

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الأول)
مجموع	مجزأة	
01,50	0,25	التمرين الأول: (07 نقاط) -I 1) أ- حساب الكتلة المولية للفحم الهيدروجيني A: $d = \frac{M_A}{29} \Rightarrow M_A = 29 \times d = 29 \times 2,414 \quad \boxed{M_A = 70 \text{ g.mol}^{-1}}$ ب- إيجاد الصيغة المجملة للفحم الهيدروجيني A: $A : C_x H_y \quad M_A = 70 \text{ g.mol}^{-1}$ $C\% = 85,71\%$ $H\% = 100\% - 85,71\% = 14,29\%$ $\frac{12x}{85,71\%} = \frac{y}{14,29\%} = \frac{M_A}{100\%}$ $x = \frac{70 \times 85,71}{12 \times 100} = \boxed{5} \quad y = \frac{70 \times 14,29}{1 \times 100} = \boxed{10}$ الصيغة المجملة لـ A: C_5H_{10}
	0,25	
	0,25	
	2 x 0,25	
	0,25	
02,50	9 x 0,25	(2) أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات A ، B ، C ، D ، E ، F ، G ، H ، I : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (A) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ (B) CH_3-COOH (C) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ (D) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ (E) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array}$ (F) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{MgBr} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (G) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (H) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ (I)
	0,25	ب- مردود التفاعل (8): هو 67%

00,50	0,50	-II (1) المركب (J) لا تتأكسد وظيفته الكحولية لأنه كحول ثالثي (أو الكربون الوظيفي لا يحتوي هيدروجين) . (2) الصيغ نصف المفصلة للمركبات K ، L ، M :
01,50	3 x 0,50	(K) $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ (L) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ (M) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3$ (3)
01,00	0,50	أ- معادلة تفاعل البلمرة: $n \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3 \longrightarrow \left[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3 \right]_n$ ب- مقطع من البوليمير (P) يتكون من 4 وحدات بنائية:
0,50	0,50	$\cdots \cdots \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3 \cdots \cdots$
02,75	0,25	التمرين الثاني: (07 نقاط) I - (1) أ- حساب الكتلة المولية للحمض الدهني A: $\left. \begin{array}{l} M_A \longrightarrow M_{\text{KOH}} \times 10^3 \\ 1 \text{ g} \longrightarrow I_a \end{array} \right\} \Rightarrow M_A = \frac{1 \times M_{\text{KOH}} \times 10^3}{I_a}$ 0,125 $M_A = \frac{56 \times 10^3 \times 1}{184,21} \quad \boxed{M_A = 304 \text{ g.mol}^{-1}}$ ب- الصيغة المجملة للحمض الدهني A: $\left. \begin{array}{l} M_A \longrightarrow n M_{I_2} \\ 100 \text{ g} \longrightarrow I_i \end{array} \right\} \Rightarrow n = \frac{M_A \times I_i}{M_{I_2} \times 100}$ 0,125 $n = \frac{304 \times 334,21}{254 \times 100} \Rightarrow \boxed{n = 4}$

