



على المترشح أن يختار أحد الموضوعين الآتيين:

الموضوع الأول

يحتوي الموضوع الأول على (03) صفحات (من الصفحة 1 من 6 إلى الصفحة 3 من 6)

التمرين الأول: (07 نقاط)

I- أمين أولي X نسبة الكربون فيه 53.3% ونسبة الهيدروجين 15.59%.

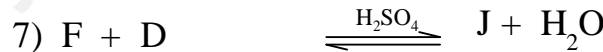
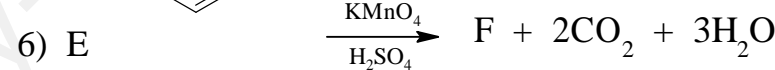
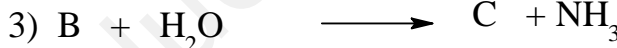
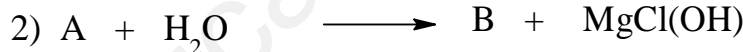
(1) أوجد الصيغة المجملة للمركب X. ثم أكتب صيغته نصف المفصلة.

(2) تحصلنا على المركب X من تفاعل هدرجة المركب Y الذي صيغته من الشكل R-CN.

- أكتب التفاعل الحادث مع توضيح صيغة المركب Y.

يعطى: $M_H=1g.mol^{-1}$, $M_C=12g.mol^{-1}$, $M_N=14g.mol^{-1}$

II- انطلاقا من المركب Y نجري سلسلة التفاعلات التالية:



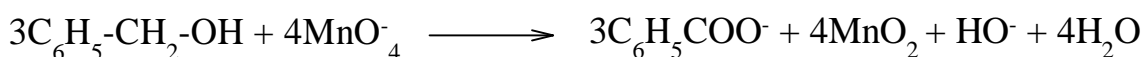
(1) عين الصيغ نصف المفصلة للمركبات A, B, C, D, E, F, J.

(2) ما اسم التفاعل رقم 7؟ واستنتج مردوده علما أن المزيج متساوي المولات؟

III- لتحضير المركب F في المخبر قمنا بمزج 3ml من الكحول البنزيلي C_2H_5OH مع 1.5ml من NaOH و

5g من $KMnO_4$ مع إضافة HCl على المزيج التفاعلي الناتج وهذا باستعمال تركيب تجريبي مناسب تعطى

معادلة التفاعل الحاصل:



- (1) ما الهدف من إضافة HCl؟ اكتب معادلة التفاعل الحادث.
- (2) أحسب عدد مولات كل من الكحول البنزيلي وبرمنغنات البوتاسيوم، ثم استنتج المتفاعل المحد.
- (3) جد الكتلة التجريبية المتحصل عليها من حمض البنزويك إذا كان مردود التفاعل هو: $R=85.22\%$.
- يعطى: $M_H=1g.mol^{-1}$, $M_C=12g.mol^{-1}$, $M_O=16g.mol^{-1}$, $M_{Mn}=55g.mol^{-1}$, $M_K=39g.mol^{-1}$
- $\rho(C_6H_5-CH_2-OH)=1.04g/cm^3$, (MnO_4^- / MnO_2) , $(C_6H_5-COO^- / C_6H_5-CH_2-OH)$

التمرين الثاني: (07 نقاط)

- I-** ثنائي غليسيريدي غير متجانس (DG) يدخل في تركيبه:
- حمض دهني A ناتج أكسدته بواسطة $KMnO_4$ في وسط حمضي حمضين كربوكسيليين من الشكل $COOH-(CH_2)_7-COOH$ و $CH_3-(CH_2)_5-COOH$
- حمض دهني B مشبع نسبة الكربون فيه (75%).
- (1) استنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني A، و أكتب رمزه.
- (2) أوجد الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني B.
- (3) أكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثنائي الغليسيريدي DG.
- (4) أحسب قرينة اليود I_1 وقرينة التصبن I_5 لثنائي الغليسيريدي DG.
- (5) تحتوي عينة من مادة دهنية على 80% من ثنائي الغليسيريدي DG السابق و 20% من الحمض الدهني A.
- أحسب قرينة التصبن I_5 لهذه العينة.

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

II- لديك رباعي الببتيد التالي: Asp-Cys-Ala-Lys

- (1) أكتب الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد، واعط تسميته.
- (2) أكتب الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد عند $pH=1$.
- (3) أعطى التحليل المائي لهذا الببتيد أربعة أحماض أمينية
- أ- صنف هذه الأحماض الأمينية.
- ب- أكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني Cys عند تغير ال pH من 1 إلى 13.
- (4) نضع مزيجا من الأحماض الأمينية التالية: Cys , Ala , Lys في جهاز الهجرة الكهربائية عند $pH=6$
- وضح بالرسم مواقع هذه الأحماض الأمينية على شريط الهجرة الكهربائية، مع التعليل.

المركب	الجزر	pKa_1	pKa_2	pKa_R
Asp	$-CH_2-COOH$	1.88	9.60	3.66
Cys	$-CH_2-SH$	1.96	10.28	8.18
Ala	$-CH_3$	2.34	9.69	///
Lys	$-(CH_2)_4-NH_2$	2.18	8.95	10.53

التمرين الثالث: (06 نقاط)

I- مسعر معزول حراريا يحتوي على كتلة $m_1=200\text{g}$ من الماء عند درجة الحرارة $T_1=35^\circ\text{C}$ نضيف له قطعة من الجليد كتلتها $m_2=50\text{g}$ عند الصفر المئوي (0°C)، فكانت درجة الحرارة عند التوازن $T_f=14,9^\circ\text{C}$.

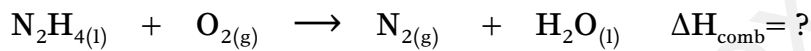
(1) أحسب الحرارة النوعية لانصهار الجليد L_f .

(2) أحسب الحرارة المولية لانصهار الجليد ΔH_{fus} .

المعطيات:

$$c_{eau}=4,185\text{J/g.K} , C_{cal}=150\text{J/K} , M(\text{O})=16\text{g/mol} , M(\text{H})=1\text{g/mol}$$

II- الهيدرازين N_2H_4 يستعمل في وقود المحركات النفاثة ومحركات الصواريخ يحترق بسهولة في وجود أكسجين الهواء ويحرر كمية كبيرة من الطاقة وفق معادلة التفاعل الحرارية التالية:



نجري تفاعل احتراق لحجم $V=3,2\text{ml}$ من الهيدرازين في مسعر حراري معزول سعته الحرارية مهملة يحتوي على كمية كافية من الماء، فكانت كمية الحرارة الناتجة من التفاعل $62,22\text{kJ}$.

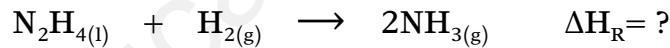
(1) أحسب كمية مادة الهيدرازين.

يعطى:

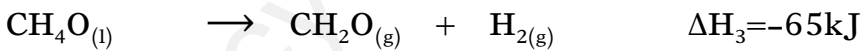
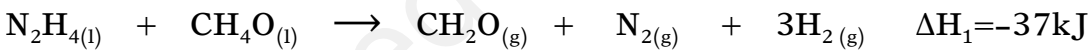
$$M_{\text{N}}=14\text{g.mol}^{-1} , M_{\text{H}}=1\text{g.mol}^{-1} , \rho(\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}))=1.0045\text{g/ml}$$

(2) استنتج قيمة أنطالبي تفاعل الاحتراق ΔH_{comb} .

