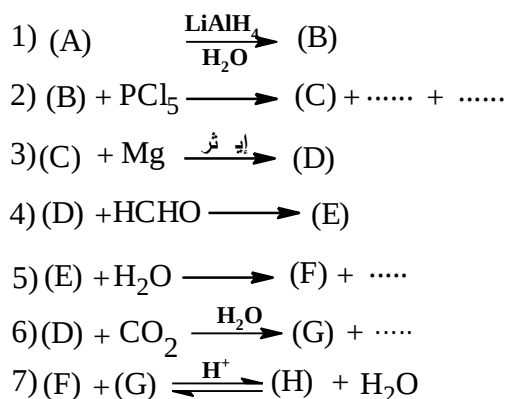


على المترشح أن يختار أحد الموضوعين التاليين:
الموضوع الأول

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.

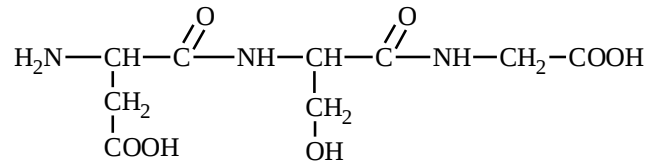
ب- عين عدد الروابط المزدوجة الموجودة فيه.

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 ضوئيا ؟ مبررا 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	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{aR}
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 $\Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)})$

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

2- احسب أنطالبي احتراق الإيثانول عند 60°C.

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

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

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

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

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

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.

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

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

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

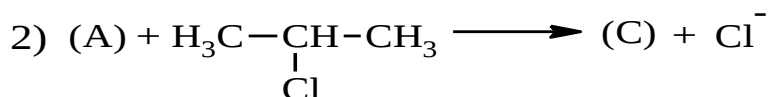
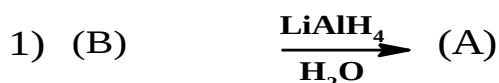
ب) استنتج أنطالبي انصهار الجليد.

الموضوع الثاني

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

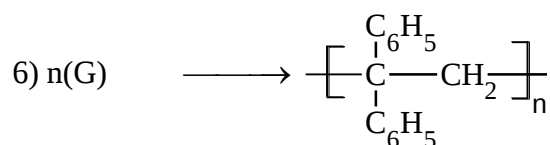
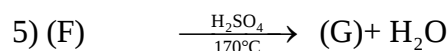
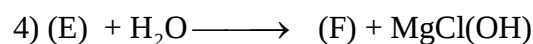
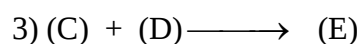
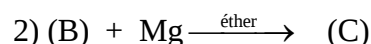
I. نذيب 7,3 g من أمين A في ماء نقي بحيث نحصل على 1 L من المحلول ، ونعاير حجم $V_1=40$ mL من هذا المحلول بحمض كلور الهيدروجين تركيزه 0,2 mol/L فيتغير لون الكاشف المستعمل عند تسحيح حجم $V_2=20$ mL من هذا الحمض .

- 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)

✓ أعطى التحليل المائي لببتيد مزيج من الأحماض الأمينية تم الكشف عنها بطريقة الكروماتوغرافيا الورقية (انظر الوثيقة 01).

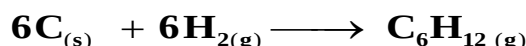
- (1) ماذا تمثل الوثيقة 01 ؟
- (2) ما هو دور كاشف النيهيدرين ؟ وضح اجابتك بمعادلات التفاعل.
- (3) احسب معامل سريان الحمض الأميني Tyr.
- (4) استنتج الأحماض الأمينية المكونة للمزيج.

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

- (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 انطلاقا 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 ₂ (g)	C ₆ H ₁₂ (g)
C _p (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	11,3	28,8	84,4

حيث:

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 ΔU 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 $\Delta H_{\text{Liq}}^{\circ} = -11,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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

II. نتابع تغير تركيز تفكك الهكسن C_6H_{12} فأعطت التجربة النتائج التالية:

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

1- أثبت أن التفاعل من الرتبة المدومة.

2- أوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل بيانيا.

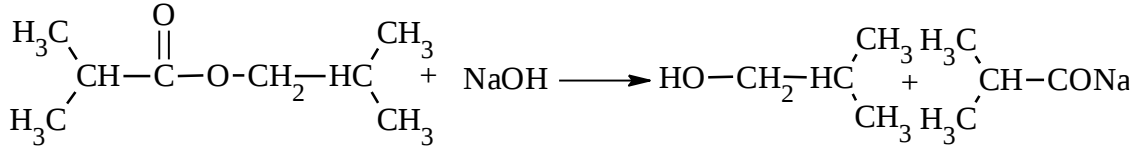
3- احسب زمن نصف التفاعل.

4- ما هو الزمن اللازم لتفكك 75% من C_6H_{12}

5- استنتج سرعة التفاعل عند الزمن 1 ساعة.

العلامة		عناصر الإجابة
م	م	
		(الموضوع الأول) التمرين الأول: I. إيجاد الصيغة النصف مفصلة للمركب A : $M = 29 \times d = 29 \times 2 = 58 \text{ mol.L}^{-1}$ $\left \begin{array}{l} M_{(A)} = M_{(C_nH_{2n}O)} = 58 \text{ g / mol} \\ 14n + 16 = 58 \Rightarrow n = 3 \end{array} \right \Rightarrow CH_3 - CO - CH_3$ I. 1. صيغ المركبات من A الى H مع كتابة جميع التفاعلات: 1) (A) $\xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4}$ $H_3C - \overset{OH}{\underset{ }{CH}} - CH_3$ 2) (B) + $PCl_5 \longrightarrow H_3C - \overset{Cl}{\underset{ }{CH}} - CH_3 + POCl_3 + HCl$ 3) (C) + Mg $\xrightarrow{\text{إيثر}}$ $H_3C - \overset{MgCl}{\underset{ }{CH}} - CH_3$ 4) (D) + $HCHO \longrightarrow H_3C - \overset{CH_3}{\underset{ }{CH}} - CH_2 - O - MgBr$ 5) (E) + $H_2O \longrightarrow H_3C - \overset{CH_3}{\underset{ }{CH}} - CH_2 - OH + MgCl(OH)$ 6) (D) + $CO_2 \xrightarrow{H_2O} H_3C - \overset{H_3C}{\underset{ }{CH}} - COOH + MgCl(OH)$ 7) (F) + (G) $\xrightleftharpoons{H^+} H_3C - \overset{H_3C}{\underset{ }{CH}} - \overset{O}{\parallel} C - O - CH_2 - \overset{CH_3}{\underset{ }{CH}} - \overset{CH_3}{\underset{ }{CH}} + H_2O$ 2. كتابة تفاعلات تحضير المركب A انطلاقا من الاسيتيلين: $HC \equiv CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{Hg^{+2}} H_3C - \overset{O}{\parallel} CH$ $H_3C - \overset{O}{\parallel} CH + H_3C - MgCl \xrightarrow{H_2O} H_3C - \overset{HO}{\underset{ }{CH}} - CH_3$ $H_3C - \overset{OH}{\underset{ }{CH}} - CH_3 \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} H_3C - \overset{O}{\parallel} C - CH_3$ 3. يسمى التفاعل رقم: (7) تفاعل أسترة ، خصائصه : محدود - لا حراري - عكوس - بطيء مردوده يتعلق بصنف الكحول.

