



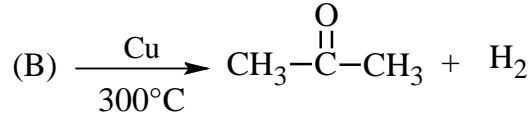
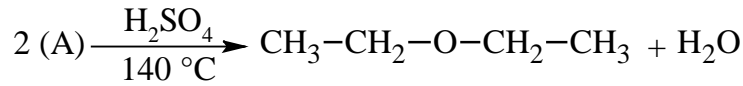
على المترشح أن يختار أحد الموضوعين الآتيين:

الموضوع الأول

يحتوي الموضوع على (04) صفحات (من الصفحة 1 من 7 إلى الصفحة 4 من 7)

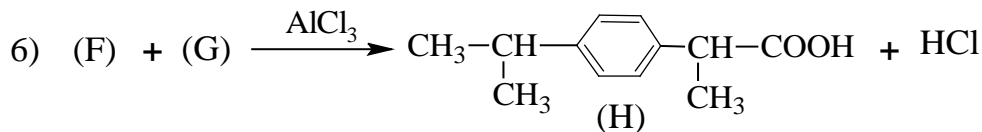
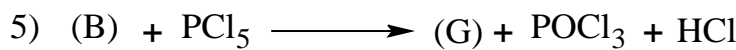
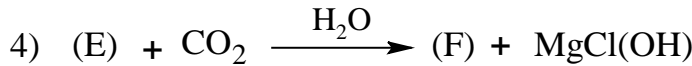
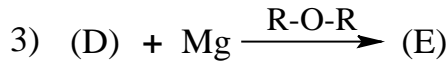
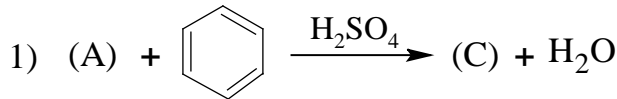
التمرين الأول: (07 نقاط)

1) نجري على المركبين العضويين (A) و (B) التفاعلين الآتيين:



- جد الصيغة نصف المفصلة للمركب (A) وللمركب (B).

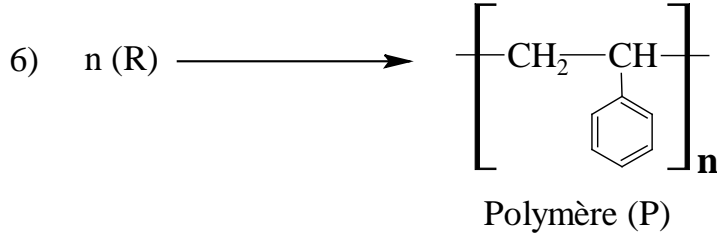
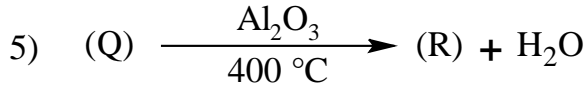
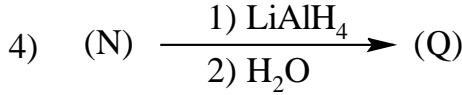
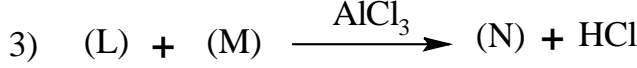
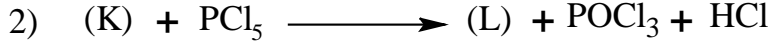
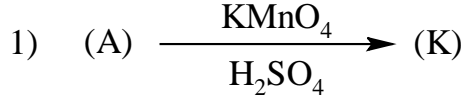
2) لتحضير مركب (H) نجري التفاعلات التالية:



أ- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (C) ، (D) ، (E) ، (F) و (G).

ب- اكتب التفاعلات الكيميائية المؤدية إلى تحضير الأمين الثانوي (X) باستعمال المركبات (D) ، (G) و NH₃.

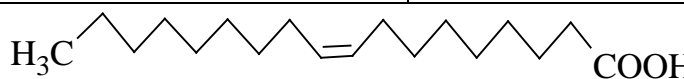
3) يمكن تحضير البوليمير (P) انطلاقا من المركب (A) وفق ما يلي:



أ- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (K) ، (L) ، (M) ، (N) ، (Q) و (R).
ب- أعط مقطعا من البوليمير (P) يحتوي على وحدتين بنائيتين.

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I- يدخل في تركيب ثلاثي غليسريد (TG) الأحماض الدهنية الممثلة في الجدول التالي:

Ia = 200	$C_n : 2\Delta^{9,12}$	الموقع α	الحمض الدهني (A)
نسبة الأوكسجين فيه 18,6%	لا يتفاعل مع اليود	الموقع β	الحمض الدهني (B)
		الموقع α'	الحمض الدهني (C)

1) جد الصيغ نصف المفصلة للأحماض الدهنية (A) ، (B) ، (C).

2) استنتج الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الغليسريد (TG).

3) احسب قرينة اليود (I_i) لثلاثي الغليسريد (TG).

يعطى: $M_H = 1\text{g.mol}^{-1}$; $M_C = 12\text{g.mol}^{-1}$; $M_O = 16\text{g.mol}^{-1}$; $M_K = 39\text{g.mol}^{-1}$; $M_I = 127\text{g.mol}^{-1}$

4) اكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثلاثي غليسريد يتكون من الغليسول والحمضين الدهنيين (B) و (C).

II- التحليل المائي الحامضي لرباعي الببتيد يعطي الأحماض الأمينية المبينة في الجدول التالي:

الليزين (Lys)	الغليسين (Gly)	السيستين (Cys)
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$
$\text{pH}_i = 9,74$	$\text{pH}_i = 5,97$	$\text{pH}_i = ?$

(1) صنّف الأحماض الأمينية السابقة.