III- يتفاعل الهيدرازين كذلك مع غاز الهيدروجين وفق معادلة التفاعل التالي:



(1) أحسب أنطالبي التفاعل السابق باستغلال معادلات التفاعل التالية:



(2) استنتج أنطالبي تشكل غاز النشادر $\text{NH}_3(\text{g})$.

(3) بالاعتماد على مخطط التشكل تأكد من قيمة $\Delta H_{f(\text{NH}_3)(\text{g})}$ المحسوبة سابقا.

المعطيات:

$$\Delta H_{d(\text{N}\equiv\text{N})} = 945\text{kJ/mol} , \Delta H_{d(\text{H}-\text{H})} = 436\text{kJ/mol} , \Delta H_{d(\text{N}-\text{H})} = 390,83\text{kJ/mol}$$

الموضوع الثاني

يحتوي الموضوع الأول على (03) صفحات (من الصفحة 4 من 6 إلى الصفحة 6 من 6)

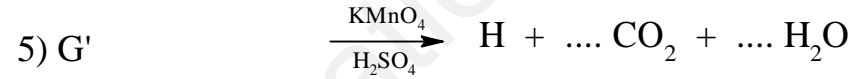
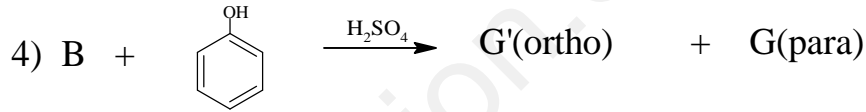
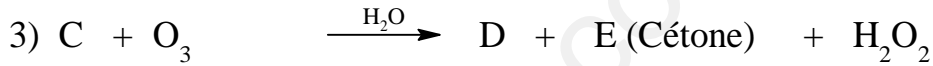
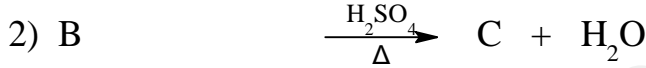
التمرين الأول: (07 نقاط)

1) مركب عضوي (A) صيغته الجعلة $C_nH_{2n}O$ وكتلته المولية $M=86g.mol^{-1}$ حيث يتفاعل مع DNPH ولا يتفاعل مع محلول فهلنغ.

أ- ما طبيعة المركب (A).

ب- اعط الصيغ نصف مفصلة الممكنة له.

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



أ- أعد كتابة معادلات التفاعل السابقة مع توضيح الصيغة نصف مفصلة للمركبات الناتجة.

ب- اقترح سلسلة التفاعلات التي تسمح بتحضير الفينول انطلاقا من البنزن وكواشف أخرى.

ج- اكتب معادلة تفاعل إرجاع كلمنسن للمركب (A).

د- ما نوع التماكب الفراغي الذي يمتاز به المركب (B) مع التعليل. مثل متماكبته.

3) يعتبر المركب H وحدة بنائية لتحضير البوليمير P.

أ- ما نوع البلمرة المؤدية إلى تشكل البوليمير P؟ وما نوع البوليمير الناتج؟

ب- اعط الصيغة العامة للبوليمير P.

ج- الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير (P) تساوي $M=12Kg.mol^{-1}$. أحسب درجة البلمرة n.

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

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I- الجلوتاثيون ببتيدي يعمل كمرافق إنزيمي ويعد هاماً لسلامة خلايا الدم الحمراء وعمل البروتينات، يتكون من ثلاث أحماض أمينية (A-B-C) حيث:

- A حمض أميني يحتوي على شحنتين سالبتين في الوسط القاعدي.
 - B حمض أميني تسمح جزيئاته بتشكيل رابطة كبريتية في البروتينات.
 - C حمض أميني غير فعال ضوئياً.
- (1) استنتج الأحماض الأمينية A , B , C .
- (2) كيف نسمي الرابطة التي تنشأ عند ارتباط حمضين أميين.

يعطى:

المركب	الجزر	pHi
Cys	-CH ₂ -SH	5,07
Gly	-H	5,97
Glu	-(CH ₂) ₂ -COOH	3,22

(3) يعامل الببتيد السابق باستعمال كاشف بيوري وكزانتوبروتيك.

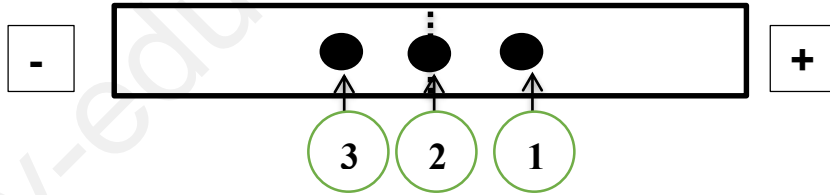
أ- ماهي مكونات كل من بيوري وكزانتوبروتيك.

ب- ماهي النتيجة المنتظر الحصول عليها؟ علل؟

(4) أعط الصيغ الأيونية للحمض الأميني C عند تغير الـ pH من 1 إلى 12 .

(5) نضع مزيج الأحماض الأمينية A ، B ، C في منتصف جهاز الهجرة الكهربائية عند قيمة pH=pHi لأحد

هذه الأحماض الأمينية المكونة للمزيج فتظهر النتيجة كما في الشكل:



أ- تعرف على الأحماض الأمينية المشار إليها بالأرقام، علل؟

ب- اعط تمثيل فيشر للحمض الأميني B.

II- خلال معايرة محلول حمضي لحمض أميني بمحلول من NaOH قمنا بمتابعة تغيرات pH المحلول

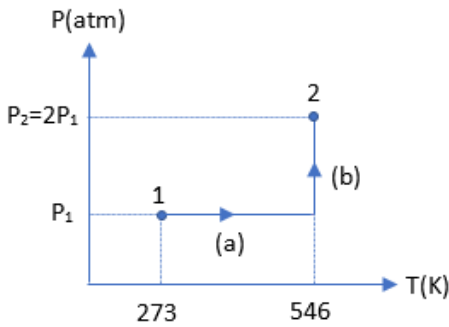
باستعمال جهاز الـ pH metre والنتائج مدونة في الجدول التالي:

V _{NaOH} (ml)	0	2	4	6	8	9	10	11	12	13	14
pH	1.7	2	2.2	2.4	2.7	3.4	6.02	8.4	8.9	9.3	9.5
V _{NaOH} (ml)	16	18	20								
pH	9,8	10,2	10,5								

- (1) ارسم المنحنى $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$.
- (2) عين بيانيا قيمة كل من pH_i و pKa_1 و pKa_2 .
- (3) استنتج من جدول الأحماض الأمينية المعطى اسم الحمض الأميني.
- (4) أكتب التفاعلات الحاصلة أثناء المعايرة.
- (5) أكتب الصيغ الأيونية التي يأخذها الحمض الأميني عند $\text{pH} = 2.34$ ، $\text{pH} = \text{pH}_i$ ، $\text{pH} = 9.6$ مع توضيح الصيغ الأيونية السائدة ؟

التمرين الثالث: (06 نقاط)

-I اليك البيان التالي والذي يمثل انتقال مول من غاز مثالي من الحالة الابتدائية (1) الى الحالة النهائية (2).



- (1) ما نوع كل من التحولين a و b.
- (2) احسب العمل W لكل تحول.
- (3) استنتج قيمة العمل المنجز من طرف الغاز عند الانتقال من (1) إلى (2).
- (4) استنتج كمية الحرارة Q للتحول b.

