

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)

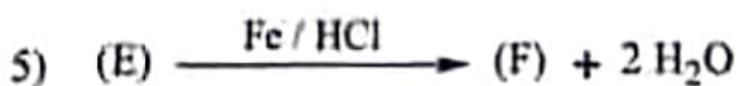
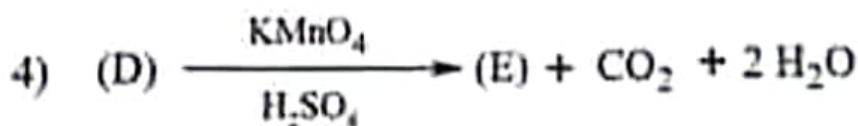
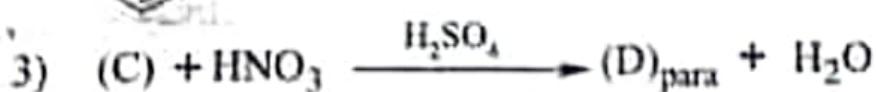
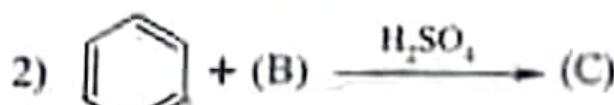
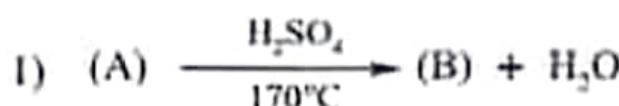
1-1) كحول (A) كثافته النخامية بالنسبة للهواء $d = 1,59$

أ- جد الصيغة المجملة للكحول (A).

يعطى: $M_c = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M_h = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M_o = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

ب- اكتب الصيغة نصف المفضلة للكحول (A).

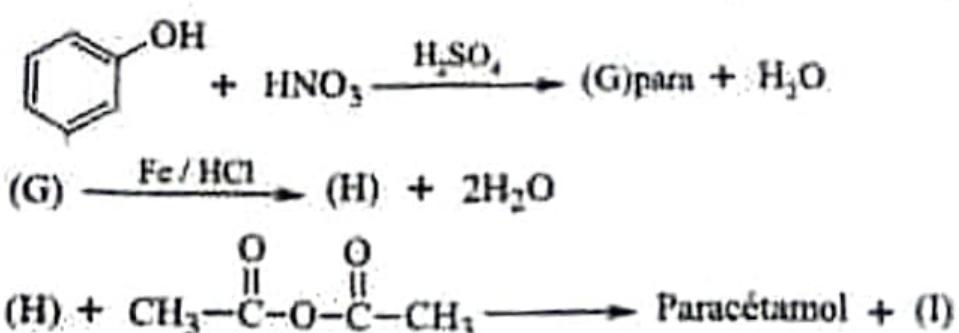
2) من أجل تحضير بوليمر (P) ذو أهمية صناعية امتصاقاً من الكحول (A) نجري التسلسل التفاعلي التالي:



أ- جد الصيغة نصف المفضلة للمركبات : (B) ، (C) ، (D) ، (E) ، (F) والبوليمر (P).

ب- مثل مقطع من البوليمر (P) يحتوي على 3 وحدات بنائية.

11. الباراسيتامول هو مركب صيغته يمكن تحضيره انتلاقاً من الفينول وفق سلسلة التفاعلات الآتية:



(1) اكتب الصيغة نصف المفضلة للمركبات: (G) ، (H) ، (I) والباراسيتامول.

(2) لي تورق نزج 10,9 g من المركب (H) مع 100 mL من الماء المقطر و 6 mL من حمض الخل ثم نسخن مع التحريك السisser حتى الانحلال التام للمركب (H) بعدها نضيف 14,2 mL من أندريد الإيثانوليك ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) ونسخن المحشو حتى 60°C لمدة 10 دقائق. عند نهاية التفاعل يبرد التورق في حوض ماء جليدي فنلاحظ تشكيل بلورات الباراسيتامول، لنفصل هذه البلورات بالترشيح تحت الغراغ ثم نضعها في إrlen ونضيف إليها 80 mL من الماء المقطر ونسخنها حتى الانحلال التام ثم يبردتها ثانية لإعادة بلورتها ونفصلها بالترشيح تحت الغراغ، نجفها و وزنها فنحصل على كثافة ذرها هي 9,4 g من الباراسيتامول.