(2) يتأين الحمض الأميني السيستين (Cys) عند تغير قيم الـ pH.

أ- اكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني السيستين (Cys) عند تغير قيمة الـ pH من 1 إلى 12.

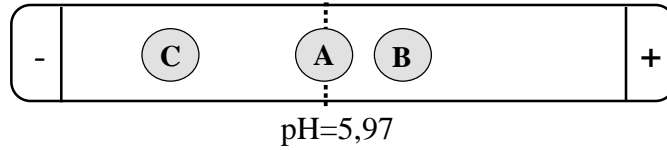
علما أنّ: $\text{pKa}_R = 8,18$; $\text{pKa}_2 = 10,28$; $\text{pKa}_1 = 1,96$

ب- استنتج قيمة الـ pH_i للحمض الأميني السيستين.

ج- أعط الصيغ الأيونية للحمض الأميني السيستين عند $\text{pH} = 6,5$ مبينا الصيغة السائدة.

د- ماهي الصيغة الأيونية التي يهجر بها الحمض الأميني السيستين عند $\text{pH} = 6,5$ ؟

(3) يوضع مزيجا من الأحماض الأمينية السابقة في جهاز الهجرة الكهربائية عند $\text{pH} = 5,97$ وبعد الفصل تحصلنا على مايلي:



أ- استنتج الأحماض الأمينية السابقة (A) ، (B) ، و (C).

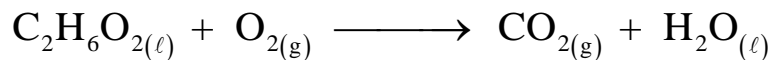
ب- اكتب الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد [A - B - B - C].

ج- أعط الصيغة الأيونية لرباعي الببتيد عند $\text{pH} = 1$ وعند $\text{pH} = 12$.

التمرين الثالث: (06 نقاط)

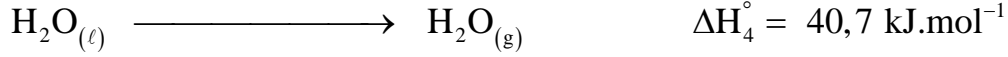
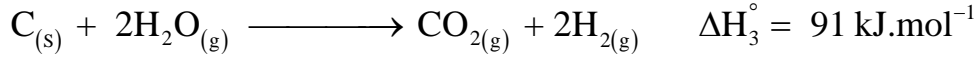
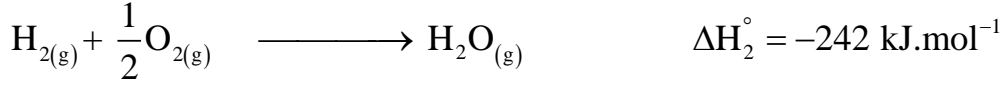
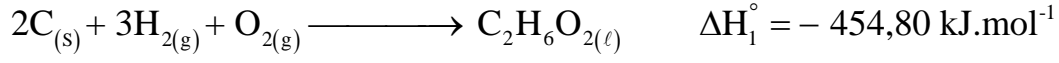
يحترق الإيثان-1، 2- ديول السائل $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}_{(\ell)}$ احتراقا تاما عند 25°C وتحت ضغط 1 atm

وفق المعادلة التالية:



(1) وازن معادلة الاحتراق.

(2) استنتج أنطالبي احتراق الإيثان-2،1- ديول السائل $\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{2(\ell)})$ باستخدام المعادلات التالية:



(3) جد التغير في الطاقة الداخلية ΔU لتفاعل الاحتراق السابق.

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

(4) ماهي قيمة كمية الحرارة الناتجة عن الاحتراق التام لـ 12,4 g من الإيثان-2،1- ديول السائل؟

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

(5) احسب أنطالبي تفاعل احتراق الإيثان-2،1- ديول السائل $\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{2(\ell)})$ عند 110°C .

يعطى:

$$\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ و } T_{\text{eb}}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = 197,3^{\circ}\text{C} ; T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) = 100^{\circ}\text{C}$$

المركب	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{2(\ell)}$
$C_p (\text{J.mol}^{-1}.\text{k}^{-1})$	75,29	33,58	37,58	29,37	149,33

الموضوع الثاني

يحتوي الموضوع على (03) صفحات (من الصفحة 5 من 7 إلى الصفحة 7 من 7)

التمرين الأول: (07 نقاط)

I- مركب عضوي أكسيجيني (A) صيغته العامة من الشكل $C_nH_{2n}O$ كتلته المولية 86 g.mol^{-1} يتفاعل مع

DNPH ولا يرجع كاشف فهلنغ.

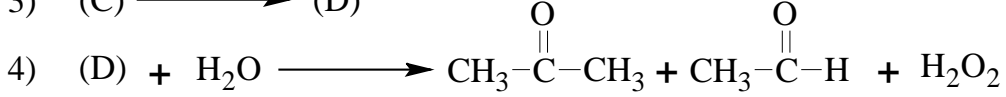
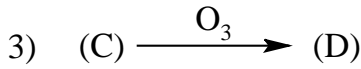
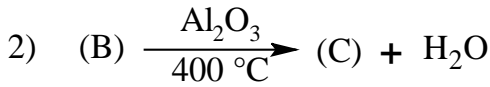
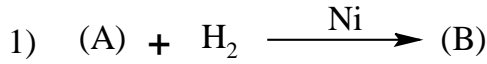
(1) أ- ما طبيعة المركب (A)؟

ب- جد صيغته المجملة.

