

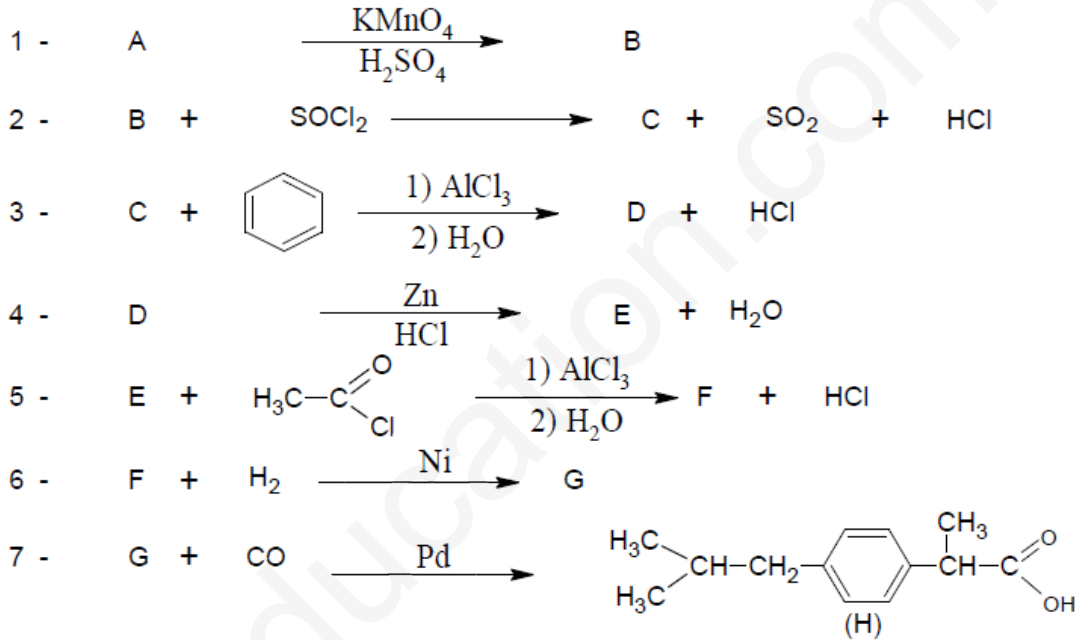
الموضوع الأول

التمرين الأول : (08 نقاط)

I نتج من تفاعل كحول مشبع أحادي الوظيفة (A) مع حمض الميثانويك . الأستر (B) نسبة الأوكسجين فيه 31,37 %.

- 1 - أحسب الكتلة المولية للأستر (B) .
- 2 - إستنتج الصيغة المجملة للكحول (A) ثم اكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة له .
- 3 - اذا كان مردود التفاعل هو 67% . و أنّ نزع الماء من الكحول (A) بوجود حمض الكبريت عند درجة حرارة 170°C تعطي مثيل بروبين .
- استنتج الصيغة نصف المفصلة للكحول (A) .

II من اجل تحضير مركب عضوي (H) نجري على الكحول (A) سلسلة التفاعلات التالية :



1 - جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات B, C, D, E, F, G . و ما اسم التفاعلين 3 و 4 ؟

ا- ما نوع التماكب الموجود في المركب (H) ؟ علل .

ب- كم عدد مماكبات المركب (H) ؟ مثلها حسب اسقاط فيشر .

III المركب مثيل بروبين هو مونومير لبوليمير (P) ذو اهمية صناعية .

1 - اكتب تفاعل بلمرة المركب مثيل بروبين . ما نوع هذه البلمرة ؟

2 - اكتب مقطع من البوليمير (P) يتكون من 4 وحدات بنائية .

