

العلامة

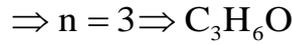
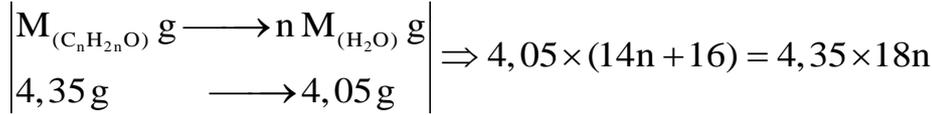
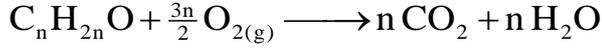
عناصر الإجابة (الموضوع الأول)

مجموع

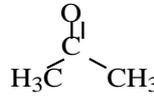
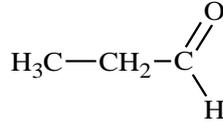
مجزأة

التمرين الأول: (08 نقاط)

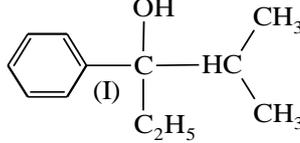
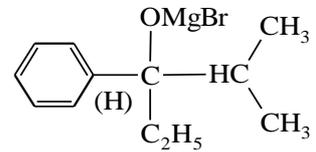
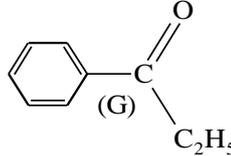
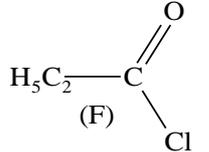
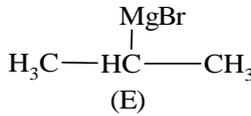
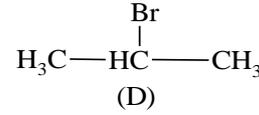
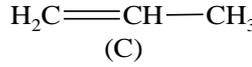
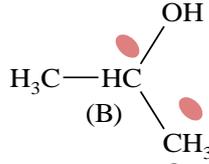
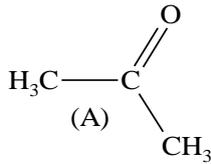
1- ايجاد الصيغة الجميلة للمركب (A):



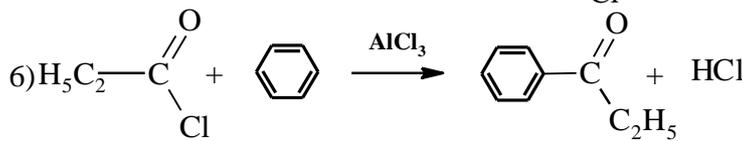
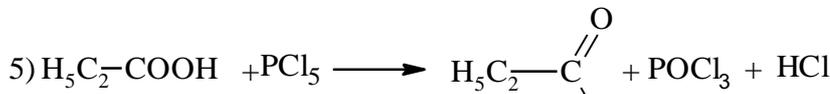
❖ الصيغ نصف المفصلة الممكنة:



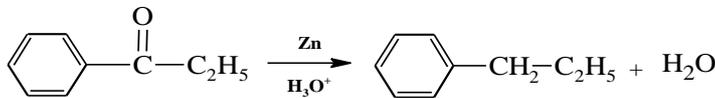
2- أ- تعيين الصيغ نصف مفصلة للمركبات:



❖ اكمل التفاعلين:

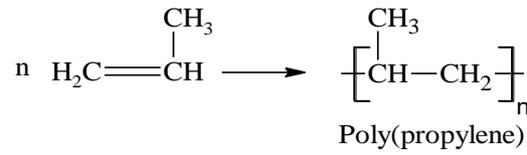


ب- تفاعل ارجاع كليمنس للمركب (G):



3- أ- نزع البلمرة : بلمرة بالضم.