ج- أعط الصيغ نصف المفصلة الممكنة لـ (A).

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

(2) نجري انطلاقا من المركب (A) التفاعلات الكيميائية التالية:



- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (A) ، (B) ، (C) و (D).

(3) نمزج 0,5 mol من حمض الإيثانويك مع 0,5 mol من المركب (B) في وجود H_2SO_4 المركز.

أ- اكتب معادلة التفاعل الحادث.

ب- استنتج مردود هذا التفاعل.

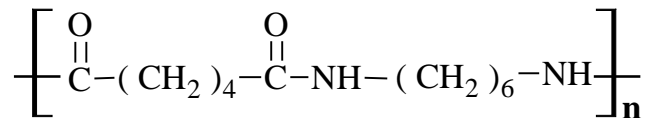
ج- احسب كتلة الأستر الناتج عند التوازن.

II- لتحضير البوليمير (P) نجري التفاعلات التالية:

- نزع الماء من حلقي الهكسانول صيغته $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ في وسط حمضي مع التسخين يؤدي إلى المركب (E).

- أكسدة المركب (E) بواسطة $KMnO_4$ المركز في وجود H_2SO_4 مع التسخين تعطي المركب (F).

- بلمرة المركبين (F) و (G) تعطي البوليمير (P) ذو الصيغة:



(1) جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (E) ، (F) و (G).

(2) احسب الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير (P) علما أنّ درجة بلمرته $n=140$.

يعطى: $M_N = 14 \text{ g.mol}^{-1}$

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I - لديك الأحماض الدهنية التالية:

- حمض الميرستيك (A) ذو الصيغة المجملة $C_{14}H_{28}O_2$

- حمض البالمتيتوأولييك (B) الذي رمزه $1\Delta^9 : C_{16}$

- حمض الستياريك (C) حمض دهني مشبع قرينة تصبئه $I_S=197,18$

(1) جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات (A) ، (B) و (C).

(2) اكتب معادلة تفاعل أكسدة الحمض (B) بواسطة $KMnO_4$ المركز في وجود حمض الكبريت H_2SO_4 .

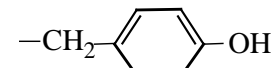
(3) تدخل الأحماض الدهنية (B) ، (A) و (C) في تركيب ثلاثي الغليسريد (TG).

أ- أعط الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثلاثي الغليسريد (TG).

ب- احسب قيمة قرينة اليود لـ (TG).

يعطى: $M_H = 1g.mol^{-1}$; $M_O = 16 g.mol^{-1}$; $M_C = 12 g.mol^{-1}$; $M_I = 127 g.mol^{-1}$; $M_K = 39 g.mol^{-1}$

II - لديك الجدول التالي:

pH _i	pKa _R	pKa ₂	pKa ₁	الجزر R	رمزه	الحمض الأميني
3,22	؟	9,67	2,19	$-(CH_2)_2-COOH$	Glu	حمض الغلوتاميك
؟	10,46	9,11	2,20	$-CH_2-$  $-OH$	Tyr	التيروسين
5,60	//////	؟	2,09	$-CH-CH_3$ OH	Thr	الثريونين

(1) أكمل الجدول مبرراً إجابتك.

(2) اكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني Tyr عند تغير قيمة الـ pH من 1 إلى 12.

(3) علل صعوبة الفصل بالهجرة الكهربائية بين Tyr و Thr عند $pH = 5,60$.

(4) يتكون رباعي بيتيد من الأحماض الأمينية الموجودة في الجدول السابق على الشكل التالي: **[D - E - D - F]**.

علما أن: D حمض أميني له 4 مماكبات ضوئية و F حمض أميني له $pH_i = 3,22$.

أ- أعط الصيغة نصف المفصلة لرباعي البيبتيد.

ب- اكتب الصيغة الأيونية للبيبتيد السابق عند $pH = 12$.

التمرين الثالث: (06 نقاط)

I - يحتوي مسعر خاص سعته الحرارية $C_{cal}=100J.K^{-1}$ على $V=100mL$ من الماء درجة حرارته $T=23,7^\circ C$

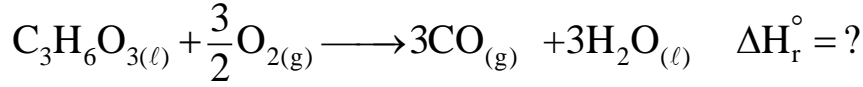
نحرق بداخله كتلة $m=1g$ من الجلوكوز $C_6H_{12}O_6(s)$ فنسجل عند التوازن درجة حرارة $T_f=53,8^\circ C$.

(1) احسب كمية الحرارة Q_{Comb} الناتجة عن احتراق الجلوكوز.

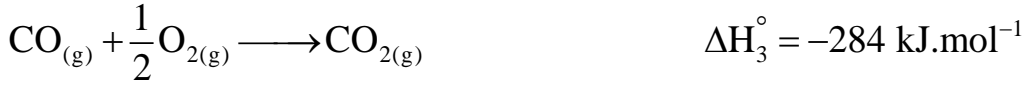
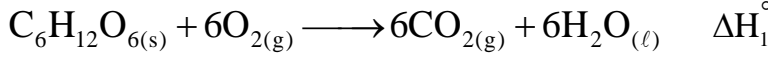
يعطى: $c_{eau}=4,185 J.g^{-1}.K^{-1}$; $\rho_{H_2O}=1g.mL^{-1}$; $M_C=12g.mol^{-1}$; $M_O=16g.mol^{-1}$; $M_H=1g.mol^{-1}$

(2) استنتج أنطالبي تفاعل احتراق الغلوكوز ΔH_1° .

