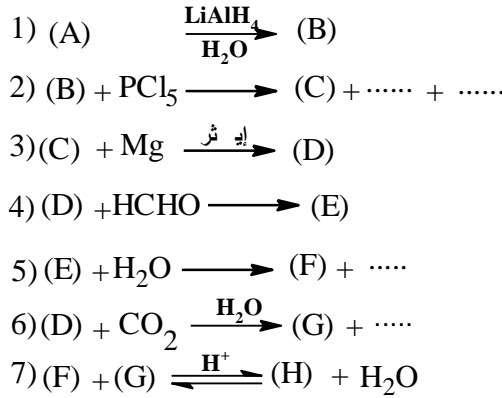


على المترشح أن يختار أحد الموضوعين التاليين:

الموضوع الأول

التمرين الأول: (08 نقاط)

- I. مركب عضوي A كثافته البخارية تساوي 2 يعطي راسب اصفر مع DNPH  
 I. اوجد الصيغة النصف مفصلة للمركب A حيث أنه لا يعطي اي نتيجة مع محلول فهلنك  
 II. لدينا سلسلة التفاعلات التالية:



1. عين صيغ المركبات من A الى H مع كتابة جميع التفاعلات  
 2. اكتب تفاعلات تحضير المركب A انطلاقا من الاسيتيلين  
 3. كيف يسمى التفاعل رقم: (7) وماهي خصائصه.  
 III. قمنا بدراسة تفاعل المركب (H) مع الصودا عند 25°م، حيث التراكيز الابتدائية للمتفاعلات متساوية ومقدرة بـ 0.01mol/L

• يمثل الجدول التالي قيم تراكيز (H) خلال الزمن:

t(s)	0	180	240	300	360
[H] (mol/L)	0,01	0,0075	0,00683	0,00634	0,00589

1. أكتب معادلة التفاعل. و ما هو اسمه؟  
 2. برهن انطلاقا من المعطيات أن رتبة التفاعل هي 2.  
 3. اوجد ثابت السرعة وزمن نصف التفاعل. بيانيا.  
 4. احسب قيمة سرعة التفاعل عند 45 ثانية.

## التمرين الثاني: (06 نقاط)

1) تتفاعل عينة من غليسيريد ثلاثي كتلتها 2,197 g مع 15 mL من البوتاس (0.5N) وتقوم بتثبيت 0.015mol من اليود  $I_2$ .

أ- أحسب الكتلة المولية للغليسيريد الثلاثي.

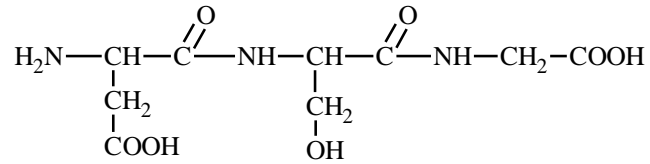
ب- عين عدد الروابط المزدوجة الموجودة فيه.

ج- عين صيغة الحمض الدهني المكون للغليسيريد الثلاثي باعتباره متجانس.

د- أكتب الصيغة النصف المفصلة للغليسيريد الثلاثي.

يعطى:  $M(H)=1g/mol$   $M(C)=12g/mol$   $M(O)=16g/mol$   $M(I)=127g/mol$

1) لديك ثلاثي الببتيد Asp-Ser-Gly ذو الصيغة الكيميائية التالية :



أ- أعط اسم هذا الببتيد.

ب- أكتب الصيغ الكيميائية للأحماض الأمينية المكونة له.

ج- صنف هذه الأحماض الأمينية.

د- عين الأحماض الأمينية النشطة ضوئياً ؟ مبرراً إجابتك.

2) وضع مزيج من الأحماض الأمينية (Asp, Gly, Ser) بجهاز الهجرة الكهربائية عند:  $pH=2,77$ .

أ- احسب  $pH_i$  لكل حمض أميني.

ب- عين القطب الذي يهاجر إليه كل حمض أميني بعد التشغيل.

ج- أكتب صيغة Asp عند  $pH=2,77$ .

يعطى:

الحمض الأميني	$pKa_1$	$pKa_2$	$pKa_R$
Ser	2,21	9,15	////
Gly	2,34	9,60	////
Asp	1,88	9,60	3,66

التمرين الثالث: (06 نقاط)

1- أنطالبي احتراق الإيثانول عند 25°C هو:  $\Delta H_{\text{comb}}^{\circ} = -1368 \text{ kJ.mol}^{-1}$

(أ) أكتب معادلة احتراق الإيثانول السائل.

(ب) احسب الأنطالبي المعياري لتشكل البنزن السائل  $\Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)})$

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

2- احسب أنطالبي احتراق الإيثانول عند 60°C.

المركب	$\text{CO}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$
يعطى:	37,20	75,30	29,50	111,46
	$C_p (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$			

3- (أ) احسب أنطالبي تبخر الإيثانول السائل  $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ . وذلك بعد رسم المخطط اللازم.

$$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(\text{C}_{(s)}) = 717 \text{ kJ.mol}^{-1}, \quad E_{\text{O-H}} = -463 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}(\text{O}=\text{O}) = 498 \text{ kJ.mol}^{-1}, \quad E_{\text{C-H}} = -413 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{يعطى:}$$

$$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}(\text{H-H}) = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}, \quad E_{\text{C-O}} = -351 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(ب) استنتج الحرارة اللازمة لتبخّر 7,8 g من الإيثانول السائل.

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

4- (أ) ما هي كمية الحرارة التي يجب تقديمها لـ 100g من الجليد مأخوذة عند 0°C للحصول على ماء

سائل عند درجة حرارة 20°C.

$$C_{\text{cal}} = 200.46 \text{ J/K}$$

$$C_e = 4.185 \text{ J/g.K}$$

$$L_f = 334 \text{ J/g} \quad \text{تعطى:}$$

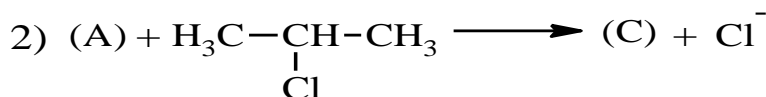
(ب) استنتج أنطالبي انصهار الجليد.