يعطى: $R = 8.314 \text{ J/mol.K}$

-II يعطى تفاعل تشكل حمض الخل CH_3COOH السائل عند 25°C :



- (1) وازن معادلة التفاعل.
- (2) احسب الأنطالبي المعياري لتشكل حمض الخل السائل $\Delta H_f(\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)})$ علما ان:

$$\Delta H_{\text{vap}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 51.6 \text{ kJ/mol} \quad , \quad \Delta H_{\text{sub}}(\text{C}_{(s)}) = 717 \text{ kJ/mol}$$

يعطى:

الرابطة	C-H	C-O	O=O	O-H	C-C	C=O	H-H
E (kJ/mol)	413	351	498	463	348	810	436

(3) أحسب أنطالبي احتراق حمض الخل السائل عند 110°C علما أن:

$$\Delta H_{\text{comb}}(\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}) = -876 \text{ kJ/mol} \quad , \quad \Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 44 \text{ kJ/mol} \quad ; \quad 25^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{eb}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 118^\circ\text{C} \quad , \quad T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) = 100^\circ\text{C}$$

المركب	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
C_p (J/mol.K)	29.36	123.1	75.29	37.58	33,58

(4) أحسب أنطالبي انصهار حمض الخل الصلب $\Delta H_{\text{fus}}(\text{CH}_3\text{COOH})$

$$\Delta H_f(\text{CH}_3\text{COOH}_{(s)}) = -495.25 \text{ kJ/mol} \quad ; \quad \text{يعطى:}$$

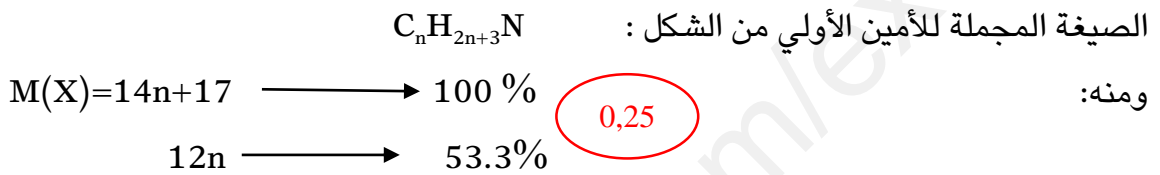
وفقكم الله في شهادة البكالوريا
"دمتم متالقين"



التصحيح النموذجي -الموضوع الأول-

التمرين الأول: (07 نقاط)

I- (1) إيجاد الصيغة المجملة للمركب X:

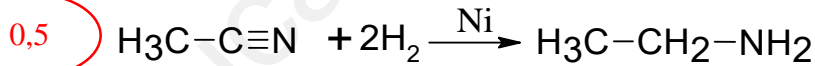


$$12n \times 100 = (14n + 17) \times 53.3 \Rightarrow n = 2 \quad \text{0,25}$$

- ومنه: الصيغة المجملة للمركب X من الشكل: C_2H_7N 0,25

- الصيغة نصف المفصلة: $CH_3-CH_2-NH_2$ 0,25

(2) تفاعل هدرجة المركب Y:



II- (1) الصيغ نصف المفصلة للمركبات المجهولة:

المركب	A	B	C
0,25x7	$H_3C-C \equiv N-MgCl$	$H_3C-C(=NH)-CH_3$	$H_3C-C(=O)-CH_3$
الصيغة	D	F	J
$H_3C-CH(OH)-CH_3$			

(2) اسم التفاعل رقم (07): تفاعل أسترة. 0,5

- مردود التفاعل: بما أن الكحول الداخل في التفاعل كحول ثانوي فإن مردوده هو: 60%. 0,25

III - (1) الهدف من إضافة HCl هو : بلورة حمض البنزويك . (0,25)

- معادلة التفاعل :



(2) حساب عدد مولات كل من الكحول البنزيلي وبرمنغنات البوتاسيوم، وتحديد المتفاعل

المتفاعل المحد:

أ- الكحول البنزيلي $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$:

$$n = \frac{m}{M} / M = 7 \times 12 + 8 + 16 = 108 \text{g/mol} \quad (0,25)$$

$$\Rightarrow n = \frac{3.12}{108} = 0.02 \text{mol} \quad (0,25)$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V = 1.04 \times 3 = 3.12 \text{g} \quad (0,25)$$

ب- برمنغنات البوتاسيوم KMnO_4 :

$$n = \frac{m}{M} / M = 4 \times 16 + 39 + 55 = 158 \text{g/mol} \quad (0,25)$$

$$\Rightarrow n = \frac{5}{158} = 0.03 \text{mol} \quad (0,25)$$

- ومنه المتفاعل المحد هو : الكحول البنزيلي : $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}) < n(\text{KMnO}_4)$ (0,25)

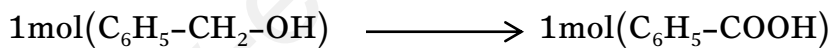
(3) حساب الكتلة التجريبية m_p المتحصل عليها :

لدينا :

$$R = \frac{m_p}{m_t} \times 100 \quad (0,25)$$

حساب الكتلة النظرية m_t :

لدينا :



$$M=108 \longrightarrow M=122 \quad (0,25)$$

$$m=3.12 \text{g} \longrightarrow m_T$$

$$\Rightarrow m_T = \frac{3.12 \times 122}{108} = 3.52 \text{g} \quad (0,25)$$

ومنه الكتلة التجريبية m_p :

$$R = \frac{m_p}{m_T} \times 100 \Rightarrow m_p = \frac{R \times m_T}{100} = \frac{85.22 \times 3.52}{100} = 3 \text{g} \quad (0,25)$$

التمرين الثاني: (7,5 نقاط)

-I

(1) استنتاج الصيغة نصف المفصلة للمركب A:



- رمزه: $\text{C}_{16}:1\Delta^9$ 0,25

(2) إيجاد الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني B:

بما أن الحمض الدهني B حمض دهني مشبع فإن صيغته من الشكل: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ لدينا:

$$14n+32 \longrightarrow 100\%$$

$$12n \longrightarrow 75\%$$

0,25

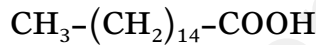


$$n=16$$

0,25

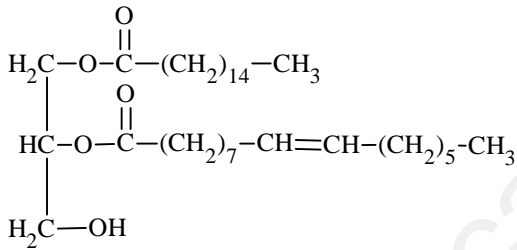
ومنه صيغة الحمض الدهني B هي: $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$

0,25

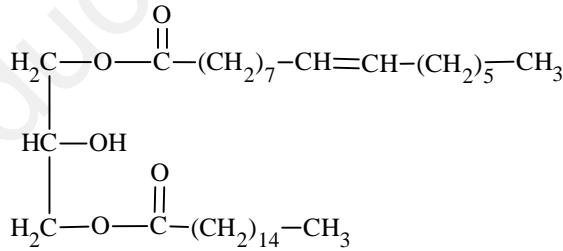
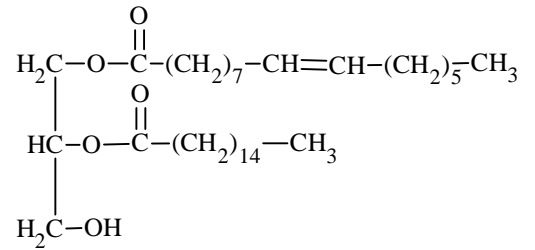


