BAC 2023

على المترشح أن يعالج أحد الموضوعين التاليين على الخيار

التمرين الأول: 05 نقاط

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

1) أحـ ـب الكتلة المولية للمركب العضوي A

2) جد الصيغة نصف المفصلة للمركب A

3) اقترح طريقة لتحضير المركب A انطلاقا من الإيثـانول و الكواشف المدروسة

II- نـجري على لمركب العضوي A سلسلة التفاعلات التاليـة :

$$\text{(A)} + CH_3-MgCl \xrightarrow{H_2O} \text{(B)} + MgCl(OH)$$

$$\text{(B)} + CH_3-Cl \xrightarrow{AlCl_3} \underset{(para)}{\text{(C)}} + HCl$$

$$\text{(C)} + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \text{(D)} + HCl$$

$$\text{(D)} + NH_3 \longrightarrow \text{(E)} + HCl$$

$$\text{(E)} + SOCl_2 \longrightarrow \text{(F)} + SO_2 + HCl$$

$$\text{(F)} + Mg \xrightarrow{ROR} \text{(G)}$$

$$\text{(G)} + CO_2 \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{(H)}}{H_2N-CH_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-COOH} + MgCl(OH)$$

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

2) ما اسم و نوع التفاعل 2 ؟

3) أكتب تفاعل بلمرة المركب H و ما نوع بلمرته ؟

4) أحسب درجة بلمرته إذا كانت كتلته المولية المتوسطة M_P=386393 g/mol

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

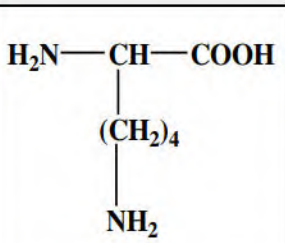
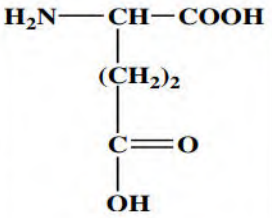
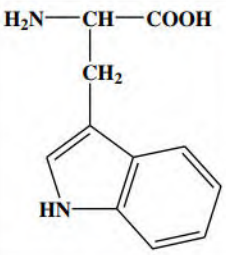
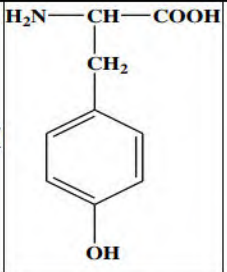
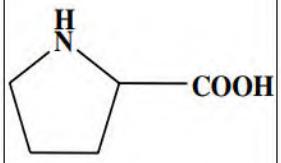
لـأكتب معادلة التفاعل الحادث ؟

بـأحسب كمية المادة الابتدائية n_o للمركب B و حمض الايثانويك إذا كان مردود التفاعل 5%

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

التمرين الثاني- الأحماض الأمينية و البروتينات : 04 نقاط

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

الحمض الأميني	الليزين Lys	حمض الغلوتاميك Glu	التريبتوفان Trp	تيروزين Tyr	البرولين Pro
الجذر R					
pKa_1	2,18	2 ,19	2 ,83	2 ,20	1,99
pKa_2	8,95	9,67	9,39	9,11	10,60
pKa_R	10,53	4,25	////////	10 ,07	////////
pHi	.....	.....	.....	.....	.....

✓ 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 التريبسين على P نتحصل على ثلاثي البيبتيد A–B–C و ثنائي البيبتيد D–E

c. فعل إنزيم الكيموتريبسين على P نتحصل على رباعي البيبتيد A–B–C–D والحمض الاميني الحر E

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

أ- حدد الأحماض الامينية 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 $pH = 6,30$

أ-حدد بالرسم مواقع هذه الأحماض الأمينية بعد الهجرة مع التعليل

ب-أكتب 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 : O=16g/mol N=14g/mol H=1g/mol C=12g/mol

التمرين الثالث- الأحماض الدهنية و الليبيدات : 04 نقاط

1) ثنائي غليسيريدDG غير متجانس لا يتفاعل مع اليود قرينة أستره $Ie = 280$ 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

أ-أحسب الكتلة المولية لثنائي الغليسيريد DG.