## الموضوع الثاني

التمرين الأول: (06 نقاط) : الجزء (I) و (II) مستقلان عن بعضهما

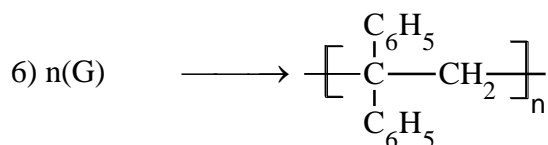
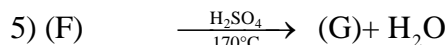
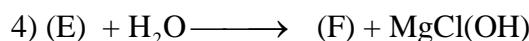
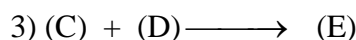
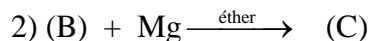
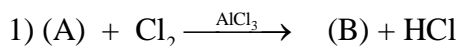
I. نذيب 7,3 g من أمين A في ماء نقي بحيث نحصل على 1 L من المحلول ، ونعاير حجم  $V_1=40$  mL من هذا المحلول بحمض كلور الهيدروجين تركيزه 0,2 mol/L فيتغير لون الكاشف المستعمل عند تسحيح حجم  $V_2=20$  mL من هذا الحمض .

- 1- استنتج الكتلة المولية للأمين A . وصيغته الاجمالية .
- 2- أكتب الصيغ نصف مفصلة الممكنة لـ A و اعطي تسميتها .
- 3- باعتبار ان A أمين ثالثي أكمل التفاعلات التالية:



II. فحم هيدرجيني أروماتي A صيغته العامة كتلته المولية 78g/mol .

- 1) استنتج صيغته العامة للمركب (A)، واكتب صيغته نصف المفصلة.
- 2) نجري على الفحم الهيدروجيني الأروماتي A سلسلة التفاعلات التالية:



أ- استنتج صيغ المركبات (B) , (C) , (D) , (E) , (F) , (G) .

ب- ما نوع البلمرة الحادثة في التفاعل الاخير؟.

- أعط مقطع من هذا البوليمير يحتوي على أربع وحدات بنائية متكررة.

3) يمكن تحضير البولي ستيران انطلاقا من المركب (D) و باستعمال الماء وهيدريد الليثيوم و الألمنيوم و حمض الكبريت.

- أكتب معادلات التفاعلات التي تسمح لك بذلك.

التمرين الثاني: (06 نقاط)

✓ اعطى التحليل المائي لببتيد مزيج من الاحماض الامينية تم الكشف عنها بطريقة الكروماتوغرافيا الورقية (انظر الوثيقة 01).

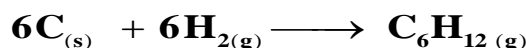
- (1) ماذا تمثل الوثيقة 01 ؟
- (2) ما هو دور كاشف الننهيدرين ؟ وضح اجابتك بمعادلات التفاعل.
- (3) احسب معامل سريان الحمض الاميني Tyr.
- (4) استنتج الأحماض الامينية المكونة للمزيج.

الوثيقة (01)	الجذر R	الحمض الدهني
	H—	Gly
	HO——CH <sub>2</sub> —	Tyr
	—CH <sub>2</sub> —	His
	HS—CH <sub>2</sub> —	Ala
	H <sub>3</sub> C—CH—   CH <sub>3</sub>	Val
	H <sub>2</sub> N—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	Lys

- (5) مثل الماكبات الضوئية للحمض الأميني Tyr حسب إسقاط فيشر.
- (6) أ- أحسب pHi للهستيدين. حيث:  $pK_{a1} = 1,8$   $pK_{a2} = 9,2$   $pK_{aR} = 6$
- ب- أكتب الصيغة الأيونية للهستيدين عند:  $pH = pK_{a1}$   $pH = pK_{a2}$   $pH = pK_{aR}$
- (7) أكتب الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد: Lys-Gly-Val-Tyr وأعطي اسمه.
  - أكتب الصيغ الأيونية للببتيد عند:  $pH = 11$  ,  $pH = 2$
- (8) يعامل الببتيد السابق باستعمال كاشف بيوري و كزانتوبروتيك.
  - ما هي مكونات كل من بيوري و كزانتوبروتيك.
  - ما هي النتيجة المنتظر الحصول عليها؟ علّل؟

## التمرين الثالث: (08 نقاط)

I. إليك تفاعل تشكيل الهكسن الغازي انطلاقاً من عناصره النقية :



1- أحسب الأنطالبي المعياري لتشكل الهكسن الغازي ( $\text{C}_6\text{H}_{12(g)}$ ) عند 298 K

$$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(\text{C}_{(s)}) = 717 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta H_{\text{diss}}^{\circ}(\text{C}-\text{C}) = 345 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}(\text{C}-\text{H}) = 415 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta H_{\text{diss}}^{\circ}(\text{C}=\text{C}) = 590 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ يعطى:}$$

$$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}(\text{H}-\text{H}) = 432 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2- أوجد الأنطالبي المعياري لتشكل الهكسن الغازي عند 150 °C.

المركب	C (s)	H <sub>2</sub> (g)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (g)
C <sub>p</sub> (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	11,3	28,8	84,4

3- عين الأنطالبي المعياري لاحتراق الهكسن الغازي ( $\text{C}_6\text{H}_{12(g)}$ ) عن 298 K

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -242 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ يعطى:}$$

4- أحسب التغير في الطاقة الداخلية  $\Delta U$  لتفاعل الاحتراق عند 298 K

$$\text{حيث: } R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \dots\dots 1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

5- إذا علمت أن حرارة التميع للهكسن الغازي  $\Delta H_{\text{Liq}}^{\circ} = -11,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\bullet \text{ أحسب أنطالبي تشكل الهكسن السائل } \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{12(l)})$$

II. نتابع تغير تركيز تفكك الهكسن  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  فأعطت التجربة النتائج التالية:

t(min)	0	10	20	30	40	50	60
[C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ](mol/L)	1,68	1,44	1,20	0,94	0,70	0,46	0,22

1- أثبت أن التفاعل من الرتبة المعدومة.

2- أوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل بيانياً.

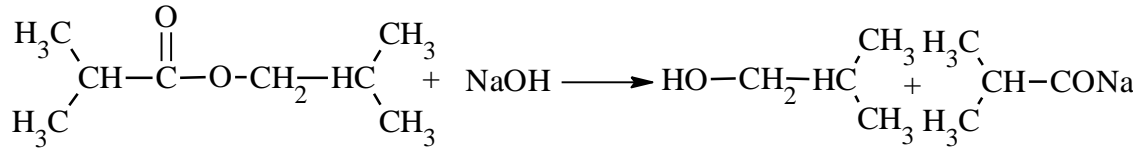
3- احسب زمن نصف التفاعل.

4- ما هو الزمن اللازم لتفكك 75% من  $\text{C}_6\text{H}_{12}$

5- استنتج سرعة التفاعل عند الزمن 1 ساعة.

العلامة		عناصر الإجابة
م	م	
		<p>(الموضوع الأول)</p> <p><b>التمرين الأول:</b></p> <p>I. إيجاد الصيغة النصف مفصلة للمركب A :</p> $M = 29 \times d = 29 \times 2 = 58 \text{ mol.L}^{-1}$ $\left  \begin{array}{l} M_{(A)} = M_{(C_nH_{2n}O)} = 58 \text{ g/mol} \\ 14n + 16 = 58 \Rightarrow n = 3 \end{array} \right  \Rightarrow \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ <p>I. 1. صيغ المركبات من A الى H مع كتابة جميع التفاعلات:</p> <p>1) (A) <math>\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{LiAlH}_4}</math> <math>\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3</math></p> <p>2) (B) + <math>\text{PCl}_5 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 + \text{POCl}_3 + \text{HCl}</math></p> <p>3) (C) + Mg <math>\xrightarrow{\text{إيثر}}</math> <math>\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{MgCl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3</math></p> <p>4) (D) + <math>\text{HCHO} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{MgBr}</math></p> <p>5) (E) + <math>\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{MgCl(OH)}</math></p> <p>6) (D) + <math>\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}</math> <math>\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\text{CH}}-\text{COOH} + \text{MgCl(OH)}</math></p> <p>7) (F) + (G) <math>\xrightleftharpoons{\text{H}^+}</math> <math>\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3} + \text{H}_2\text{O}</math></p> <p>2. كتابة تفاعلات تحضير المركب A انطلاقا من الاسيتيلين:</p> $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{Hg}^{+2}} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{CH}}$ $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{CH}} + \text{H}_3\text{C}-\text{MgCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{HO}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[300^\circ\text{C}]{\text{Cu}} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ <p>3. يسمى التفاعل رقم: (7) تفاعل أسترة ، خصائصه : محدود - لا حراري - عكوس - بطيء مردوده يتعلق بصنف الكحول.</p>

1. كتابة معادلة التفاعل:

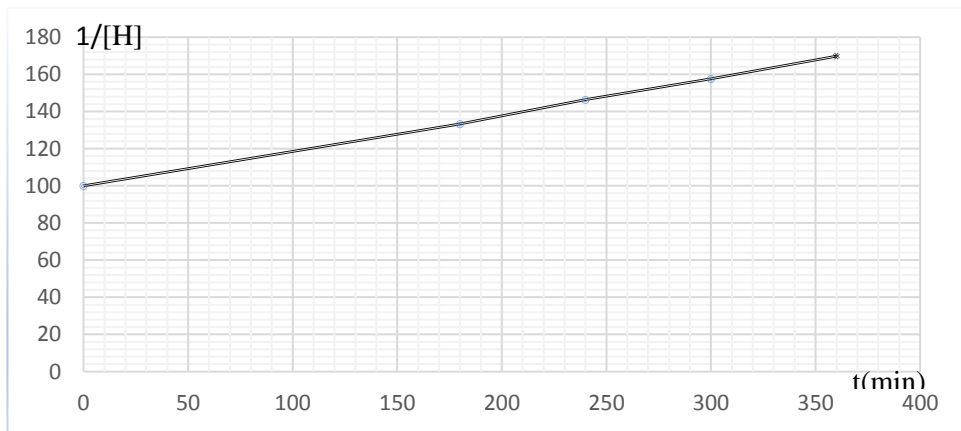


- اسمه: تفاعل التصبن.

2. برهان أن رتبة التفاعل هي 2.

- من العلاقة  $\frac{1}{[\text{H}]} = kt + \frac{1}{[\text{H}]_0}$  نرسم المنحنى:  $\frac{1}{[\text{H}]} = f(t)$ .

360	300	240	180	0	t(s)
169.78	157.73	146.41	133.33	100	$\frac{1}{[\text{A}]}$



- البيان:  $\frac{1}{[\text{A}]} = f(t)$  عبارة عن خط مستقيم مائل لا يمر من المبدأ ومنه رتبة التفاعل هي 2.

3. إيجاد ثابت السرعة وزمن نصف التفاعل.

- ثابت السرعة:

$$k = \text{tg}\alpha = \frac{\frac{1}{[\text{H}]_2} - \frac{1}{[\text{H}]_1}}{t_2 - t_1} = \frac{169,78 - 100}{360 - 0} = 0,19 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

- زمن نصف التفاعل:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{H}]_0} = \frac{1}{0,19 \times 0,01} = 526 \text{ s}$$

4. حساب قيمة سرعة التفاعل عند 45 ثانية:

$$\frac{1}{[\text{A}]} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = Kt \Rightarrow \frac{1}{[\text{A}]} = (0.19 \times 45) + 100$$

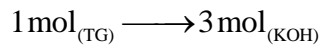
$$\frac{1}{[\text{A}]} = 108.55 \Rightarrow [\text{A}] = 0.0092 \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow v = k[\text{A}]^2 = 0.19 \times (0.0092)^2 = 1,61 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{s}^{-1}$$