الصيغة نصف المفصلة لـ B:

(3) كتابة الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثنائي الغليسريد:

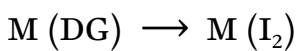
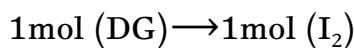


0,25x3



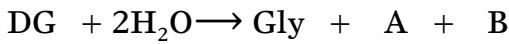
(4) حساب قرينة اليود I_1 وقرينة التصبن لثنائي الغليسريد DG :

• قرينة اليود I_1 :



$$I_i = \frac{100 \cdot M_{I_2}}{M_{DG}}$$

- حساب الكتلة المولية لثنائي الغليسريد:



$$M(DG) = 92 + 254 + 256 - 36 \rightarrow M_{DG} = 566 \text{ g/mol}$$

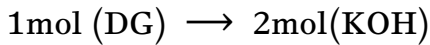
0,25

- ومنه قرينة اليود I_I :

$$I_i = \frac{100 \times 254}{566} \rightarrow I_I = 44,87$$

0,25

• قرينة التصبن I_S :



$$M(DG) \rightarrow 2 M_{KOH} \times 10^3$$

$$1 \text{ g} \rightarrow I_S$$

$$I_S = \frac{2M_{KOH} \cdot 10^3}{M_{DG}}$$

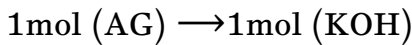
- ومنه قرينة التصبن I_S :

$$I_S = \frac{2 \times 56 \times 10^3}{566} \rightarrow I_S = 197,87$$

0,25

(5) حساب قرينة التصبن I_S لهذه العينة:

- حساب قرينة الحموضة I_a للحمض الدهني الحر A في العينة:



$$M_{AG} \rightarrow M_{KOH} \times 10^3$$

$$0,2 \text{ g} \rightarrow I_a$$

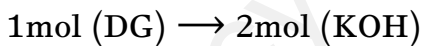
$$I_a = \frac{0,2 \cdot M_{KOH} \cdot 10^3}{M_{AG}}$$

0,25

$$I_a = \frac{0,2 \times 56 \times 10^3}{254} \rightarrow I_a = 44,09$$

0,25

- حساب قرينة الأستر I_e لثنائي الغليسريد في العينة:



$$M_{DG} \rightarrow 2M_{KOH} \times 10^3$$

$$0,8 \text{ g} \rightarrow I_e$$

$$I_e = \frac{0,8 \cdot 2M_{KOH} \cdot 10^3}{M_{DG}}$$

0,25

$$I_e = \frac{0,8 \times 56 \times 10^3}{566} \rightarrow I_e = 158,3$$

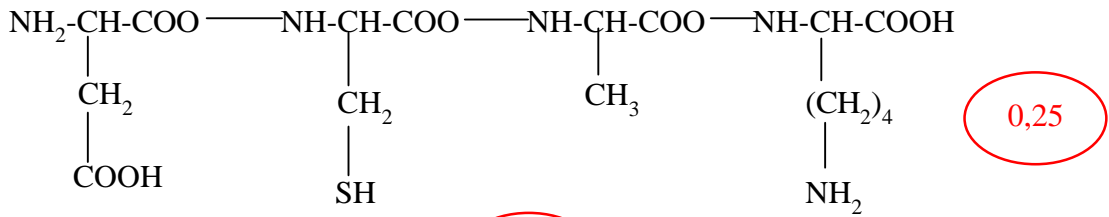
0,25

- ومنه قرينة التصبن I_S لهذه العينة:

$$I_S = I_a + I_e = 44,09 + 158,3 \rightarrow I_S = 202,39$$

0,25

1) كتابة الصيغة نصف مفصلة لرباعي البيبتيد:

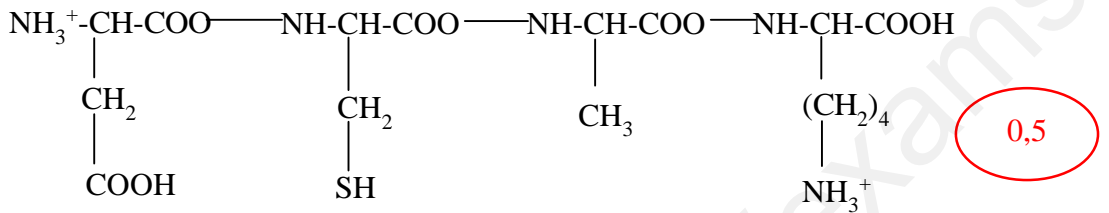


0,25

0,25

- تسميته: أسبارتيل سيستيئيل الانيل ليزين

2) كتابة الصيغة نصف المفصلة لرباعي البيبتيد عند pH=1 :



0,5

(3)

أ- تصنيف هذه الأحماض الأمينية: (تحسب اثنان فقط)

0,25x2

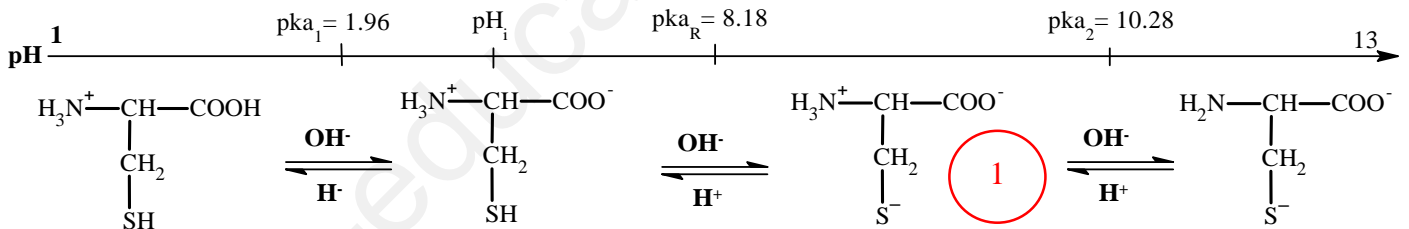
- Asp : حمض أميني خطي حامضي

- Cys : حمض أميني خطي كبريتي

- Ala : حمض أميني خطي ذو سلسلة كربونية بسيطة

- Lys : حمض أميني خطي أميني (قاعدي)

ب- كتابة الصيغ الأيونية للحمض الأميني Cys عند تغير ال pH من 1 إلى 13



4) توضيح مواقع الأحماض الأمينية Cys, Ala, Lys على شريط الهجرة الكهربائية عند pH=6

- حساب ال pH_i

$$\text{pH}_{I(\text{Cys})} = \text{pKa}_1 + \text{pKa}_R / 2 \Rightarrow \text{pH}_{I(\text{Cys})} = 5.07$$

$$\text{pH}_{I(\text{Ala})} = \text{pKa}_1 + \text{pKa}_2 / 2 \Rightarrow \text{pH}_{I(\text{Ala})} = 6$$

$$\text{pH}_{I(\text{Lys})} = \text{pKa}_R + \text{pKa}_2 / 2 \Rightarrow \text{pH}_{I(\text{Lys})} = 9.7$$

- Ala : لا يهاجر ويبقى في الوسط لأن pH_i = pH، حيث يكون من الشكل A⁺

- Cys : pH_i < pH يكون على شكل أنيون A⁻ ومنه يهاجر إلى القطب الموجب (+)