1. كتابة معادلة التفاعل:

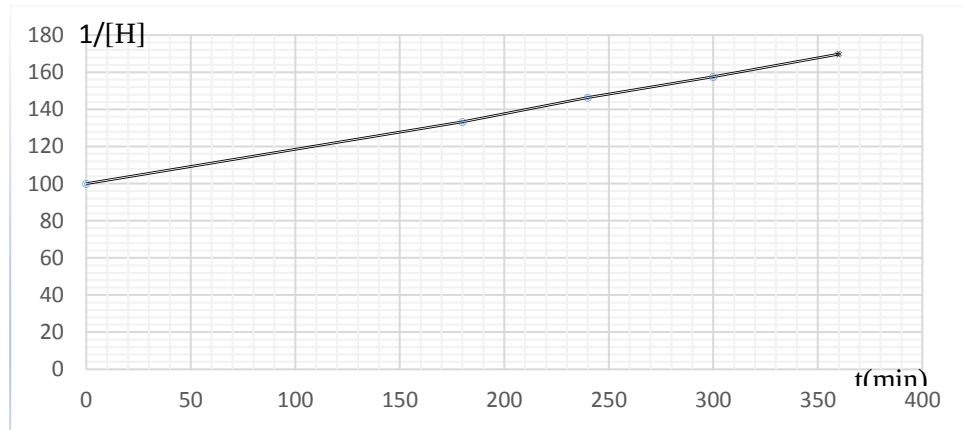


- اسمه: تفاعل التصبن.

2. برهان أن رتبة التفاعل هي 2.

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

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



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

3. إيجاد ثابت السرعة وزمن نصف التفاعل.

- ثابت السرعة:

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

- زمن نصف التفاعل:

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

4. حساب قيمة سرعة التفاعل عند 45 ثانية:

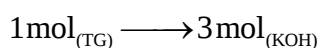
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = Kt \Rightarrow \frac{1}{[A]} = (0,19 \times 45) + 100$$

$$\frac{1}{[A]} = 108,55 \Rightarrow [A] = 0,0092 \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow v = k[A]^2 = 0,19 \times (0,0092)^2 = 1,61 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{s}^{-1}$$

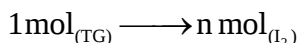
التمرين الثاني:

(1) أ- حساب الكتلة المولية للجليسيريد الثلاثي:



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

ب- عدد الروابط المزدوجة:



$$\left| \begin{array}{l} M_{(\text{TG})} \text{ g} \longrightarrow n \text{ mol}_{(\text{I}_2)} \\ 2,197 \text{ g} \longrightarrow 0,015 \text{ mol}_{\text{I}_2} \end{array} \right| n = \frac{879 \times 0,015}{2,197} = 6 \text{ mol}$$

- عدد الروابط المزدوجة فيه هو 6

ج- تعيين صيغة الحمض الدهني:

$$M_{\text{TG}} = 3M_{\text{A}} + M_{\text{GL}} - 3M_{\text{E}}$$

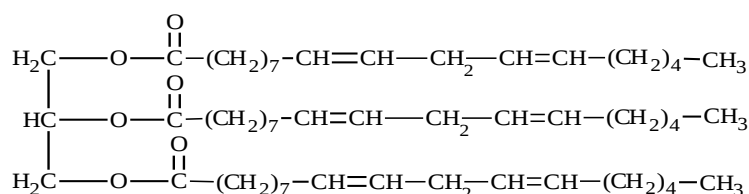
$$M_{\text{A}} = \frac{M_{\text{TG}} - M_{\text{GL}} + 3M_{\text{E}}}{3} = \frac{879 - 92 + (3 \times 18)}{3} = 280 \text{ g/mol}$$

- لدينا : صيغة الحمض من الشكل $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$

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

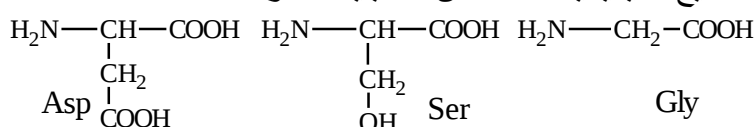
- صيغة الحمض هي: $2\Delta^{9,12} : \text{C}_{18}$

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:



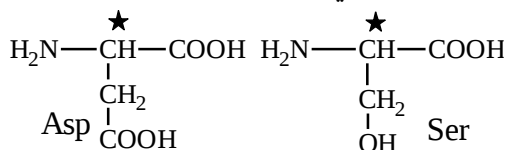
ج- تصنيف هذه الاحماض الامينية:

- 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.