ب- تفاعل البلمرة:

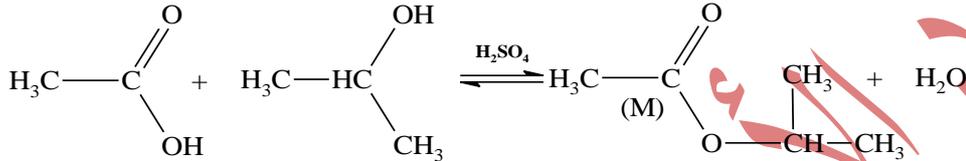


4- أ- اسم وخصائص التفاعل:

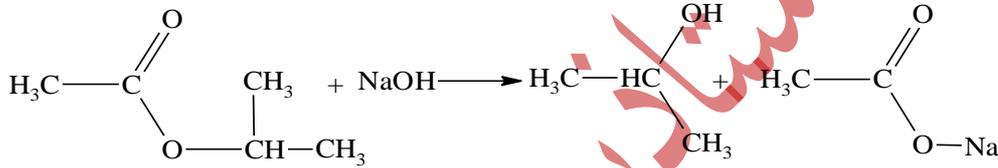
❖ تفاعل الأسترة (بطيء، محدود، لا حراري، عكوس).

❖ مردود التفاعل: 60% لان المزيج متساوي عدد المولات و الكحول ثانوي.

ب- معادلة التفاعل:



5- أ- التفاعل الحاصل:

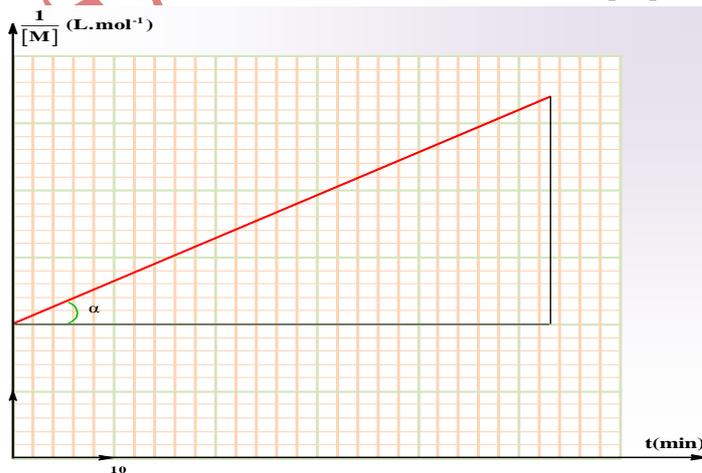


ب- اثبات ان التفاعل من الرتبة الثانية:

❖ اكمال الجدول:

t (min)	0	7	12	17	22	32	42	52
[M](mol.L ⁻¹)	0,5	0,434	0,384	0,344	0,307	0,259	0,227	0,198
$\frac{1}{[M]}$ (mol ⁻¹ .L)	2	2,3	2,6	2,91	3,26	3,86	4,41	5,05

❖ رسم المنحنى : $\frac{1}{[M]} = f(t)$



❖ البيان $\frac{1}{[M]} = f(t)$ عبارة عن خط مستقيم موجب الميل لا يمر بالمبدأ ومنه نستنتج ان

التفاعل من الرتبة الثانية.

ج- حساب ثابت السرعة بيانيا: حيث k يمثل ميل المماس.

$$k = \text{tg}\alpha = \frac{5,05 - 2}{52 - 0} = 0,0586 \text{ L.mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

د- قيمة زمن نصف التفاعل:

❖ التفاعل من الرتبة الثانية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[M]_0} = \frac{1}{0,0586 \times 0,5} = 34,13 \text{ min}$$

هـ- قيمة سرعة التفاعل عند الزمن 40 دقيقة:

✓ حساب التركيز بعد 40 دقيقة:

$$\frac{1}{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]} = kt + \frac{1}{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_0}$$

$$= 0,0586 \times 40 + \frac{1}{0,5} = 4,344$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = \frac{1}{4,344} = 0,23 \text{ mol.L}^{-1}$$

✓ حساب السرعة:

$$v = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^2$$

$$= 0,0586 \times (0,23)^2 = 3,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

التمرين الثاني: (06 نقاط)

I) أ- يمكن الكشف عن هذا الببتيد: بمفاعله مع كاشف بيوري ($\text{OH}^- + \text{CuSO}_4$) فيظهر اللون البنفسجي .