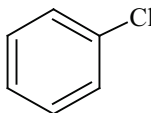
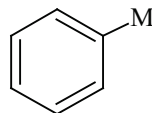
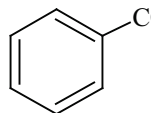
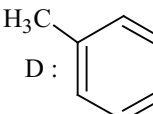
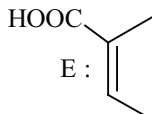
		عدد الروابط المضاعفة هو 4 ومنه الصيغة العامة للحمض تكون من الشكل: $C_nH_{2n-8}O_2$ 0,25 $M_A = 14n - 8 + 32 = 304 \Rightarrow n=20$ 0, 25 الصيغة المجملة للحمض الدهني A هي $C_{20}H_{32}O_2$ - الصيغة نصف المفصلة للحمض B : $M_B = M(C_nH_{2n}O_2) = 14n + 32 = 116 \text{ g.mol}^{-1}$ 0, 25 $n = \frac{116-32}{14} = 6$ ومنه الصيغة نصف المفصلة للحمض B: 0, 25 $CH_3-(CH_2)_4-COOH$ - الصيغة نصف المفصلة للحمض D : 0, 25 D: $HOOC-(CH_2)_x-COOH$ $\left. \begin{array}{l} \frac{4 \times 16}{48,48} = \frac{M_D}{100} \\ \end{array} \right\} \Rightarrow M_D = \frac{4 \times 16 \times 100}{48,48} \quad \boxed{M_D = 132 \text{ g.mol}^{-1}}$ 0,25 $132 = 45 + 14x + 45 \Rightarrow 14x=42 \Rightarrow \boxed{x=3}$ ملاحظة: تقبل الإجابة $A_{C:20} = B_{C:6} + 3C_{C:3} + D_{C:n}$ $20 = 6 + 9 + n \Rightarrow n = 5$ الصيغة نصف المفصلة للحمض D: 0,25 $HOOC-(CH_2)_3-COOH$ ج- الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني A : 0,25 A: $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_3-COOH$ و أ $CH_3-(CH_2)_3-(CH_2-CH=CH)_4-(CH_2)_3-COOH$ (2) أ- حساب عدد الروابط المضاعفة الموجودة في TG: 0,25 $M_{TG} \longrightarrow n M_{I_2}$ $100g \longrightarrow I_i$ 0,25 $\left. \begin{array}{l} 854 \text{ g.mol}^{-1} \longrightarrow n \times 254 \text{ g.mol}^{-1} \\ 100 g \longrightarrow I_i \end{array} \right\} \Rightarrow n = \frac{854 \times 118,97}{254 \times 100} \Rightarrow \boxed{n = 4}$
--	--	--

		ب- كتابة الصيغ نصف المفصلة الممكنة لـ TG: $ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3 \end{array} $ 0,25 $ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3 \end{array} $ 0,25
		-II (1) الصيغة نصف المفصلة لكل من Asp و Phe: $ \begin{array}{cc} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} & \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ & \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ & \\ \text{COOH} & \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Asp} & \text{Phe} \end{array} $ 00,50 2 x 0,25 (2) الأسبارتام يعطي نتيجة إيجابية مع كاشف كزانتو بروتتيك لاحتوائه على حمض أميني عطري Phe. 00,50 0,50 (3) تمثيل الماكبات الضوئية للحمض الأميني Phe حسب إسقاط فيشر: $ \begin{array}{ccc} \text{COOH} & & \text{COOH} \\ & & \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} & & \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ & & \\ \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $ 00,50 2 x 0,25 (4) أ- استنتاج قيمة $\text{pH}_i(\text{Phe})$: Phe لا يهاجر عند $\text{pH}=5,48$ كونه أيون متعادل كهربائياً و منه $\text{pH}_i(\text{Phe})=5,48$ 01,75 0,25