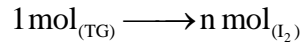
التمرين الثاني:

(1) أ- حساب الكتلة المولية للجليسيريد الثلاثي:



$$\left| \begin{array}{l} M_{(TG)} \text{ g} \longrightarrow 3 \text{ mol}_{(KOH)} \\ 2,197 \text{ g} \longrightarrow C \times V \text{ mol}_{KOH} \end{array} \right| M_{(TG)} = \frac{3 \times 2,197}{0,5 \times 0,015} \approx 879 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ب- عدد الروابط المزدوجة:



$$\left| \begin{array}{l} M_{(TG)} \text{ g} \longrightarrow n \text{ mol}_{(I_2)} \\ 2,197 \text{ g} \longrightarrow 0,015 \text{ mol}_{I_2} \end{array} \right| n = \frac{879 \times 0,015}{2,197} = 6 \text{ mol}$$

- عدد الروابط المزدوجة فيه هو 6

ج- تعيين صيغة الحمض الدهني:

$$M_{TG} = 3M_A + M_{GL} - 3M_E$$

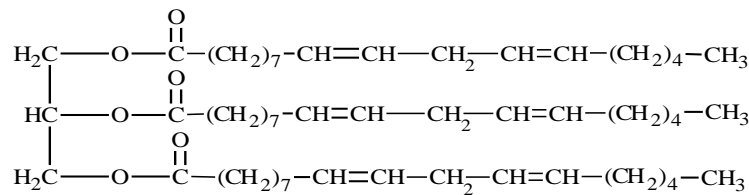
$$M_A = \frac{M_{TG} - M_{GL} + 3M_E}{3} = \frac{879 - 92 + (3 \times 18)}{3} = 280 \text{ g/mol}$$

- لدينا : صيغة الحمض من الشكل  $C_nH_{2n-4}O_2$

$$14n + 28 = 280 \Rightarrow n = 18$$

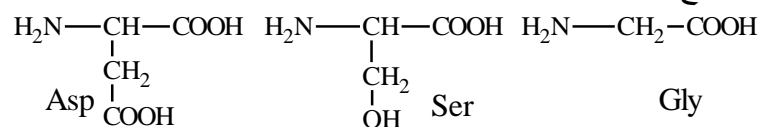
- صيغة الحمض هي:  $C_{18} : 2\Delta^{9,12}$

د- كتابة الصيغة نصف مفصلة للجليسيريد:



(2) أ- اسم الببتيد : Asp-Ser-Gly ثلاثي ببتيدي : حمض الأسبارتيل سيريل غليسين

ب- الصيغ الكيميائية للأحماض الامينية المكونة له:



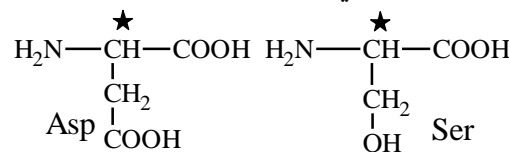
ج- تصنيف هذه الاحماض الامينية:

- Asp حمض اميني خطي حامضي.

- Ser حمض اميني خطي هيدروكسيلي.

- Gly حمض أميني خطي ذو سلسلة جانبية بسيطة.

د- الأحماض الامينية النشطة ضوئيا هي: Asp, Ser لوجود ذرة كربون كيرالية.



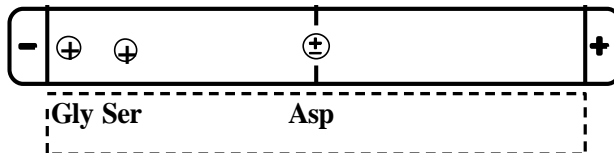
3) أ- حساب  $pH_i$  لكل حمض أميني:

$$pH_{i(Ser)} = \frac{pka_1 + pka_2}{2} = 5.68$$

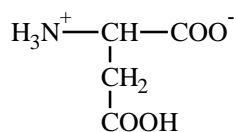
$$pH_{i(Gly)} = \frac{pka_1 + pka_2}{2} = 5.97$$

$$pH_{i(Asp)} = \frac{pka_1 + pka_R}{2} = 2.77$$

ب- القطب الذي يهاجر اليه كل حمض:



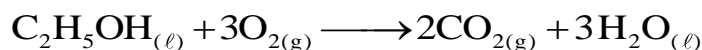
ج- صيغة Asp عند  $pH=2.77$ :



التمرين الثالث: (06 نقاط)

-1

أ) كتابة معادلة احتراق الإيثانول السائل:



ب) حساب الأنطالبي المعياري لتشكل الإيثانول السائل  $\Delta H_f^\circ(C_2H_5OH_{(l)})$ :

○ بتطبيق قانون هس:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Pr oduits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_{\text{comb}}^\circ = 2\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) + 3\Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)}) - \Delta H_f^\circ(C_2H_5OH_{(l)})$$

$$\Delta H_f^\circ(C_2H_5OH_{(l)}) = 2\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) + 3\Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)}) - \Delta H_{\text{comb}}^\circ$$

$$= 2(-393) + 3(-242) - (-1368)$$

$$= -276 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2- حساب أنطالبي احتراق الإيثانول عند  $60^\circ\text{C}$ :

○ بتطبيق علاقة كيرشوف

$$\Delta H_{373}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int \Delta C_p dT$$

$$= \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

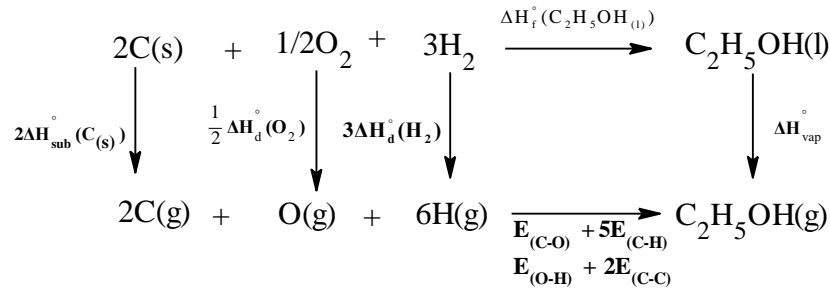
$$\Delta C_p = 2C_p(CO_{2(g)}) + 3C_p(H_2O_{(l)}) - C_p(C_2H_5OH_{(l)}) - 3C_p(O_{2(g)})$$

$$= 2 \times 37,20 + 2 \times (75,3) - 111,46 - 3 \times 29,5 = 100,34 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{373}^\circ = -1364 + (100,34) \times (333 - 298) \times 10^{-3}$$

$$= -1364,49 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3- أ) حساب أنطالبي تبخر الإيثانول السائل  $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ :



$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}) = 2\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}_{(s)}) + 3\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{H}_{2(g)}) + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{O}_{2(g)}) + E_{\text{C-C}} + 5E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-O}} + E_{\text{O-H}} - \Delta H_{\text{vap}}^\circ$$

$$\Delta H_{\text{vap}}^\circ = 2\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}_{(s)}) + 3\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{H}_{2(g)}) + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{O}_{2(g)}) + E_{\text{C-C}} + 5E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-O}} + E_{\text{O-H}} - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)})$$

$$= 2 \times 717 + 3 \times 436 + \frac{1}{2} \times 498 - 345 + 5(-413) - 351 - 463 - (-276) = 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

ب) استنتاج الحرارة اللازمة لتبخّر 7,8 g من الإيثانول السائل.

$$\Delta H_{\text{vap}}^\circ = \frac{Q}{n} \Rightarrow Q = \Delta H_{\text{vap}}^\circ \times n = \Delta H_{\text{vap}}^\circ \times \frac{m}{M}$$

$$Q = 43 \times \frac{7,8}{46} = 7,29 \text{ kJ}$$

4- أ) ما هي كمية الحرارة التي يجب تقديمها:

$$\sum Q = 0 \Rightarrow Q + Q' = 0 \quad \text{النظام معزول أي:}$$

✓  $Q'$ : هي كمية الحرارة التي يجب تقديمها من طرف المسعر ومحتواه.

✓  $Q$ : هي كمية الحرارة المستعملة لانصهار الجليد عند  $0^\circ\text{C}$  و رفع درجة حرارة الماء المنصهر.

$$Q' = -Q$$

$$= -m_g L_{\text{fus}} - m_g c_e (T_f - 273)$$

$$= -100 \times 334 - 100 \times 4,185 \times 20$$

$$= -41,7 \text{ kJ}$$

ب) استنتاج أنطالبي المولي لانصهار الجليد  $\Delta H_{\text{fus}}^\circ$ :

$$\Delta H_{\text{fus}}^\circ = L_{\text{fus}} M_e = 334 \times 18 =$$

$$= 6012 \text{ J.mol}^{-1} \approx 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

## الموضوع الثاني

### التمرين الأول:

1- استنتاج الكتلة المولية للأمين A .

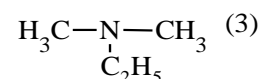
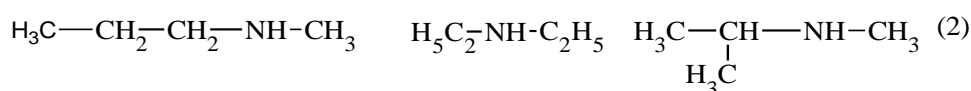
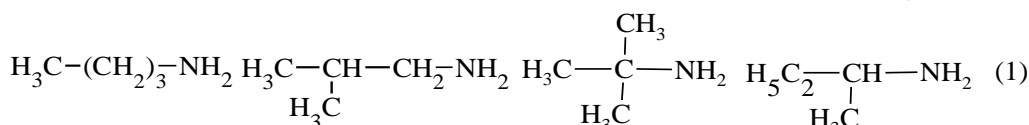
$$C_1V_1 = C_2V_2 \Rightarrow C_1 = \frac{C_2V_2}{V_1} = \frac{0,2 \times 20}{40} = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$C_m = \frac{m}{V} = \frac{7,3}{1} = 7,3 \text{ g/L}$$

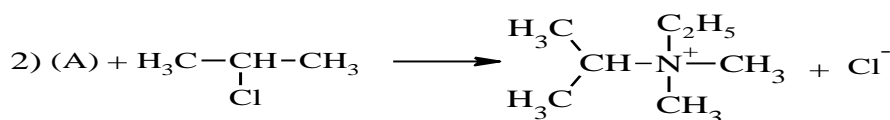
$$M = \frac{C_m}{C_1} = \frac{7,3}{0,1} = 73 \text{ g/mol}$$

$$\left| \begin{array}{l} M_{(A)} = M_{(C_nH_{2n+1}NH_2)} = 73 \text{ g/mol} \\ 14n + 17 = 73 \Rightarrow n = 4 \end{array} \right| \Rightarrow C_4H_9NH_2$$

2- كتابة الصيغ نصف مفصلة الممكنة لـ A و تصنيفها .

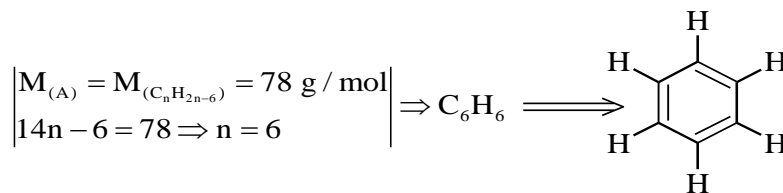


3- باعتبار ان A أمين ثالثي أكمل التفاعلات التالية:

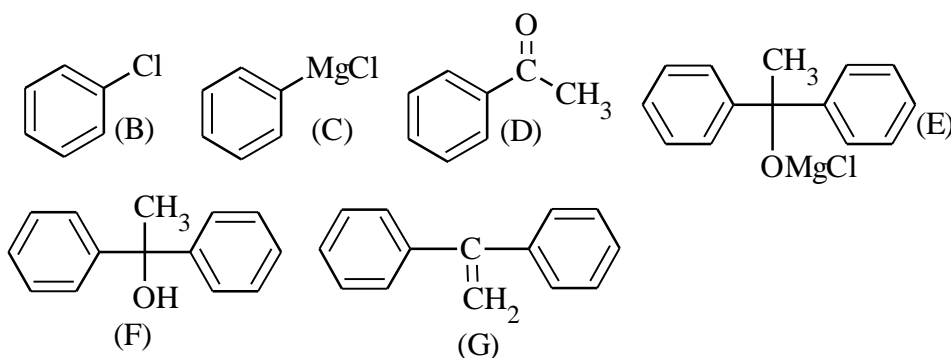


## .II

(1) استنتاج الصيغة العامة للمركب (A):

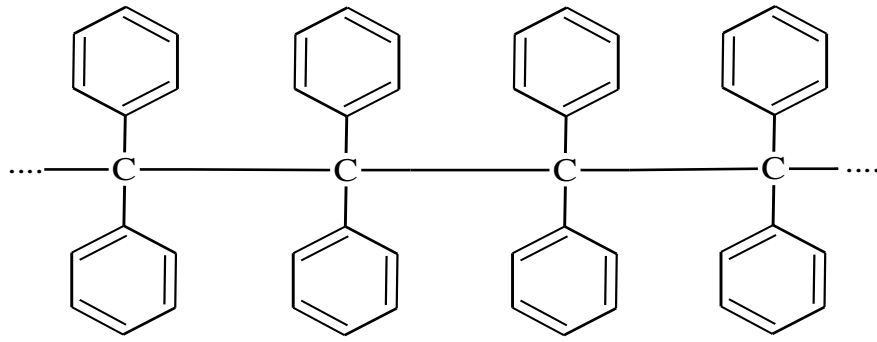


أ- استنتاج صيغ المركبات.

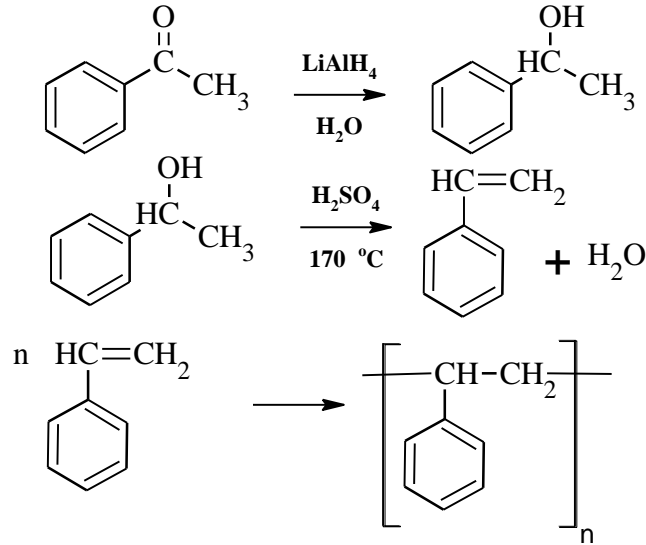


ب- نوع البلمرة : بلمرة بالضم.

- المقطع



(2) تحضير البولي ستيران انطلاقا من المركب (D) :

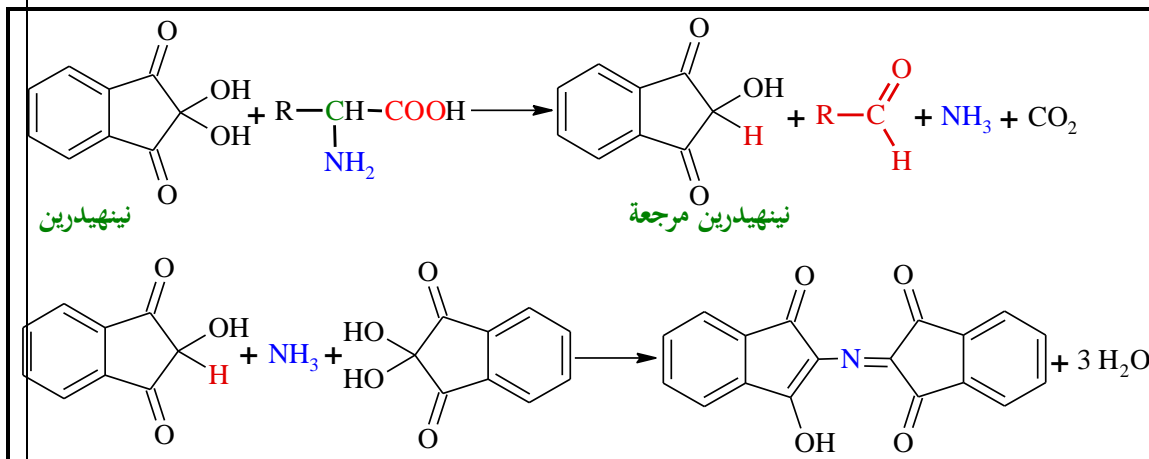


التمرين الثاني: (06 نقاط)

(1) تمثل الوثيقة 01:الكشف عن مكونات مزيج من الأحماض الأمينية بالفصل الكروماتوغرافي.

(2) دور كاشف النيهيدرين: الكشف عن الاحماض الامينية

- معادلات التفاعل:

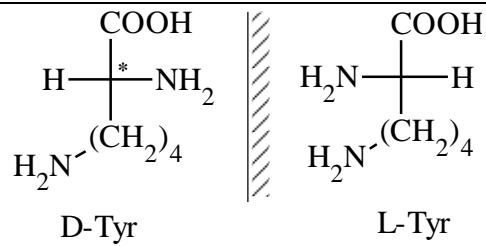


(3) معامل سريان الحمض الاميني Tyr:

$$R_f = \frac{\ell}{d} = \frac{2,7}{4,9} = 0,55$$

(4) الأحماض الامينية المكونة للمزيج هي: Tyr, Ala, Lys.