ب- إيجاد صيغ الاحماض الأمينية المكونة للببتيد:

♦ الحمض الاميني (A) يتفاعل مع HNO_3 ثم مع NH_4OH فهو حمض أميني عطري (Phe) .

♦ الاحماض الامينية B و C و D .

• حساب pHi لـ Glu :

$$\text{pHi} = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_r}{2} = \frac{2,19 + 4,25}{2} = 3,22$$

• $\text{pHi}_{(\text{Glu})} < \text{pH} = 5,74$ فإن الحمض الأميني يكون على شكل أنيون ويهاجر نحو القطب

الموجب (المصعد) ومنه الحمض الأميني B هو Glu .

• حساب pHi لـ Lys :

$$\text{pHi} = \frac{\text{pKa}_2 + \text{pKa}_r}{2} = \frac{2,18 + 10,53}{2} = 6,35$$

• $\text{pHi}_{(\text{Lys})} > \text{pH} = 5,74$ فإن الحمض الأميني يكون على شكل كاتيون و يهاجر نحو القطب

السالبة (المهبط) ومنه الحمض الأميني C هو Lys .

• حساب pHi لـ Met :

$$\text{pHi} = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2}{2} = \frac{2,28 + 9,21}{2} = 5,74$$

• $\text{pHi}_{(\text{Met})} = \text{pH} = 5,74$ فإن الحمض الاميني يكون على شكل ثنائي قطب وبالتالي يبقى

في وسط الجهاز ومنه الحمض الأميني D هو Met .

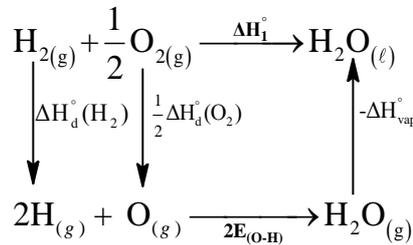
• حساب القيمة:

$$I_s = 12,75 \times (V_T - V_E)$$

$$= 12,75 \times (25 - 10) = 191,25$$

التمرين الثالث: (06 نقاط)

(I) حساب طاقة تشكل الرابطة $E_{(H-H)}$:



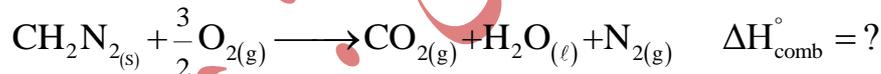
$$\Delta H_1 = \Delta H_f^\circ = \Delta H_d^\circ(\text{H-H}) + \frac{1}{2} \Delta H_d^\circ(\text{O=O}) - 2\Delta H_d^\circ(\text{O-H}) - \Delta H_{\text{vap}}^\circ$$

$$\Delta H_d^\circ(\text{H-H}) = \Delta H_f^\circ - \frac{1}{2} \Delta H_d^\circ(\text{O=O}) + 2\Delta H_d^\circ(\text{O-H}) + \Delta H_{\text{vap}}^\circ$$

$$= -286 - \frac{1}{2}(498) + 2(463) + 44$$

$$= 435 \text{ kJ/mol} \Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{H-H}) = -435 \text{ kJ/mol}$$

(II) 1- كتابة معادلة إحتراقه :



2- حساب أنطالبي إحتراقه :

$$\Delta H_{\text{comb}}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{\text{comb}}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_{(g)} + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_{(l)} + \Delta H_f^\circ(\text{N}_2)_{(g)} - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2)_{(s)} - \frac{3}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)_{(g)}$$

$$= (-393) + (-286) - (58.79) = -737.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3- حساب الفرق $(Q_p - Q_v)$ عند 25°C :

$$Q_v = Q_p - \Delta n_g \cdot R \cdot T$$

$$Q_p - Q_v = \Delta n_g \cdot R \cdot T$$

$$\Delta n_g = \sum n_{\text{produits}} - \sum n_{\text{réactifs}}$$

$$= 2 - \frac{3}{2} = 0.5 \text{ mol}$$

$$Q_p - Q_v = (0.5) \cdot (8.314) \cdot (298) = 1238.79 \text{ J}$$

4- حساب أنطالبي الإحتراق عند 110°C :

$$T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$T_2 = 75 + 273 = 348 \text{ K}$$