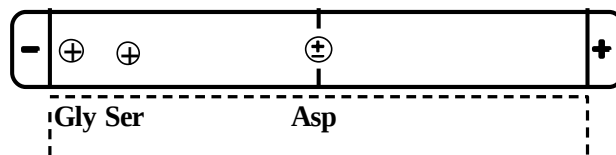
(3) أ- حساب pH_i لكل حمض أميني:

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

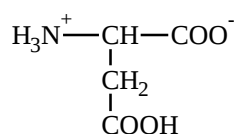
$$pH_{i(Gly)} = \frac{pka_1 + pka_2}{2} = 5.97$$

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

ب- القطب الذي يهاجر اليه كل حمض:



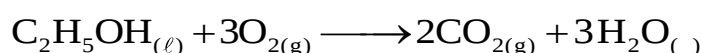
ج- صيغة Asp عند $pH=2.77$:



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:

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

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

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

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

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

2- حساب أنطالبي احتراق الإيثانول عند 60°C :

○ بتطبيق علاقة كيرشوف

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

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

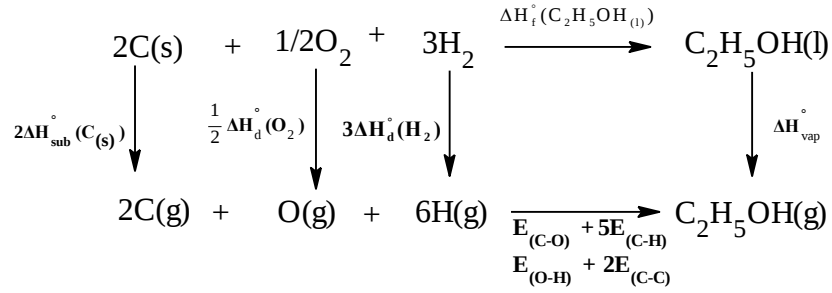
$$\Delta C_p = 2C_p(CO_{2(g)}) + 3C_p(H_2O_{(l)}) - C_p(C_2H_5OH_{(l)}) - 3C_p(O_{2(g)})$$

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

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

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

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



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

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

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

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

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{vap}}^\circ &= \frac{Q}{n} \Rightarrow Q = \Delta H_{\text{vap}}^\circ \times n = \Delta H_{\text{vap}}^\circ \times \frac{m}{M} \\
 Q &= 43 \times \frac{7,8}{46} = 7,29 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

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°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 .

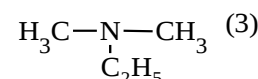
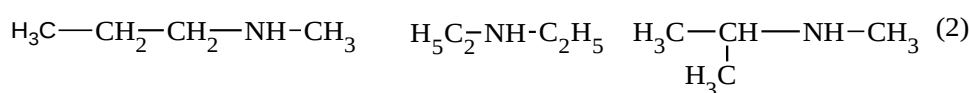
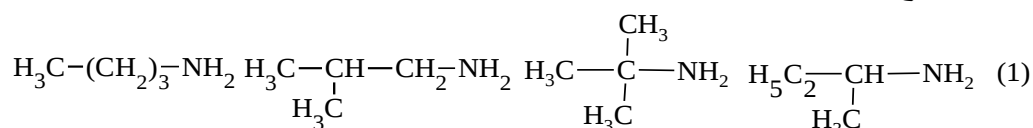
$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \Rightarrow C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1} = \frac{0,2 \times 20}{40} = 0,1 \text{ mol / L}$$

