الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

الديوان الوطني للإمتحانات و المسابقات — مديرية التربية لولاية تلمسان

امتحان بكالوريا تجريبي التعليم الثانوي — دورة 2023

الشعبة : تقني رياضي

اختبار في مادة: التكنولوجيا (هندسة الطرائق) — المدة : 04 سا

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: (06 نقاط)

I. (A) حمض كربوكسيلي خطي غير مشبع (رابطة مزدوجة واحدة) نسبة الأكسجين فيه هي: **22,53 %** .

- جد الصيغة العامة للحمض (A).

II. يتم تحضير بوليمير مهم صناعيا إنطلاقا من الحمض(A):

1. $(A) \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} (C) + (B)$

2. $n\,(C) + n\,(D) \longrightarrow$ Nylon(6,6): $-\left[\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-(CH_2)_6-NH\right]_n + mH_2O$

أ. حدد صيغ المركبات A، B، C و D .

ب. ما إسم التفاعل المؤدي لصناعة النيلون؟ و ما نوعه؟

ج. أحسب الكتلة المتوسطة للبوليمير علما أن درجة بلمرته n=500.

يعطى: $M_O = 16g/mol$, $M_H = 1g/mol$, $M_C = 12g/mol$, $M_N = 14g/mol$

III. يمكن الحصول على حمض أميني فنيل ألانين Phe، نجري على المركب (B) سلسلة من التفاعلات:

1. $(B) \xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4} (E)$
2. $(E) + C_6H_6 \xrightarrow{H_2SO_4} (F) + H_2O$
3. $(F) \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} (G) + H_2O + CO_2$
4. $(G) + SOCl_2 \longrightarrow (H) + SO_2 + HCl$
5. $(H) + CH_3\text{-}MgCl \longrightarrow (I) + MgCl_2$
6. $(I) \xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4} (J)$
7. $(J) \xrightarrow[350\ C^\circ]{Al_2O_3} (K) + H_2O$

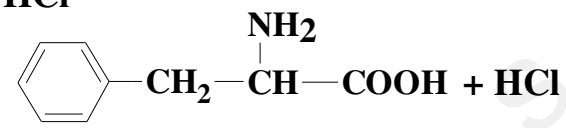
التصحيح النموذجي

8. $(K) + HCl \xrightarrow{uv} (L)$

9. $(L) + Mg \xrightarrow{R\text{-}O\text{-}R} (M)$

10. $(M) + CO_2 \xrightarrow{H_2O} (N) + MgCl(OH)$

11. $(N) + Cl_2 \xrightarrow{uv} (P) + HCl$

12. $(P) + NH_3 \longrightarrow$ Phe : 

1) جد صيغ المركبات E ، F، G ، H ، I ، J ، K ، L ، M ، N و P.

2) كيف نحصل على المركب K إنطلاقا من Phe و بإستعمال الوسائط التالية HNO_2، OH^-، Al_2O_3.

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I. ثنائي الغليسيريد DG له قرينة تصبن : Is= 248,88 نتج من إتحاد حمضين دهنيين A و B .

- الحمض الدهني A مشبع له قرينة الحموضة Ia= 482,75.
- الحمض الدهني B أكسدته بـ $KMnO_4$ في وسط حمضي أعطى على الترتيب:

$$B \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} A + 2\,C_3H_4O_4 + C$$

1) جد الكتلة المولية لثنائي الغليسريد DG.

2) إستنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني A .

3) جد صيغ المركبات B و C.

4) أحسب Ia للحمض الدهني B .

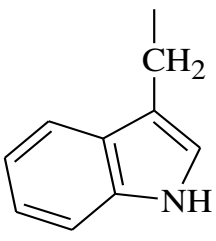
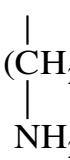
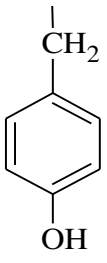
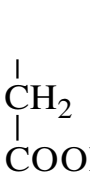
5) أعط الصيغ الممكنة لثنائي الغليسيريد DG.

6) تتكون مادة دهنية لها: Ia'=122,73 من: 15% حمض A و X% من DG و Y% من الحمض B

- جد النسب المئوية X و Y .

<u>تعطى:</u> $K = 39\,g/mol$, $O = 16g/mol$, $H = 1g/mol$, $C = 12g/mol$

II. لتكن الأحماض الأمينية التالية:

الحمض الأميني	Trp	Lys	Tyr	Asp
صيغة الجذر				

1) أكتب الصيغ الأيونية لحمض الأسبارتيك **Asp** عند تغير **pH** من **1** إلى **13** ثم إستنتج قيمة **pHi** .

علما أن: $pKa_r = 3,66$; $pKa_2 = 9,60$; $pKa_1 = 1,88$

2) نخضع مزيج من ثلاث أحماض **Asp**،**Tyr** و **Lys** للهجرة الكهربائية عند **pH= 6,7** .

أ) وضح مواقع هذه الأحماض على شريط الهجرة الكهربائية.

يعطى: $pH_{i(Tyr)} = 5,65$; $pH_{i(Lys)} = 9,74$

ب) ماهي الصيغ الأيونية لـ **Asp** عند **pH= 6,7** مبينا الصيغة التي يهجر بها ؟

3) تشكل الأحماض السابقة خماسي البيتيد: **A - B - C - C - D**

- تحلل البيبتيد بالكيموتريبسين أعطى الأحماض الحرة **(A)**، **(C)** ، **(D)** و **(B - C)**.
- الحمض **C** يشكل جسر أكسجيني مع H_3PO_4 .
- نزع لمجموعة الكربوكسيلية من الحمض **D** يعطي إيثيل أمين $(C_2H_5\text{-}NH_2)$.

أ) حدد الأحماض الأمينية **A**، **B**، **C** و **D** .

ب) أكتب صيغة خماسي ا بيبتيد .

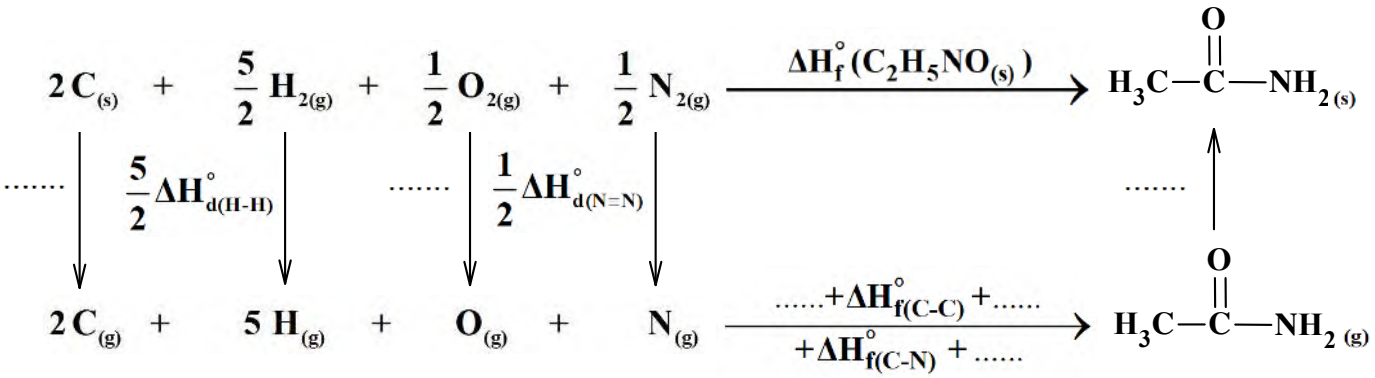
ج) أكتب صيغة البيبتيد الخماسي عند **pH=2** .

د) أكمل التفاعلات التالية:

$$A + 2\,HNO_3 \rightarrow$$
$$C + H_3PO_4 \rightarrow$$

التمرين الثالث: (07 نقاط)

I. 1) لديك مخطط تشكل الأسيتاميد الصلب $C_2H_5NO_{(s)}$ التالي:



أ) أكمل المخطط السابق.

ب) أحسب قيمة أنطالبي تشكل الأسيتاميد الصلب $\Delta H_f^{\circ}(C_2H_5NO_{(s)})$.

يعطى: $\Delta H_{Sub}^{\circ}(C_{(s)}) = 717\ kJ.mol^{-1}$; $\Delta H_{Sub}^{\circ}(C_2H_5NO_{(s)}) = 87,3\ kJ.mol^{-1}$

الرابطة	H–H	N≡N	C–C	C–H	N–H	C–N	C=O	O=O
$\Delta H_{diss}^{\circ}\ (kJ.mol^{-1})$	436	940	348	413	390	292	810	498

2) يحترق الأسيتاميد الصلب عند $25C^o$ وفق التفاعل التالي:

$$C_2H_5NO_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(\ell)} + N_{2(g)} \quad \Delta H^o_{Comb} = -1186,5\ kJ.mol^{-1}$$

أ) وازن معادلة الإحتراق.

