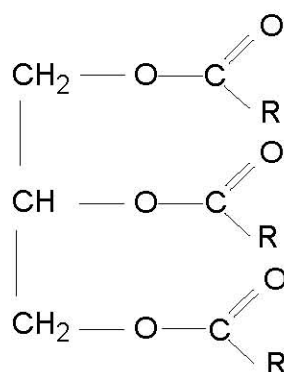


العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
1.25		التمرين الأول: (07 نقاط)
		(1) أ- حساب الكتلة المولية للمركب العضوي (A) :
	0.25	$d = \frac{M_A}{29} \Rightarrow M_A = d \times 29$
	0.25	$M_A = 3,45 \times 29 = 100,05 \text{ g.mol}^{-1}$
		ب- إيجاد الصيغة المجملة للمركب العضوي (A) :
	0.25	$M_A = 14n + 16$ ومنه $M_A = 12n + 2n + 16$
1.75	0.25	$n = \frac{100,05 - 16}{14} = 6$
	0.25	$C_6H_{12}O$
	0.25	(2) أ- طبيعة المركب العضوي (A) : سيتون.
		ب- الصيغ نصف المفصلة الممكنة للمركب العضوي (A) :
		$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_3 \quad CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{ }}{CH} - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_3$
	0.25 x 6	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_2 - CH_3 \quad CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{ }}{CH} - CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_3$
0.50	0.25	$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{ }}{\overset{\overset{CH_3O}{ }}{C}} - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_3 \quad CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{ }}{CH} - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_2 - CH_3$
	0.25	(3) أ- صنف الكحول (B) : كحول ثانوي.
		ب- يمكن استعمال في عملية الإرجاع إحدى المركبات $LiAlH_4$ أو H_2/Ni
		(4) أ- استنتاج صيغ المركبات العضوية A ، B ، C ، D :
2.50	0.50 x 4	$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{ }}{CH} - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_2 - CH_3 \quad CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{ }}{CH} - \underset{\underset{OH}{ }}{CH} - CH_2 - CH_3$
		(A) (B)
		$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{ }}{C} = CH - CH_2 - CH_3 \quad CH_3 - CH_2 - CHO$
		(C) (D)



1	0.50	(2) أ- الصيغة نصف المفصلة لحمض الأوليك:				
		$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$				
		ب- الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الغليسريد:				
	0.25	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \end{array}$				
	0.25	اسم ثلاثي الغليسريد: ثلاثي الأوليين.				
	0.25	(1-II)				
1	x 2	أ- يعطي رباعي الببتيد P نتيجة إيجابية مع كاشف بيوري (لون بنفسجي) لأنه يحتوي على الروابط الببتيدية.				
	0.25 x 2	ب- لا يعطي رباعي الببتيد P نتيجة إيجابية مع كاشف كزانتوبروتيك لأنه لا يحتوي على حمض أميني عطري (أروماتي).				
		(2) أ- كتابة صيغ الأحماض الأمينية:				
4.50	0.25 x 4	<table><tr><td>$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ Asp</td><td>$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Ala</td><td>$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ Ser</td><td>$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Lys</td></tr></table>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ Asp	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Ala	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ Ser	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Lys
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ Asp	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Ala	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ Ser	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Lys			
	0.25 x 4	ب- تصنيف الأحماض الأمينية: Asp: حمض أميني حامضي. Ala: حمض أميني بسيط. Ser: حمض أميني هيدروكسيلي (حمض أميني كحولي). Lys: حمض أميني قاعدي.				

ج- حساب pH_i لكل حمض أميني:

0.25
2×

$$Ser : pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = \frac{2,21 + 9,15}{2}$$

$$pH_i = 5,68$$

0.25
2×

$$Ala : pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = \frac{2,34 + 9,69}{2}$$

$$pH_i = 6,01$$

0.25
2×

$$Asp : pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} = \frac{1,88 + 3,66}{2}$$

$$pH_i = 2,77$$

0.25
2×

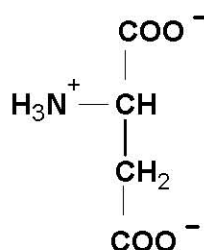
$$Lys : pH_i = \frac{pKa_2 + pKa_R}{2} = \frac{8,95 + 10,53}{2}$$

$$pH_i = 9,74$$

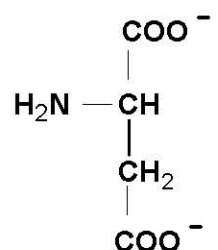
د- صيغة الحمض الأميني Asp عند $pH = 9,74$:

لدينا مزيج من :

0.25



و



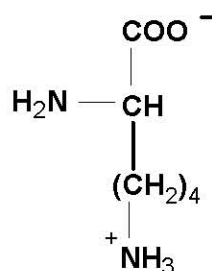
(بنسبة أكبر)

- صيغة الحمض الأميني Lys عند $pH = 9,74$:

$$pH = pH_i(Lys)$$

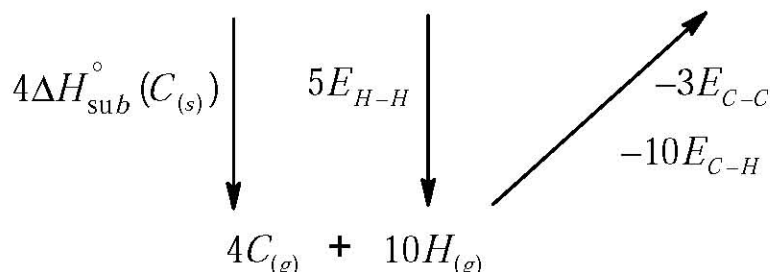
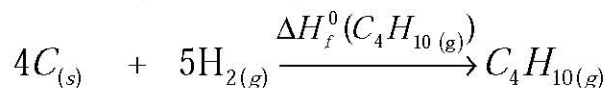
لدينا أيون متعادل كهربائيا

0.25



التمرين الثالث: (06 نقاط)

(1) حساب أنطالبي التشكل لغاز البوتان $\Delta H_f^0(C_4H_{10(g)})$



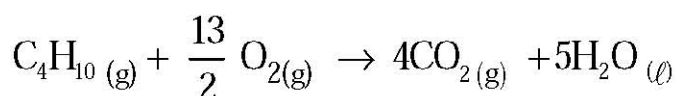
0.50

$$\Delta H_f^0(C_4H_{10(g)}) = 4\Delta H_{sub}^0(C_{(s)}) + 5E_{H-H} - 3E_{C-C} - 10E_{C-H}$$

$$\Delta H_f^0(C_4H_{10(g)}) = 4(717) + 5(436) - 3(348) - 10(413)$$

$$\Delta H_f^0(C_4H_{10(g)}) = -126 kJ.mol^{-1}$$

(2) أ- معادلة الاحتراق التام لغاز البوتان عند $25^\circ C$:



0.50

ب- حساب أنطالبي الاحتراق:

$$\Delta H_{comb} = \Sigma \Delta H_f^0(Produits) - \Sigma \Delta H_f^0(Réactifs)$$

$$\Delta H_{comb} = (4\Delta H_f^0(CO_{2(g)}) + 5\Delta H_f^0(H_2O_{(l)})) - \left(\Delta H_f^0(C_4H_{10(g)}) + \frac{13}{2} \Delta H_f^0(O_{2(g)}) \right)$$

0.50

$$\Delta H_{comb} = 4(-393) + 5(-286) - (-126) - \frac{13}{2}(0)$$

0.25

$$\Delta H_{comb} = -2876 kJ.mol^{-1}$$

0.25

التفاعل ناشر للحرارة.

0.25

التعليل: $\Delta H_{comb} < 0$

ج- حساب مقدار التغير في الطاقة الداخلية ΔU لاحتراق غاز البوتان عند $25^\circ C$:

0.25

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)} RT$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_{(g)} RT$$