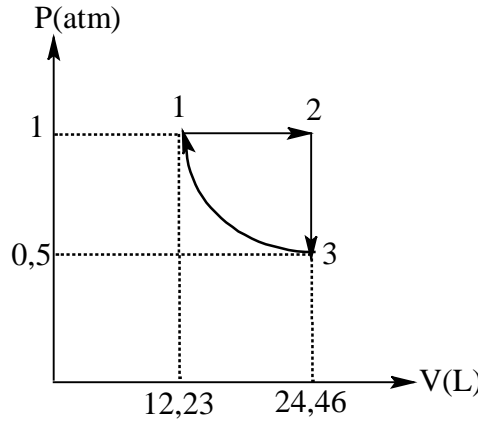
(3) احسب ΔH_r° أنطالبي التفاعل التالي:



علما أن:



II- يخضع 0,5 mol من غاز مثالي إلى التحولات الموضحة في المخطط التالي:



(1) أكمل الجدول الآتي:

T(K)	V(L)	P(atm)	الحالة
298	1
....	2
298	3

(2) ما نوع التحول من الحالة 3 إلى الحالة 1؟

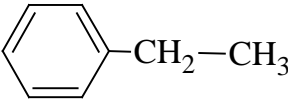
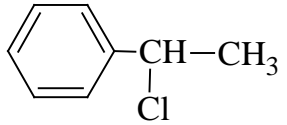
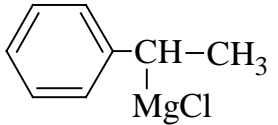
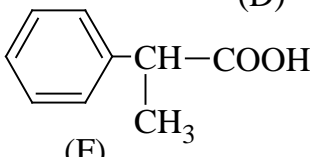
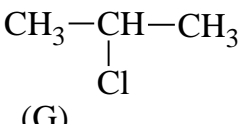
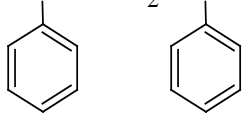
(3) احسب قيمة كل من:

أ- $W_{3 \rightarrow 1}$ و $W_{1 \rightarrow 2}$

ب- $Q_{3 \rightarrow 1}$ و $Q_{2 \rightarrow 3}$ ، $Q_{1 \rightarrow 2}$

ج- $\Delta U_{2 \rightarrow 3}$ و $\Delta U_{1 \rightarrow 2}$

يعطى: $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $C_v = \frac{3R}{2}$; $1 \text{ atm} = 1,01325.10^5 \text{ Pa}$

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الأول)
مجموع	مجزأة	
00,50	2 x 0,25	<p>التمرين الأول: (07 نقاط)</p> <p>1) الصيغ نصف المفصلة للمركبين: (A) و (B):</p> <p>(A): $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ، (B): $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$</p> <p>2) أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (C)، (D)، (E)، (F) و (G):</p> <p>(C)  (D)  (E) </p> <p>(F)  (G) </p>
	03,00	5 x 0,50
	0,50	<p>ب- مقطع من بوليمير يحتوي على وحدتين بنائيتين:</p> <p>$\text{-----CH(CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-----}$</p> <p></p>


		<p style="text-align: right;">التمرين الثاني: (07 نقاط)</p> <p>I-1) الصيغ نصف المفصلة للأحماض الدهنية: (A) ، (B) ، (C):</p> <p style="text-align: right;">- إيجاد الصيغة نصف المفصلة لـ (A):</p> $1\text{mol(A)} \longrightarrow 1\text{mol(KOH)}$ $\left. \begin{array}{l} M_{(A)} \longrightarrow 56\text{g} \\ 1\text{g} \longrightarrow 200 \times 10^{-3}\text{g} \end{array} \right\} \Rightarrow M_{(A)} = \frac{56}{200 \times 10^{-3}} = 280\text{g.mol}^{-1}$ $14n - 4 + 32 = 280 \Rightarrow n = 18$ <p>(A): $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$</p> <p style="text-align: right;">- إيجاد الصيغة نصف المفصلة لـ (B):</p>
01,75	0,25 0,25 0,25	$I_i = 0 \Rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ $\left. \begin{array}{l} M_{(B)} \longrightarrow 100\% \\ 32\text{g} \longrightarrow 18,6\% \end{array} \right\} \Rightarrow M_{(B)} = \frac{3200}{18,6} = 172\text{g.mol}^{-1}$ $14n + 32 = 172 \Rightarrow n = 10$ <p>(B): $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_8 - \text{COOH}$</p> <p style="text-align: right;">- إيجاد الصيغة نصف المفصلة لـ (C):</p> <p>(C): $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$</p> <p style="text-align: right;">(2) الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الغليسيريد (TG):</p>
00,25	0,25	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH} - \text{O} - \text{C} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: right;">(3) حساب قرينة اليود (I_i) لثلاثي الغليسيريد (TG):</p>
00,75	0,25 0,50	$\text{TG} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Glycérole} + \text{A} + \text{B} + \text{C}$ $M_{(\text{TG})} + 3M_{(\text{H}_2\text{O})} = M_{(\text{Glycérole})} + M_{(A)} + M_{(B)} + M_{(C)}$ $M_{(\text{TG})} + (3 \times 18) = 92 + 280 + 172 + 282$ $M_{(\text{TG})} = 92 + 280 + 172 + 282 - (3 \times 18) \quad \underline{M_{(\text{TG})} = 772 \text{ g.mol}^{-1}}$ $\left. \begin{array}{l} M_{(\text{TG})} \longrightarrow 3 \times 254 \text{ g} \\ 100\text{g} \longrightarrow I_i \end{array} \right\} \Rightarrow I_i = \frac{3 \times 254 \times 100}{772} \quad \boxed{I_i = 98,7}$ <p style="text-align: right;">ملاحظة : تقبل طريقة اخرى لحساب M_{TG}</p>