- Lys : pH_i > pH يكون على شكل كاتيون A⁺ ومنه يهاجر إلى القطب السالب (-)

0,75

0,25

-

Lys

Ala

Cys

+

التمرين الثالث: (5,5 نقاط)

-I

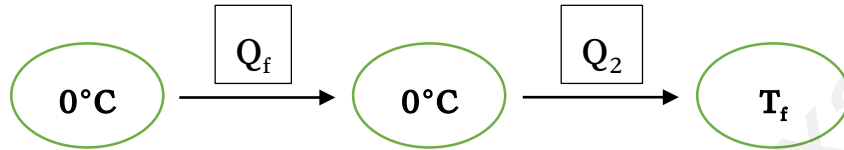
(1) حساب الحرارة النوعية لانصهار الجليد L_f :

بتطبيق قانون النظام المعزول (المسعر المعزول حراريا): $\sum Q_i = 0$

$$Q_1 = (m_1 \cdot c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}})(T_f - T_1) ; T_f - T_1 = 287,9 - 308 = -20,1 \text{K}$$

بالنسبة للجليد ينصهر عند الصفر المئوي بـ Q_f ثم ترتفع درجة حرارته من 0°C إلى درجة حرارة التوازن T_f بـ

Q_2



Q_f : كمية حرارة انصهار الجليد $Q_f = m_2 L_f$

Q_2 : كمية حرارة الجليد بعد الانصهار $Q_2 = m_2 \cdot c_{\text{eau}} \cdot (T_f - T_2) ; T_f - T_2 = 287,9 - 273 = 14,9 \text{K}$

$$Q_1 + Q_f + Q_2 = 0 \Rightarrow (m_1 \cdot c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}})(T_f - T_1) + m_2 L_f + m_2 \cdot c_{\text{eau}} \cdot (T_f - T_2) = 0 \quad (0,75)$$

$$L_f = \frac{-(m_1 c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}})(T_f - T_1) - m_2 c_{\text{eau}}(T_f - T_2)}{m_2} \quad (0,25)$$

$$L_f = \frac{-(200 \times 4,185 + 150) \times (-20,1) - 50 \times 4,185 \times 14,9}{50}$$

$$L_f \approx 334,42 \text{J/g}$$

(2) حساب الحرارة المولية لانصهار الجليد ΔH_{fus}

$$\Delta H_{\text{fus}} \longrightarrow 1 \text{mol}$$

$$Q_f = m L_f \longrightarrow n$$

(0,25)

$$\Delta H = \frac{m L_f}{n}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

(0,25)

$$\Delta H = M \cdot L_f$$

$$\Delta H_{\text{fus}} = 6019,56 \text{J/g} \quad (0,25)$$

-II

(1) حساب كمية مادة الهيدرازين $\text{N}_2\text{H}_{4(l)}$:

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V \Rightarrow m = 1,0045 \times 3,2$$

$$\Rightarrow m = 3,0135 \text{g} \quad (0,25)$$

$$M = 2M_N + 4M_H$$

$$M = 2 \cdot 14 + 4 \cdot 1 \Rightarrow M = 32 \text{g/mol}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3,01325}{32} \Rightarrow n = 0,1 \text{mol} \quad (0,25)$$

(2) استنتاج أنطالبي تفاعل الاحتراق:

$$\Delta H_{\text{comb}} \longrightarrow 1 \text{mol} \quad (0,25)$$

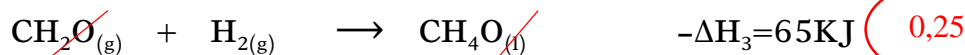
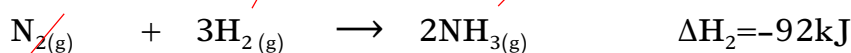
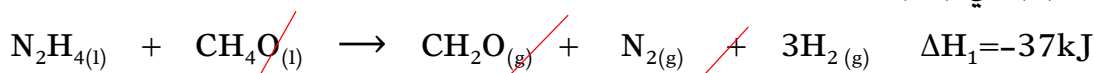
$$Q_R \longrightarrow n$$

$$\Delta H_{\text{comb}} = \frac{Q_R}{n} = \frac{62,22}{0,1}$$

$$\Delta H_{\text{comb}} = 622,2 \text{kJ/mol} \quad (0,25)$$

(1) حساب ΔH_R :

بضرب المعادلة (3) في (-1):

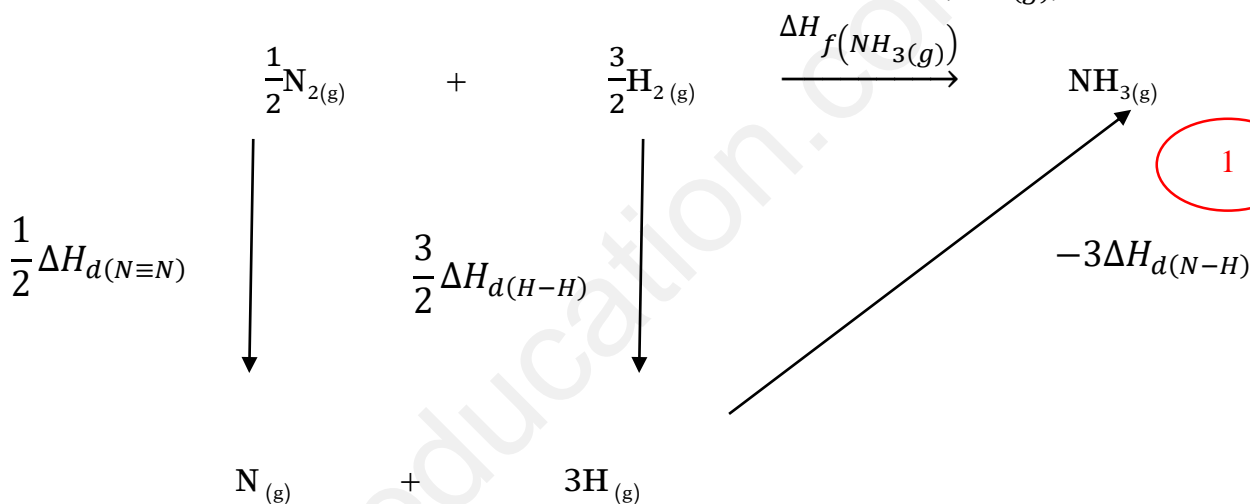
و بتطبيق قانون هس: $\Delta H_R = \sum \Delta H_i$

$$\Delta H_R = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 \Rightarrow \Delta H_R = -37 - 92 + 65 \Rightarrow \Delta H_R = -64\text{kJ/mol} \quad (0,25)$$

(2) استنتاج أنطالي تشكّل النشادر $\text{NH}_3(\text{g})$:

من المعادلة (2):

$$\Delta H_{f(\text{NH}_3(\text{g}))} = \frac{\Delta H_2}{2} \Rightarrow \Delta H_{f(\text{NH}_3(\text{g}))} = \frac{-92}{2} \Rightarrow \Delta H_{f(\text{NH}_3(\text{g}))} = -46\text{kJ/mol} \quad (0,5)$$

(3) التأكد من قيمة $\Delta H_{f(\text{NH}_3(\text{g}))}$ باستخدام مخطط التشكّل:

$$\Delta H_{f(\text{NH}_3(\text{g}))} = \frac{1}{2}\Delta H_{d(\text{N}\equiv\text{N})} + \frac{3}{2}\Delta H_{d(\text{H}-\text{H})} - 3\Delta H_{d(\text{N}-\text{H})} \quad (0,25)$$

$$\Delta H_{f(\text{NH}_3(\text{g}))} = \frac{1}{2} \times 945 + \frac{3}{2} \times 436 - 3 \times 390,83 \Rightarrow \Delta H_{f(\text{NH}_3(\text{g}))} = -46\text{kJ/mol} \quad (0,25)$$

هذه القيمة تتوافق مع النتيجة المحسوبة سابقا.