0.25

$$\Delta n_{(g)} = 4 - (1 + \frac{13}{2}) = -3,5 \text{ mol}$$

1.50	0.25	$T = 25 + 273 = 298K$ $\Delta U = -2876 - (-3,5).8,314.10^{-3}.298$ $\Delta U = -2867,33 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	0.25	(3) حساب درجة الحرارة عندما تكون $\Delta H_{comb}(C_4H_{10(g)}) = -2870 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	0.25	$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT$
	0.25	$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \Delta C_P (T - T_0)$
	0.25	$T - T_0 = \frac{\Delta H_T - \Delta H_{T_0}}{\Delta C_P} \Rightarrow T = \frac{\Delta H_T - \Delta H_{T_0}}{\Delta C_P} + T_0$
	0.25	$\Delta C_P = (4C_{PCO_2(g)} + 5C_{PH_2O(l)}) - (C_{PC_4H_{10(g)}} + \frac{13}{2}C_{PO_2(g)})$
	0.25	$\Delta C_P = (4 \times 37,20 + 5 \times 75,30) - (100,6 + \frac{13}{2} \times 29,37)$
	0.25	$\Delta C_P = 233,79 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$
	0.25	$T = \frac{-2870 - (-2876)}{233,79 \times 10^{-3}} + 298$
	0.25	$T = 323,7K = 50,7^\circ C$
1		(4) حساب عمل التمدد:
		عند درجة حرارة ثابتة يعطى العمل بالعلاقة:
	0.5	$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
	0.25	$W = -0,5 \times 8,314 \times 298 \ln \frac{10}{3}$
		$W = -1491,46 \text{ J}$
	0.25	$W = -1,49 \text{ kJ}$

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)
مجموع	مجزأة	
2.25		التمرين الأول: (07 نقاط)
	0.25	1) أ- إيجاد الصيغة المجملة للمركب A: $M_{(C_xH_yN)} = 12x + y + 14$ $N\% = 100 - (69,56 + 10,14) = 20,3$
	0.25	$\left. \begin{array}{l} M \longrightarrow 14 \\ 100 \longrightarrow 20,3 \end{array} \right\} \Rightarrow M = \frac{14 \times 100}{20,3} = 69 \text{ g/mol}$
	0.25	$\left. \begin{array}{l} 69 \longrightarrow 12x \\ 100 \longrightarrow 69,56 \end{array} \right\} \Rightarrow x = \frac{69,56 \times 69}{12 \times 100} = 4$
	0.25	$\left. \begin{array}{l} 69 \longrightarrow y \\ 100 \longrightarrow 10,14 \end{array} \right\} \Rightarrow y = \frac{10,14 \times 69}{100} = 7$
4.75	0.25	(A) $C_4H_7N \Rightarrow C_3H_7 - C \equiv N$
	0.50	ب- الصيغ نصف المفصلة الممكنة للمركب A هي:
	x 2	$\begin{array}{c} CH_3-CH-C \equiv N \\ \\ CH_3 \end{array} \quad \quad CH_3-CH_2-CH_2-C \equiv N$
	9×0.50	2) أ- الصيغ نصف المفصلة لـ A, B, C, D, E, F, G, H, I:
	0.25	A: $CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C \equiv N$ B: $CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C \equiv NMgBr$ C: $CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C \equiv NH$ D: $CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C=O$ E: $CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH-OH$ F: $CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH-Cl$ G: $CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH \cdot MgCl$ H: $H_3C-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH-CH_3$ I: $H_3C-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C \equiv C-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_3$
	0.25	ب- نوع البلمرة في التفاعل (9): بلمرة بالضم.

التمرين الثاني: (07 نقاط)

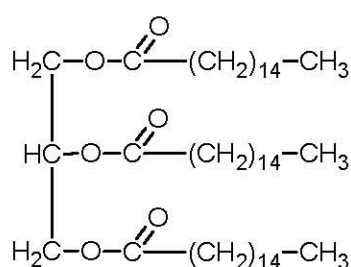
I - (1) حمض دهني مشبع صيغته العامة $C_nH_{2n}O_2$:

$$M = 12n + 2n + 2 \times 16 = 14n + 32$$

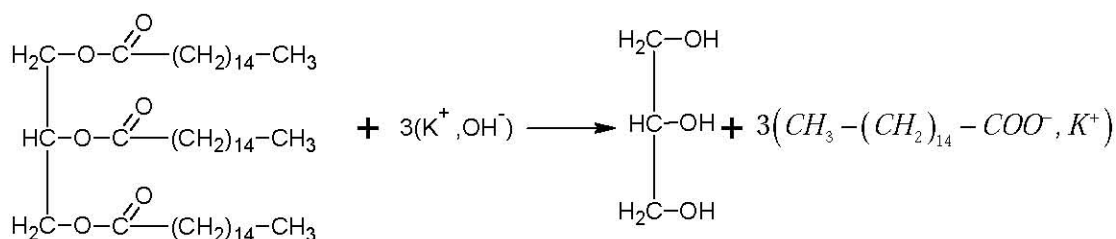
$$256 = 14n + 32 \Rightarrow n = \frac{256 - 32}{14} = 16$$

- صيغته نصف المفصلة $CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$

(2) أ- الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الغليسريد (A):



