $pH=5,9$.
مثل بمخطط نتائج الهجرة مع التعليل.

التمرين الثالث: (05 نقاط)

1-I. أحسب أنطالبي احتراق الإيثان الغازي عند $25^\circ C$ انطلاقا من المعادلات التالية:

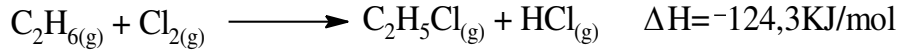


2. أحسب التغير في الطاقة الداخلية ΔU للتفاعل الثاني عند $298^\circ C$.

3. عند أي درجة حرارة تكون أنطالبي احتراق الإيثان مساوية $\Delta H_T(C_2H_4)_{(g)} = -1408,72 \text{ KJ/mol}$

المركب	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$O_2(g)$	$C_2H_4(g)$
CpJ/mol.K	30,5	75,24	34,57	43,56

4. أحسب $\Delta H^{\circ f}(C_2H_6)_{(g)}$ علما أن $\Delta H^{\circ f}(C_2H_4)_{(g)} = 52 \text{ KJ/mol}$ من جهة أخرى لديك التفاعل التالي عند $298^\circ K$:



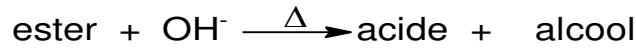
- أحسب $\Delta H^{\circ f}(C_2H_5Cl)_{(g)}$ علما أن $\Delta H^{\circ f}(HCl)_{(g)} = -92,3 \text{ KJ/mol}$

- أحسب طاقة تشكل الرابطة E_{C-Cl} في C_2H_5Cl (g).

يعطى: $R = 8,314 \text{ J/mol}$
 $E_{C-C} = -348 \text{ KJ/mol}$ $E_{C-H} = -413 \text{ KJ/mol}$ $\Delta H^{\circ d}(Cl-Cl) = 242 \text{ KJ/mol}$
 $\Delta H^{\circ d}(H-H) = 436 \text{ KJ/mol}$ $\Delta H^{\circ sub}(C) = 717 \text{ KJ/mol}$

التمرين الرابع: (04 نقاط)

نعتبر تفاعل التصبن التالي:



خلال هذا التفاعل تابعنا تغير تركيز الأستر بدلالة الزمن فتحصلنا على النتائج التالية عند $25^\circ C$:
نرمز إلى تركيز الأستر بـ (C).

الزمن (min)	0	2	4	6	8
$[C] \times 10^{-3} \text{ mol/l}$	8,10	7,40	6,80	6,30	5,90

1- أكتب قانون سرعة هذا التفاعل إذا اعتبرنا أن تفاعل التصبن السابق من الرتبة الثانية.

2- بين بيانيا أن هذا التفاعل من الرتبة الثانية.

3- أحسب ثابت السرعة K بالطريقتين: أ-البيانية.

ب-الحسابية.

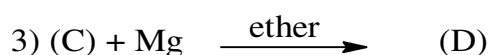
4- أحسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

الموضوع الثاني

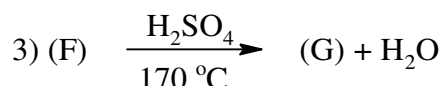
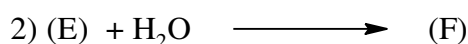
التمرين الأول: (05 نقاط)

مركب (A) كتلته المولية 70g/mol له التركيب الكتلي التالي $H\%=14,3$ و $C\%=85,7$.

- 1- أوجد الصيغة الجزيئية لـ (A).
- 2- أوجد الصيغ نصف المفصلة الممكنة له.
- 3- أكسدة المركب (A) في وجود $KMnO_4$ المركز وعلى الساخن تؤدي إلى مركبين الإيثانال و البروبانال.
أ- استنتج الصيغة نصف مفصلة للمركب (A).
ب- أكتب معادلة التفاعل.
- 4- نجري على الإيثانال التفاعلات التالية:



- أ- أعط الاسم والصيغة نصف مفصلة للمركبات (B), (C), (D).
5- نجري على المركب (D) التسلسل التفاعلي الآتي:



- أ- أكمل سلسلة التفاعلات بكتابة الصيغ نصف المفصلة للمركبات.
ب- أكتب معادلة بلمرة المركب (G), ما نوعها؟
ج- أعط اسم المركب الناتج .
د- أعط مقطع من ثلاث وحدات بنائية.
هـ- إذا علمت أن $n=2000$ أحسب الكتلة المولية لهذا البوليمر.

التمرين الثاني: (06 نقاط)

- 1/ حمض دهني A مشبع تعديل 2,1g منه يتطلب 16,4ml من NaOH تركيزه 0,5M .
أ- أوجد صيغة الحمض الدهني A.
2/ حمض دهني B غير مشبع كتلته المولية 280g/mol علما أن قرينة اليود له هي 181 .
أ- أوجد عدد الروابط المضاعفة الموجودة في الحمض B.

ب-أوجد صيغته الجزيئية و نصف المفصلة له علما أن الروابط عند C9, C12, C15 على الترتيب وحسب العدد.
 3) تفاعل هذه الأحماض الدهنية مع الغليسيرول يعطي المركب D ($\alpha A \beta B \alpha A$).
 أما نوع هذا المركب؟ و إلى أي عائلة ينتمي و هل هو متجانس أم لا.
 ب-أكتب صيغة المركب الناتج D. ثم أحسب الكتلة المولية الموافقة لهذه الصيغة.
 ج-أكتب معادلة تفاعل المركب D باستعمال KOH و بالتسخين ثم أحسب دليل التصبن Is الموافق.
 د-أكتب معادلة تفاعل المركب D مع ثنائي الهيدروجين و ما فائدته صناعيا؟
 تعطى: $H=1g/mol$, $O=16g/mol$, $I=127g/mol$, $K=39g/mol$

I-1- في الوثيقة (1) مجموعة من أحماض أمينية:

أ- صنف هذه الأحماض الأمينية.