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

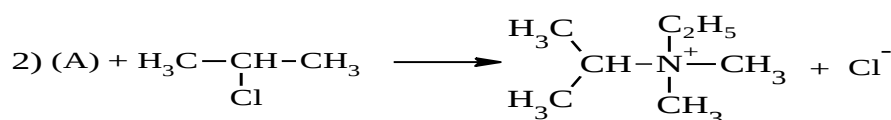
$$M = \frac{C_m}{C_1} = \frac{7,3}{0,1} = 73 \text{ g / mol}$$

$$\left| \begin{array}{l} M_{(A)} = M_{(C_n H_{2n+1} NH_2)} = 73 \text{ g / mol} \\ 14n + 17 = 73 \Rightarrow n = 4 \end{array} \right| \Rightarrow C_4 H_9 NH_2$$

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

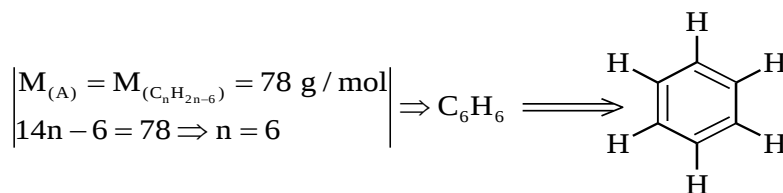


3- باعتبار ان A أمين ثالثي أكمل التفاعلات التالية:

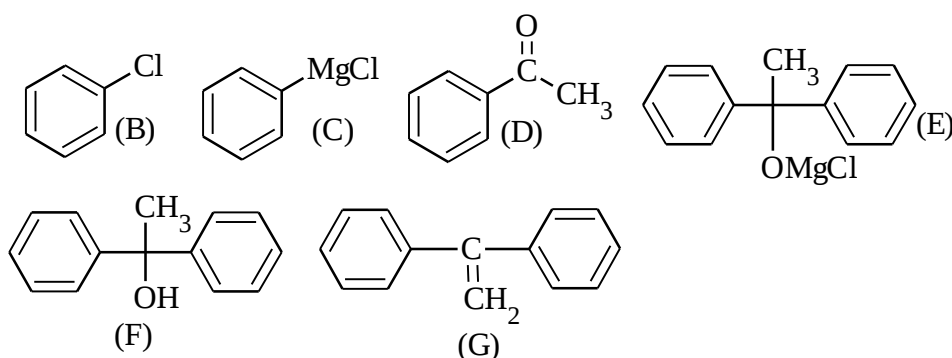


.II

(1) استنتاج الصيغة العامة للمركب (A):

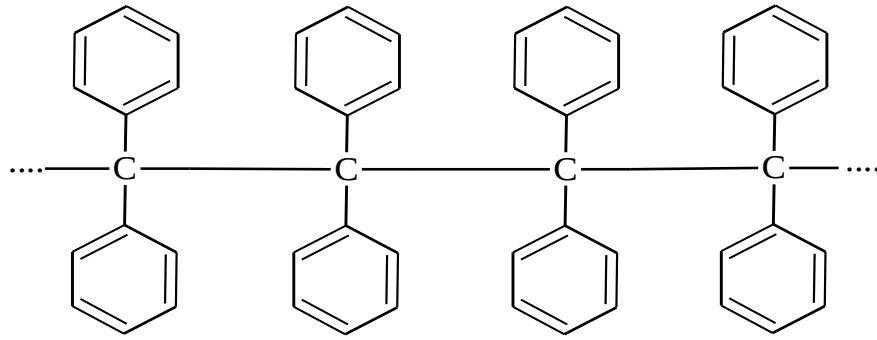


أ- استنتاج صيغ المركبات.