ب-أوجد الصيغ نصف المفصلة للحمضين الدهنيين A . B

ج-أكتب الصيغ نصف المفصلة المحتملة لثنائي الغليسيريد DG

2)حمض دهني C أكسدته 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 الكربـــون به 45,45%

أ- أوجد الصيغ نصف المفصلة للأحماض الدهنية F, E , D

ب –استنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني C

2) يتفاعل ثنائي الغليسيريد DG (A بالموقع α و B بالموقع β) مع الحمض الدهني C وفق التفاعل التالي :

$$DG + C \longrightarrow TG + H_2O$$

أ-أحسب قرينة اليود لثلاثي الغليسيريد TG

ب-أحسب قرينة التصبن لثلاثي الغليسيريد TG

4) زيت نباتي يتكون من X% من DG و Y% من TG و 5% من أحدى الأحماض الدهنية C. B أو A

أ-ما 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	I_S	Ii
الزيت المباتي	9 ,21	.....	120 ,38

$O : 16g.mol^{-1}$ H:1g.mol^{-1} Na:23g.mol^{-1} C:12g.mol^{-1} I:127g.mol^{-1} K:39g.mol^{-1}

التمرين الرابع : الديناميكا الحرارية 07 نقاط

I يحترق الإيثـــان ثيول éthanethiol السائل عند $25°C$ وفق التفاعل التالي :

$$C_2H_6S_{(\ell)} + ...O_{2(g)} \longrightarrow .....CO_{2(g)} + ...H_2O_{(\ell)} + ...SO_{2_{(g)}} \quad \Delta H_{Comb} = ?$$

1 - وازن معادلة تفاعل الاحتراق الحادث

2- أحسب أنطالبي تفاعل احتراق الإيثـــان ثيول عند $25°C$

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

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

$$.....C_{(S)} + ...H_{2(g)} + ...S_{(S)} \longrightarrow C_2H_6S_{(g)} \qquad \Delta H_f^\circ \left(C_2H_6S_{(g)}\right)$$

ب- أكمل معادلة تشكل الإيثان ثيول الغازي

بـأحسب أنطالبي تشكل الإيثـــان 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

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

جـأحسب الأنطالبي المعياري تبخر الإيثان ثيول $\Delta H_{Vap}\,(C_2H_6S)$

دـأحسب كمية الحرارة اللازمة لتبخر 20g من الإيثـــان ثيـــول $M\,(g/mol): S=32 \;,\; H=1 \;,\; C=12$

4-أحسب أنطالبي تفاعل احتراق الإيثـــان ثيول عند $70°C$ علما أن : $T_{eb}\,(C_2H_6S)=35°C$ ثم عند $100°C$ في حالة التبخر الكلي للماء $T_{eb}\,(H_2O)=100°C \;\; \Delta H_{Vap}^\circ(H_2O)=44kJ/mol$

المركب	$C_2H_6S_{(g)}$	$C_2H_6S_{(\ell)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(\ell)}$	$SO_{2_{(g)}}$	$O_{2_{(g)}}$
$C_P\left(J.K^{-1}mol^{-1}\right)$	74,4	93 ,6	37,1	75,2	39,9	29,4

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

II-اسطوانة حجمها $V_A=5L$ مغلقة بواسطة مكبس قابل للحركة تحـ وي على 1mol من غاز مثالي عند $T_A=287K$ يتعرض الغاز لتحول عكوس ليصبح حجمه $V_B=20L$ 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

$$\gamma=\frac{C_p}{C_v}=1,4$$
$$1atm=1,01325\times10^5 Pas$$

1-ارسم مخطط كلابيرون 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 ؟

التمريـــن الأول : الكيمياء العضوية (06نقاط)

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

$$2(A) \xrightarrow[350C^\circ]{MnO} (B) + CO_2 + H_2O$$

1 حدد الطبيعة الكيميائية للمركبين A و B .

تفاعل المركب B مع C_6H_5-MgCl متبوع بالإماهة يعطي مركب C حيث M_C=164g/mol

2 جد الصيغة المجملة للمركبات A و B .و C .