		ب - حساب قيمة pK_{a2} للفنيل ألانين و pH_i لحمض الأسبارتيك : $pH_i = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} \Rightarrow pK_{a2} = 2pH_i - pK_{a1}$ $pK_{a2} = 2(5,48) - 1,83 \quad \boxed{pK_{a2} = 9,13}$ Asp حمض أميني حامضي $pH_i = \frac{pK_{a1} + pK_{aR}}{2}$ $pH_i = \frac{1,88 + 3,66}{2} \quad \boxed{pH_i = 2,77}$ ج - الصيغتين الأيونيتين للحمض الأميني Asp عند $pH=9,60$: أي عند $pH=pK_{a2}$
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	2x0,25	$H_3N^+ - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_2 \\ \\ COO^- \end{array}}{CH} - COO^- , \quad H_2N - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_2 \\ \\ COO^- \end{array}}{CH} - COO^-$ التمرين الثالث: (06 نقاط) I - إيجاد قيمة التغير في الطاقة الداخلية ΔU عند $25^\circ C$: $HCl_{(g)} + \frac{1}{4} O_{2(g)} \longrightarrow \frac{1}{2} Cl_{2(g)} + \frac{1}{2} H_2O_{(l)} \quad \Delta H_r^\circ = -51 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta H_r^\circ = \Delta U + \Delta n_g RT \Rightarrow \Delta U = \Delta H_r^\circ - \Delta n_g RT , \quad T = 25 + 273 = 298K$ $\Delta n_g = \frac{1}{2} - \left(1 + \frac{1}{4}\right) = -0,75$ $\Delta U = -51 - [(-0,75) \times 8,314 \times 298 \times 10^{-3}]$ $\boxed{\Delta U = -49,14 \text{ kJ.mol}^{-1}}$ 2) حساب الأنطالبي $\Delta H_f^\circ (HCl_{(g)})$: $HCl_{(g)} + \frac{1}{4} O_{2(g)} \longrightarrow \frac{1}{2} Cl_{2(g)} + \frac{1}{2} H_2O_{(l)} \quad \Delta H_r^\circ = -51 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{réactifs})$ $\Delta H_r^\circ = \left[\frac{1}{2} \Delta H_f^\circ (Cl_{2(g)}) + \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ (H_2O_{(l)}) \right] - \left[\Delta H_f^\circ (HCl_{(g)}) + \frac{1}{4} \Delta H_f^\circ (O_{2(g)}) \right]$ $-51 = \left[\frac{1}{2}(0) + \frac{1}{2}(-286) \right] - \left[\Delta H_f^\circ (HCl_{(g)}) + \frac{1}{4}(0) \right]$ $\Delta H_f^\circ (HCl_{(g)}) = 51 - 143$ $\boxed{\Delta H_f^\circ (HCl_{(g)}) = -92 \text{ kJ.mol}^{-1}}$
01,00		
	0,50	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,25	
	0,	

01,75	4x0,25	(3) أ- إكمال المخطط: $ \begin{array}{ccc} \text{HCl}_{(g)} + \frac{1}{4} \text{O}_{2(g)} & \xrightarrow{\Delta H_r^\circ} & \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \\ \downarrow E_{\text{H-Cl}} & & \uparrow -\frac{1}{2} \Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) \\ \frac{1}{4} E_{\text{O=O}} & & \\ \downarrow & & \\ \text{H}_{(g)} + \text{Cl}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{(g)} & \xrightarrow[-E_{\text{O-H}}]{-\frac{1}{2} E_{\text{Cl-Cl}}} & \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_{(g)} \end{array} $
		ب- حساب أنطالبي التبخر للماء $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)})$ عند 25°C: $\Delta H_r^\circ = E_{\text{H-Cl}} + \frac{1}{4} E_{\text{O=O}} - \frac{1}{2} E_{\text{Cl-Cl}} - E_{\text{O-H}} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)})$ $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 2 \left[E_{\text{H-Cl}} + \frac{1}{4} E_{\text{O=O}} - \frac{1}{2} E_{\text{Cl-Cl}} - E_{\text{O-H}} - \Delta H_r^\circ \right]$ $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 2 \left[431 + \frac{1}{4}(498) - \frac{1}{2}(243) - 463 - (-51) \right]$ $\boxed{\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
		(4) حساب الأنطالبي ΔH_r° عند 120°C: هناك تغير في الحالة الفيزيائية للماء من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية $T_0 = 25 + 273 = 298\text{K}, T_1 = 100 + 273 = 373\text{K}, T_2 = 120 + 273 = 393\text{K}$ $\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_{p1} dT + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p2} dT$ $\Delta C_{p1} = \left[\frac{1}{2} C_p(\text{Cl}_{2(g)}) + \frac{1}{2} C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) \right] - \left[C_p(\text{HCl}_{(g)}) + \frac{1}{4} C_p(\text{O}_{2(g)}) \right]$ $\Delta C_{p1} = \left[\frac{1}{2}(33,91) + \frac{1}{2}(75,29) \right] - \left[(29,12) + \frac{1}{4}(29,36) \right]$ $\boxed{\Delta C_{p1} = 18,14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$ $\Delta C_{p2} = \left[\frac{1}{2} C_p(\text{Cl}_{2(g)}) + \frac{1}{2} C_p(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) \right] - \left[C_p(\text{HCl}_{(g)}) + \frac{1}{4} C_p(\text{O}_{2(g)}) \right]$ $\Delta C_{p2} = \left[\frac{1}{2}(33,91) + \frac{1}{2}(33,58) \right] - \left[(29,12) + \frac{1}{4}(29,36) \right]$ $\boxed{\Delta C_{p2} = -2,715 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$