ب- أكتب التوازن الكيميائي بين الأشكال المختلفة لحمض الأسبارتيك و الليزين في أوساط مختلفة الـpH.

ج-أحسب قيمة pH_i لحمض الأسبارتيك علما أن: $pK_{a1}=1,88$ $pK_{a2}=9,6$ $pK_R=3,66$

د-استنتج نسب تواجد أشكاله المختلفة في محلول ذو $pH=3,6$.

2- لدينا ثلاثي بيبتيدي A-B-C متكون من الأحماض الأمينية المعطاة في الوثيقة (1).

إمالة هذا البيبتيدي بوجود إنزيم أعطى ثلاثة نواتج: D, C, B: عولجت بحمض النتريك HNO_3 مع التسخين ثم

بـ NH_4OH نتائج هذه المعالجة معطاة في الوثيقة (2) و التحليل الكروماتوغرافي موضح في الوثيقة (3).

أ- ما اسم التفاعل الحادث عند معالجة نواتج التحليل بـ HNO_3 مع التسخين ثم بـ NH_4OH ؟ على ماذا يكشف هذا التفاعل؟

ب- ماهي الأحماض الأمينية المكونة للبيبتيدي ؟ علما أن حمض أميني غير نشط ضوئيا.

ج-أعط الصيغة المفصلة لهذا البيبتيدي و اسمه.

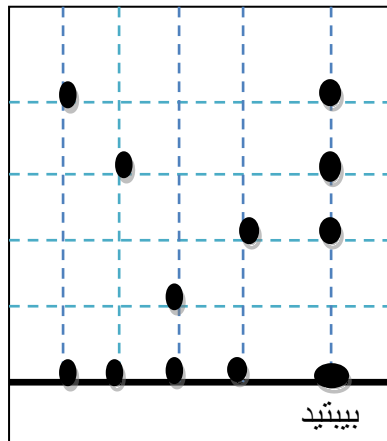
د-ما هو دور كاشف نينهدين في طريقة الفصل بالكروماتوغرافيا؟

هـ-ماذا يمثل الطور الثابت و المتحرك في هذه التقنية؟

و-كيف يمكن الكشف عن هذا البيبتيدي؟ اشرح باختصار.

الحمض الأميني	Gly	Asp	Lys	Phe
الجذر -R	-H	-CH ₂ -COOH	-(CH ₂) ₄ -NH ₂	-CH ₂ -C ₆ H ₅

الوثيقة (1)



الوثيقة (3)

النواتج	نتائج المعالجة
A	عدم حدوث أي شيء
B	ظهور راسب أصفر ثم برتقالي
C	عدم حدوث أي شيء

الوثيقة (2)

التمرين الثالث: (05 نقاط)

(I) نسخن 3mol من غاز مثالي فترتفع درجة حرارته من $T_1=300^\circ\text{K}$ إلى $T_2=325^\circ\text{K}$ تحت ضغط ثابت $P=4\text{bar}$.
 $R=8,314\text{J/mol.K}$ $1\text{bar}=10^5\text{pas}$ علما أن السعة الحرارية لهذا الغاز عند ضغط ثابت $C_p=30\text{J/mol.K}$.

1- حدد قيمتي V_1 و V_2 حجمي الغاز باللتر عند T_1 , T_2 على الترتيب.

2- أحسب قيمة العمل W_{1-2} لهذا الغاز وحدد نوعه.

3- أحسب قيمة Q وحدد نوعها.

4- أحسب ΔH ثم ΔU المتبادلة.

5- استنتج قيمة C_v لهذا الغاز.

(II) إحتراق الأنيلين السائل $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ يعطي الماء السائل و غاز CO_2 و غاز NH_3 .

1- أكتب معادلة الإحتراق.

2- أحسب أنطالبي الإحتراق عند 25°C علما أن:

$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2)_{(g)} = -393,13\text{KJ/mol} \quad , \quad \Delta H^\circ_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2)_{(l)} = -31\text{KJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O})_{(l)} = -286\text{KJ/mol} \quad , \quad \Delta H^\circ_f(\text{NH}_3)_{(g)} = -46\text{KJ/mol}$$

3- أحسب أنطالبي التبخر للأنيلين السائل ΔH_{vap} .

$$\Delta H^\circ_{\text{sub(C)}} = 717\text{KJ/mol}$$

الرابطة	C-C	H-H	C=C	C-H	N-H	N-C	N-N
E(KJ/mol)	348	436	614	413	391	292	945

التمرين الرابع: (04 نقاط)

لندرس عند 25°C حركية تفاعل الماء الأكسوجيني H_2O_2 نتابع تغيرات تركيز H_2O_2 خلال الزمن وذلك بمعايرة 10cm^3 من هذا الأخير بواسطة محلول KMnO_4 تركيزه المولي $2 \cdot 10^{-2}\text{mol/l}$ فنحصل على النتائج التالية:

الزمن (h)	0	1	2	3	4	5	6	7
$[\text{H}_2\text{O}_2]\text{mol/l}$	1	0,623	0,386	0,237	0,142	0,083	0,05	0,033

1- أكتب معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية الحاصلة بين الثنائيتين $(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$ و $(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2})$.

2- أحسب حجم KMnO_4 اللازم للوصول إلى نقطة التعديل.

3- وضح بيانيا أن تفكك الماء الأكسوجيني هو من الرتبة الأولى.

4- عين بيانيا قيمة ثابت السرعة K .

5- أحسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

أسرة المادة يتمنون لكم حظ سعيد و النجاح في البكالوريا