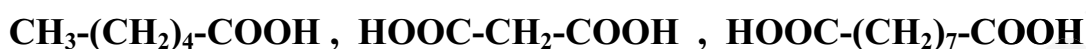
يعطى : $\text{H}=1\text{g.mol}^{-1}$; $\text{O}=16\text{g.mol}^{-1}$; $\text{C}=12\text{mol.g}^{-1}$

التمرين الثاني : (06نقاط)

I - غليسيريد ثلاثي كتلته المولية 832g/mol معامل اليود له $I_i=61.07$ يحتوي على حمضين دهنيين متشابهين اماهته الحامضية تعطي ما يلي :

- حمض دهني (A) له دليل تصبن $I_s=218$ و له دليل اليود $I_i=0$.

- حمض دهني (B) يتأثر ب $KMnO_4$ في وسط حمضي ويعطي المركبات التالية :



1 - جد الصيغة نصف المفصلة لكل حمض من الحمضين الدهنيين (A) و (B) .

2 - ا- احسب عدد الروابط المزدوجة الموجودة في الغليسيريد الثلاثي .

ب- استنتج الصيغ نصف المفصلة الممكنة للغليسيريد الثلاثي .

يعطى : $H=1g.mol^{-1}$; $O=16g.mol^{-1}$; $C=12mol.g^{-1}$; $I=127g.mol^{-1}$;

$$K=39g.mol^{-1}$$

II - إليك ثلاثي الببتيد التالي :

Glu-Pro-Lys

1 - اكتب الصيغة نصف المفصلة للببتيد.

2 - اكتب الصيغ الأيونية لهذا الببتيد عند $pH=1$ و $pH=12$.

3 - احسب الـ pH_i للأحماض الأمينية المكونة لهذا الببتيد .

4 - نضع مزيج الاحماض الامينية المكونة للببتيد السابق في جهاز الهجرة الكهربائية عند $pH=6.30$.

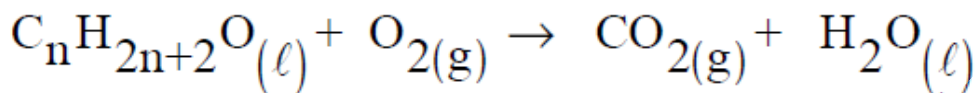
- حدد بالرسم موقع كل حمض اميني على شريط الهجرة الكهربائية .

يعطى

الحمض الاميني	الصيغ الكيميائية	pKa_1	pKa_2	pKa_R
Glu	$HOOC-(CH_2)_2-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	2.19	9.67	4.25
Pro	$H-\underset{\substack{ \\ \text{Cyclopropyl}}}{N}-COOH$	2	10.60	-
Lys	$H_2N-(CH_2)_4-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	2.18	8.95	10.53

التمرين الثالث : (06نقاط)

I - يحترق كحول مشيع سائل (A) عند 25°C وفق التفاعل الآتي :



1 - وازن معادلة التفاعل .

2 - اوجد الصيغة المجملية للكحول (A) .

يعطى :

$$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}(C_nH_{2n+2}O_{(\ell)}) = -1368 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta H_f^{\circ}(CO_{2(g)}) = -393 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^{\circ}(C_nH_{2n+2}O_{(\ell)}) = -277 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta H_f^{\circ}(H_2O_{(\ell)}) = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3 - احسب أنطالبي التشكل المعياري للكحول (A) في الحالة الغازية .

يعطى :

$$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}(C_nH_{2n+2}O_{(\ell)}) = 43,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4 - احسب طاقة الرابطة (O-H) في الكحول (A) .

يعطى :

$$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(C_{(s)}) = 717 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

الرابطة	C-C	C-H	C-O	H-H	O=O
$\Delta H_d(\text{KJ.mol}^{-1})$	348	413	351	436	498

II - مسعر حراري سعته الحرارية C_{cal} يحتوي على كتلة $m_1=50\text{g}$ من الماء عند درجة حرارة $T_1=20^\circ\text{C}$

نضيف اليه كتلة $m_2=100\text{g}$ من الماء درجة حرارته $T_2=30^\circ\text{C}$, عند التوازن تكون درجة الحرارة

$$T_{\text{eq}}=25.7^\circ\text{C}$$

- احسب السعة الحرارية C_{cal} للمسعر .