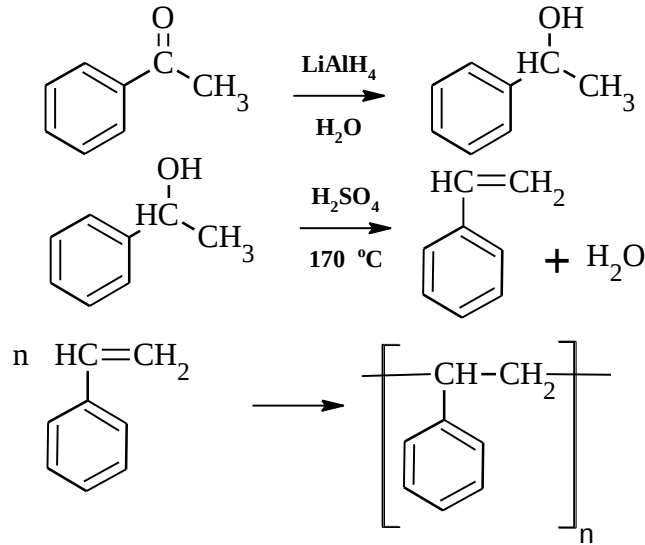


ب- نوع البلمرة : بلمرة بالضم.

- المقطع



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

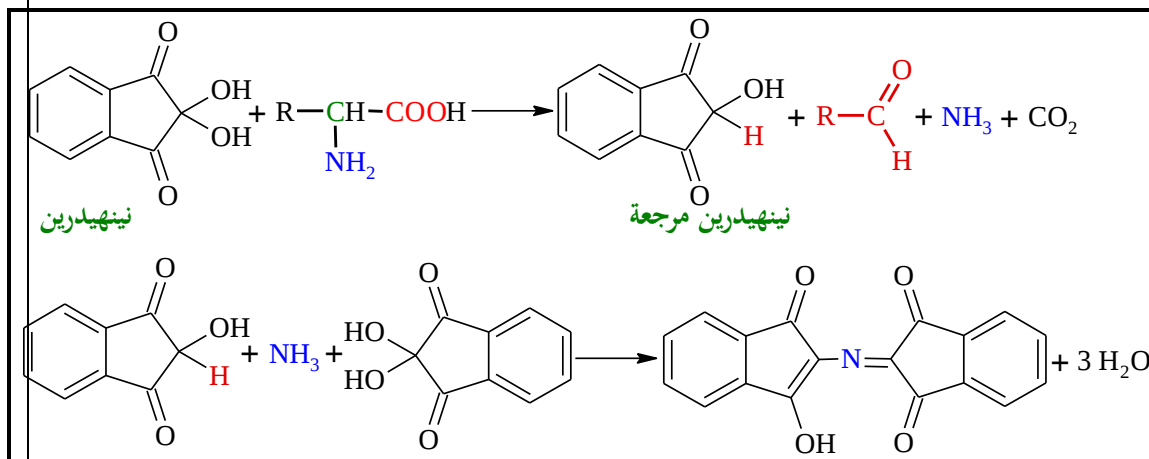


التمرين الثاني: (06 نقاط)

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

(2) دور كاشف النيهيدرين: الكشف عن الاحماض الامينية

- معادلات التفاعل:

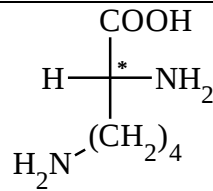


(3) معامل سريان الحمض الاميني Tyr :

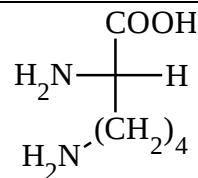
$$R_f = \frac{\ell}{d} = \frac{2,7}{4,9} = 0,55$$