ب) أحسب أنطالبي الأسيتاميد الصلب $\Delta H^o_f(C_2H_5NO_{(s)})$.

يعطى: $\Delta H^o_{f\,(CO_{2(g)})} = -393\,kJ.mol^{-1}$; $\Delta H^o_{f\,(H_2O_{(\ell)})} = -286\,kJ.mol^{-1}$

- قارن بين النتيجتين؟

3) جد ΔU لتفاعل الإحتراق عند $25C^o$.

يعطى: $R = 8,314\,J.mol^{-1}.K^{-1}$

4) أحسب أنطالبي تفاعل احتراق الأسيتاميد $\Delta H^o_{Comb}(C_2H_5ON_{(s)})$ عند: $95C^o$.

يعطى:

$\Delta H^o_{fus\,(C_2H_5NO_{(s)})} = 7,73\,kJ.mol^{-1}$; $T_{fus(C_2H_5NO_{(s)})} = 80\,^oC$; $T_{b(H_2O_{(\ell)})} = 100\,^oC$

المركب	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$N_{2(g)}$	$C_2H_5ON_{(s)}$	$C_2H_5ON_{(\ell)}$	$O_{2(g)}$
$C_p(J.mol^{-1}.k^{-1})$	37,58	75,29	29,12	73,1	89,5	29,37

5) ماهي كمية الحرارة الناتجة من إنصهار كتلة قدرها $11,8\ g$ من الأسيتاميد الصلب.

يعطى: $M_C = 12g/mol$; $M_O = 16g/mol$; $M_H = 1g/mol$; $M_N = 14g/mol$

II. يتفكك $N_2O_{5(g)}$ وفق التفاعل التالي :

$$N_2O_{5(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$$

- التركيز الابتدائي لـ $N_2O_{5(g)}$ هو: $[N_2O_{5(g)}]_0 = 0,5\,mol.L^{-1}$
- ثابت السرعة لهذا التفاعل هو: $k = 5,6\times10^{-2}\ min^{-1}$

1. إستنتج رتبة التفاعل مع التعليل؟ ثم استخرج المعادلة الزمنية.
2. أكتب عبارة زمن نصف التفاعل $t_{½}$ و أحسب قيمتها
3. أعط قيمة السرعة عند الزمن $t = 0$

إنتهى الموضوع الأول

الموضوع الثاني

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

التمرين الأول: (06 نقاط)

I. ليكن التفاعل التالي: $2(A) \xrightarrow[350°C]{MnO} (B) + CO_2 + H_2O$

1. ما طبيعة المركبين **(A)** و **(B)** .

2. أعط صيغة المركبين **(A)** و **(B)** علما أن إحتراق **2,9 g** من **(B)** أعطى **3,36 L** من CO_2
(الحجوم مقاسة في الشروط النظامية)

يعطى: $M_O = 16g/mol$, $M_H = 1g/mol$, $M_C = 12g/mol$, $M_N = 14g/mol$, $V_M = 22,4L/mol$

II. يدخل الـ ركب **(B)** في تحضير عطر برائحة زهرة البرتقال (fleur d'oranger)

1. $(B) + H_2 \xrightarrow{Ni} (C)$

2. $(C) + PCl_5 \longrightarrow (D) + POCl_3 + HCl$

3. $(D) + Mg \xrightarrow{R\text{-}O\text{-}R} (E)$

4. $(E) + CH_3\text{-}C{\equiv}N \xrightarrow{H_2O} (F) + MgCl(OH)$

5. $(F) + H_2O \longrightarrow (G) + NH_3$

6. $(G) \xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4} (H)$

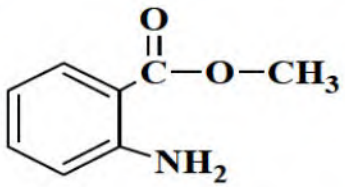
7. $(H) \xrightarrow[400\ C]{Al_2O_3} (I) : H_3C-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 + H_2O$

8. $(D) +$ $\xrightarrow{?} (J) + HCl$

9. $(J) + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} (K)$ أكثر نسبة $+ (L)$ أقل نسبة $+ HCl$

10. $(L) \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} (M) + 2\ CO_2 + 3\ H_2O$

11. $(M) \xrightarrow[HCl]{Fe} (N) + 2\ H_2O$

12. $(N) + CH_3\text{-}OH \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} (P):$  $+ H_2O$

1. جد صيغ المركبات C، D، E، F، G، H، J، K، L، M و N .

2. مانوع التماكب المستوي بين المركبين: **(K)** و **(L)** ؟

3. ماهو الوسيط المستخدم في التفاعل **(8)**؟

4. ما إسم التفاعلين **(7)** و **(9)** . و ما نوعهما؟

5. المركبين **(I)** و **(N)** هي وحدات بنائية لبوليميرين.

أ. مانوع البلمرة لكل منهما.

ب. مثل مقطع من وحدتين بنائيتين لكل من البوليميرين.

ج. أحسب الكتلة المولية المتوسطة للبوليميرين بدلالة **n** .

التمرين الثاني: (08 نقاط)

I. غليسيريد ثلاثي **TG** له قرينة تصبن : **Is=211,05** يدخل في تركيبه حمضين **A** و **B** .

1) تعدل كتلة **1,13 g** من الحمض الدهني **A** بـ **10 mL** من **NaOH (0,5 mol/L)**.

أ) جد الكتلة لمولية للحمض الدهني **A** .

ب) أحسب قرينة الحموضة **Ia** للحمض **A** .

2) أكسدة الحمض **A** بـ **$KMnO_4$** في وسط حمضي أعطى حمضين.

- أعط صيغته نصف المفصلة علما أنه من النوع ω_5 (oméga-5)

3) الحمض الدهني **B** رمزه: **$Cn : 3\Delta^{8,11,14}$** له قرينة اليود: **Ii=249,01**.

أ) جد الكتلة المولية للحمض الدهني **B**

ب) إستنتج الصيغة نصف المفصلة لـ **B**.

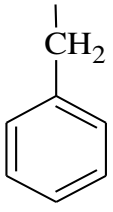
4) إستنتج عدد كل من الأحماض **A** و **B** التي يحتويها الغليسيريد الثلاثي **TG**.

5) أكتب صيغة هذا الغليسيريد بحيث يكون له نشاط ضوئي.

6) جد **Is'** لعينة من الزيت تحوي على: **85%** من **TG** و **10%** من الحمض **B** و **5%** من الحمض **A**.

يعطى: $K = 39\,g/mol$ $O = 16g/mol$, $H = 1g/mol$, $C = 12g/mol$, $I = 127g/mol$

II. إليك الأحماض الأمينية التالية:

الحمض الأميني	Asn	Phe	Lys	Cys	Thr
صيغة الجذر					
pKa_1	2,02	1,83	2,18	1,96	2,09
pKa_2	8,80	9,13	8,95	10,28	9,1
pKa_R	////////////	////////	10,53	8,18	////////
الكتلة المولية(g/mol)	132	165	146	121	119

1) مثل بإسقاط فيشر الصورة **L** لكل من **Phe** و **Thr** .

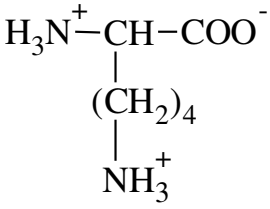
2) أكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني الليزين **Lys** عند تغير **pH** من **1** إلى **13**.

3) نخضع الحمضين **Cys** و **Lys** للهجرة الكهربائية عند **pH= 5,07** .

أ) حدد موقع الحمضين على شريط الهجرة الكهربائية مع التعليل.

ب) ماهي الصيغة التي يهجر بها الحمضين **Cys** و **Lys** عند هذه القيمة.

ج) ماهو مجال **pH** حتى تكون صيغته السائدة على شكل:



4) لدينا خ اسي البيبتيد: **A - B - C - D - E**

- تحلل البيبتيد بالكيموتريبسين أعطى الحمض الحر **(E)** و **(A - B - C - D)**.
- فعل إنزيم ديكاربوكسيلاز على الحمض **A** يعطي مركب نشط ضوئيا .
- تفاعل الحمض **E** مع C_2H_5-**OH** يعطي مركب عضوي كتلته المولية **M=149 g/mol**.
- نسبة الأكسجين في الحمض **B** هي **36,36%**.

أ) حدد الأحماض الأمينية **A B C، D** و **E**.

ب) أعط الصيغة نصف المفصلة لخماسي البيبتيد و سمه.

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

التمرين الثالث: (06 نقاط)

I. تحترق **6,4 g** من الهيدرازين السائل عند **(1atm** و**25°C)** ناشرا حرارة قدرها $Q = -124,41\,kJ$ وفق التفاعل التالي:

$$N_2H_{4(\ell)} + O_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H^o_{Comb} = ?$$

1) استنتج ΔH^o_{Comb} .