	0,25	$\Delta H_{393}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{373} \Delta C_{p1} dT + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \int_{373}^{393} \Delta C_{p2} dT$ $\Delta H_{393}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta C_{p1} (T_1 - T_0) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \Delta C_{p2} (T_2 - T_1)$ $\Delta H_{393}^{\circ} = -51000 + 18,14(373 - 298) + \frac{1}{2}(40700) - 2,715(393 - 373)$ $\Delta H_{393}^{\circ} = -51000 + 1360,5 + 20350 - 54,3 = -29343,8 \text{ J.mol}^{-1}$
	0,50	$\Delta H_{393}^{\circ} = -29,34 \text{ kJ.mol}^{-1}$

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)
مجموع	مجزأة	
01,75		التمرين الأول: (07 نقاط) 1 أ- حساب الكتلة المولية للمونومير M_1 : $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH} + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{NaOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COONa} + 2\text{H}_2\text{O}$ $1\text{mol}(M_1) \longrightarrow 2\text{mol}(\text{NaOH})$ $\left. \begin{array}{l} M(M_1) \longrightarrow 2 \times M(\text{NaOH}) \\ 0,73\text{g} \longrightarrow 0,5 \times 20 \times 10^{-3} \times 40 \end{array} \right\} \Rightarrow M(M_1) = \frac{0,73\text{g} \times 2 \times M(\text{NaOH})}{0,5 \times 20 \times 10^{-3} \times 40}$ $M(M_1) = 146\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ طريقة أخرى: $n(\text{NaOH}) = 2n(M_1) \Rightarrow n(M_1) = \frac{n(\text{NaOH})}{2} = \frac{C \times V}{2} = \frac{0,5 \times 20 \times 10^{-3}}{2} = 5 \times 10^{-3} \text{mol}$ $M(M_1) = \frac{m}{n(M_1)} = \frac{0,73}{5 \times 10^{-3}} = 146\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ب- استنتاج الصيغة نصف المفصلة للمونومير M_1: لدينا: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ $M(M_1) = 14n + 90 = 146 \Rightarrow n = \frac{146 - 90}{14} = 4, \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
	0,25	
	0,50	
	0,25	
4,25		2 أ- استنتاج صيغة المونومير M_2 : $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ ب - إيجاد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: A:  B:  C:  D:  E:  ج- نوع البلمرة في التفاعل رقم 6: بلمرة بالتكاثف
	0,50	
	5x0,50	
	0,50	

		د- حساب درجة البلمرة : $M_{\text{motif}} = 14 \times 12 + 16 + 4 \times 16 = 248 \text{ g.mol}^{-1}$ $n = \frac{M_p}{M_{\text{motif}}} = \frac{248000}{248} = 1000$ (3) كتابة معادلتَي التفاعلين: $\text{Cyclohexanol} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Cyclohexene} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cyclohexene} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ ملاحظة: تقبل الإجابة التالية $\text{Cyclohexanol} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{Cyclohexanone}$ $\text{Cyclohexanone} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ التمرين الثاني: (06 نقاط) -I
01,00	0,25 0,50 0,50	1 أ- إيجاد الصيغة نصف المفصلة للحمض (B) : $\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol B} \longrightarrow 1 \text{ mol KOH} \\ M_B (\text{g / mol}) \longrightarrow 56 (\text{g / mol}) \\ 2,6 \text{ g} \longrightarrow 1,12 \text{ g} \end{array} \right\} \Rightarrow M_B = \frac{2,6 \times 56}{1,12} = 130 \text{ g.mol}^{-1}$ $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ $15 + 14n + 45 = 130 \Rightarrow n = \frac{130 - 60}{14} = 5$ $B : \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{COOH}$
01,25	0,25 0,25 0,25	ب - استنتاج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (A): $A : \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$ 2 أ- إيجاد عدد الروابط المضاعفة الموجودة في الغليسريد (G): $\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol G} \longrightarrow x \text{ mol I}_2 \\ 0,1 \text{ mol} \longrightarrow \frac{25,4}{254} \text{ mol} \end{array} \right\} \Rightarrow x = 1$
01,75	0,50	توجد رابطة مزدوجة واحدة في الغليسريد (G).