00,75	3 x 0,25	<p>(4) الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثنائي الغليسيريد يتكون من الحمضين الدهنيين (B) و (C)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ </div> </div>
0,375	3 x 0,125	<p>(1 - II) تصنيف الأحماض الأمينية: Cys : حمض أميني كبريتي Gly : حمض أميني خطي بسيط Lys : حمض أميني قاعدي</p> <p>(2) أ- الصيغ الأيونية للحمض الأميني السيستين Cys عند تغير pH من 1 إلى 12:</p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{ccccccc} & \text{pKa}_1=1,96 & & \text{pH}_i & & \text{pKa}_R=8,18 & & \text{pKa}_2=10,28 & & \text{pH} \\ & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}-\text{COOH} & \xrightleftharpoons[\text{H}_3\text{O}^+]{\text{OH}^-} & \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}-\text{COO}^- & \xrightleftharpoons[\text{H}_3\text{O}^+]{\text{OH}^-} & \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}-\text{COO}^- & \xrightleftharpoons[\text{H}_3\text{O}^+]{\text{OH}^-} & \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COO}^- \\ & & & & & & \\ \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \\ & & & & & & \\ \text{SH} & & \text{SH} & & \text{S}^- & & \text{S}^- \end{array}$ </div>
02,00	2 x 0,125	<p>ب- استنتاج قيمة الـ pH_i لحمض السيستين:</p> $\text{pH}_i = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_R}{2} \Rightarrow \text{pH}_i = \frac{1,96 + 8,18}{2} \quad \boxed{\text{pH}_i = 5,07}$ <p>ج- الصيغ الأيونية لحمض السيستين عند $\text{pH}=6,5$</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; text-align: center;"> <div> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$ </div> <div> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S}^- \end{array}$ </div> </div> <p style="text-align: right;">الصيغة السائدة:</p>
	0,25	<div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$ </div>
	0,25	<p>د- الصيغة الأيونية التي يهجر بها السيستين عند $\text{pH}=6,5$.</p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S}^- \end{array}$ </div>

	<p>3 x 0,125</p>	<p>3) أ- استنتج الأحماض الأمينية السابقة (A) ، (B) و (C).</p> <p>(A): Gly ; (B): Cys ; (C): Lys</p> <p>ب- الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد [A - B - B - C].</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH}-\text{COOH} \\ & & & & & & \\ \text{H} & & \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 & & (\text{CH}_2)_4 \\ & & & & & & \\ & & \text{SH} & & \text{SH} & & \text{NH}_2 \end{array}$ <p>ج- الصيغة الأيونية لرباعي الببتيد عند pH=1 و pH=12.</p> <p>pH=1 ; $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH}-\text{COOH}$</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH}-\text{COOH} \\ & & & & & & \\ \text{H} & & \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 & & (\text{CH}_2)_4 \\ & & & & & & \\ & & \text{SH} & & \text{SH} & & \text{NH}_3^+ \end{array}$ <p>pH=12 ; $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH}-\text{COO}^-$</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{CH}-\text{COO}^- \\ & & & & & & \\ \text{H} & & \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 & & (\text{CH}_2)_4 \\ & & & & & & \\ & & \text{S}^- & & \text{S}^- & & \text{NH}_2 \end{array}$ <p>التمرين الثالث: (06 نقاط)</p> <p>1) موازنة معادلة الاحتراق التام للإيثان-1،2- ديول السائل:</p> $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{2(\ell)} + \frac{5}{2}\text{O}_{2(\text{g})} \longrightarrow 2\text{CO}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ <p>2) استنتاج $\Delta H_{\text{comb}}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{2(\ell)})$:</p> $\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{2(\ell)} \longrightarrow 2\text{C}_{(\text{s})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \quad -\Delta H_1^\circ \\ 7 \times \left(\text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \right) \quad \Delta H_2^\circ \\ 2 \times \left(\text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \longrightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2(\text{g}) \right) \quad \Delta H_3^\circ \\ 3 \times \left(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \right) \quad -\Delta H_4^\circ \end{array}$ <hr/> $\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{2(\ell)} + \frac{5}{2}\text{O}_{2(\text{g})} \longrightarrow 2\text{CO}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \\ \Delta H_{\text{comb}}^\circ = -\Delta H_1^\circ + 7 \Delta H_2^\circ + 2 \Delta H_3^\circ - 3 \Delta H_4^\circ \\ = -(-454,80) + 7(-242) + 2(91) - 3(40,7) \\ \Delta H_{\text{comb}}^\circ = -1179,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{array}$ <p>ملاحظة: تقبل الإجابة في حالة حساب الأنطلي $\Delta H_{\text{comb}}^\circ$ بطريقة أخرى</p>
01,125	0,25	
01,125	0,25	
00,75	0,75	
01,50	0,25	
	0,50	