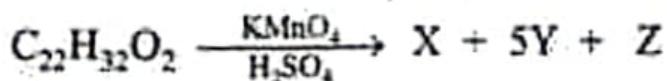
أ- حد عدد المولات الابتدائية لكل من المركب (H) وأندريد الإيثانوليك. ثم عدد المتفاعل المحد.

تعطى: الكثافة الحجمية لأندريد الإيثانوليك تساوي $1,08 \text{ g.Cm}^{-3}$.

ب- احسب مردود التفاعل.

التمرين الثاني: (07 نقاط)

1- حمض دهني AG صيغته العامة $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ، أكتسته ببرمنفاتن البوتاسيوم في وجود حمض الكبريت المركب ينتج المركبات X , Y , Z حسب التفاعل الآتي:



حيث: - X حمض عضوي أحادي الوظيفة.

- Y حمض عضوي ثانوي الوظيفة. تعدل 1,3 g منه يتطلب 25 mL من NaOH (1 mol.L^{-1}).

- Z- حمض عضوي ثانوي الوظيفة.

(1) حد الصيغة نصف المفضلة لكل من الأحماض X , Y , Z والحمض الدهني AG . علماً أنّ الحمض الدهني AG يحتوي على الرابطة المضاعفة الأولى في ذرة الكربون رقم 4.

(2) ثالثي غليسيريد DG يدخل في تركيبه الحمض الدهني AG وحمض البوتانوليك (البيوتريك).

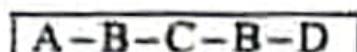
- اكتب الصيغة نصف المفضلة الممكنة لثالثي الغليسيريد DG.

(3) تكون عينة زيت من ثالثي الغليسيريد DG بنسبة 80% والحمض الدهني AG بنسبة 20%.
احسب فرميّة النصين وقارنها باليود لهذا الزيت.

$$\text{مolecular weights: } M_{(C)} = 12 \text{ g.mol}^{-1}; M_{(H)} = 1 \text{ g.mol}^{-1}; M_{(O)} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{(I)} = 127 \text{ g.mol}^{-1}; M_{(K)} = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

- II (1) يتكون خماسي البيتيد (P) من أربعة أحماض أمينية هي: Ala, Lys, Asp, Thr صيغته كما يلي:



- يتفاعل بـ 8,9 g من الحمض الأميني (A) مع حمض التلوروز HNO_3 فيطلق $2,24 \text{ L}$ من غاز الأزوت في الشروط النظامية (الحجم المولى يساوي $22,4 \text{ L}$).

- يكون الحمض الأميني (D) بنسبة 100% على شكل D^{+} عند قيمة $\text{pH}=6.63$.

- يكون خماسي البيتيد (P) على شكل P^{3+} عند $\text{pH}=1$.

أ- جد الأحماض الأمينية (A), (B), (C) و (D).

ب- استنتج الصيغة نصف المقصولة لخماسي البيتيد (P).

(2) أ- اكتب الصيغة الأيونية للحمض الأميني الليزين Lys عند تغير pH من 1 إلى 13.

ب- استنتاج الصيغة الأيونية السائدة للبروتين Lys عند القيم الآتية: $\text{pH}=3$ و $\text{pH}=10$.

(3) نضع مزيجاً من الأحماض الأمينية Lys, Asp, Thr على شريط جهاز الهجرة الكهربائية عند $\text{pH}=9,74$.