يعطى: $M_N = 14g/mol$ $M_H = 1g/mol$

2) ماهي قيمة أنطالبي تشكل الهيدرازين السائل $\Delta H^o_{f\,(N_2H_{4(\ell)})}$

علما أن: $\Delta H^o_{f\,(H_2O_{(\ell)})} = -286\,kJ.mol^{-1}$

3) أحسب أنطالبي تشكل الرابطة **(N - N)** $\Delta H^o_{f\,(N\text{-}N)}$ في الهيدرازين السائل $(H_2N\text{-}NH_2)$.

يعطى: $\Delta H^o_{Vap\,(N_2H_{4(\ell)})} = 41,8\,kJ.mol^{-1}$ و $\Delta H^o_{Vap\,(H_2O_{(\ell)})} = 44\,kJ.mol^{-1}$.

الرابطة	N - H	O = O	N ≡ N	O - H
$\Delta H^o_f\ (kJ.mol^{-1})$	-391	-498	-940	-463

4) يتفاعل $N_2H_{4(\ell)}$ مع $N_2O_{4(g)}$ وفق التفاعل التالي:

$$2\,N_2H_{4(\ell)} + N_2O_{4(g)} \longrightarrow 3\,N_{2(g)} + 4\,H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_r^o = ?$$

أ) أحسب الأنطالبي ΔH_r^o عند $25C^o$ علما أن:

$$N_2O_{4(g)} \longrightarrow 2\,NO_{2(g)} \qquad \Delta H_1^o = 58\,kJ.mol^{-1}$$

$$NH_{3(g)} \longrightarrow \frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \qquad \Delta H_2^o = 46,19\,kJ.mol^{-1}$$

$$2\,NH_{3(g)} \longrightarrow N_2H_{4(\ell)} + H_{2(g)} \qquad \Delta H_3^o = 143,82\,kJ.mol^{-1}$$

$$NO_{2(g)} + 2\,H_{2(g)} \longrightarrow \frac{1}{2}N_{2(g)} + 2\,H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_4^o = -318,58\,kJ.mol^{-1}$$

ب)جد الفرق $(\Delta H_r^o - \Delta U)$للتفاعل السابق عند $25C^o$ علما أن: $R = 8,314\,J.mol^{-1}.K^{-1}$

II. نضع في مسعر حراري سعته الحررية $35,84\ Cal.K^{-1}$ كتلة: $m_1 = 200\,g$ من الماء عند درجة حرارة $T_1 = 70°C$ ثم نضيف قطعة جليد $m_g = 80\,g$ عند $T_2 = -23°C$. فأصبحت درجة حرارة المزيج $T_{eq} = 29,15°C$.

أ) ما نوع تحول إنصهار الجليد؟

ب) إستنتج الحرارة النوعية (لكتلية) L_{fus} لإنصهار الجليد .

ج) أحسب الحرارة المولية لإنصهار الجليد؟

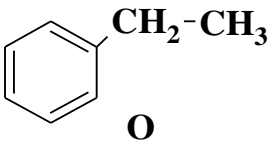
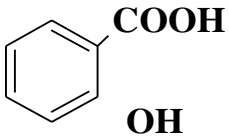
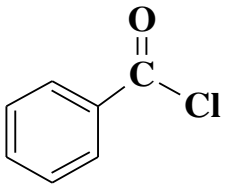
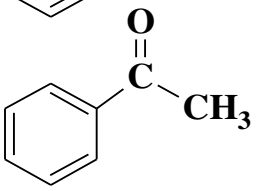
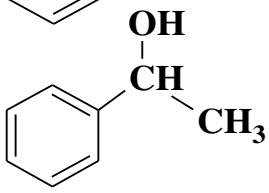
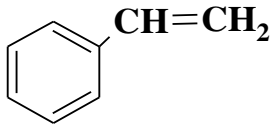
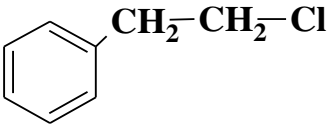
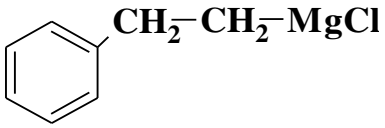
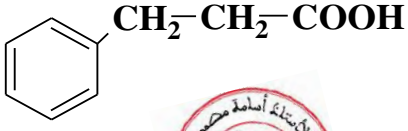
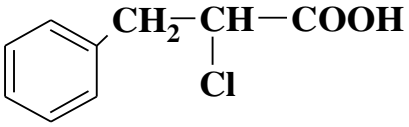
د) أكتب تفاعل إنصهار الجليد موضحا أمامها $\Delta H^o_{fus\,(H_2O_{(s)})}$

تعطى: $M_O = 16g.mol^{-1}$; $M_H = 1g.mol^{-1}$; $c_{glace} = 0,5\ Cal.g^{-1}.K^{-1}$; $c_{eau} = 1Cal.g^{-1}.K^{-1}$

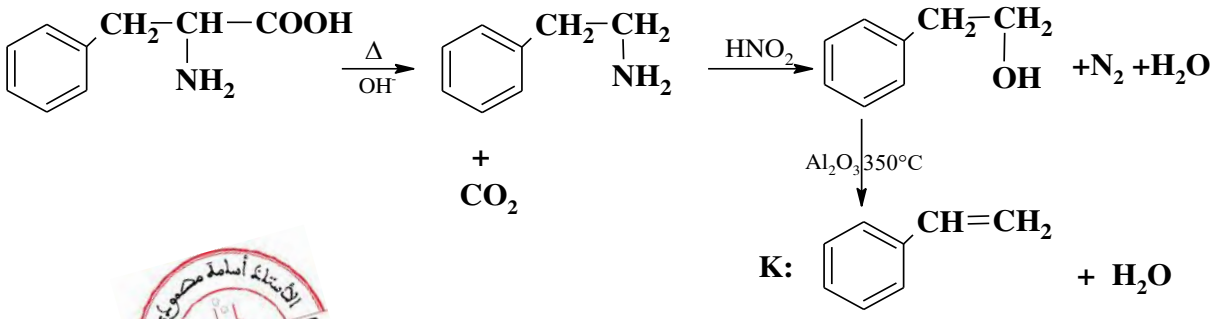
إنتهى الموضوع الثاني

بالتوفيق في إمتحان شهادة الباكالوريـــا

و تذكروا دائما نحن من نصنع النجاح أو الفشل وليست الظروف

عناصر الإجابة (الموضوع الأول)	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
التمرين الأول: (6 نقاط)		
I. صيغة الحمض A:		
$C_nH_{2n-2}O_2 \rightarrow M=14n+30$	0,25	0,5
$\left.\begin{matrix} M \longrightarrow 100 \\ 16\times2 \longrightarrow 22,53 \end{matrix}\right\} \Rightarrow \times 22,53=100\times2\times16 \Rightarrow = \dfrac{100\times2\times16}{22,53} = \boxed{142\,g/mol}$		
$M=14n+30=142 \Rightarrow n=\dfrac{142-30}{14}=\boxed{8} \Rightarrow \boxed{C_8H_{14}O_2}$	0,25	
II.		
أ. تحديد صيغ المركبات A، B، C و D.		
(A): $H_3C-CH=CH-(CH_2)_4-COOH$ **(B):** $H_3C-C_6H_4-COOH$	×0,25 4	1
(C): $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ **(D):** $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$	0,25	
ب. إسم التفاعل: البلمرة نوعه: بلمرة بالتكاثف.	0,25	0,5
ج. حساب الكتلة المولية للبوليمير:		
$M_{Poly}=M_{Mono}\times n \Rightarrow M_{Mono}=12\times12+16\times2+22+14\times2=\boxed{226\,g/mol}$	0,25	
$M_{Poly}=226\times500 \Rightarrow \boxed{M_{Poly}=113\,Kg/mol}$	0,25	0,5
III.		
1) إيجاد صيغ المركبات :		
E: H_3C-CH_2-OH **F:**  **G:** 	0,25 × 11	2,75
H:  **I:**  **J:** 		
K:  **L:**  **M:** 		
N:  **P:** 		

2) كتابة سلسلة التفاعلات للحصول على المركب K إنطلاقا من Phe :



التمرين الثاني: (7 نقاط)

I.