$$c_{\text{eau}}=4.18\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ : يعطى}$$

إنتهى الموضوع الأول

الموضوع الثاني

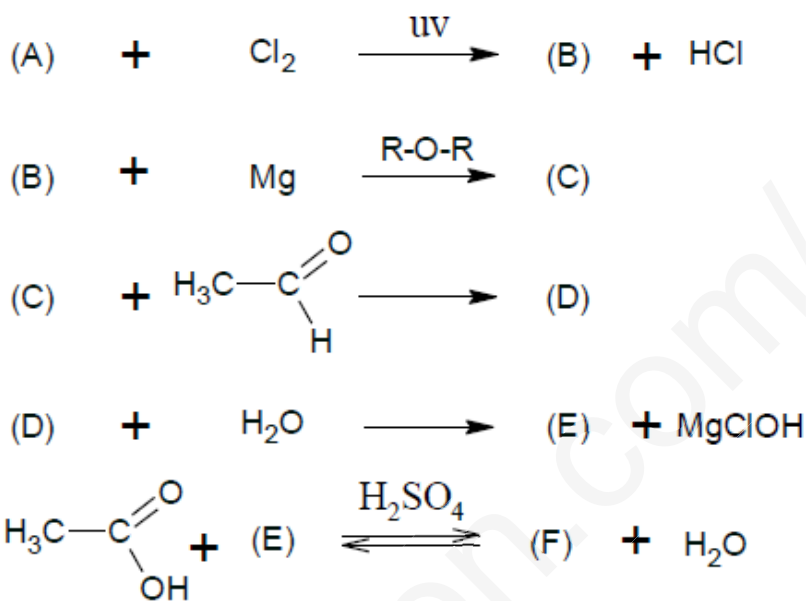
التمرين الأول : (08 نقاط)

1 - يعطي الاحتراق التام لـ 15g من فحمهيدروجيني اروماتي (A) كتلته المولية 50.20g $M_A = 92 \text{g.mol}^{-1}$ من CO_2 و 11.75g من H_2O .

- اوجد الصيغة نصف المفصلة للمركب (A).

يعطى : $\text{H} : 1 \text{g.mol}^{-1}$; $\text{O} : 16 \text{g.mol}^{-1}$; $\text{C} : 12 \text{g.mol}^{-1}$

2 - يدخل المركب (A) في سلسلة التفاعلات التالية :

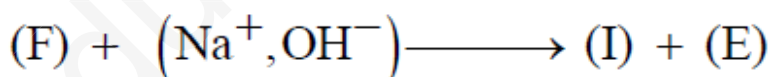


- اوجد الصيغ نصف المفصلة للمركبات : (B) , (C) , (D) , (E) , (F).

3 - نزع الماء من المركب (E) في وجود حمض الكبريت مع التسخين الى 170°C يعطي المركب (G) بلمرة المركب (G) تؤدي الى تشكل البوليمير (H).

- اكتب الصيغ نصف المفصلة للمركبين (G) و (H).

4 - لمتابعة تطور حركية التفاعل الاتي ذي التركيز الابتدائي المتساوي للمتفاعلات :



نأخذ عينات من مزيج التفاعل المتساوي المولات قدرها 10mL و نعاير NaOH غير المتفاعل بواسطة محلول حمض كلور الماء ($\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-$) تركيزه 0.05mol.l^{-1} في وجود الفينول فيتالين ككاشف ملون خلال ازمة متتابعة فنحصل على النتائج الآتية :

t (min)	44	62	108	117	148	313
V_{HCl} (mL)	22	21.3	19.9	19.6	18.8	15.5

أ - اكتب الصيغة نصف المفصلة للمركب (I).

ب - اثبت ان $\frac{1}{C} = \frac{200}{V_{\text{HCl}}}$ علما ان $[F] = [\text{OH}^-] = C$.

ت - ارسم المنحنى البياني $f(t) = \frac{1}{C}$ و استنتج ان التفاعل من الرتبة الثانية.