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

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

II- يدخل المركب A في تفاعلات تحضير متفجر ثلاثي نثروبنزن:

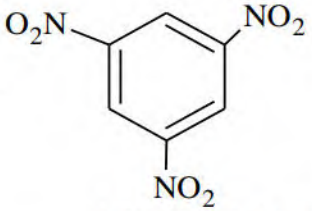
1- (A) $\xrightarrow[H_2O]{LiALH_4}$ (D)

2- (D) + $SOCl_2$ ⟶ (E) + (F) + HCl

3- (F) + (G) ⟶ (H) + HCl

4- (H) + $3HNO_3$ $\xrightarrow{H_3O^+}$ (I) + $3\ H_2O$

5- (I) $\xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4 Conc}$ (J) $+2\ CO_2$ +....H_2O

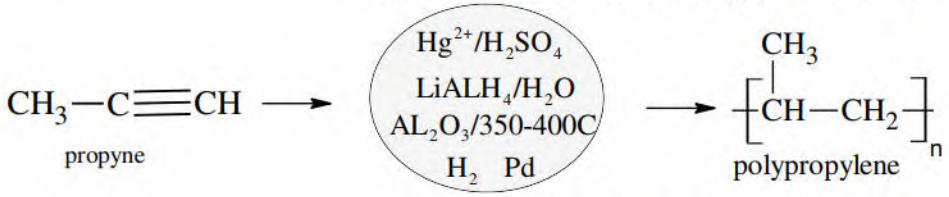
6- (J) $\xrightarrow[\Delta]{OH^-}$  + CO_2

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

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

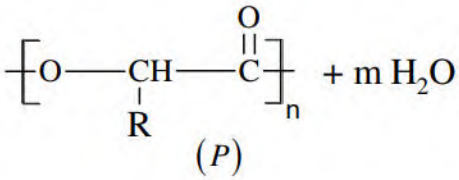
3 - وضح بطريقتين وبكتابة تفاعلات كيميائية وبالاعتماد على الكواشف والمركبات المعطاة:

- كيف يمكن تحضير البولي بروبيلين انطلاقا من البروبين .



III- يمكن تحضير بوليمير P وفق سلسلة التفاعلات التالية:

K + HNO_2 ⟶ L + N_2 + H_2O

n L ⟶  + m H_2O

(P)

1 - جد صيغ المركبات K,L, P موضحا صيغة الجدر الألكيلي (R)

يعطى: $n = 146$ $M_{(P)} = 10512 g/mol$

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 ،موضحا نوع التماكب.

$M_O = 16$ g/mol , $M_H = 1$ g/mol , $M_C = 12$ g/mol

التمرين الثاني : الكيمياء الحيوية : (04 نقاط)

التحليل المائي لببتيد P باستعمال إنزيم التريبسين ثم الكيموتريبسين 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 للببتيدات A . B . C

2 - أعط اسم كل ببتيد.

3 - استنتج صيغ البيبتيد P الممكنة

4 - نختار ببتيد (x) من الببتيدات السابقة A . B . C ونعامل محلوله بمحلول من HNO_3 فظهر اللون الأصفر

أ - ما اسم التفاعل اللوني المنجز ؟

ب - ما هو الببتيد (x) من بين الببتيدات السابقة ؟ مع التعليل ؟

5 - نختار ببتيد (y) من الببتيدات السابقة A . B . C ونعامل محلوله بمحلول من ($CuSO_4 + NaOH$) فظهر اللون الأزرق بنفسجي .