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

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



D-Tyr

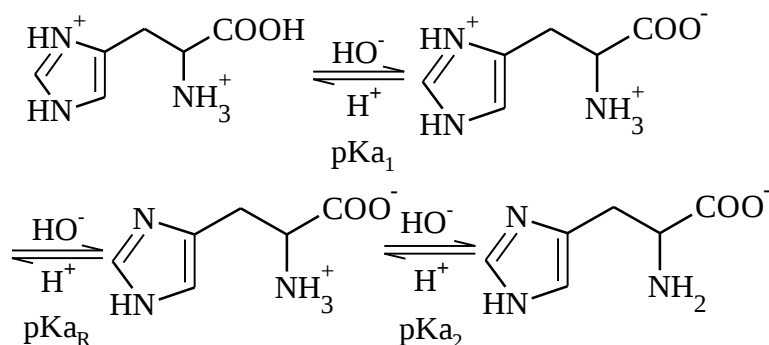


L-Tyr

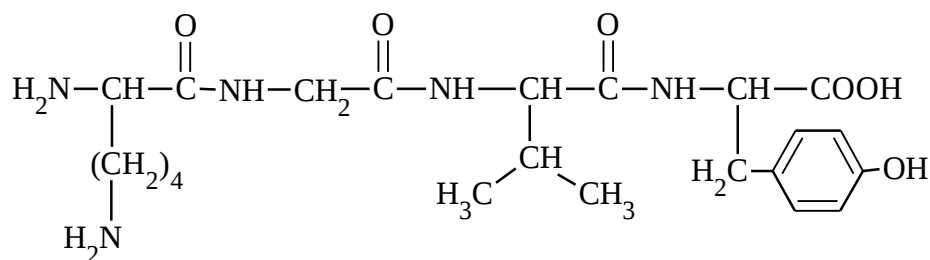
(6) أ- حساب pHi للهستيدين:

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

ب- كتابة الصيغة الأيونية للهستدين عند: $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a1}}$ $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a2}}$ $\text{pH} = \text{pK}_{\text{aR}}$

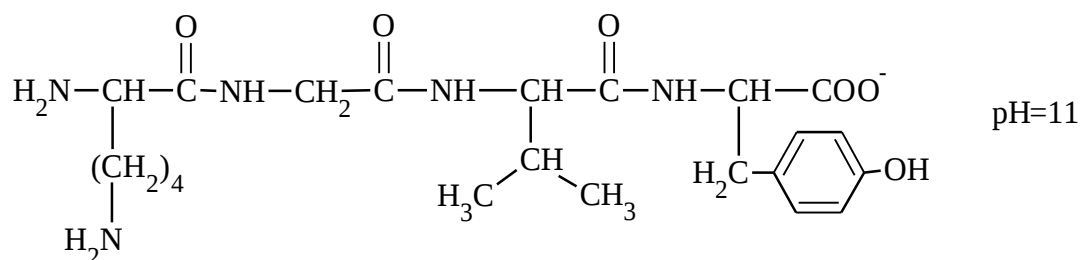
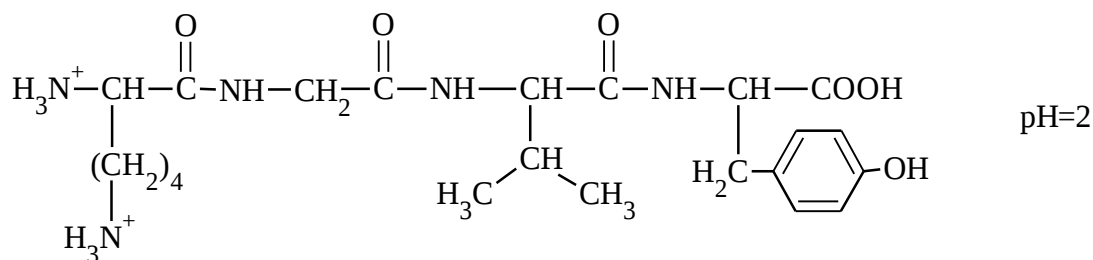


(7) كتابة الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد: Lys-Gly-Val-Tyr و اسمه.



- ليزيل غليسيل فاليل التيروزين.