ث - استنتج من البيان كلا من :

- التركيز الابتدائي للمتفاعلات . و ثابت السرعة K.

التمرين الثاني : (06 نقاط)

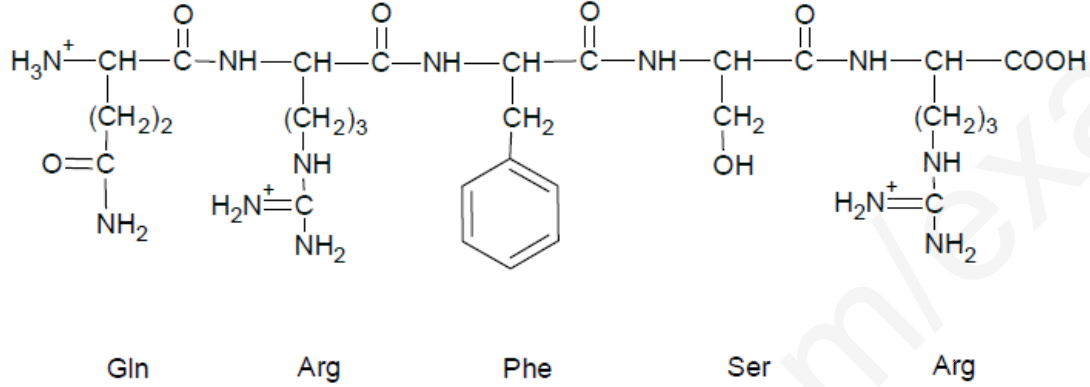
- I - ليكن ثنائي الغليسيريد التالي α -لينولييل- β -سيتياريل غليسيرول
- احسب كل من دليل التصبن I_s و دليل اليود I_i لثنائي الغليسيريد

$$M_{C_{17}H_{35}COOH} = 284g.mol^{-1} \text{ يعطى : حمض الستاريك}$$

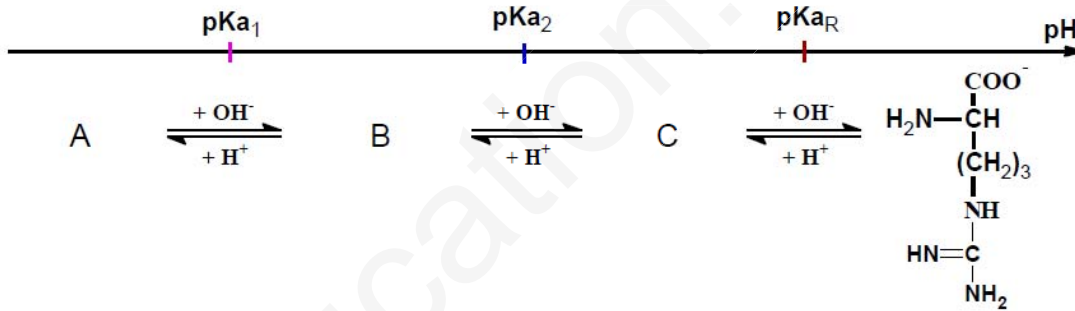
$$M_{C_{17}H_{31}COOH} = 280g.mol^{-1} \text{ حمض اللينولييك}$$

$$K : 39g.mol^{-1} ; O : 16g.mol^{-1} ; H : 1g.mol^{-1}$$

- II - الاوبيورفين مادة مسكنة للآلام موجودة في اللعاب صيغته الأيونية عند $pH=1$ هي:



- 1 - جد الصيغة الأيونية للاوبيورفين عند $pH=13$.
- 2 - اكتب صيغ الاحماض الامينية المكونة للاوبيورفين و صنفها .
- 3 - يثئين حمض الأرجنين عند تغير الـ pH من 1 إلى 13 وفق المخطط التالي :