أ- ما اسم التفاعل اللوني المنجز ؟

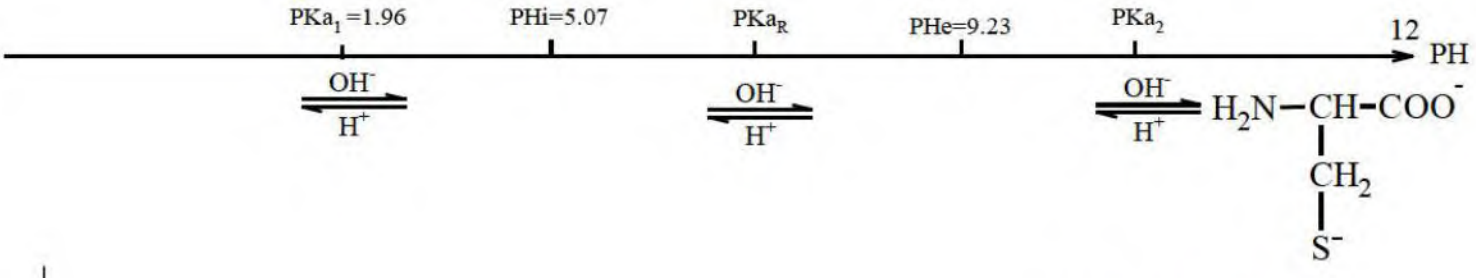
ب-ما هو الببتيد (y) من بين الببتيدات السابقة ؟ مع التعليل ؟

6 - اكتب الصيغة الكيميائية المتأينة للببتيد (B) على سلم pH من 1 إلى 13 .

7 - أعط الصيغة الأيونية للمركب A عند قيمة $pH = 13$.

8 - مثل حسب اسقاط فيشر للحمض الأميني البرولين Pro

9 - إليك مخطط PH للحمض الأميني السيستيئين.



أ- أكمل المخطط.

ب- أحسب قيمة PKa_R وقيمة PKa_2 .

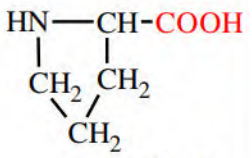
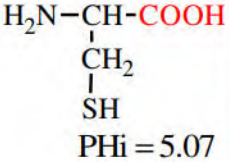
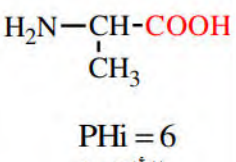
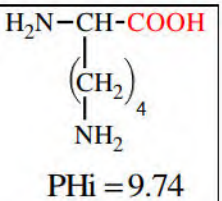
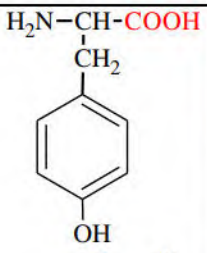
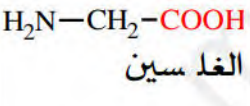
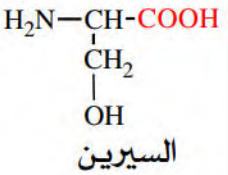
ج- أكتب صيغ السيستيئين الأيونية ونسبها المئوية عند قيم pH_i , pH_e , pka_1, pka_2 , pka_R.

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

10 -أكمل التفاعل التاليين:

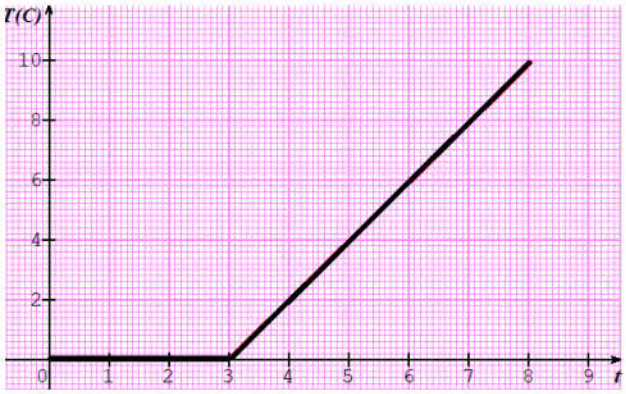
$$Ser + H_3PO_4 \longrightarrow \ldots\ldots\ldots + H_2O$$

$$Ser + HNO_2 \longrightarrow \ldots\ldots\ldots + N_2 + H_2O$$

 البرولين	 PHi = 5.07 السيستئين	 PHi = 6 الألانين	 PHi = 9.74 الليزين
	 التيروزين	 الغلا سين	 السيرين

التمرين الثالث : الديناميكا الحرارية : (06نقاط)