$$\Delta H_{348} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{348} \Delta C_{p1} dT$$

$$\Delta C_p = \sum C_{p(\text{produits})} - \sum C_{p(\text{reactifs})}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_p(\text{CO}_{2(g)}) + C_p(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + C_p(\text{N}_{2(g)}) - C_p(\text{CH}_2\text{N}_{2(s)}) - \frac{3}{2} C_p(\text{O}_{2(g)}) \\ &= (37.20) + (75.29) + (29.12) - (78.20) - \frac{3}{2}(29.36) = 19,37 \text{ J/mol.K} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{373} = \Delta H_{298} + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$$= -737.79 + (19,37)(348-298) \cdot 10^{-3} = -736,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(III) 1- حساب حجم الغاز V_1 قبل تمدده:

ط (1)

$$P_1 \cdot V_1 = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V_1 = \frac{n \cdot R \cdot T}{P_1}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{67.8}{28} = 2.42 \text{ mol.}$$

$$P_1 = 20 \text{ atm} = 20 \times 1.013 \times 10^5 = 20.26 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$V_1 = \frac{n \cdot R \cdot T}{P_1} = \frac{2.42 \times 8.314 \times 298}{20.26 \times 10^5} = 0.0029 = 0.003 \text{ m}^3$$

$$V_1 = 0.003 \text{ m}^3 = 3 \text{ L}$$

ط (2)

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{P_2 \cdot V_2}{P_1} = \frac{1 \times 60}{20} = 3 \text{ L}$$

2- حساب العمل W :

- بما أن التحول عند درجة حرارة ثابتة فإن:

$$W_{1-2} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$= (2.42) \cdot (8.314) \cdot (298) \cdot \ln\left(\frac{1}{20}\right) = -17961.58 \text{ J}$$

○ ومنه نستنتج أن الغاز انجز عمل ($W < 0$).

3- حساب ΔU و Q :

○ بما أن $T = \text{Cte}$ فإن $\Delta U = 0$.

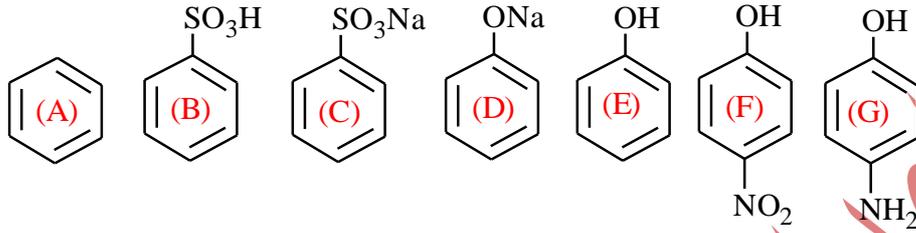
$$\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$= -(-17961.58) = +17961.58 \text{ J}$$

عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)

التمرين الأول: 05 نقاط

1- أ- ايجاد الصيغ نصف المفصلة للمركبات:



ب- التسمية:

- التفاعل (01): تفاعل السلفنة.

- التفاعل (05): تفاعل النترجة.

- اسم المركب (H) المشهور : الباراسيتامول.

ج- الوسيط هو : $\frac{Fe}{HCl}$ أو $\frac{H_2}{Ni}$.

2- أ- اسم التركيب المستعمل في مرحلة التحضير: التقطير الارتدادي (التسخين بالارتداد)

ب- العملية التي استعملت للتفقية : إعادة البلورة .

ج- حساب مردود التجربة (R) :

$$R = \frac{m_p}{m_T} \times 100 \quad \text{- لدينا :}$$

- حساب m_T : من المعادلة رقم (7) نجد:



$$\left| \begin{array}{l} 109 \text{ g} \longrightarrow 151 \text{ g} \\ 5,5 \text{ g} \longrightarrow m_T \end{array} \right| \Rightarrow m_T = \frac{151 \times 5,5}{109} = 7,619 \text{ g}$$

- حساب m_p النقية: حيث (P=90%)

$$\left| \begin{array}{l} 4,62 \text{ g} \longrightarrow 100 \% \\ m_p \longrightarrow 90 \% \end{array} \right| \Rightarrow m_p = \frac{4,62 \times 90}{100} = 4,158 \text{ g}$$