- اوجد الصيغ الايونية لكل من (A) , (B) , (C) .
- 4 - لفصل مزيج من الحمضين الأمينيين (Arg) , (Phe) نستعمل جهاز الهجرة الكهربائية و محلول منظم ذو $pH=5.48$.
- أ - اكتب الصيغ الأيونية السائدة لكل (Arg) , (Phe) من مع التبرير .
- ب حدد مواضع كل من (Arg) , (Phe) على شريط الهجرة الكهربائية .
- يعطى :

الحمض الأميني	pKa_1	pKa_2	PKa_R
Arg	2.17	9.04	12.48
Phe	1.83	9.13	//////

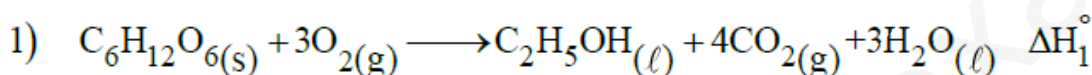
التمرين الثالث: (06نقاط)

- 1 - تحترق كتلة قدرها (m=3g) من كحول الايثانول السائل داخل مسعر حراري سعته الحرارية ($C_{cal}=155J.K^{-1}$) يحتوي على (V=1L) من الماء المقطر عند $25^{\circ}C$, فترتفع درجة الحرارة بمقدار $20.56^{\circ}C$.
 أ - اوجد كمية الحرارة Q_{comb} الناتجة عن احتراق الايثانول السائل .
 ب - احسب انطالبي احتراق الايثانول السائل ΔH°_{comb} .
 يعطى :

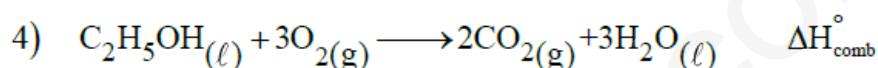
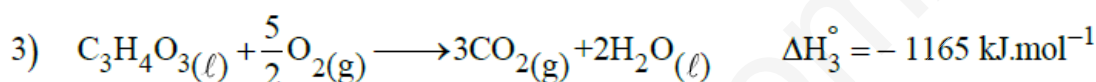
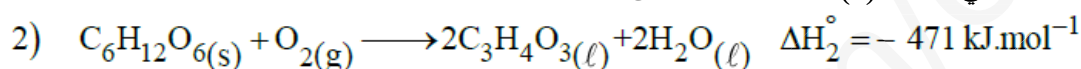
$$c_{(H_2O)} = 4,185 J.g^{-1}.K^{-1} , \rho_{H_2O} = 1g.mL^{-1}$$

$$C:12 g.mol^{-1} , O:16 g.mol^{-1} , H:1 g.mol^{-1}$$

- 2 - يتأكسد الغلوكوز إلى الايثانول وفق التفاعل الآتي :



أ - احسب انطالبي التفاعل (1) عند $25^{\circ}C$. علما ان :



ب - جد انطالبي التفاعل (1) عند $55^{\circ}C$.

المركب	$C_6H_{12}O_6(s)$	$O_2(g)$	$C_2H_5OH(l)$	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$
$C_p(J.mol^{-1}.K^{-1})$	14.184+0.693.T	29.36	111.46	37.45	75.29

- 3 - اوجد انطالبي تشكل حمض البيروفيك السائل $\Delta H^{\circ}_f(C_3H_4O_3(l))$.

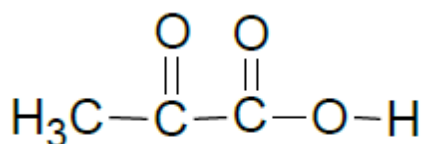
$$\Delta H_f^{\circ}(H_2O(l)) = - 286 kJ.mol^{-1} , \Delta H_f^{\circ}(C_6H_{12}O_6(s)) = - 1273 kJ.mol^{-1}$$

علما ان :

- 4 - احسب انطالبي تفكك الرابطة (C=O) في حمض البيروفيك $\Delta H_d^{\circ}(C=O)$.
 يعطى :

$$\Delta H_{Sub}^{\circ}(C) = 717 kJ.mol^{-1} , \Delta H_{vap}^{\circ}(C_3H_4O_3) = 52,4 kJ.mol^{-1}$$