I. تخضع كتلة $m = 25g$ من الجليد $H_2O_{(S)}$ للتحولات الحرارية الممثلة في المخطط التالي:



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

$$c_{H_2O_{(L)}} = 75{,}3 \frac{J}{mol.K} \quad . \quad L_{fus[H_2O]} = 6000 \frac{J}{mol}$$

$$M_O = 16\ g/mol\ ,\ M_H = 1\ g/mol$$

II. نضع داخل مسعر حراري سعته الحرارية $(C_{cal} = 190\ J/k)$ 150 ml من H_2O سائل ونقيس درجة الحرارة الابتدائية فنجدها تساوي : $T_1 = 21.5\ C°$

✍ نضيف للمسعر قطعة جليد كتلتها 25 g ودرجة حرارتها $T_2 = 0\ C°$

✍ ينصهر الجليد و تصبح درجة الحرارة النهائية للمحلول عند التوازن هي $T_{eq} = 10\ C°$

أ- جد عبارة الحرارة النوعية لانصهار الجليد L_f بدلالة $T_1, T_2, T_{eq}, c_{H_2O}, m_{H_2O}$, m_{glace}.

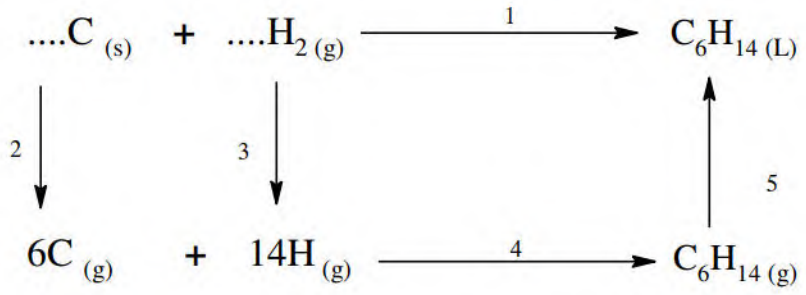
ب- أحسب الحرارة النوعية لانصهار الجليد L_f .

ج- استنتج أنطالبي انصهار الجليد .

يعطى:

$\rho_{H_2O} = 1\ g/ml$	$C_{cal} = 190\ J/k$	$c_{H_2O} = 4.185\ J/g.k$

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:

$\Delta H_{sub}(C_{(s)}) = 717\ kJ/mol$ $\Delta H_d(H-H) = 436\ kJ/mol$

$\Delta H_d(C-H) = 413 kJ/mol$ $\Delta H_4 = -7522 kJ/mol$ $\Delta H_{vap(C_6H_{14})} = 32\ kJ/mol$

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

$$C_6H_{14\ (g)} + ...O_{2\ (g)} \longrightarrow ..... CO_{2\ (g)} + ... H_2O_{(l)}$$

5- احسب أنطالبي تفاعل احتراق الهكسان الغازي $(C_6H_{14})(g)$ عند الدرجة 25°C .

يعطى :

$CO_{2\ (g)} \longrightarrow C_{(S)} + O_{2\ (g)}$ $\Delta H_1^\circ = +393.5\ kJ/mol$

$H_{2\ (g)} + \frac{1}{2} O_{2\ (g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$ $\Delta H_2^\circ = -241\ kJ/mol$

$\Delta H_{vap(H_2O)} = 44\ kJ/mol$

6- عين التغيير في الطاقة الداخلية ΔU لتفاعل احتراق الهكسان الغازي $(C_6H_{14})(g)$ عند 25°C.

يعطى : $R = 8.314\ j/mol.k$

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 J/mol. K	37.2	75.2	$29.39 + 3.02.10^{-2}T$	$25.15 + 44.66.10^{-2}T$

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

IV- نخضع 1 مول من غاز مثالي لتحول ثابت الضغط

من الحالة الابتدائية (A) عند $T_A = 25C^\circ$ إلى الحالة النهائية (B) عند $T_B = 323C^\circ$

- احسب العمل W .

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

التمرين الرابع : الكيمياء الحركية (04نقاط)

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

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

1- أكتب الأكسدة و الإرجاع و معادلة 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 و حسابيا .

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