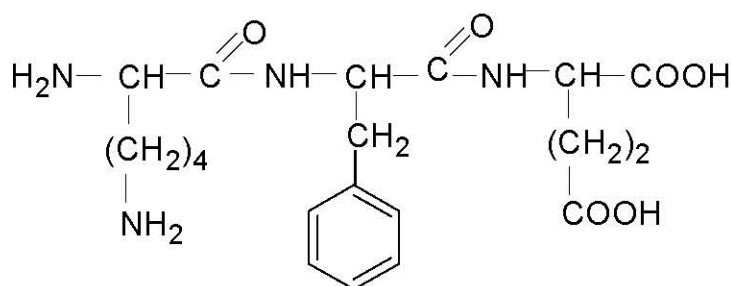
ب- معادلة تصبن ثلاثي الغليسريد مع هيدروكسيد البوتاسيوم KOH:



II - (1) تصنيف الأحماض الأمينية:

حمض أميني أروماتي	Phe
حمض أميني قاعدي	Lys
حمض أميني حامضي	Glu

(2) الصيغة نصف المفصلة للبيتيد Lys--Phe -- Glu:

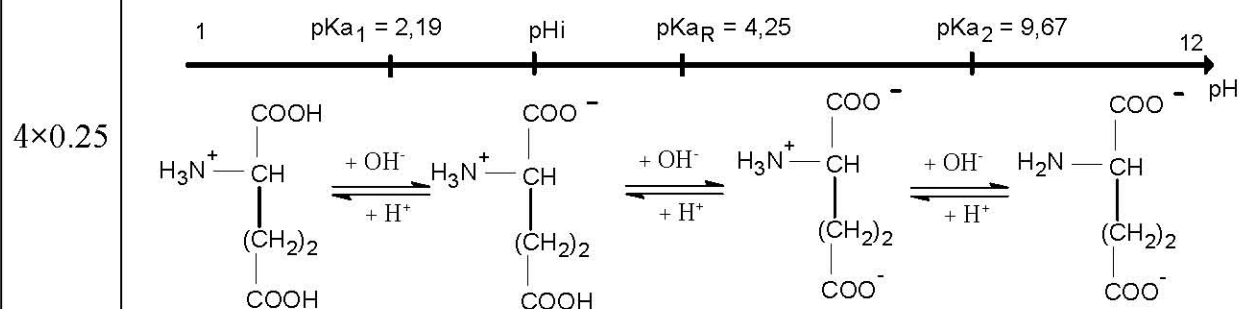


- اسم البيتيد: ليزيل فنيل ألانيل غلوتاميك.

(3) أ- حساب pH_i لكل حمض أميني:

	pH_i	الحمض الاميني
2.50	$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} = \frac{2,19 + 4,25}{2} = 3,22$	Glu
2.50	$pH_i = \frac{pKa_R + pKa_2}{2} = \frac{10,53 + 8,95}{2} = 9,74$	Lys
2.50	$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = \frac{1,83 + 9,13}{2} = 5,48$	Phe

ب- صيغ حمض الغلوتاميك Glu عند تغير الـ pH من 1 إلى 12 :



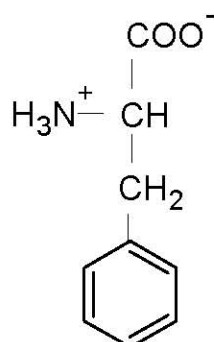
(4) تحديد مواضع الأحماض الأمينية عند $pH=5,5$ على شريط الهجرة الكهربائية:



التعليق:

* الصيغة السائدة لـ Phe عند $pH=5,5$:

$pH=pHi$ فإن Phe (أيون متعادل كهربائيا) لا يهاجر.