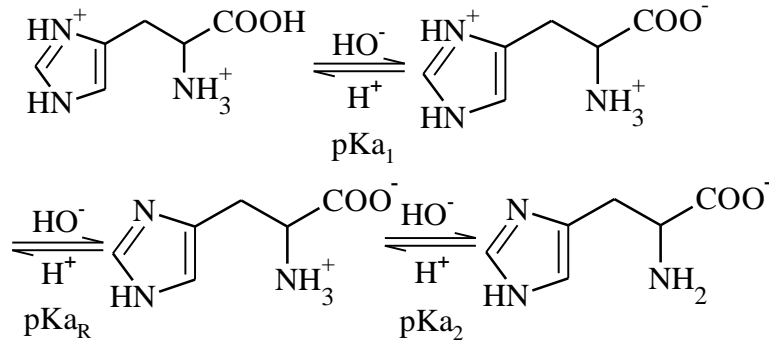
(5) تمثيل الماكبات الضوئية للحمض الأميني Tyr حسب إسقاط فيشر.



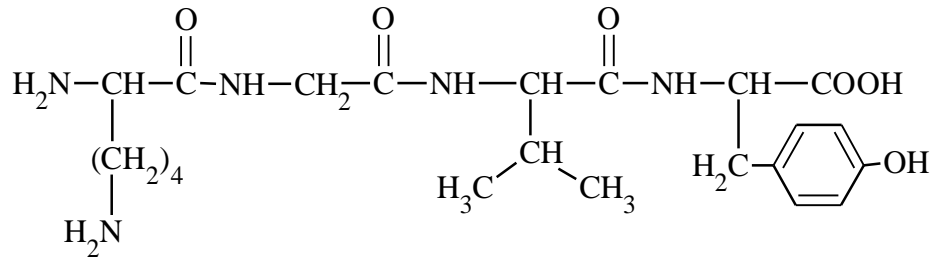
(6) أ- حساب pHi للهستيدين:

$$\text{pH}_{i(\text{His})} = \frac{\text{pKa}_2 + \text{pKa}_R}{2} = \frac{6 + 9,2}{2} = 9,6$$

ب- كتابة الصيغة الأيونية للهستيدين عند:  $\text{pH} = \text{pKa}_1$   $\text{pH} = \text{pKa}_2$   $\text{pH} = \text{pKa}_R$

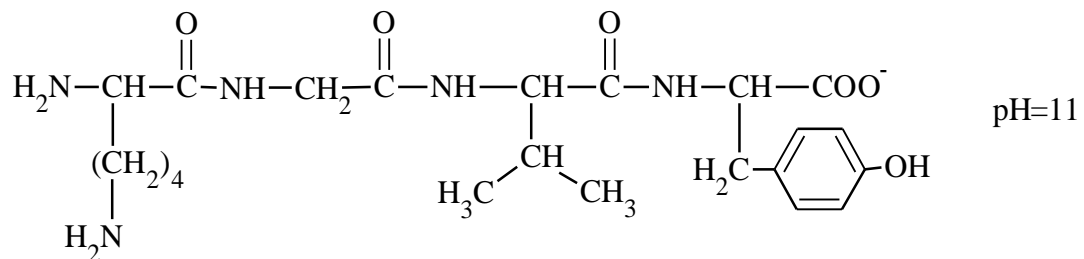
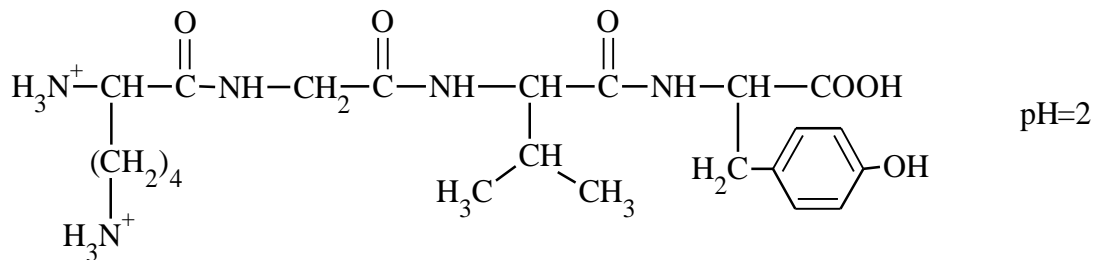


(7) كتابة الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد: Lys-Gly-Val-Tyr و اسمه.



- ليزيل غليسيل فاليل التيروسين.

• كتاب الصيغ الأيونية للببتيد عند:  $\text{pH} = 11$ ,  $\text{pH} = 2$



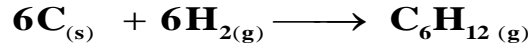
(8) يعامل الببتيد السابق باستعمال كاشف بيوري و كزانثوبروتيك.

• مكونات كل من بيوري وكزانثوبروتيك.

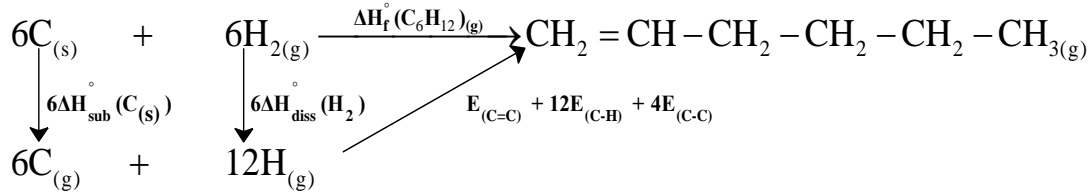
- بيوري: محلول كبريتات النحاس + وسط قاعدي مركز
- كزانثوبروتتيك: حمض الأزوت المركز + تسخين.
- النتيجة المنتظر الحصول عليها:
- بيوري: نتيجة إيجابية لوجود ثلاث روابط بيتيدية.
- كزانثوبروتتيك: نتيجة إيجابية لوجود حمض اميني عطري.