التصحيح النموذجي -الموضوع الثاني-

التمرين الأول: (07 نقاط)

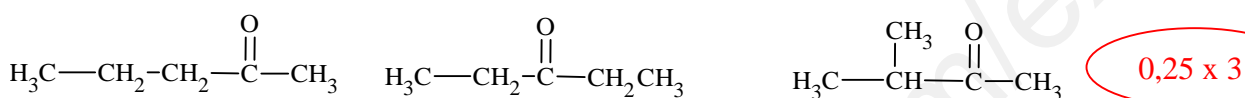
(1)

أ- طبيعة المركب (A): المركب (A) سيتون لأنه لا يتفاعل مع محلول فهلنغ (0,25)
ب- الصيغ نصف مفصلة الممكنة:

علما ان الصيغة العامة للسيتونات $C_nH_{2n}O$

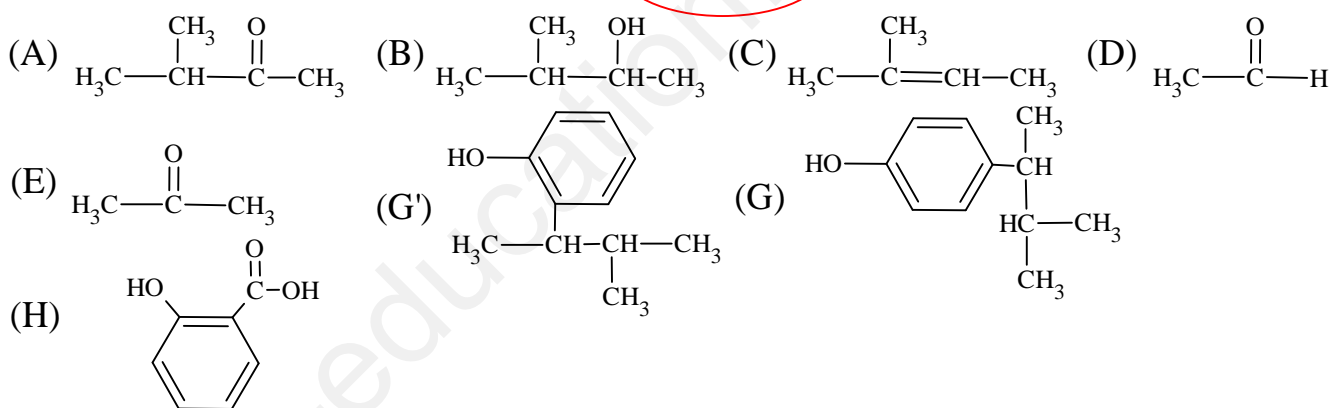
$$M_A = 12n + 2n + 16 \Rightarrow M_A = 14n + 16 \Rightarrow n = 5 \quad (0,25)$$

ومنه الصيغة الجزيئية المجملة للمركب (A) : $C_5H_{10}O$
الصيغ نصف مفصلة الممكنة له:

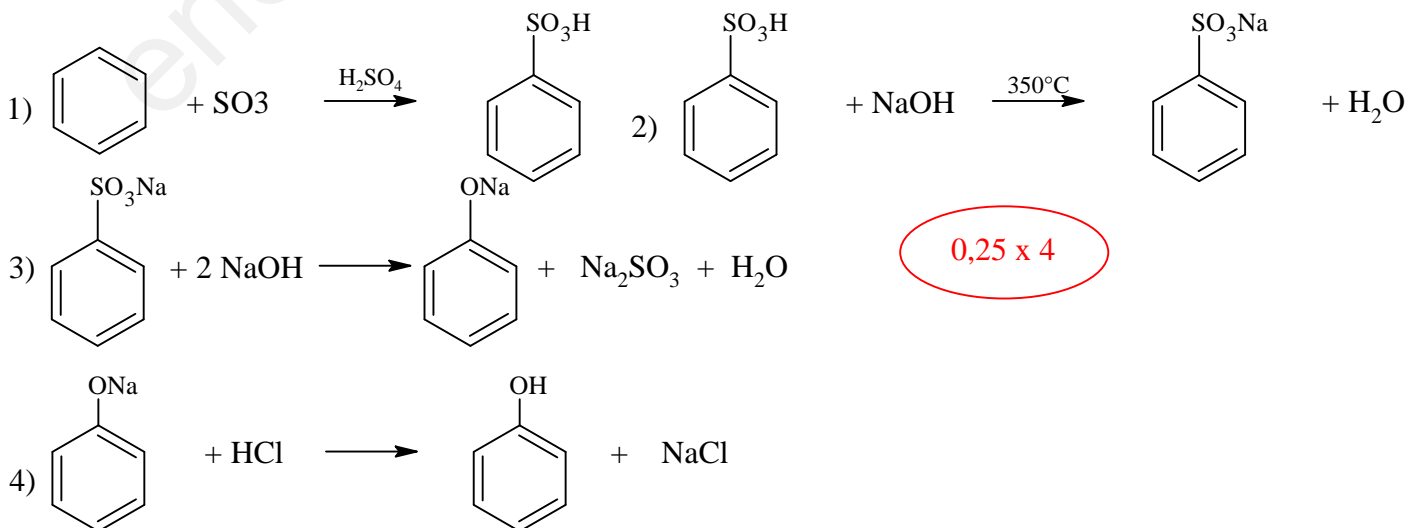


(2)

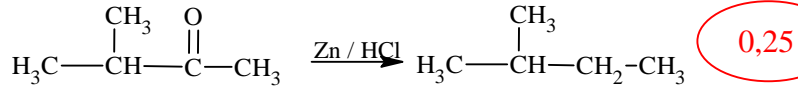
أ- الصيغ نصف مفصلة للمركبات: (0,25 x 8)



ب- سلسلة التفاعلات التي تسمح بتحضير الفينول:



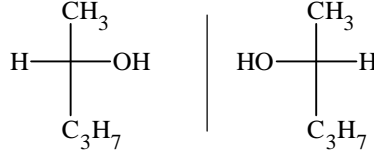
ج- معادلة تفاعل ارجاع كلمنسن للمركب (A) :



د- نوع التماكب الفراغي الذي يمتاز به المركب (B) مع التعليل

المركب (B) يتميز بتماكب ضوئي لاحتوائه على كربون غير متناظر C $(0,25 \times 2)$

متماكبه الضوئية هي:

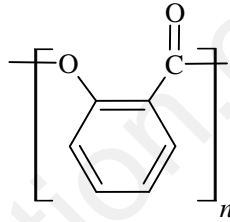


(3)

أ- نوع البلمرة الحادثة: بلمرة بالتكاثف $(0,25)$

نوع البوليمير الناتج: بولي استر $(0,25)$

ب- الصيغة العامة للبوليمير:



$(0,25)$

ج- حساب درجة البلمرة n:

الصيغة المجملة للمونومير هي : $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2$