0.25	* الصيغة السائدة لـ Lys عند pH=5,5 : $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$ يهاجر نحو القطب السالب.
0.25	* الصيغة السائدة لـ Glu عند pH=5,5 : $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$ يهاجر نحو القطب الموجب.
1.75	التمرين الثالث: (06 نقاط) 1) أ- استنتاج عبارة أنطالبي التشكل للألكان $\Delta H_f^0(C_nH_{2n+2(g)})$ بدلالة n : $\begin{array}{ccc} n \text{C}_{(s)} + (n+1) \text{H}_{2(g)} & \xrightarrow{\Delta H_f^0(C_nH_{2n+2(g)})} & \text{C}_n\text{H}_{2n+2(g)} \\ \downarrow n\Delta H_{\text{sub}}^0(C_{(s)}) \quad \downarrow (n+1)E_{\text{H-H}} & \nearrow & \begin{array}{l} -(n-1)E_{\text{C-C}} \\ -(2n+2)E_{\text{C-H}} \end{array} \\ n \text{C}_{(g)} + (2n+2) \text{H}_{(g)} & & \end{array}$ 0.25 $\Delta H_f^0(C_nH_{2n+2(g)}) = n\Delta H_{\text{sub}}^0(C_{(s)}) + (n+1)E_{\text{H-H}} - (n-1)E_{\text{C-C}} - (2n+2)E_{\text{C-H}}$ 0.25 $\Delta H_f^0(C_nH_{2n+2(g)}) = n(717) + (n+1)(436) - (n-1)(348) - (2n+2)(413)$ $\Delta H_f^0(C_nH_{2n+2(g)}) = 717n + 436n + 436 - 348n + 348 - 2(413)n - 2(413)$ $\Delta H_f^0(C_nH_{2n+2(g)}) = 1153n - 1174n + 784 - 826$ 0.25 $\Delta H_f^0(C_nH_{2n+2(g)}) = (-21n - 42) \text{kJ.mol}^{-1}$

		ب- استنتاج الصيغة المجملية للألكان:
		$\Delta H_f^0 (C_n H_{2n+2(g)}) = - 21n - 42$
	0.25	$-84.6 = - 21n - 42 \Rightarrow n = \frac{-84.6 + 42}{- 21}$
	0.25	$n = 2 \Rightarrow C_2 H_6$
		2) أ- كتابة معادلة تفاعل هدرجة الإيثيلين:
1.75	0.50	$CH_2 = CH_2 (g) + H_{2(g)} \longrightarrow CH_3 - CH_3 (g)$
		ب- استنتاج أنطالبي تفاعل هدرجة الإيثيلين (ΔH_4^0):
	0.25	$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_1^0$
	0.25	$2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(\ell)} \longrightarrow CH_3 - CH_3 (g) + \frac{7}{2} O_{2(g)} \quad -\Delta H_2^0$
	0.25	$CH_2 = CH_2 (g) + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_3^0$
		$\underline{CH_2=CH_2 (g) + H_{2(g)} \longrightarrow CH_3-CH_3 (g) \quad \Delta H_4^0}$
	0.25	$\Delta H_4^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0$
		$\Delta H_4^0 = -285,8 + 1559,8 - 1411,3$
	0.25	$\Delta H_4^0 = -137,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$
		3) أ- حساب طاقة الرابطة (O-H):
		$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^0 (H_2O_{(\ell)})} H_2O_{(\ell)}$
	0.50	$\begin{array}{ccc} \downarrow E_{H-H} & \frac{1}{2} E_{O=O} \downarrow & \uparrow -\Delta H_{vap}^0 (H_2O) \\ 2H_{(g)} + O_{(g)} & \xrightarrow{-2E_{O-H}} & H_2O_{(g)} \end{array}$
2.50	0.25	$\Delta H_f^0 (H_2O_{(\ell)}) = E_{H-H} + \frac{1}{2} E_{O=O} - 2E_{O-H} - \Delta H_{vap}^0 (H_2O)$
		$-285,8 = 436 + \frac{1}{2}(498) - 2E_{O-H} - (44)$
		$2E_{O-H} = 436 + 249 - 44 + 285,8$
	0.25	$E_{O-H} = 463,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

ب- حساب أنطالبي التفاعل عند $T=80^{\circ}\text{C}$

بتطبيق علاقة كيرشوف:

$$0.25 \quad \Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT$$

$$0.25 \quad \Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \Delta C_P (T - T_0)$$

$$T_0 = 25 + 273 = 298\text{K}$$

$$T = 80 + 273 = 353\text{K}$$

$$0.25 \quad \Delta C_P = C_{PH_2O(l)} - (C_{PH_2(g)} + \frac{1}{2}C_{PO_2(g)})$$

$$\Delta C_P = 75,30 - (28,84 + 14,68)$$

$$0.25 \quad \Delta C_P = 31,78 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$$

$$0.25 \quad \Delta H_{353} = -285,8 + 31,78 \cdot 10^{-3} (353 - 298) = -285,8 + 1,7479$$

$$0.25 \quad \Delta H_{353} = -284.05 \text{ kJ.mol}^{-1}$$