1) حساب الكتلة المولية لـ DG

$$\left.\begin{array}{l} M_{(DG)} \longrightarrow 2\times 56\times 10^3 \\ 1 \longrightarrow 248{,}88 \end{array}\right\} \Rightarrow M_{(DG)} = \frac{56\times 2\times 10^3}{248{,}88} = \boxed{450\ g/mol}$$

2) إستنتاج الصيغة نصف المفصلة للحمض A:

$$\left.\begin{array}{l} M_{(A)} \longrightarrow 56\times 10^3 \\ 1 \longrightarrow 482{,}75 \end{array}\right\} \Rightarrow M_{(A)} = \frac{56\times 10^3}{482{,}75} = \boxed{116\ g/mol}$$

$$C_nH_{2n}O_2 \Rightarrow 14n+32=116 \Rightarrow \boxed{n=6} \Rightarrow \boxed{A: CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH}$$

3) إيجاد صيغ المركبات B و C:

$$M_A + M_B + M_{Gly} = M_{DG} + 2M_{H_2O} \Rightarrow \begin{cases} M_B = M_{DG} + 2M_{H_2O} - M_A - M_{Gly} \\ M_B = 450+36-116-92 = \boxed{278\ g/mol} \end{cases}$$

$$M_B = 278\ g/mol = C_nH_{2n-6}O_2 \Rightarrow 14n+26=278 \Rightarrow \boxed{n=18}$$

$$B \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO} \mathbf{A:}\ CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH + 2\ HOOC\text{-}CH_2\text{-}COOH$$
$$+ \mathbf{C:}\ HOOC\text{-}(CH_2)_{n'}\text{-}COOH$$

$$\mathbf{B:}\ \boxed{CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_{n'}\text{-}COOH}$$

كربوكسيلية وذات الحمض هـ و B : $6+(2\times 3)+2+n'=18$

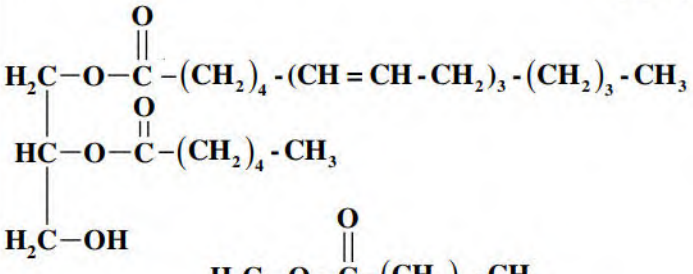
$\boxed{n'=4}$: $\Rightarrow$ إذن $\begin{cases} \mathbf{C: HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH} \\ \mathbf{B: CH_3\text{-}(CH_2)_3\text{-}(CH_2\text{-}CH=CH)_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH} \end{cases}$

4) حساب Ia للحمض B:

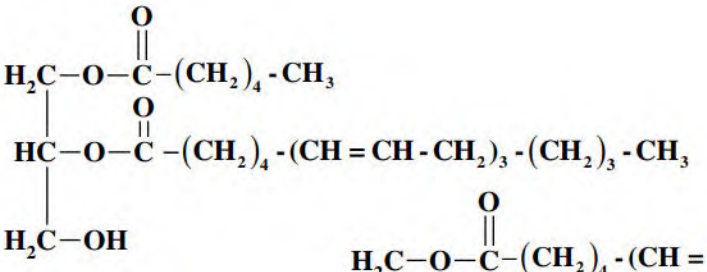
$$\left.\begin{array}{l} M_{(B)}=278 \longrightarrow 56\times 10^3 \\ 1 \longrightarrow Ia \end{array}\right\} \Rightarrow Ia = \frac{56\times 10^3\times 1}{278} \Rightarrow \boxed{Ia = 201{,}43}$$

0,75

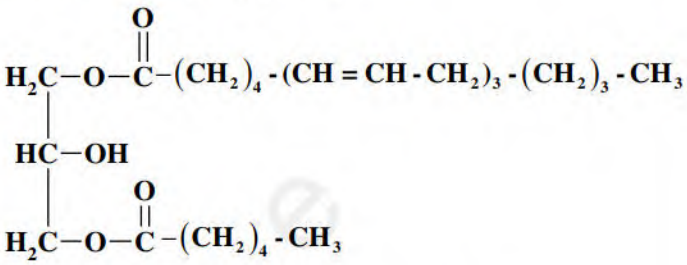
5) الصيغ الممكنة لثنائي الغليسيريد:



0,25



0,25



0,25

0,75

6) حساب النسبة X% و Y% لـ DG و الحمض B في عينة الزيت على الترتيب:

$$\left.\begin{array}{l} Ia'_{(huile)} = Ia_{(A)} \times 15\% + Ia_{(B)} \times Y\% \\ Ia'_{(huile)} \times 100 = Ia_{(A)} \times 15 + Ia_{(B)} \times Y \end{array}\right\} \Rightarrow \begin{cases} Y = \dfrac{Ia_{(huile)} \times 100 - Ia_{(A)} \times 15}{Ia_{(B)}} \\ Y = \dfrac{122,73 \times 100 - 482,75 \times 15}{201,43} \Rightarrow \boxed{Y\% = 25\%} \end{cases}$$

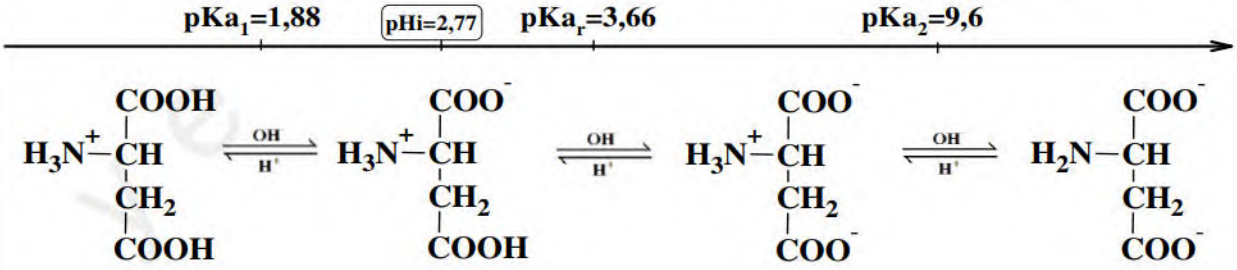
0,25 0,25

0,25

$X+25+15=100 \Rightarrow X=100\ 40 \Rightarrow \boxed{X\% = 60\%}$

II.

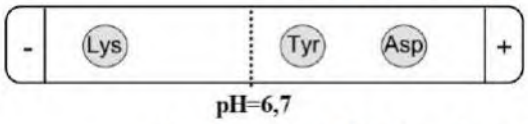
1) الصيغ الأيونية للأسبارتيك



0,125 × 4

0, 5

2) أ: مواقع الأحماض على جهاز الهجرة:



0,25 × 3

1,5

ب: الصيغ الأيونية و الصيغة التي يهجر بها Asp:

0,25 × 3

الصيغ الأيونية لـ Asp عند pH=6,7		صيغة الهجرة لـ Asp عند: pH=6,7
$H_3N^+-CH-COO^-$ CH_2 COO^-	$H_2N-CH-COO^-$ CH_2 COO^-	$H_2N-CH-COO^-$ CH_2 COO^-

3)

2

أ) تحديد الأحماض الأمينية:

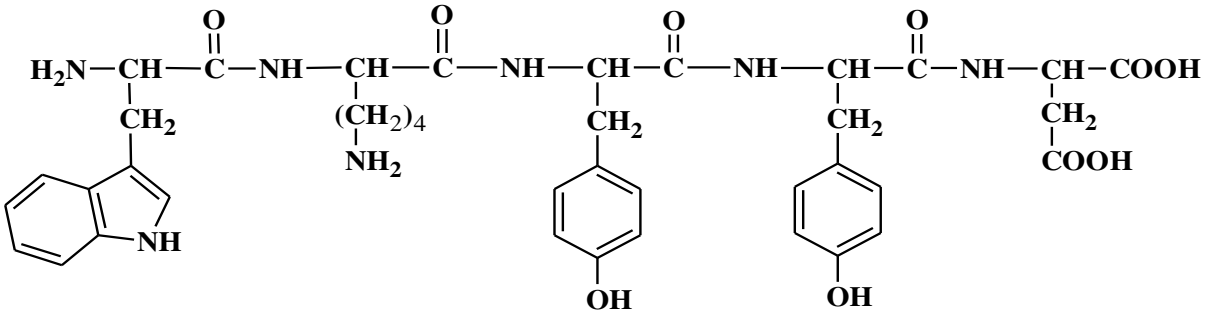
- $\mathbf{A-B-C-C-D} \xrightarrow{\text{chymotrypsine}} \boxed{A} + \boxed{B-C} + \boxed{C} + \boxed{D}$

إذن الحمضين A وC حمضين أمينيين عطريين إما Trp أو Tyr لأن الكيموتربسين يحفز التحلل المائي للروابط التي تأتي بعد الأحماض العطرية.