### التمرين الثالث: (08 نقاط)

إليك تفاعل تشكيل الهكسن الغازي انطلاقا من عناصره النقية :



1- حساب الأنطالبي المعياري لتشكيل الهكسن الغازي  $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12(g)})$  عند 298 K.



$$\begin{aligned}
 \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12(g)}) &= 6\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}_{(s)}) + 6\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{H}_{2(g)}) + E_{C=C} + 12E_{C-H} + 4E_{C-C} \\
 &= 6 \times 717 + 6 \times 432 - 590 - (12 \times 415) - (4 \times 345) \\
 &= -56 \text{ kJ.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

2- إيجاد الأنطالبي المعياري لتشكيل الهكسن الغازي عند 150 °C :

○ بتطبيق علاقة كيرشوف

$$\Delta H_{423}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int \Delta C_p dT$$

$$= \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{C}_6\text{H}_{12(g)}) - 6C_p(\text{C}_{(s)}) - 6C_p(\text{H}_{2(g)})$$

$$= 84,4 - 6 \times 11,3 - 6 \times 28,8 = -156,2 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{423}^\circ = -56 + (-156,2) \times (423 - 298) \times 10^{-3}$$

$$= -75,52 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3- تعيين الأنطالبي المعياري لاحتراق الهكسن الغازي  $(\text{C}_6\text{H}_{12(g)})$  عن 298 K.



- بتطبيق قانون هس:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_r^\circ = 6\Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12(g)})$$

$$= 6(-393,5) + 6(-242) - (-56)$$

$$= -3757 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4- أحسب التغير في الطاقة الداخلية  $\Delta U$  لتفاعل الاحتراق عند 298 K:

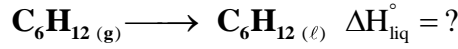
$$\Delta H_r^\circ = \Delta U + \Delta n_{(g)} RT \Rightarrow \Delta U = \Delta H_r^\circ - \Delta n_{(g)} RT$$

$$\Delta n_{(g)} = (1 - 6) = -5 \text{ mol}$$

$$\Delta U = -3757 - (-5) \times 8,314 \times 298 \times 10^{-3}$$

$$\Delta U = -3744,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

5- حساب أنطالبي تشكل الهكسن السائل  $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12(\ell)})$



$$\Delta H_{\text{liq}}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Pr oduits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_{\text{liq}}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12(\ell)}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12(\text{g})})$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12(\ell)}) = \Delta H_{\text{liq}}^\circ + \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12(\text{g})})$$

$$= -11,4 + (-56)$$

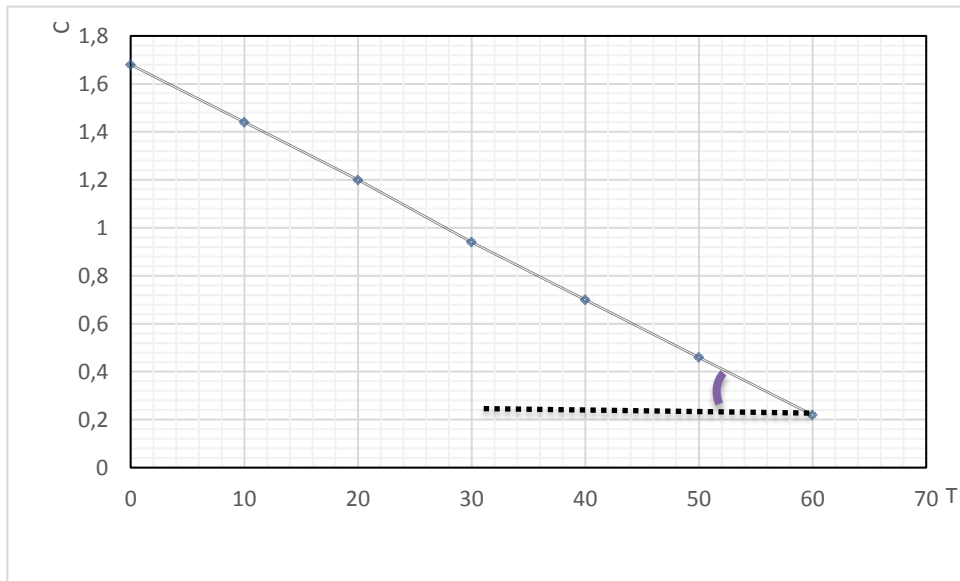
$$= -67,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

II. نتائج تغيير تركيز تفكك الهكسن  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  فأعطت التجربة النتائج التالية:

t(min)	0	10	20	30	40	50	60
$[\text{C}_6\text{H}_{12}](\text{mol/L})$	1,68	1,44	1,20	0,94	0,70	0,46	0,22

1- إثبات أن التفاعل من الرتبة المعدومة:

○ رسم المنحنى  $[\text{C}_6\text{H}_{12}] = f(t)$



- البيان  $[\text{C}_6\text{H}_{12}] = f(t)$  عبارة عن خط مستقيم مائل لا يمر من المبدأ فالتفاعل من الرتبة المعدومة.

2- إيجاد قيمة ثابت سرعة التفاعل بيانياً.

$$k = -\text{tg}\alpha = -\frac{[\text{C}_6\text{H}_6]_2 - [\text{C}_6\text{H}_6]_1}{t_2 - t_1} = -\frac{0.22 - 1.68}{60 - 0} = 0,024 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

3- حساب زمن نصف التفاعل.

$$t_{1/2} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_6]_0}{2K} = \frac{1.68}{2 \times 0.024} = 35 \text{ min}$$

4- الزمن اللازم لتفكك 75% من  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ :

$$\left[ \begin{array}{l} [\text{C}_6\text{H}_6]_0 \longrightarrow 100\% \\ [\text{C}_6\text{H}_6] \longrightarrow 35\% \end{array} \right] \Rightarrow [\text{C}_6\text{H}_6] = \frac{1.68 \times 35}{100} = 0,588 \text{ mol/L}$$



$$[C_6H_6] = -kt + [C_6H_6]_0 \Rightarrow t = \frac{[C_6H_6]_0 - [C_6H_6]}{k}$$

- من معادلة الرتبة المعدومة:

$$= \frac{1.68 - 0.588}{0.024} = 45,5 \text{ min}$$

5- استنتاج سرعة التفاعل عند الزمن 1 ساعة.

$$V = k[C_6H_6] = 0.024 \times 0.22 = 5,28 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$