		ب- بما أن الغليسريد يحتوي على رابطة مزدوجة واحدة فإنه أحادي الغليسريد والصيغ نصف المفصلة الممكنة له هي: $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH—O—C} \begin{array}{l} \text{//O} \\ \text{—(CH}_2\text{)}_7\text{—CH=CH—(CH}_2\text{)}_5\text{—CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—O—C} \begin{array}{l} \text{//O} \\ \text{—(CH}_2\text{)}_7\text{—CH=CH—(CH}_2\text{)}_5\text{—CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CH—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array}$ ج- حساب قرينة اليود للغليسريد (G) : $M_G = 19 \times 12 + 36 + 4 \times 16 = 328 \text{ g.mol}^{-1}$ $\left. \begin{array}{l} M_G \longrightarrow 254 \\ 328 \longrightarrow 254 \\ 100 \text{ g} \longrightarrow I_i \end{array} \right\} \Rightarrow I_i = \frac{254 \times 100}{328} = 77,44$ ملاحظة: طريقة أخرى لحساب M_G : $M_G + M_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{glycérol}} + M_A$ $M_G = 92 + 254 - 18 = 328 \text{ g.mol}^{-1}$ -II (1) صيغة ثلاثي البيبتيد عند $\text{pH} = 13$: $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N—CH—C} \begin{array}{l} \text{//O} \\ \text{—NH—CH}_2\text{—C} \begin{array}{l} \text{//O} \\ \text{—NH—CH—COO}^- \end{array} \end{array} \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_3 \qquad \qquad \qquad (\text{CH}_2)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH} \qquad \qquad \qquad \text{COO}^- \\ \\ \text{HN=C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
00,50	0,50	

00,75	3x0,25	(2) كتابة صيغ الأحماض الأمينية المكونة للبيبتيد: $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{Glu}}{\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}}-\text{COOH}, \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}, \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{Gly}}{\underset{\text{CH}_2-\text{COOH}}{\text{CH}}}-\text{COOH}$ $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{Arg}}{\underset{\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}}{\text{CH}}}-\text{COOH}$
01,75	4x0,25	(3) أ- كتابة الصيغ الأيونية لـ Arg عند تغير قيمة الـ pH من 1 إلى 13: $\begin{array}{ccccccc} 1 & & \text{pKa}_1=2,17 & & \text{pKa}_2=9,04 & & \text{pH}_i & & \text{pKa}_R=12,48 & & 13 \\ \hline \text{H}_3\text{N}^+-\underset{\text{H}_2\text{N}^+=\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}}{\underset{\text{NH}}{\text{CH}}}-\text{COOH} & \rightleftharpoons & \text{H}_3\text{N}^+-\underset{\text{H}_2\text{N}^+=\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}}{\underset{\text{NH}}{\text{CH}}}-\text{COO}^- & \rightleftharpoons & \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{H}_2\text{N}^+=\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}}{\underset{\text{NH}}{\text{CH}}}-\text{COO}^- & \rightleftharpoons & \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}}{\underset{\text{NH}}{\text{CH}}}-\text{COO}^- \end{array}$
	2x0,25	ب - حساب قيمة pH_i لـ Arg: $\text{pH}_i(\text{Arg}) = \frac{\text{pKa}_2 + \text{pKa}_R}{2} = \frac{9,04 + 12,48}{2} = 10,76$
	0,25	ج - الصيغة السائدة لـ Arg عند $\text{pH}=12$ هي: $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{H}_2\text{N}^+=\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}}{\underset{\text{NH}}{\text{CH}}}-\text{COO}^-$