- الحمض C يشكل جسر أكسجيني مع H_3PO_4 إذن C هو **Tyr** لوجود OH- في جذره. 0,25
- و منه الحمض A هو **Trp**. 0,25
- الحمض D هو **Asp** نزع المجموعة الكربوكسيلية يعطي المطلوب. 0,25

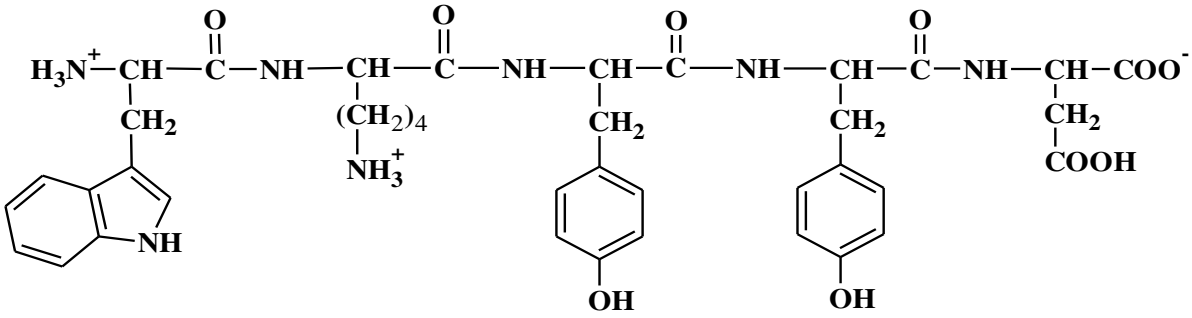
- الحمض B هو الحمض الباقي **Lys** 0,25

ب) كتابة صيغة البيبتيد: Trp-Lys-Tyr-Tyr-Asp



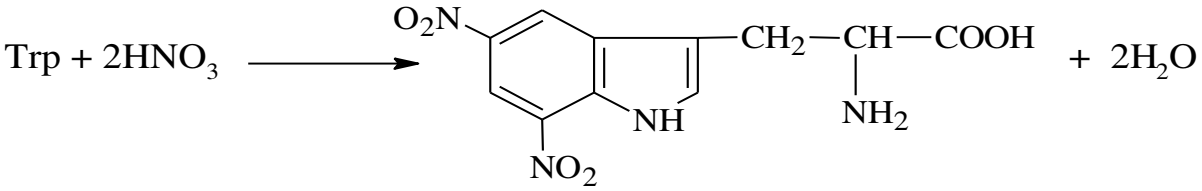
0,25

ج) كتابة صيغة البيبتيد عند: pH=2

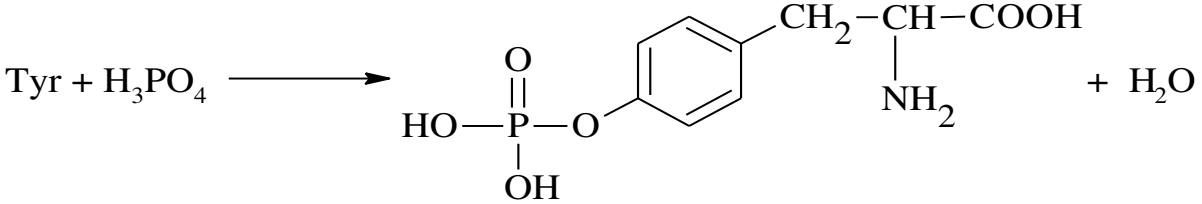


0,25

د) إكمال التفاعلات:



0,25

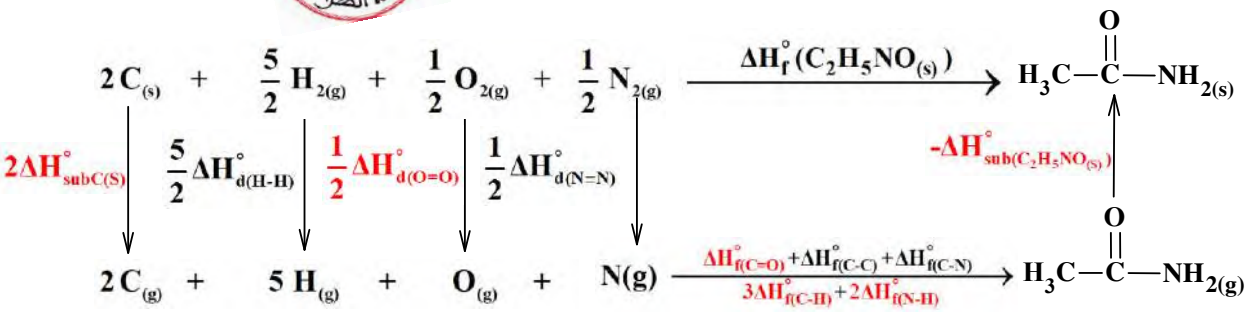


0,25

التمرين الثاني: (7 نقاط)

1,5 — **I. 1)**

أ) إكمال المخطط:



0,125 × 6

ب) حساب قيمة أنطالبي $\Delta H_f^o(C_2H_5NO_{(s)})$

$$\Delta H^o_{f\,(C_2H_5NO_{(s)})} = 2\Delta H^\circ_{Sub}(C_{(s)}) + \frac{5}{2}\Delta H^\circ_{d(H\text{-}H)} + \frac{1}{2}\Delta H^\circ_{d(N\equiv N)} + \frac{1}{2}\Delta H_{d(O=O)} + 3\Delta H^\circ_{f(C\text{-}H)} + \Delta H^\circ_{f(C\text{-}C)} + 2\Delta H^\circ_{f(N\text{-}H)} + \Delta H^\circ_{f(C\text{-}N)} + \Delta H_{f(C=O)} - \Delta H^\circ_{Sub(C_2H_5NO_{(s)})}$$

0,25

$$\Delta H^o_{f\,(C_2H_5NO_{(s)})} = (2\times 717) + (\frac{5}{2}\times 436) + (\frac{1}{2}\times 498) + (\frac{1}{2}\times 940) - (3\times 413) - 348 - (2\times 390) - 810 - 292 - 87,3$$

0,25

$$\boxed{\Delta H^o_{f\,(C_2H_5NO_{(s)})} = -313,3\ kJ.mol^{-1}}$$

0,25

2)

أ) موازنة المعادلة:

$$C_2H_5NO_{(s)} + \frac{11}{4}O_{(g)} \longrightarrow 2\,CO_{2(g)} + \frac{5}{2}H_2O_{(\ell)} + \frac{1}{2}N_{2(g)}$$

1,5 — 0, 5

ب) حساب أنطالبي تشكل الأسيتاميد:

$$\Delta H_{Comb} = \sum \Delta H_{(produits)} - \sum \Delta H_{(reactif)}$$

$$\Delta H_{Comb} = 2\Delta H^0_f(CO_{2_{(g)}}) + \frac{5}{2}\Delta H^0_f(H_2O_{(\ell)}) - \Delta H^0_f(C_2H_5NO_{(s)})$$

0,25

$$\Delta H^0_f(C_2H_5NO_{(s)}) = 2\Delta H^0_f(CO_{2_{(g)}}) + \frac{5}{2}\Delta H^0_f(H_2O_{(\ell)}) - \Delta H_{Comb}$$

0,25

$$\Delta H^0_f(C_2H_5NO_{(s)}) = 2\times(-393) + \frac{5}{2}\times(-286) - (-1186,5) = \boxed{-314,5\,kJ/mol}$$

0,25

- النتيجتين متقاربتين.

0,25

3) إيجاد ΔU لتفاعل الإحتراق السابق:

$$\Delta H_{Comb} = \Delta U + \Delta n_g.R.T \quad \Rightarrow \quad \Delta U = \Delta H_{Comb} - \Delta n_g.R.T$$

0,5

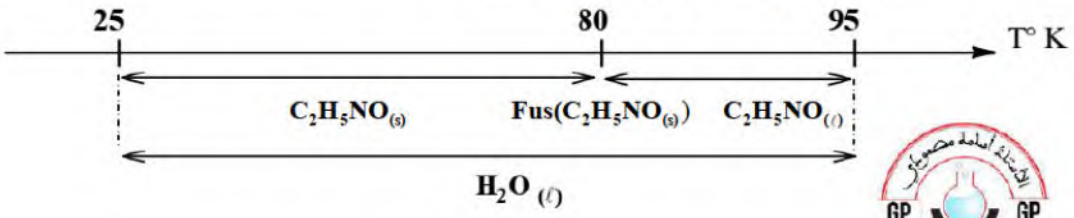
0,25

$$\Delta n_g = (\frac{1}{2}+2) - \frac{11}{4} = -\frac{1}{4}$$

$$\Delta U = -1186,5 - \left(-\frac{1}{4}\times 8,314\times 298\times 10^{-3}\right) \Rightarrow \boxed{\Delta U = -1185,88\,kJ.mol^{-1}}$$

0,25

1,25 — **4)** حساب أنطالبي إحتراق الأسيتاميد عند $95°C$:



0,25 — $\Delta H_{368} = \Delta H_{298} + \int_{T_0}^{T} \Delta Cp \ .dT$

$$\Delta H_{368} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{353} \Delta Cp_1 .dT - \Delta H_{fus(C_2H_5NO_{(s)})} + \int_{353}^{368} \Delta Cp_2 .dT$$

$$\Delta H_{368} = \Delta H_{298} + \Delta Cp_1 (T_{353} - T_{298}) - \Delta H_{fus(C_2H_5NO_{(s)})} + \Delta Cp_2 (T_{368} - T_{353})$$

$$\Delta Cp_1 = 2Cp_{(CO_{2(g)})} + \frac{5}{2} Cp_{(H_2O_{(l)})} + \frac{1}{2} Cp_{(N_{2(g)})} - Cp_{(C_2H_5NO_{(s)})} - \frac{11}{4} Cp_{(O_{2(g)})}$$

0,25 — $\Delta Cp_1 = (2 \times 37,58) + (2,5 \times 75,29) + (0,5 \times 29,12) - 73,1 - (2\ 75 \times 29,37)$

0,25 — $\boxed{\Delta Cp_1 = 124,0775 \ J.mol^{-1}.K^{-1}}$

$$\Delta Cp_2 = 2Cp_{(CO_{2(g)})} + \frac{5}{2} Cp_{(H_2O_{(l)})} + \frac{1}{2} Cp_{(N_{2(g)})} - Cp_{(C_2H_5NO_{(l)})} - \frac{11}{4} Cp_{(O_{2(g)})}$$

0,25 — $\Delta Cp_2 = (2 \times 37,58) + (2,5 \times 75,29) + (0,5 \times 29,12) - 89,5 - (2,75 \times 29,37)$

$\boxed{\Delta Cp_2 = 107,6775 \ J.mol^{-1}.K^{-1}}$

0,25 — $\Delta H_{368} = -1186,5 + 124,0775 \times (353 - 298) \times 10^{-3} - 7,73 + 107,6775 \times (368 - 353) \times 10^{-3}$

$\boxed{\Delta H_{368} = -1185,79 \ kJ.mol^{-1}}$

0,75 — **5)** إيجاد كمية الحرارة الناتجة من إنصهار $11,8g$ من $C_2H_5NO_{(s)}$:

0,25 — $\Delta H^\circ_{fus} = \frac{Q}{n} \Rightarrow Q = \Delta H^\circ_{fus} \times n$ $\quad \underline{M_{C_2H_5NO} = 59 \ g.mol^{-1}}$

0,25 — $n = \frac{m}{M} \Rightarrow n = \frac{11,8}{59} = \underline{0,2 \ mol} \Rightarrow Q = 7,73 \times 0,2 \Rightarrow \boxed{Q = 1546 \ J}$

1,5 — **II. 1)** رتبة التفاعل السابق هي الأولى ❶.

0,25 — لأن وحدة ثابت السرعة هي min^{-1}

0,25 — المعادلة الزمنية: $\ln\left(\frac{[N_2O_{5(g)}]_0}{[N_2O_{5(g)}]}\right) = k.t$

0,25 — **2)** عبارة زمن نصف التفاعل: $t_{½} = \frac{\ln 2}{k}$

0,25 — $t_{½} = \frac{\ln 2}{5,6 \times 10^{-2}} = \underline{12,37 \ min}$

3) قيمة السرعة عند: $t = 0$:

0,25 — $V = k[N_2O_{5(g)}]_0 \Rightarrow V = 5,6 \times 10^{-2} \times 0.5 = \boxed{0.028 mol.L^{-1}.min^{-1}}$

إنتهى الموضوع الأول

عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)	العلامة مجزأة	العلامة مجموع

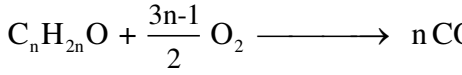
التمرين الأول: (6 نقاط)

I.

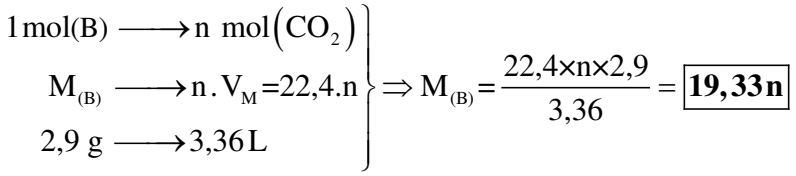
1. طبيعة المركب A : حمض كربوكسيلي. — 0,25

المركب B : سيتون — 0,25 — مجموع: 0,5

2. صيغة المركبين A و B .

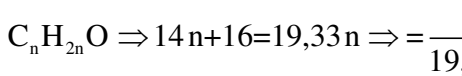


$$C_nH_{2n}O + \frac{3n-1}{2}O_2 \longrightarrow n\,CO_2 + n\,H_2O$$



$$\left.\begin{array}{l} 1\,mol(B) \longrightarrow n\ mol(CO_2) \\ M_{(B)} \longrightarrow n.V_M = 22,4.n \\ 2,9\ g \longrightarrow 3,36\,L \end{array}\right\} \Rightarrow M_{(B)} = \frac{22,4\times n\times 2,9}{3,36} = \boxed{19,33n}$$

0,25 — مجموع: 1



$$C_nH_{2n}O \Rightarrow 14n+16=19,33n \Rightarrow = \frac{16}{19,33-14} = 3 \Rightarrow \boxed{B: C_3H_6O}$$

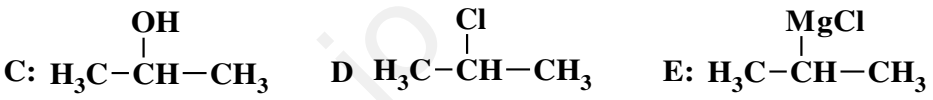
0,25

(A): $H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$ (B): $H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

0,25 × 2

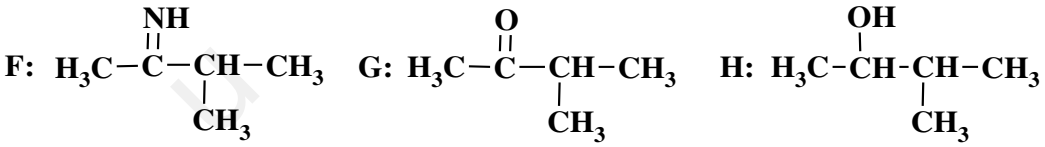
II.

1) إيجاد صيغ المركبات C ، D ، E ، F ، G ، H ، J ، K ، L ، M و N .



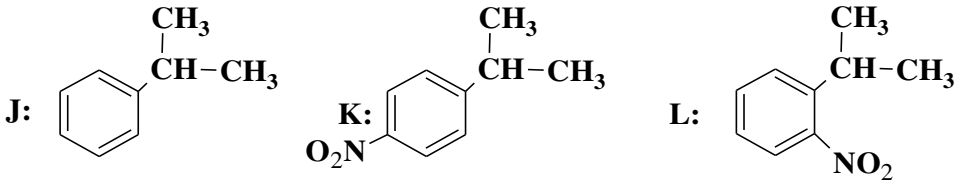
C: $H_3C-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ D $H_3C-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3$ E: $H_3C-\underset{\underset{MgCl}{|}}{CH}-CH_3$

2,75



F: $H_3C-\overset{\overset{NH}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$ G: $H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$ H: $H_3C-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$

0,25 × 11



J: K: O_2N L: NO_2

M: NO_2 N: NH_2

2) نوع التماكب المستوي بين K و L: هو تماكب موضعي (أورتو، بارا) — 0,25 — مجموع: 0,25

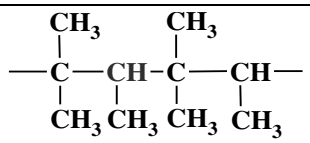
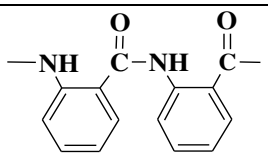
3) الوسيط المستخدم في التفاعل ❽ : هو حمض لويس $AlCl_3$. — 0,25 — مجموع: 0,25

4) إسم التفاعل: ❼ نزع الماء نوعه: حذف

إسم التفاعل: ❾ نترجة نوعه: إستبدال

0,25 × 4 — مجموع: 1

1,5 — **5)** المركبين I و N وحدات بنائية:

	البوليمير I	البوليمير N
أ)نوع البلمرة	بلمرة بالضم	بلمرة بالتكاثف
0,25 × 6 — ب)مقطع من وحدتين		
ج)الكتلة المولية $M_{Poly} = M_{Mono} \times n$	$M_{Mono} = 70\ g/mol$ $\boxed{M_{Poly} = 70n\ \ g/mol}$	$M_{Mono} = 119\ g/mol$ $\boxed{M_{Poly} = 119n\ \ g/mol}$

التمرين الثاني: (8 نقاط)

I.

1) أ – إيجاد الكتلة المولية لـ A .