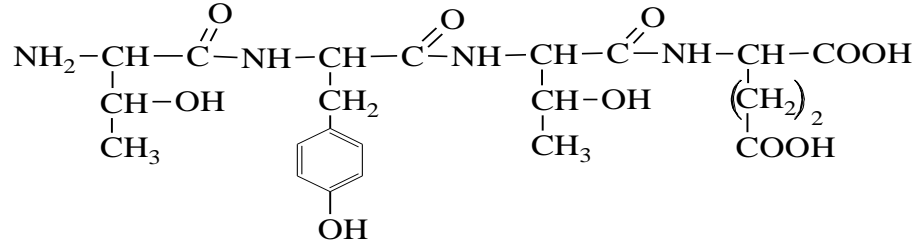
01,75	0,25	$\Delta C_{p_1} = 2C_{p_{(CO_2)_{(g)}}} + 3C_{p_{(H_2O)_{(l)}}} - C_{p_{(C_2H_6O_2)_{(l)}}} - \frac{5}{2}C_{p_{(O_2)_{(g)}}}$ $= (2 \times 37,58) + (3 \times 75,29) - 149,33 - (2,5 \times 29,37)$
	0,25	$\Delta C_{p_1} = 78,275 \text{ (J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
	0,25	$\Delta C_{p_2} = 2C_{p_{(CO_2)_{(g)}}} + 3C_{p_{(H_2O)_{(g)}}} - C_{p_{(C_2H_6O_2)_{(l)}}} - \frac{5}{2}C_{p_{(O_2)_{(g)}}}$ $= (2 \times 37,58) + (3 \times 33,58) - 149,33 - (2,5 \times 29,37)$
	0,25	$\Delta C_{p_2} = - 46,855 \text{ (J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
	0,50	$\Delta H_{383} = - 1179,3 + 78,275 \times (373 - 298) \times 10^{-3} + (3 \times 40,7) + (- 46,855) \times (383 - 373) \times 10^{-3}$ $\Delta H_{383} = -1051,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)
مجموعة	مجزأة	
01,25	0,25	<p>التمرين الأول: (07 نقاط)</p> <p>(1) أ- طبيعة المركب (A): سيتون ب- الصيغة المجملة للمركب (A):</p> $A: C_nH_{2n}O \quad M_{(C_nH_{2n}O)} = 14n + 16 = 86 \Rightarrow n = \frac{70}{14} = \boxed{5}$
	0,25	<p>ومنه الصيغة المجملة للمركب (A): $C_5H_{10}O$ ج- الصيغ نصف المفصلة الممكنة لـ (A).</p>
	3 x 0,25	$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3 ; CH_3-\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3 ; CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-CH_3$
02,00	4 x 0,50	<p>(2) الصيغ نصف المفصلة للمركبات A ، B ، C و D:</p> $A: CH_3-\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3 \quad B: CH_3-\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}-\underset{\underset{OH}{ }}{CH}-CH_3$ $C: CH_3-\underset{\underset{CH_3}{ }}{C}=CH-CH_3 \quad D: \begin{array}{c} CH_3 \quad O \\ \diagdown \quad / \\ C \quad \quad \quad CH-CH_3 \\ / \quad \quad \quad \\ CH_3 \quad O \quad \quad O \end{array}$
	0,50	<p>(3) أ- معادلة التفاعل:</p> $CH_3-COOH + CH_3-\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}-\underset{\underset{OH}{ }}{CH}-CH_3 \xrightleftharpoons{H_2SO_4} CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}-CH_3 + H_2O$
	0,25	<p>ب- بما أن الكحول (B) هو كحول ثانوي فإن مردود التفاعل هو 60% ج- حساب كتلة الأستر الناتج عند التوازن:</p>
02,00	0,25	$R = \frac{n_{ester}}{n_{acide}} \cdot 100 \Rightarrow n_{ester} = \frac{R \times n_{(B)}}{100}$
	0,50	$n_{(B)} = \frac{60 \times 0,5}{100} = 0,3 \text{ mol}$ $M_{ester} = (7 \times 12) + (14 \times 1) + (2 \times 16) = 130 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
	0,50	$n = \frac{m_{ester}}{M_{ester}} \Rightarrow m_{ester} = n \times M_{ester}$ $m_{ester} = 0,3 \times 130 \quad \boxed{m_{ester} = 39 \text{ g}}$

00,75	3 x 0,25	<p>(II - 1) الصيغ نصف المفصلة للمركبات : (E) ، (F) ، و (G):</p> <p>(E):  ; (F): $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$; (G): $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$</p> <p>(2) الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير (P):</p>
01,00	0,50 0,50	$n = \frac{M_{\text{polymère}}}{M_{\text{motif}}} \Rightarrow M_{\text{polymère}} = n \times M_{\text{motif}}$ $M_{\text{motif}} = (12M_{\text{C}}) + (22M_{\text{H}}) + (2M_{\text{O}}) + (2M_{\text{N}})$ $M_{\text{motif}} = (12 \times 12) + (22 \times 1) + (2 \times 16) + (2 \times 14) = 226 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_{\text{polymère}} = 140 \times 226 \quad \boxed{M_{\text{polymère}} = 31640 \text{ g.mol}^{-1}}$
01,25	2 x 0,25	<p>التمرين الثاني: (07 نقاط)</p> <p>(I - 1) الصيغ نصف المفصلة للمركبات (A) ، (B) ، و (C):</p> <p>A: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$; B: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$</p> <p>- الحمض الدهني (C) -</p>
00,50	2 x 0,25	<p>1 mol (C) \longrightarrow 1 mol KOH</p> $\left. \begin{array}{l} M_{\text{C}} \longrightarrow M_{\text{KOH}} \times 10^3 \\ 1\text{g} \longrightarrow \text{Is} \end{array} \right\} \Rightarrow M_{\text{C}} = \frac{1 \times M_{\text{KOH}} \times 10^3}{\text{Is}} = \frac{56 \times 10^3}{197,18} = \underline{284 \text{ g.mol}^{-1}}$ $M_{(\text{C})} = M_{\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2} = 14n + 32 = 284 \text{ g.mol}^{-1} \Rightarrow n = \frac{284 - 32}{14} = \underline{18}$ <p>ومنه الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (C) هي:</p> <p>C: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$</p> <p>(2) معادلة تفاعل أكسدة الحمض الدهني (B):</p> $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH} + \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ <p>(3) أ- الصيغ نصف المفصلة لـ (TG):</p>
00,25	3 x 0,25	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3 \end{array}$