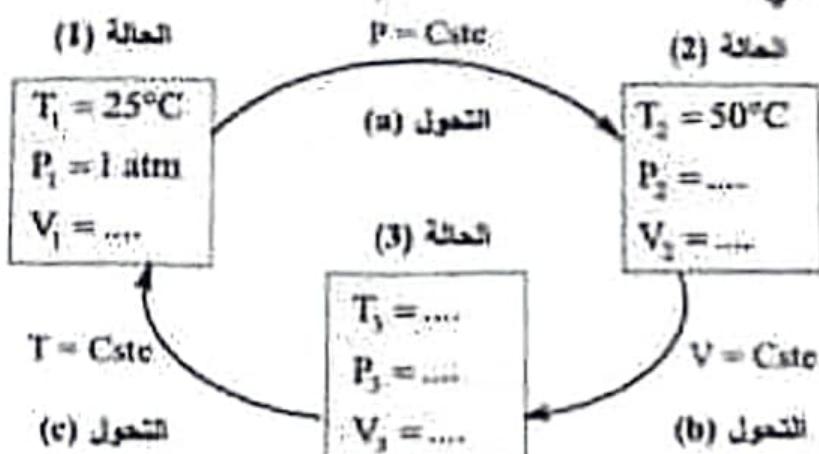
أ- احسب قيمة pHi للأحماض الأمينية Thr و Asp.

ب- حدّد مواقع الأحماض الأمينية Lys, Asp, Thr على شريط الفصل.

$M(\text{g.mol}^{-1})$	pka_1	pka_2	pka_3	الصيغة	الحمض الأميني
133	3.66	9.60	1.88	$\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{COOH}$	الأسياريك Asp
119	///	9.10	2.09	$\underset{\text{OH}}{\text{CH}_3}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{COOH}$	الثريونين Thr
114	10.53	8.95	2.18	$\text{H}_2\text{N}-\text{(CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	الليزين Lys
89	///	9.69	2.34	$\underset{\text{NH}_2}{\text{H}_3\text{C}}-\text{CH}-\text{COOH}$	الألانين Ala

التمرين الثالث: (60 نقاط)

I- تفاصي كتلة g 17 من غاز النيتروجين $\text{NH}_3(g)$ (نعتبره غاز مثالي) لنيرة ملقة من التحولات العكسية a و b و c كما هو موضح في المخطط الآتي:



(1) جد عدد مولات غاز النشادر.

(2) احسب الحجوم V_1 و V_2 والضغط P_1 .

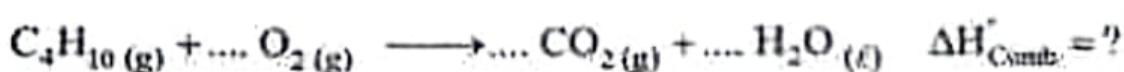
(3) استخرج عبارة العمل $W_{1 \rightarrow 2}$ و $W_{3 \rightarrow 1}$ للتحولين a و c ثم احسب فرمتيهما.

(4) أوجد كمية الحرارة للتحولات $Q_{1 \rightarrow 2}$ و $Q_{2 \rightarrow 3}$ و $Q_{3 \rightarrow 1}$.

يعطى: $M_{\text{NH}_3} = 14 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $C_{P(\text{NH}_3)} = 35,06 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$C_{V(\text{NH}_3)} = 26,746 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ، $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ، $1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$

II- يحترق غاز البوتان عند $T = 25^\circ\text{C}$ وفق التفاعل الآتي:



(1) دارن معادلة تفاعل الاحتراق.

(2) احسب أنطالبي تفاعل احتراق غاز البوتان $\Delta H_{\text{Comb}}^\circ$ عند $T = 25^\circ\text{C}$. علماً أن التغير في الطاقة الداخلية $\Delta U = -2868,43 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

يعطى: $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

(3) جد أنطالبي تفاعل احتراق غاز البوتان $\Delta H_{\text{Comb}}^\circ$ عند $T = 90^\circ\text{C}$.