0,75 — 0,25
$$n_{acide} = n_{NaOH} \Rightarrow \frac{m_A}{M_A} = C_{KOH} \times V_{KOH}$$

0,25
$$M_A = \frac{m_A}{C_{KOH} \times V_{KOH}} = \frac{1,13}{10 \times 0,5 \times 10^{-3}} \Rightarrow \boxed{M_A = 226\ g.mol^{-1}}$$

ب – حساب Ia للحمض A .

0,25
$$\left.\begin{array}{l} M_{(A)} = 226 \longrightarrow 56 \times 10^3 \\ 1 \longrightarrow Ia \end{array}\right\} \Rightarrow Ia = \frac{56 \times 10^3 \times 1}{226} \Rightarrow \boxed{Ia = 247,78}$$

0,5 — **2)** صيغة الحمض A :

0,25
$$M_A = 226\ g/mol = C_nH_{2n-2}O_2 \Rightarrow 14n + 30 = 226 \Rightarrow \boxed{n = 14}$$

$$\mathbf{A} : \boxed{CH_3 - (CH_2)_3 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH}$$

3) أ – إيجاد الكتلة المولية للحمض B :

0,75 — 0,25
$$\left.\begin{array}{l} M_{B)} \longrightarrow 3 \times 254 \\ 100 \longrightarrow Ii = 249,01 \end{array}\right\} \Rightarrow M_{(B)} = \frac{3 \times 254 \times 100}{249,01} \Rightarrow \boxed{M_{(B)} = 306\ g.mol^{-1}}$$

ب – إستنتاج صيغة الحمض B :

0,25
$$M_B = 306\ g/mol = C_nH_{2n-6}O_2 \Rightarrow 14n + 26 = 306 \Rightarrow \boxed{n = 20}$$

0,25
$$\mathbf{B} : \boxed{CH_3 - (CH_2)_3 - (CH_2 - CH = CH)_3 - (CH_2)_6 - COOH}$$

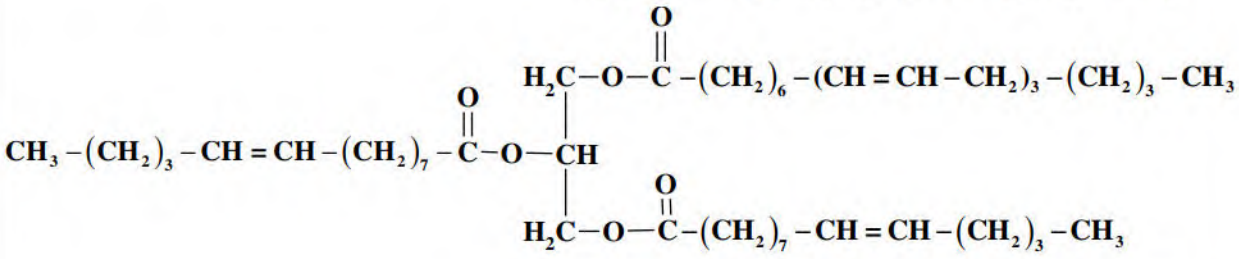
4) إستنتاج عدد الأحماض في الغليسيريد الثلاثي

1 — 0,25
$$\left.\begin{array}{l} M_{(TG)} \longrightarrow 3 \times 56 \times 10^3 \\ 1 \longrightarrow Is = 211,05 \end{array}\right\} \Rightarrow M_{(TG)} = \frac{3 \times 56 \times 10^3}{211,05} \Rightarrow \boxed{M_{(TG)} = 796\ g.mol^{-1}}$$

0,25 — 0,25 — 0,25
$$M_A + M_B + M' + M_{Gly} = M_{TG} + 3M_{H_2O} \Rightarrow \left\{\begin{array}{l} M' = M_{TG} + 3M_{H_2O} - M_A - M_B - M_{Gly} \\ M' = 796 + 54 - 226 - 306 - 92 = \boxed{226\ g/mol} \end{array}\right.$$

0,25 — إذن الغليسيريد الثلاثي يتشكل من حمضين من A و حمض واحد من B .

5) كتابة صيغة TG بحيث يكون نشط ضوئيا: — 0,25



0,25

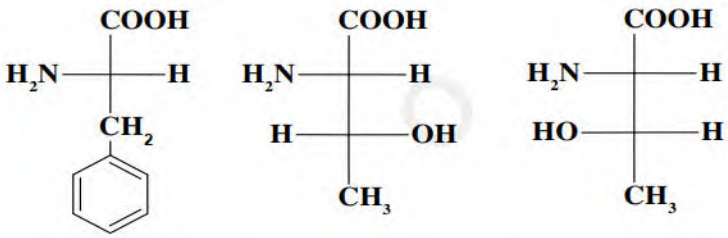
6) إيجاد قيمة 'Is لعينة الزيت:

$$\text{TG : 85\% ; A : 5\% ; B : 10\%} \Rightarrow Is'_{(huile)} = \frac{Ia_{(A)} \times 5 + Ia_{(B)} \times 10 + Is_{(TG)} \times 85}{100}$$ — 0,5

$$Is'_{(huile)} = \frac{247,78 \times 5 + 183 \times 10 + 211,05 \times 85}{100} \Rightarrow \boxed{Is'_{(huile)} = 210,081}$$ — 0,25 × 2

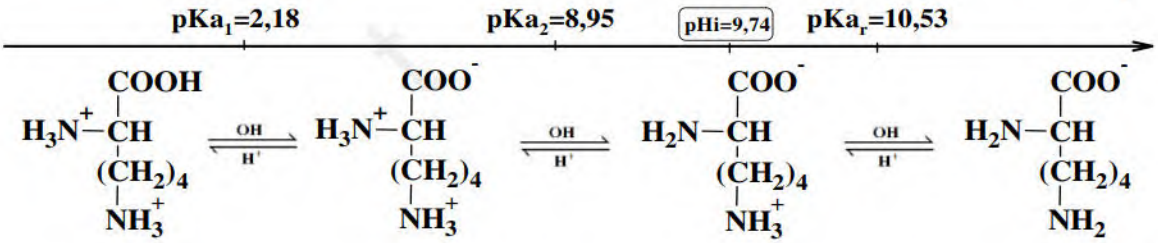
.II

1) تمثيل الصورة L للحمضين بإسقاط فيشر:



0,75 — 0,25 × 3

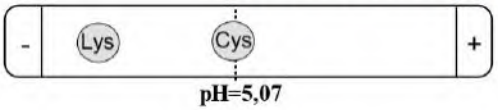
2)



0,5 — 0,125 × 4

3)

أ. موقع الحمضين Cys و Lys عند pH=5,07.



0,25 × 2

- التعليل:

Lys: pHi > pH : أيون موجب (كاتيون) يهجر نحو القطب (-).

Cys: pHi = pH : أيون متعادل كهربائيا فلا يهاجر A^{+-}.

1,5 — 0,125 × 2

ب: الصيغ الأيونية التي يهجر بها Cys و Lys عند pH=5,07:

0,25 × 2

جـ: مجال pH حيث تكون صيغته السائدة على شكل A^+: $\boxed{pKa_2 > pH > pKa_1}$ — 0, 25

4)

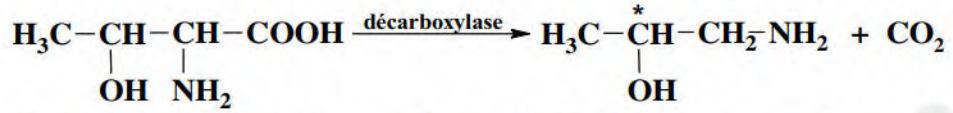
1,25 — **أ. تحديد الأحماض الأمينية:**

- $A-B-C-D-E \xrightarrow{\text{chymotrypsine}} \boxed{A-B-C-D} + \boxed{E}$

0,25 — إذن الحمض D حمض أميني عطري هو **Phe** لأن الكيموتربسين يحفز التحلل المائي للروابط التي تأتي بعد الأحماض العطرية.

- 0,25 — الحمض A هو **Thr** لأن فعل إنزيم الديكاربوكسيلاز يعطي مركب نشط ضوئيا.