- ومنه نجد:

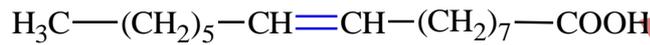
$$R = \frac{m_p}{m_T} \times 100 = \frac{4,158}{7,619} \times 100 = 54.57 \%$$

(I) 1- حساب الكتلة المولية لثلاثي الغليسريد TG :

$$\left| \begin{array}{l} M_G \text{ g} \longrightarrow 3M_{\text{KOH}} \cdot 10^{+3} \text{ mg} \\ 1 \text{ g} \longrightarrow I_S \end{array} \right| \Rightarrow M_G = \frac{3M_{\text{KOH}} 10^{+3}}{I_S}$$

$$= \frac{3(56)10^{+3}}{(264.15)} = 636 \text{ g.mol}^{-1}$$

2- كتاب الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني A₁ :



3- إيجاد الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني A₂ :

A₂- حمض دهني مشبع صيغته العامة من الشكل C_nH_{2n}O₂

$$n_{A_2} = CV_{(\text{NaOH})} = 5.10^{-3} \times 1 = 5.10^{-3} \text{ mol}$$

$$M_{A_2} = \frac{m}{n} = \frac{1,28}{5.10^{-3}} = 256 \text{ g.mol}^{-1}$$

. لدينا : صيغة الحمض من الشكل C_nH_{2n}O₂

$$14n + 32 = 256 \Rightarrow n = 16$$

ومنه صيغة الحمض من الشكل : CH₃-(CH₂)₁₄-COOH

4- إستنتاج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني A₃ :

- بما أنه لا يثبت اليود فهو حمض دهني مشبع صيغته العامة من الشكل C_nH_{2n}O₂

$$M_G + 3M_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{Glycérol}} + M_{A_1} + M_{A_2} + M_{A_3}$$

$$M_{A_3} = M_{\text{TG}} + 3M_E - M_{\text{GL}} - M_{A_1} - M_{A_2}$$

$$= 636 + 3 \times 18 - 92 - 254 - 256$$

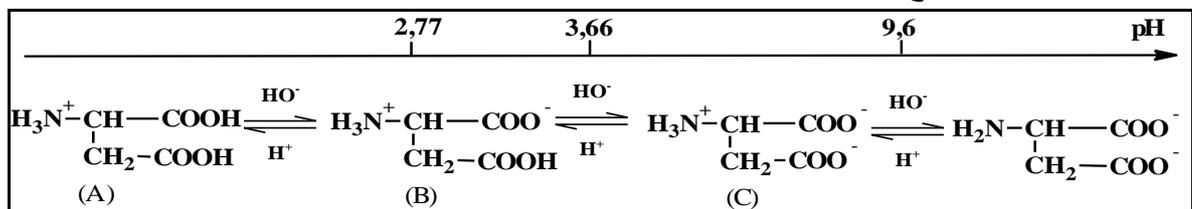
$$= 88 \text{ g.mol}^{-1}$$

. لدينا : صيغة الحمض من الشكل C_nH_{2n}O₂

$$14n + 32 = 88 \Rightarrow n = 4$$

ومنه صيغة الحمض من الشكل : CH₃-(CH₂)₂-COOH

(II) أ. إيجاد الصيغ A, B, C :



ب- استنتاج قيم pKa₂, pH_i, pKa_R :

$$pKa_2 = 9.6 \quad \dots \quad pH_i = 2.77 \quad pKa_R = 3.66$$

ج- حساب قيمة pKa₁ لحمض الأسبارتيك:

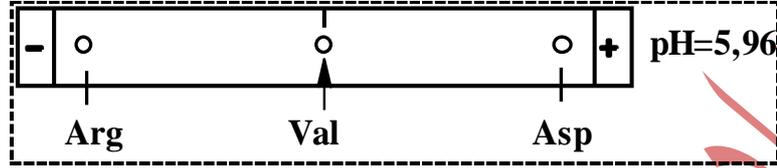
$$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} = \frac{pKa_1 + 3,66}{2} = 2,77$$

$$pKa_1 = 2(pH_i) - 3,66 = 2(2,77) - 3,66 = 1,88$$

$$pKa_1 = 1,88$$

د- 1 . استنتج قيمة pH الوسط : **pH = 5,96**

د- 2 . التوضيح على الرسم موضع الحمضين المتقيين على جهاز الهجرة مع التعليل :



التعليل :

♦ بالنسبة لـ Asp :

- $pH_{i(Asp)} < pH$ يكون على شكل أنيون يهاجر نحو القطب الموجب .