يعطى:

المركب	$\text{C}_4\text{H}_{10(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{CO}_{2(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$C_p(\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	97,45	29,36	37,11	75,29

(4) أوجد الأنطالبي المعياري لتشكل غاز البوتان $\Delta H_f^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10(g)})$.

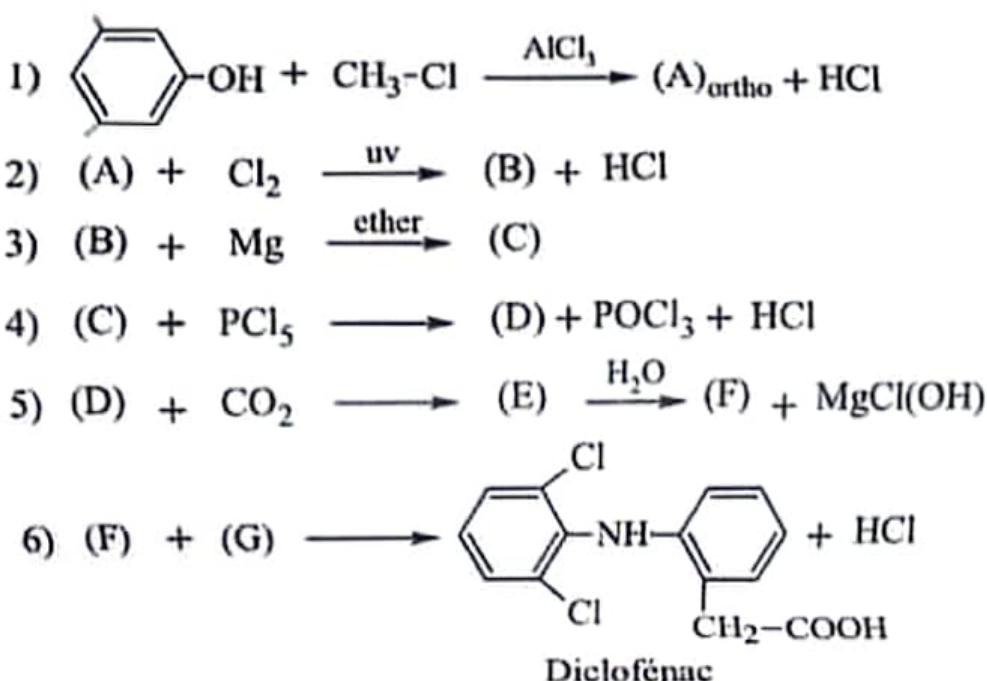
يعطى: $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(l)}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ، $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$

الموضوع الثاني

يحتوي الموضوع على (٤٠) صفحات (من الصفحة ٥ من ٨ إلى الصفحة ٨ من ٨)

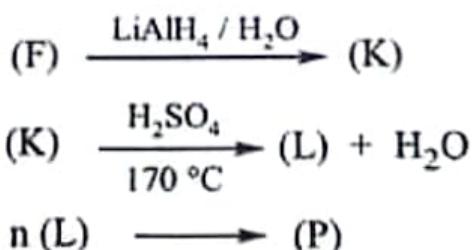
التمرين الأول: (٦٠ نقطة)

I- الدبكلوفيناك (Diclofénac) مادة صيدلانية تزيد تحضيره انطلاقاً من الفينول وفق سلسلة التفاعلات الآتية:



- جد الصيغ نصف المفضلة للمركبات: (A) ، (B) ، (C) ، (D) ، (E) و (F).

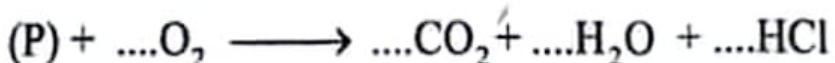
II- لتحضير بوليمر (P) انطلاقاً من المركب (F) نجري التفاعلات التالية:



1) جد الصيغ نصف المفضلة للمركبات: (K) و (P).

2) مثل مقطع من البوليمر (P) يحتوي على ثلاثة وحدات بنائية.