● كتاب الصيغ الأيونية للبيتيد عند: pH= 11 , pH= 2



(8) يعامل البيتيد السابق باستعمال كاشف بيوري و كزانتيوريتيك.

● مکونات کل من بیوری وکزانثوبروتیک.

- بيوري: محلول كبريتات النحاس + وسط قاعدي مركز

- كزانثوبروتيك: حمض الأزوت المركز + تسخين.

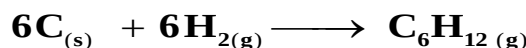
• النتيجة المنتظر الحصول عليها:

- بيوري: نتيجة إيجابية لوجود ثلاث روابط ببتيدية.

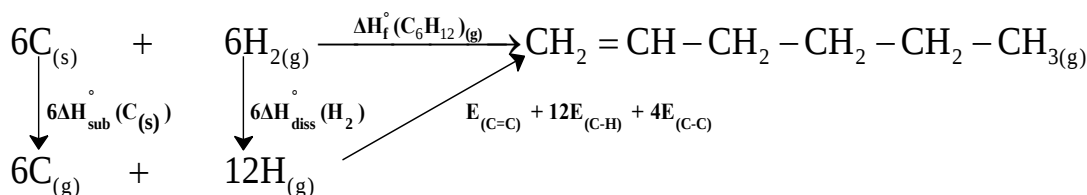
- كزانثوبروتيك: نتيجة إيجابية لوجود حمض اميني عطري.

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.



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

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:

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

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

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

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

4- أحسب التغير في الطاقة الداخلية ΔU لتفاعل الاحتراق عند 298 K :

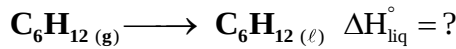
$$\Delta H_r^\circ = \Delta U + \Delta n_{(g)} RT \Rightarrow \Delta U = \Delta H_r^\circ - \Delta n_{(g)} RT$$

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

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

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

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



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

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

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

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

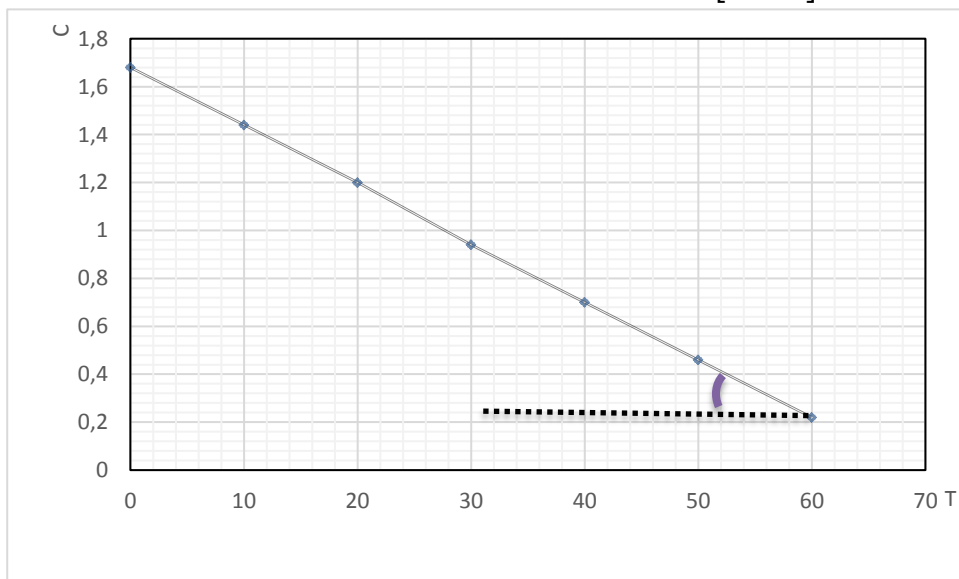
$$= -67,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

II. نتابع تغير تركيز تفكك الهكسن C_6H_{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 C_6H_{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.

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