01,50	0,25	<p>ب) حساب قرينة اليود لـ (TG):</p> $TG + 3H_2O \longrightarrow \text{Glycérole} + A + B + C$ $M_{(TG)} + 3M_{(H_2O)} = M_{(\text{Glycérole})} + M_{(A)} + M_{(B)} + M_{(C)}$ $1\text{mol TG} \longrightarrow 1\text{mol I}_2$ $\left. \begin{array}{l} M_{TG} \longrightarrow M_{I_2} \\ 100\text{g} \longrightarrow I_i \end{array} \right\} \Rightarrow I_i = \frac{100 \times M_{I_2}}{M_{TG}}$ $M_{Gly} + M_A + M_B + M_C = M_{TG} + 3M_{H_2O}$ $M_{TG} = M_{Gly} + M_A + M_B + M_C - 3M_{H_2O}$ $M_{TG} = (92 + 228 + 254 + 284) - (3 \times 18) = 804\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $I_i = \frac{100 \times 254}{804} = 31,592 \quad \boxed{I_i = 31,592}$
		<p>ملاحظة : تقبل طريقة اخرى لحساب M_{TG}</p> <p>(1-II) اكمال الجدول:</p>
	0,50	<p>pK_{aR} بالنسبة لحمض Glu:</p> $pH_i = \frac{pK_{a1} + pK_{aR}}{2} \Rightarrow pK_{aR} = 2pH_i - pK_{a1} = 2 \times 3,22 - 2,19 \quad \boxed{pK_{aR} = 4,25}$ <p>pH_i بالنسبة لحمض Tyr:</p>
01,50	0,50	$pH_i = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{2,20 + 9,11}{2} \quad \boxed{pH_i = 5,65}$ <p>pK_{a2} بالنسبة لحمض Thr:</p>
	0,50	$pH_i = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} \Rightarrow pK_{a2} = 2pH_i - pK_{a1} = 2 \times 5,6 - 2,09 \quad \boxed{pK_{a2} = 9,11}$ <p>(2) الصيغ الأيونية للحمض الأميني Tyr عند تغير الـ pH من 1 إلى 12 :</p>
01,00	4 x 0,25	<p style="text-align: center;"> \xrightarrow{pH} $\xrightarrow{pK_{aR}}$ $\xrightarrow{pK_{a2}}$ $\xrightarrow{pH_i}$ $\xrightarrow{pK_{a1}}$ </p> $H_3N^+-CH(CO_2H)-CH_2-C_6H_4-OH \xrightleftharpoons[+H^+]{+OH^-} H_3N^+-CH(CO_2^-)-CH_2-C_6H_4-OH \xrightleftharpoons[+H^+]{+OH^-} H_2N-CH(CO_2^-)-CH_2-C_6H_4-OH \xrightleftharpoons[H^+]{+OH^-} H_2N-CH(CO_2^-)-CH_2-C_6H_4-O^-$
00,25	0,25	<p>(3) الفصل بالهجرة الكهربائية طريقة غير ملائمة لفصل الحمضين الأمينيين Thr و Tyr لأن الحمضين الأمينيين لهما قيمتي pH_i متقاربة جدا .</p> <p>(4) أ- الصيغة نصف المفصلة لرباعي البيبتيد $\boxed{D-E-D-F}$:</p> <p>الحمض الأميني D له أربعة مماكبات ضوئية اذن هو Thr</p> <p>الحمض الأميني F له $pH_i = 3,22$ اذن هو Glu</p> <p>الحمض الأميني E هو Tyr</p>

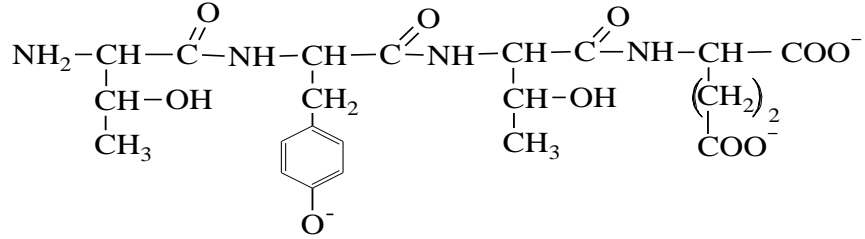
اذن الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد:



01,00

0,50

ب- صيغة نفس الببتيد عند $\text{pH} = 12$:



0,50

التمرين الثالث: (06 نقاط)

I-1 حساب كمية الحرارة Q_{Comb} الناتجة عن إحتراق الغلوكوز :

0,25

$$\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{\text{Comb}} + Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{cal}} = 0$$

0,25

$$Q_{\text{Comb}} = -Q_{\text{H}_2\text{O}} - Q_{\text{cal}} = -m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T - C_{\text{cal}} \cdot \Delta T$$

00,75

$$Q_{\text{Comb}} = -\Delta T (m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{cal}}) =$$

0,25

$$Q_{\text{Comb}} = -(53,8 - 23,7)(100 \times 4,185 + 100)$$

$$\boxed{Q_{\text{Comb}} = -15606,85 \text{ J} = -15,606 \text{ kJ}}$$

2) استنتاج أنطالبي تفاعل احتراق الغلوكوز ΔH_1° :