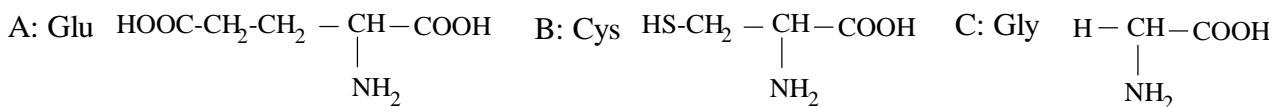
$$M_{\text{motif}} = (12 \times 7) + (1 \times 4) + (16 \times 2) = 120 \text{ g/mol} \quad (0,25)$$

$$n = \frac{M_P}{M_n} = \frac{12000}{120} \Rightarrow n = 100 \quad (0,25)$$

التمرين الثاني: (07 نقاط)

-I

(1) استنتاج الأحماض الأمينية A ، B ، C : $(0,25 \times 3)$



(2) الرابطة التي تنشأ عند ارتباط حمضين أميين هي: الرابطة الببتيدية

(3)

أ- مكونات كاشف بيوري : NaOH ، CuSO_4

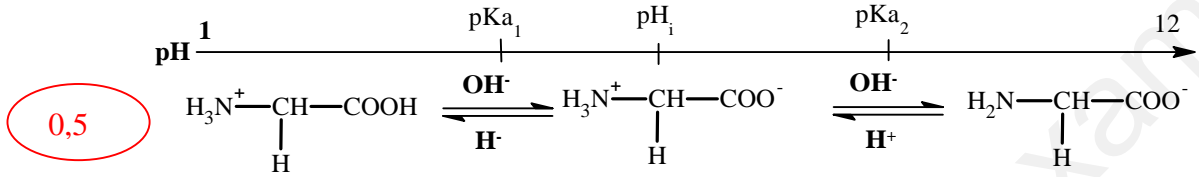
$(0,25 \times 2)$

مكونات كزانتوبروتيك : NH_4OH ، HNO_3

-ب-

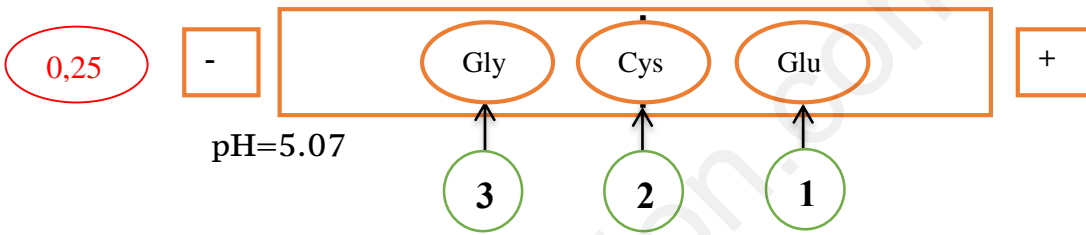
- تفاعل بيوري مع ببتييد الجلوتاثيون يعطي نتيجة إيجابية وهي لون بنفسجي دلالة على أن الببتييد يحتوي على روابط ببتييدية. (0,25)
- تفاعل كزانتوبروتيك مع ببتييد الجلوتاثيون يعطي نتيجة سلبية دلالة على أن الببتييد لا يحتوي على أحماض أمينية عطرية. (0,25)

(4) الصيغ الأيونية للحمض الأميني Gly عند تغير pH من 1 إلى 12



(5)

-أ-



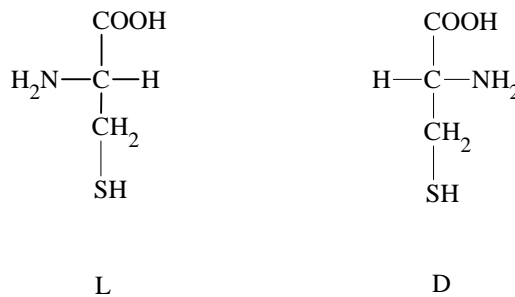
التعليل :

Glu : $\text{pH} > \text{pHi}$: الحمض الأميني على شكل أنيون A^- أي يتجه نحو القطب الموجب .

Cys : $\text{pH} = \text{pHi}$: الحمض الأميني متعادل كهربائيا أي لا يهاجر يبقى في الوسط. (0,25x3)

Gly : $\text{pH} < \text{pHi}$: الحمض الأميني على شكل كاتيون A^+ أي يتجه نحو القطب السالب.

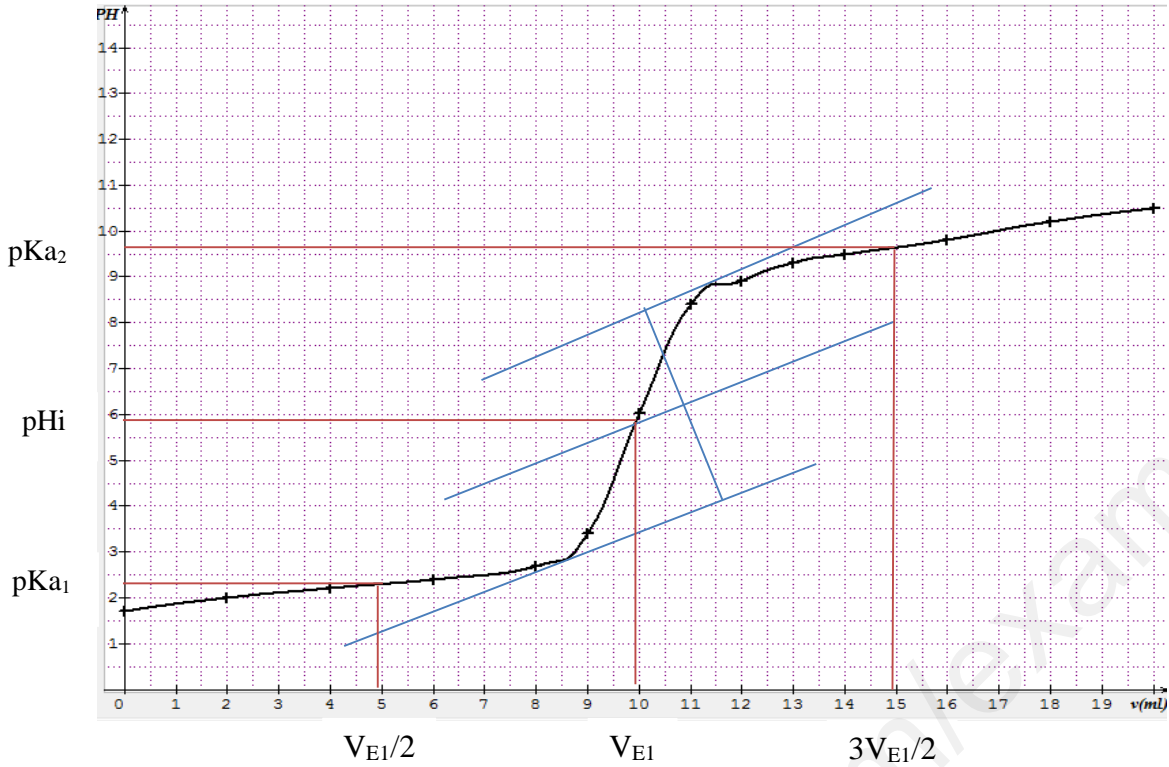
-ب- تمثيل فيشر لـ Cys :



(0,25x2)