♦ بالنسبة لـ Arg :

- $pH_{i(Arg)} > pH$ يكون على شكل كاتيون يهاجر نحو القطب السالب .

التمرين الثالث: 05 نقاط

1- استنتاج كمية الحرارة التي اكتسبها المسعر و محتواه Q :

$$\sum Q = 0$$

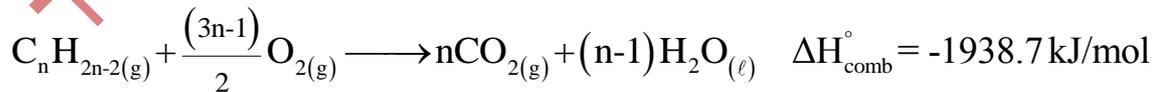
$$Q + Q_{comb} = 0 \Rightarrow Q = -Q_{comb}$$

$$= -(-969,35) = 969,35 \text{ kJ}$$

2- حساب أنطالبي الإحتراق ΔH_{comb}°

$$\Delta H_{comb}^\circ = \frac{Q_{comb}}{n} = \frac{-969,35}{0,5} = -1938,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3- كتابة معادلة احتراق الألسين :



4- استنتاج الصيغة النصف مفصلة للألسين: من معادلة الاحتراق نجد:

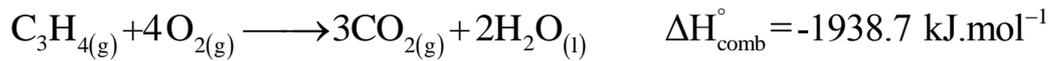
$$\Delta H_{comb}^\circ = n \Delta H_f^\circ (CO_2)_{(g)} + (n-1) \Delta H_f^\circ (H_2O)_{(l)} - \Delta H_f^\circ (C_n H_{2n-2})_{(g)} - \frac{(3n-1)}{2} \Delta H_f^\circ (O_2)_{(g)}$$

$$\Delta H_{comb}^\circ = n(-393) + (n-1)(-286) - (186,6)$$

$$-1938,7 = n(-393-286) + 286 - 186,6$$

$$n=3 \Rightarrow C_n H_{2n-2} \Rightarrow C_3 H_4 \Rightarrow CH_3-C \equiv CH$$

5- حساب التغير في الطاقة الداخلية ΔU لتفاعل الإحتراق عند 25°C .



$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g \cdot R \cdot T$$

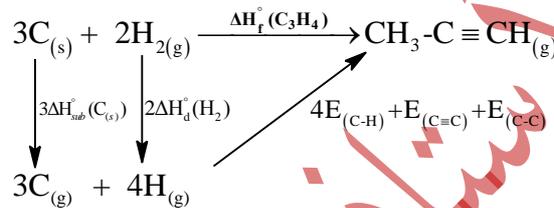
$$\Delta n_g = \sum n_{\text{produits}} - \sum n_{\text{réactifs}}$$

$$= 3 - 1 - 4 = -2 \text{ mol}$$

$$\Delta U = -1938.7 - (-2) \times (8,314) \times (298) \times 10^{-3}$$

$$= -1933.74 \text{ kJ}$$

6- كتابة معادلة تشكل الألسين ثم حساب $\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}_s)$:



$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_4) = 3\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) + 2\Delta H_d^\circ(\text{H-H}) - 4\Delta H_d^\circ(\text{C-H}) - \Delta H_d^\circ(\text{C-C}) - \Delta H_d^\circ(\text{C}\equiv\text{C})$$

$$-3\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) = 2\Delta H_d^\circ(\text{H-H}) - 4\Delta H_d^\circ(\text{C-H}) - \Delta H_d^\circ(\text{C-C}) - \Delta H_d^\circ(\text{C}\equiv\text{C}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_4)$$