التمرين الثالث : (07 نقاط)

(1 - I) حساب كمية الحرارة Q_1 و Q_{fus} :

01,00

0,50

$$Q_1 = m_2 c_g \Delta T = m_2 c_g (273 - T_2) = 10 \times 2,03 (273 - 271) = 40,6 \text{ J}$$

0,25

$$Q_{fus} = m_2 L_{f(\text{glace})}$$

0,25

$$Q_{fus} = 10 \times 334,45 = 3344,5 \text{ J}$$

(2) حساب درجة حرارة التوازن T_{eq} :

01,00

0,25

$$Q_2 = m_2 c_e (T_{eq} - 273) = 10 \times 4,185 T_{eq} - 10 \times 4,185 \times 273 = 41,85 T_{eq} - 11425,05$$

0,25

$$Q_3 = (C_{cal} + m_1 c_e)(T_{eq} - T_1) = (200 + 200 \times 4,185) T_{eq} - (200 + 200 \times 4,185) T_1$$

$$= 1037 T_{eq} - 1037 \times 303 = 1037 T_{eq} - 314211$$

0,25

$$\sum Q = 0$$

$$Q_1 + Q_{fus} + Q_2 + Q_3 = 0$$

$$40,6 + 3344,5 + 41,85 T_{eq} - 11425,05 + 1037 T_{eq} - 314211 = 0$$

0,25

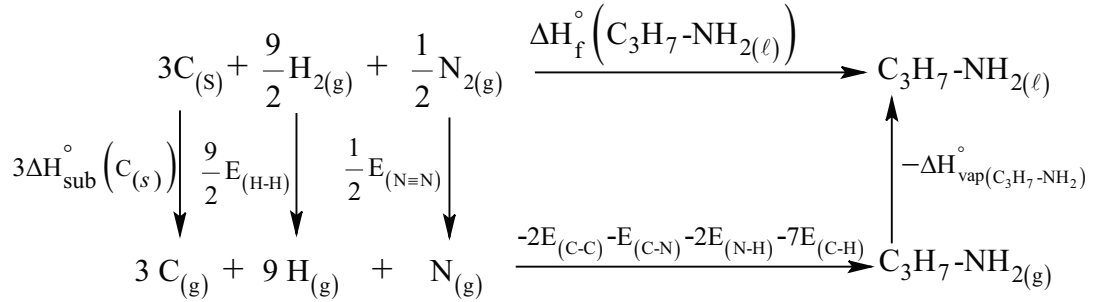
$$1078,85 T_{eq} - 322250,95 = 0 \Rightarrow T_{eq} = \frac{322250,95}{1078,85} = 298,7 \text{ K} = 25,7^\circ \text{C}$$

-II

(1) أ- إكمال المخطط:

01,75

1,00



ب - حساب أنطالبي تشكل بروبيل أمين السائل $\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(l)})$

0,50

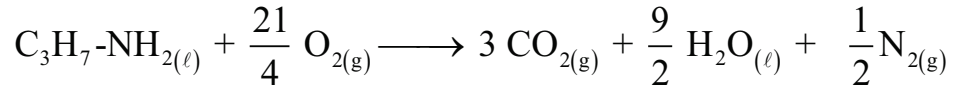
$$\begin{aligned}
 \Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(l)}) &= 3\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) + \frac{9}{2}E_{(\text{H-H})} + \frac{1}{2}E_{(\text{N}\equiv\text{N})} - 2E_{(\text{C-C})} - E_{(\text{C-N})} \\
 &\quad - 2E_{(\text{N-H})} - 7E_{(\text{C-H})} - \Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_2)
 \end{aligned}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(l)}) = 3(717) + \frac{9}{2}(436) + \frac{1}{2}(945) - 2(348) - 292 - 2(390) - 7(413) - 29,2$$