3) تحرق كتلة $m = 1 \text{ kg}$ من البوليمر (P) احتراقاً تاماً وفق التفاعل الآتي:



أ- وزن معادلة احتراق البوليمر (P) بدلالة n .

ب- احسب حجم الأكمجين اللازم لاحتراق الكتلة m من البوليمر (P) (الحجم مقاسة في الشروط النظامية حيث الحجم المولى يساوي $22,4 \text{ L}$).

يعطى: $M_c = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

ال詢ين الثاني: (07 نقاط)

- I- مادة دهنية لها قرينة التصبن $I_s = 207,72$ و 5g منها تثبت كتلة $m = 4,71\text{g}$ من اليود، علماً أنها تحتوي على حمض الأوليبيك ($\text{C}18:\text{I}\Delta^9$) بنسبة 20% والباقي عبارة عن ثلاثي غليسريد متجانس (TG).
- (1) احسب قرينة الحموضة I للحمض الدهني الأوليبيك.
 - (2) عين قرينة التصبن لثلاثي الغليسريد (TG).
 - (3) جد قرينة اليود للحمض الدهني الأوليبيك وقرينة اليود للمادة الدهنية.
 - (4) أوجد قرينة اليود لثلاثي الغليسريد (TG)، ثم استنتاج الكتلة المولية لثلاثي الغليسريد (TG).
 - (5) أ- حدد الصيغة نصف المفضلة للحمض الدهني الذي يدخل في تركيب ثلاثي الغليسريد (TG)، علماً أن الرابطة المزدوجة تكون في ذرة الكربون رقم 09.

ب- استنتاج الصيغة نصف المفضلة لثلاثي الغليسريد (TG).

$$\text{يعطى: } M_c = 12 \text{ g.mol}^{-1}, M_h = 1 \text{ g.mol}^{-1}, M_o = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_K = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}, M_I = 127 \text{ g.mol}^{-1}$$

II- (1) لمعرفة الطبيعة الكيميائية لمركب عضوي (P) قمنا بالاختبارين الآتيين:

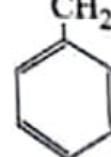
- الاختبار الأول: تفت معالجة المركب (P) بمحلول CuSO_4 في وسط قاعدي فظير لون بنفسجي.
- الاختبار الثاني: تفت معالجة المركب (P) بمحلول HNO_3 في مركز التسخين أعطى لون أصفر الذي يتحول إلى برتقالي بإضافة محلول NH_4OH .

أ- ماذا تستنتج من هذين الاختبارين؟

ب- ما اسم كل اختبار من الاختبارين؟

ج- ماهي الطبيعة الكيميائية للمركب (P)؟

(2) ينتج عن الإماهة الحامضية للمركب (P) مزيج من الأحماض الأمينية الموضحة في الجدول الآتي:

	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{N}-\underset{(\text{CH}_2)_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{NH}_2$ 	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	الحمض الأميني
الرمز	Asp	Lys	Phe	Gly	

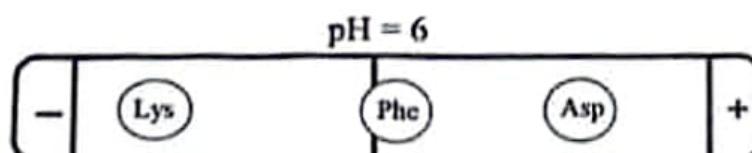
أ- صنف هذه الأحماض الأمينية.

ب- اكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني Asp عند تغير pH من 1 إلى 12.

$$\text{يعطى: } \text{pka}_1 = 1,88, \text{ pka}_2 = 9,60, \text{ pka}_R = 3,66$$

ج- عين الصيغ الأيونية للحمض الأميني Asp عند $\text{pH}=5,8$ مبيناً الصيغة المساعدة.