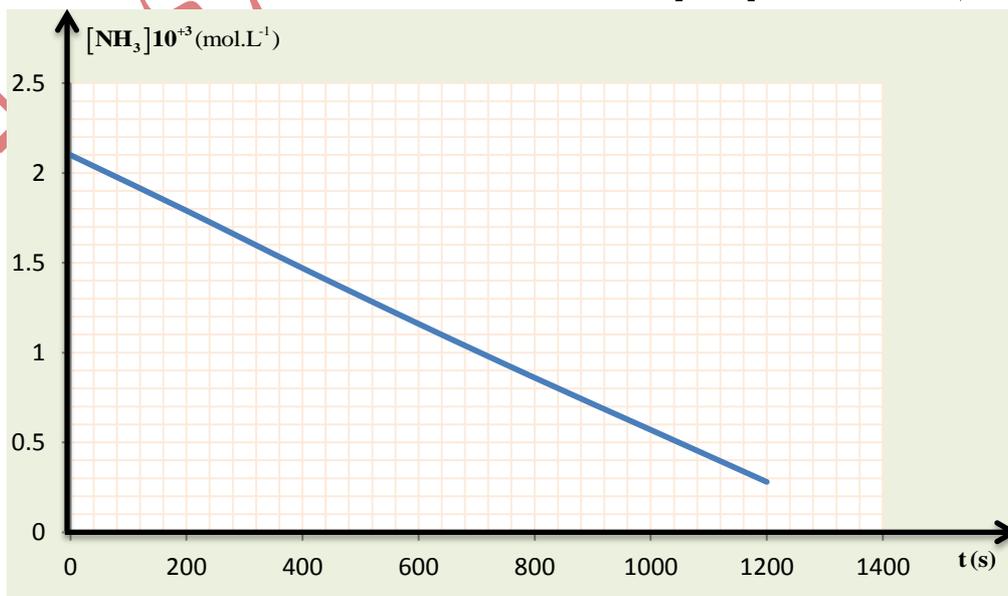
$$-3\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) = 2(436) - 4(413) - (348) - (839) - (186.6)$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) = \frac{-2153.6}{-3} = 717 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

التمرين الرابع: 05 نقاط

1- تبيان أن التفاعل من الرتبة صفر:

- رسم المنحنى $[\text{NH}_3] = f(t)$:



- البيان $[\text{NH}_3] = f(t)$ عبارة عن خط مستقيم مائل وميله سالب (-K) فالتفاعل من الرتبة صفر

2- حساب ثابت السرعة K بيانيا:

$$k = -\frac{[NH_3]_2 - [NH_3]_1}{t_2 - t_1}$$

$$= -\frac{(0,28 - 2,1) \times 10^{-3}}{1200 - 0} = 1,51 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3- حساب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

❖ التفاعل من الرتبة الصفر:

$$t_{1/2} = \frac{[NH_3]_0}{2k} = \frac{2,1 \times 10^{-3}}{2 \times 1,51 \times 10^{-6}} = 695,36 \text{ s}$$

$$= 10^4 \text{ s}$$

4- حساب سرعة التفاعل عند الزمن $t=500\text{s}$:

❖ لتفاعل من الرتبة الصفر:

$$v = k[NH_3]^0 = k = 1,51 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

5- حساب الزمن اللازم لتفكك 75% من NH_3 :

❖ حساب التركيز المتبقي:

$$\left| \begin{array}{l} 100\% \longrightarrow [NH_3]_0 \text{ mol.L}^{-1} \\ 25\% \longrightarrow [NH_3] \text{ mol.L}^{-1} \end{array} \right| \Rightarrow [NH_3] = \frac{25 \times 2,1 \times 10^{-3}}{100} = 0,26 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

❖ لدينا التفاعل من الرتبة صفر:

$$[NH_3] = -tk[NH_3]_0 \Rightarrow t = \frac{[NH_3]_0 - [NH_3]}{k}$$

$$= \frac{(2,1 - 0,26) \times 10^{-3}}{1,51 \times 10^{-6}} = 1218,54 \text{ s}$$