0,25

$$\Delta H_1^\circ = \frac{Q_{\text{Comb}}}{n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}} ; n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}{M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}$$

0,25

$$M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 6M_{\text{C}} + 12M_{\text{H}} + 6M_{\text{O}} = \underline{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

01,00

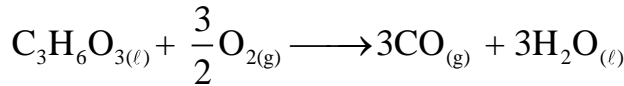
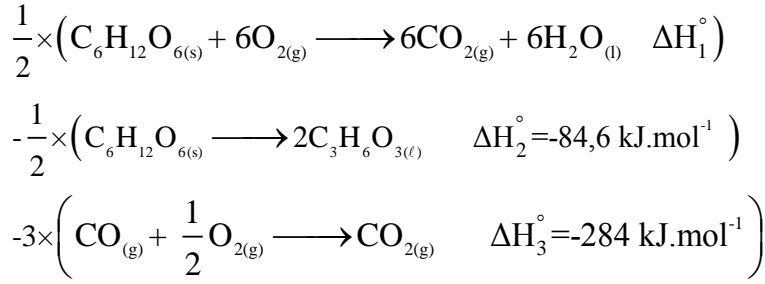
0,25

$$n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}{M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}} = \frac{1}{180} = \underline{5,5556 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

0,25

$$\Delta H_1^\circ = \frac{-15,606}{5,5556 \cdot 10^{-3}} \quad \boxed{\Delta H_1^\circ = -2809,057 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

(3) حساب ΔH_r° أنطالبي التفاعل:



$$\Delta H_r^\circ = \frac{1}{2} \Delta H_1^\circ - \frac{1}{2} \Delta H_2^\circ - 3\Delta H_3^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = \frac{1}{2} (-2809,057) - \frac{1}{2} (-84,6) - 3(-284) \quad \boxed{\Delta H_r^\circ = -510,22 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

-II

(1) اكمال الجدول:

T(K)	V(L)	P(atm)	الحالة
298	12,23	1	1
596	24,46	1	2
298	24,46	0,5	3

حساب درجة الحرارة T_2 :

التحول من الحالة 1 الى الحالة 2 هو تحول تحت ضغط ثابت: $P_1 = P_2 = P$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{V_2 \cdot T_1}{V_1} = \frac{24,46 \times 298}{12,23} \quad \boxed{T_2 = 596 \text{ K}}$$

ملاحظة : تقبل الإجابة باستعمال قانون الغازات المثالية

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{1 \times 1,01325 \times 10^5 \times 24,46 \times 10^{-3}}{0,5 \times 8,314} \quad \boxed{T_2 = 596,2 \text{ K}}$$

(2) نوع التحول 3 ← 1: تحول عند درجة حرارة ثابتة.

(3) احسب قيمة كل من:

$$-A \quad W_{1 \rightarrow 2} \text{ و } W_{3 \rightarrow 1}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -P(V_2 - V_1)$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -1,01325 \times 10^5 \times (24,46 \times 10^{-3} - 12,23 \times 10^{-3}) = -1239,2 \quad \boxed{W_{1 \rightarrow 2} = -1239,2 \text{ J}}$$

$$W_{3 \rightarrow 1} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_3} = nRT \ln \frac{V_3}{V_1}$$

$$W_{3 \rightarrow 1} = 0,5 \times 8,314 \times 298 \times \ln \frac{24,46}{12,23} \quad \boxed{W_{3 \rightarrow 1} = 858,66 \text{ J}}$$

			$Q_{3 \rightarrow 1}$ و $Q_{2 \rightarrow 3}$ ، $Q_{1 \rightarrow 2}$ - ب
	0,25	$Q_{1 \rightarrow 2} = Q_p = nC_p \Delta T = nC_p(T_2 - T_1)$	
		$C_p - C_v = nR \Rightarrow C_p = C_v + nR = \frac{3}{2}R + nR = 2R$	
		$Q_{1 \rightarrow 2} = 2nR(T_2 - T_1) = 2nR(T_2 - T_1)$	
	0,25	$Q_{1 \rightarrow 2} = 2 \times 0,5 \times 8,314 \times (596 - 298) = 2477,57J$	$Q_{1 \rightarrow 2} = 2477,57J$
	0,25	$Q_{2 \rightarrow 3} = Q_v = nC_v \Delta T = nC_v(T_3 - T_2) = \frac{3}{2}nR(T_3 - T_2)$	
02,25	0,25	$Q_{2 \rightarrow 3} = \frac{3}{2} \times 0,5 \times 8,314 \times (298 - 596) = -1858,18$	$Q_{2 \rightarrow 3} = -1858,18 J$
		$\Delta U_{3 \rightarrow 1} = Q_{3 \rightarrow 1} + W_{3 \rightarrow 1} \quad \Delta U_{3 \rightarrow 1} = 0$	
	0,25	$Q_{3 \rightarrow 1} + W_{3 \rightarrow 1} = 0 \Rightarrow Q_{3 \rightarrow 1} = -W_{3 \rightarrow 1}$	$Q_{3 \rightarrow 1} = -858,66 J$
			$\Delta U_{2 \rightarrow 3}$ و $\Delta U_{1 \rightarrow 2}$ - ج
		$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2} + W_{1 \rightarrow 2}$	
	0,25	$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = -1239,2 + 2477,57 = 1238,37$	$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = 1238,37 J$
		$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = Q_{2 \rightarrow 3} + W_{2 \rightarrow 3} \quad W_{2 \rightarrow 3} = 0$	
	0,25	$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = Q_{2 \rightarrow 3}$	$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = -1858,18 J$