-II

(1) رسم المنحنى (V_{NaOH}) $\text{pH} = f$



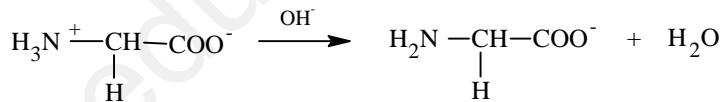
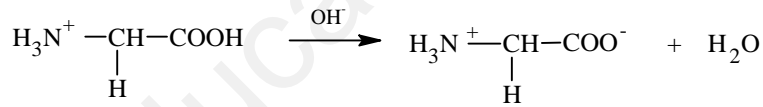
(2) تحديد قيمة الـ pK_{a_2} ، pK_{a_1} ، pH_i بيانيا

- من البيان نجد أن : $pK_{a_2}=9.6$ ، $pK_{a_1}= 2.3$ ، $pH_i= 5.9$ 0,25x3

(3) من جدول الأحماض الأمينية المعطى نستنتج أن الحمض الأميني الذي تمت معايرته هو الغليسين Gly

(4) التفاعلات الحاصلة أثناء المعايرة:

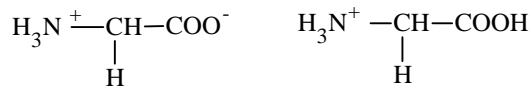
0,25



0,25x2

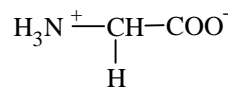
(5) الصيغ الأيونية التي يأخذها الحمض الأميني Gly :

عند $pH=2.3$: الثنائية الموجودة هي Cation و Zwitterion بنسب متساوية 50%.



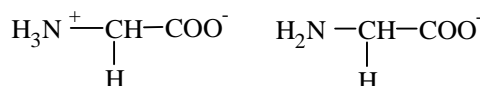
0,25x2

عند $pH=pH_i$: لدينا أيون ثنائي القطب Zwitterion.



0,25

عند $pH=9.6$: الثنائية الموجودة هي Anion و Zwitterion بنسب متساوية 50%.



0,25x2

التمرين الثالث: (06 نقاط)

-I

(1) نوع كل من التحويلين:

(a) تحول عند ضغط ثابت (0,25)

(b) تحول عند درجة حرارة ثابتة (0,25)

(2) حساب العمل لكل تحول:

عند ضغط ثابت

$$W_a = -P\Delta V = -P(V_2 - V_1) \quad V_1 = nRT_1/P \quad \text{و} \quad V_2 = nRT_2/P \quad (0,25)$$

$$W_a = -P(nRT_2/P - nRT_1/P) \\ = -P * nRT/P(T_2 - T_1) \quad (0,25)$$

$$= -nRT(T_2 - T_1) = -1 * 8.314(546 - 273)$$

$$= -2269.7J \quad (0,25)$$

عند درجة حرارة ثابتة

$$W_b = -nRT * \ln(P_1/P_2) \quad (0,25)$$

$$W_b = -nRT * \ln(1/2)$$

$$= -1 * 8.314 * 546 * \ln(1/2)$$

$$= 3146.5J \quad (0,25)$$

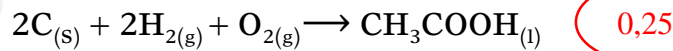
(3) استنتاج العمل الكلي:

$$W_T = W_a + W_b = -2269.7 + 3146.5 = 876.8J \quad (0,25)$$

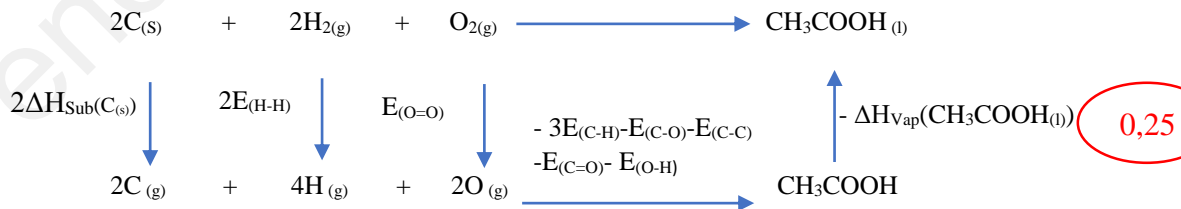
(4) استنتاج قيمة كمية الحرارة Q لتحول b : $\Delta U = Q + W = 0$ ومنه $Q = -W = -3146.5J$ (0,5)

-II

(1) موازنة المعادلة:



(2) حساب أنطالبي تشكل حمض الخل $\Delta H_f(CH_3COOH_{(l)})$:

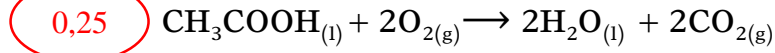


$$\Delta H_f(CH_3COOH_{(l)}) = 2\Delta H_{Sub}(C_{(s)}) + 2E_{(H-H)} + E_{(O=O)} - 3E_{(C-H)} - E_{(C-O)} - E_{(C-C)} - E_{(C=O)} - E_{(O-H)} - \Delta H_{vap}(CH_3COOH_{(l)})$$

$$= 2(717) + 2(436) + 498 - 3(413) - 348 - 810 - 351 - 463 - 51.6$$

$$= -458.6kJ/mol \quad (0,25)$$

(3) حساب أنطالبي احتراق حمض الخل السائل عند 110C° :



$$0,5 \quad \Delta H_{383} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{373} \Delta C_{P1} + \int_{373}^{383} \Delta C_{P1} + \Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}_{(l)})$$

$$= \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_{P1} (373-298) + \Delta C_{P2} (383-373) + \Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}_{(l)})$$

$$0,25 \quad = -876 + \Delta C_{P1} (373-298) + \Delta C_{P2} (383-373) + 44$$

$$0,25 \quad \Delta C_{P1} = \sum C_{P(\text{النواتج})} - \sum C_{P(\text{المتفاعلات})}$$

$$= 2C_{P(\text{CO}_{2(g)})} + 2C_{P(\text{H}_2\text{O}_{(l)})} - C_{P(\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)})} - 2C_{P(\text{O}_{2(g)})}$$

$$= 2(37.58) + 2(75.29) \cdot 10^{-3} - 123.1 - 2(29.36)$$

$$0,25 \quad = 43.92 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta C_{P2} = \sum C_{P(\text{النواتج})} - \sum C_{P(\text{المتفاعلات})}$$

$$= 2C_{P(\text{CO}_{2(g)})} + 2C_{P(\text{H}_2\text{O}_{(g)})} - C_{P(\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)})} - 2C_{P(\text{O}_{2(g)})}$$

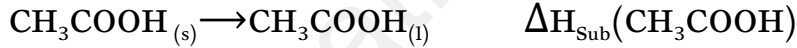
$$= 2(37.58) + 2(33.58) - 123.1 - 2(29.36)$$

$$0,25 \quad = -39.5 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta H_{383} = -876 + 43.92 (373-298) \cdot 10^{-3} - 39.5 (383-373) \cdot 10^{-3} + 44 = -832.06 \text{ kJ/mol}$$

$$0,25 \quad \Delta H_{383} = -832.06 \text{ kJ/mol}$$

(4) حساب أنطالبي انصهار حمض الخل $\Delta H_{\text{Sub}}(\text{CH}_3\text{COOH})$



$$\Delta H_{\text{Sub}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Delta H_f(\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}) - \Delta H_f(\text{CH}_3\text{COOH}_{(s)}) = -458.6 - (-495.25) \quad 0,25$$

$$\Delta H_{\text{Sub}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = -36.65 \text{ kJ/mol} \quad 0,25$$