2,75 —



- يتفاعل الحمض E مع كحول C_2H_5-OH يعطي أستر كتلته المولية: **M=149 g/mol**

0,25 —

$$M_{Ester} + M_{H_2O} = M_E + M_{C_2H_5OH} \Rightarrow M_E = M_{Ester} + M_{H_2O} - M_{C_2H_5OH}$$

$$M_E = 149 + 18 - 46 \Rightarrow \boxed{M_E = 121\,g.mol^{-1}}$$

هي الكتلة المولية لـ السيستين **Cys**

- 0,25 — الحمض الأميني B نسبة الأكسجين فيه **36,36%** :

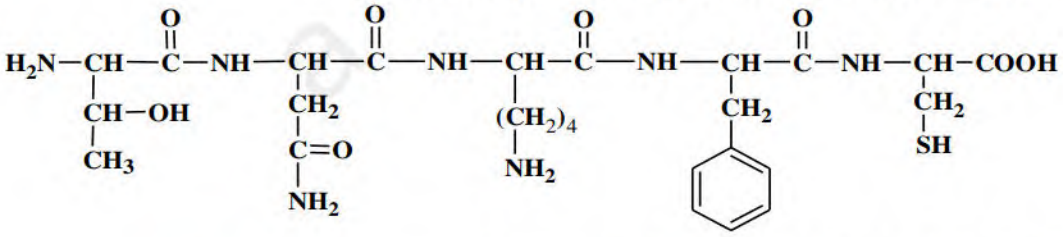
$$\frac{M_B}{100} = \frac{16\times 3}{36,36} \Rightarrow M_B = \frac{16\times 3\times 100}{36,36} = \boxed{132\,g.mol^{-1}}$$

0,25 — هي الكتلة المولية للأسبارجين **Asn**

- الحمض C هو **Lys**

ب. كتابة صيغة البيبتيد: Thr-Asn-Lys-Phe-Cys

0,25 —



0,75 —

0,25 — تريونيل أسبارجيل ليزيل فنيل ألانيل سيستين

التمرين الثالث: (6 نقاط)

I.

1) إستنتاج ΔH^0_{Comb}:

0,75 —

0,25 × 3 —

$$\left.\begin{array}{l} \Delta H^{\circ}_{Comb} = \dfrac{Q}{n} \quad ; \quad n = \dfrac{m}{M} \\ M_{N_2H_4} = \underline{32\,g/mol} \Rightarrow n = \dfrac{6,4}{32} = \boxed{0,2\,mol} \end{array}\right\} \Rightarrow \Delta H^{\circ}_{Comb} = \frac{-124,41}{0.2} \boxed{= -622,05\,kJ.mol^{-1}}$$

2) حساب أنطالبي تشكل الهيدرازين السائل:

0, 5 — 0,25 —

$$\Delta H_{Comb} = \sum \Delta H_{(produits)} - \sum \Delta H_{(reactif)} \Rightarrow \Delta H_{Comb} = 2\Delta H^0_f(H_2O_{(\ell)}) - \Delta H^0_f(N_2H_{4(\ell)})$$

0,25 —

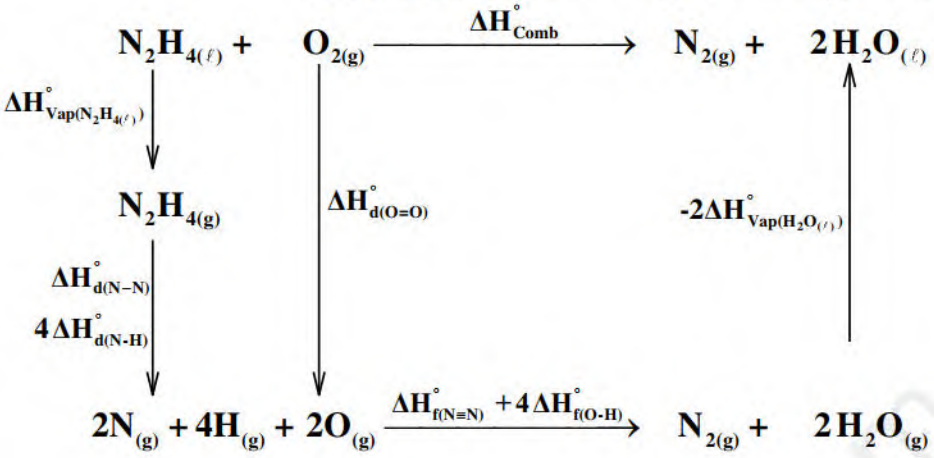
$$\Delta H^0_f(N_2H_{4(\ell)}) = 2\Delta H^0_f(H_2O_{(\ell)}) - \Delta H_{Comb}$$

$$\Delta H^0_f(N_2H_{4(\ell)}) = 2\times(-286) - (-622,05) = \boxed{50,05\ kJ.mol^{-1}}$$

3) حساب أنطالبي تشكل الرابطة N-N في جزيئ الهدرازين

1

0,125 × 4



0,25 $\Delta H^\circ_{Comb} = \Delta H^\circ_{d(N-N)} + 4\Delta H^\circ_{d(N-H)} + \Delta H^\circ_{Vap(N_2H_{4(\ell)})} + \Delta H^\circ_{d(O=O)} + \Delta H^\circ_{f(N\equiv N)} + 4\Delta H^\circ_{f(O-H)} - 2\Delta H^\circ_{Vap(H_2O_{(\ell)})}$

$\Delta H^\circ_{d(N-N)} = \Delta H^\circ_{Comb} - 4\Delta H^\circ_{d(N-H)} - \Delta H^\circ_{Vap(N_2H_{4(\ell)})} - \Delta H^\circ_{d(O=O)} - \Delta H^\circ_{N\equiv N)} - 4\Delta H^\circ_{f(O-H)} + 2\Delta H^\circ_{Vap(H_2O_{(\ell)})}$

$\Delta H^\circ_{d(N-N)} = -622,05 - (4\times 391) - 41,8 - 498 + 940 + (4\times 463) + (2\times 44)$

0,25 $\boxed{\Delta H^\circ_{d(N-N)} = 154,15\ kJ.mol^{-1}}$

4) أ)- حساب الأنطالبي للتفاعل : $2N_2H_{4(\ell)} + N_2O_{4(g)} \longrightarrow 3N_{2(g)} + 4H_2O_{(\ell)}$

1,5

0,125 × 4

$N_2O_{4(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)}$ $\quad \Delta H^\circ_1$

$4NH_{3(g)} \longrightarrow 2N_{2(g)} + 6H_{2(g)}$ $\quad 4\times\Delta H^\circ_2$

$2N_2H_{4(\ell)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow 4NH_{3(g)}$ $\quad -2\times\Delta H^\circ_3$

$2NO_{2(g)} + 4H_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 4H_2O_{(\ell)}$ $\quad 2\Delta H^\circ_4$

$2N_2H_{4(\ell)} + N_2O_{4(g)} \longrightarrow 3N_{2(g)} + 4H_2O_{(\ell)}$ $\quad \Delta H^\circ_r$

0,25 $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_1 + 4\times\Delta H^\circ_2 - 2\times\Delta H^\circ_3 + 2\Delta H^\circ_4$

$\Delta H^\circ_r = 58 + (4\times 46,19) - (2\times 143,82) - (2\times 318,58)$

0,25 $\boxed{\Delta H^\circ_r = -682,04\ kJ.mol^{-1}}$

ب)- إيجاد الفرق $(\Delta H^\circ_r - \Delta U)$ عند $25C^\circ$.

0,25 $\Delta H_r = \Delta U + \Delta n_g.R.T \quad \Rightarrow \Delta H_r - \Delta U = \Delta n_g.R.T$

0,25 $\Delta n_g = 3 - 1 = \underline{2} \Rightarrow \Delta H_r - \Delta U = 2\times 8,314\times 298 = \boxed{4955,14\ J}$

II.

2,25

0,25 أ. نوع تحول إنصهار الجليد: تحول ماص للحرارة.

ب.

$\sum Q = 0 \Rightarrow Q_{glace} + Q_{fus} + Q'_{glace} + Q_{eau} = 0$

0,25 $(Ccal + m_e.c_e).\Delta T_1 + m_g.L_f + m_g.c_e.\Delta T_2 + m_g.c_g.\Delta T_3 = 0$

0,25

$$L_f = -\frac{(Ccal + m_e.c_e).\Delta T_1 + m_g.c_e.\Delta T_2 + m_g.c_g.\Delta T_3}{m_g}$$

0,25

$$L_f = -\frac{\left((35,84 + 200\times 1)(29,15 - 70)\right) + 80\times 1\times 29,15 + 80\times 0,5\times 23}{80}$$

0,25

$$\boxed{L_f = 79,77\ Cal.g^{-1}}$$

ج. حساب الحرارة المولية للإنصهار:

0,25

$$Q_p = \frac{Q_{fus}}{n} \Rightarrow \begin{cases} Q_{fus} = m_g.L_f \\ n = \dfrac{m_g}{M_{H_2O}} \end{cases}$$

0,25

$$\Rightarrow Q_p = \frac{m_g.L_f}{\frac{m_g}{M_{H_2O}}} \Rightarrow Q_p = \frac{m_g.L_f.M_{H_2O}}{m_g}$$

0,25

$$Q_p = 18\times 79,77 = \boxed{1435,86\ Cal.mol^{-1}}$$

د. كتابة المعادلة الإنصهار الجليد:

0,25

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_{fus} = 1435,86\ Cal.mol^{-1}$$

إنتهى الموضوع الثاني