(3) أخضع مزيج من الأحماض الأمينية Lys , Phe , Asp للهجرة الكهربائية عند $pH=6$ وكانت النتائج كما يلي:



- أرفق كل حمض أميني بال pH_i الماافق له: $5,48 ; 2,77 ; 9,74$

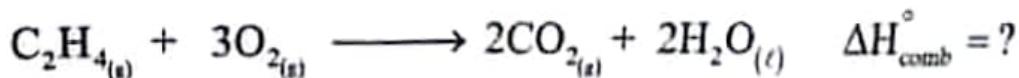
(4) لديك البيتيد الآتي:

أ- اكتب صيغته نصف المفضلة.

ب- أعط صيغة البيتيد عند $pH=12$.

التمرين الثالث: (07 نقاط)

I- ليكن تفاعل الاحتراق التالي عند $25^\circ C$:



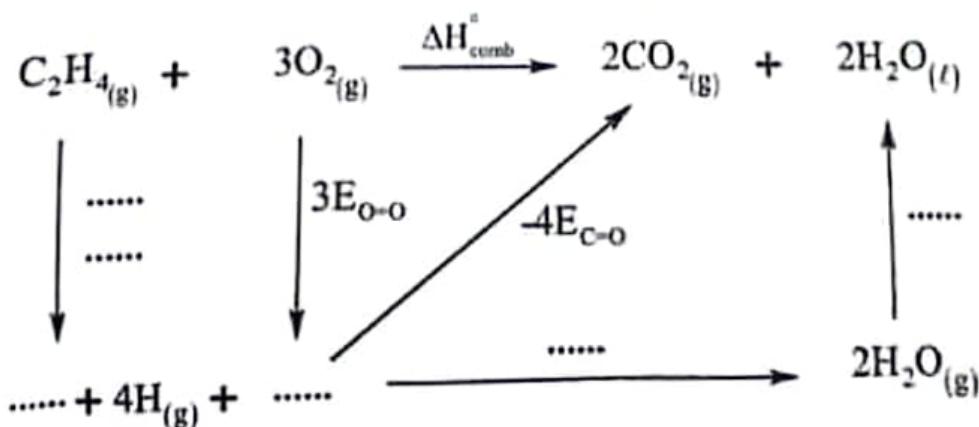
. ΔH_{comb}° احسب أنطاليبي تفاعل الاحتراق

يعطى:

$$\Delta H_{f(C_2H_4)_{(g)}}^\circ = 52 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta H_{f(CO_2)_{(g)}}^\circ = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta H_{f(H_2O)_{(l)}}^\circ = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2) استنجد التغير في الطاقة الداخلية ΔU لتفاعل الاحتراق. $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$ يعطى:

3) لديك مخطط احتراق الإيثيلين الغازي $(C_2H_4)_{(g)}$ الآتي:



أ- أكمل المخطط السابق.

ب- جد قيمة طاقة الرابطة $E_{C=O}$ في جزء $CO_{2(g)}$.

يعطى: $\Delta H_{Vap(H_2O)_{(l)}}^\circ = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$

الرابطة	C=C	C-H	O=O	O-H
$E(kJ.mol^{-1})$	614	413	498	463

4) احسب أنطاليبي تفاعل احتراق غاز الإيتيلين ΔH_{comb} عند 120°C .

يعطى: عند 100°C تكون $\Delta H_{\text{vap}(\text{H}_2\text{O})} = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

المركب	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{g})}$
$C_p(\text{J. mol}^{-1}. \text{K}^{-1})$	75,29	33,58	37,58	29,36	43,56

II- يسخن 2 mol من غاز مثالي من $T_1=298^{\circ}\text{K}$ إلى $T_2=323^{\circ}\text{K}$ تحت ضغط ثابت $P=1\text{atm}$

1) احسب الحجمين V_1 و V_2 .

2) جد قيمة العمل W لهذا الغاز.

3) ما هي كمية الحرارة Q المتبادلة بين الغاز المثالي والوسط الخارجي؟

4) أوجد قيمة الأنطاليبي ΔH ثم استنتاج التغير في الطاقة الداخلية ΔU .

يعطى: $C_p = 30 \text{ J.mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$ ، $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$ ، $1\text{atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$