0,25

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(l)}) = -102,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(2) أ- موازنة معادلة الاحتراق:



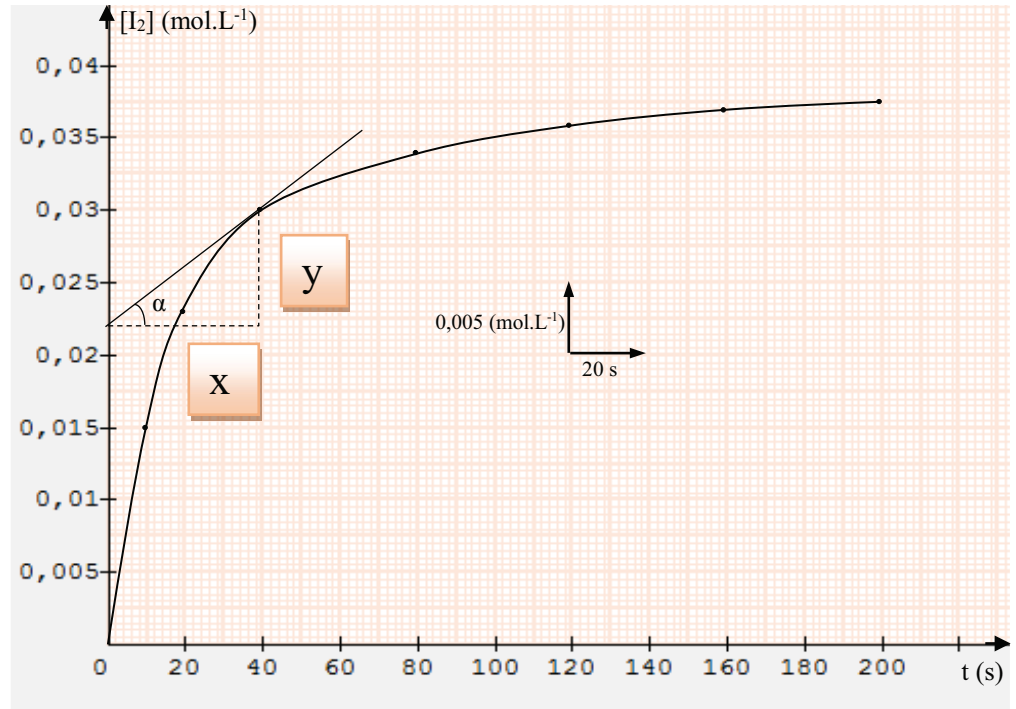
ب - حساب انطالبي احتراق بروبيل أمين السائل $\Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(\ell)})$:

$$\Delta H_{\text{comb}}^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(\ell)}) = \sum \Delta H_f^0(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{reactifs})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{comb}}^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(\ell)}) &= 3\Delta H_f^0(\text{CO}_{2(\text{g})}) + \frac{9}{2}\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) - \Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(\ell)}) \\ &\quad - \frac{21}{4}\Delta H_f^0(\text{O}_{2(\text{g})}) \\ &= 3(-393) + \frac{9}{2}(-286) - (-102,7) - \frac{21}{4}(0) \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{comb}}^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_2)_{(\ell)} = -2363,3 \text{ kJ/mol}$$

III- (1) رسم المنحنى $[I_2]=f(t)$:



(2) حساب السرعة المتوسطة V_{moy} :

$$V_{\text{moy}} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{[I_2]_2 - [I_2]_1}{t_2 - t_1} = \frac{0,030 - 0,023}{40 - 20} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(3) إيجاد قيمة السرعة اللحظية V_t عند $t=40\text{s}$:

$$\text{tg} \alpha = \frac{y \times 0,005}{x \times 20} = \frac{1,6 \times 0,005}{2 \times 20}$$

$$V_t = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$