الصيغة نصف المفصلة لحمض البيروفيك :



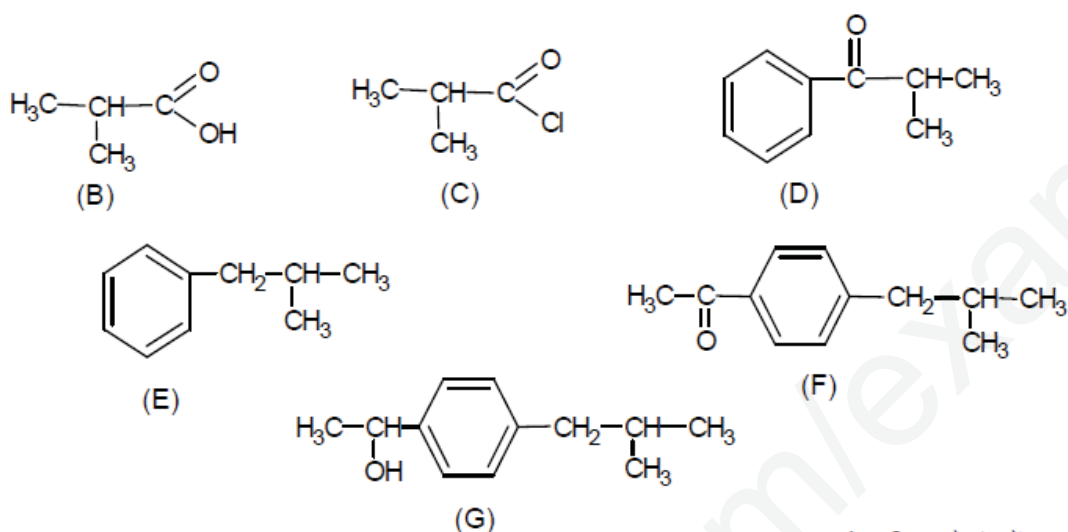
الرابطة	O=O	H-H	C-C	O-H	C-H	C-O
$\Delta H_d^{\circ}(KJ.mol^{-1})$	498	436	348	463	413	351

إنتهى الموضوع الثاني

بالتوفيق .أساتذة المادة

العلامة	عناصر الاجابة
مجموع	مجزاة
	الموضوع الاول التمرين الأول (08 نقاط) : 1- حساب الكتلة المولية للاستر (B) : $ \begin{array}{lcl} M & \longrightarrow & 100\% \\ 32 & \longrightarrow & 31.37\% \end{array} $ $M_B = \frac{100 \times 32}{31.37}$ $M_B = 102 \text{ g.mol}^{-1}$ 2- استنتاج الصيغة المجملة للكحول (A) : صيغة الاستر (B) : $ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \end{array} $ $M_B = 14n + 46$ $M_B = 102 \implies 14n + 46 = 102 \implies n = \frac{102-46}{14} = 4$ n = 4 و منه الصيغة المجملة للكحول (A) هي : $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ كتابة الصيغ نصف المفصلة الممكنة: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ 3- استنتاج الصيغة نصف المفصلة للكحول (A) : مردود التفاعل % 76 ومنه الكحول أولي. نزع الماء من (A) عند 170°C يعطي المركب : $ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ ومنه الصيغة نصف مفصلة للكحول (A): $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $

1- الصيغ نصف المفصلة لـ B , C , D , E , F , G :

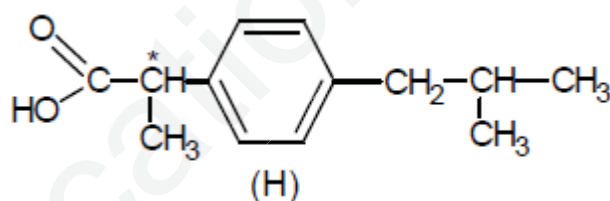


2- اسم التفاعلين 3 و 4 :

- التفاعل 3 هو تفاعل أسيطة
- التفاعل 4 هو تفاعل إرجاع كليمنسن

3-

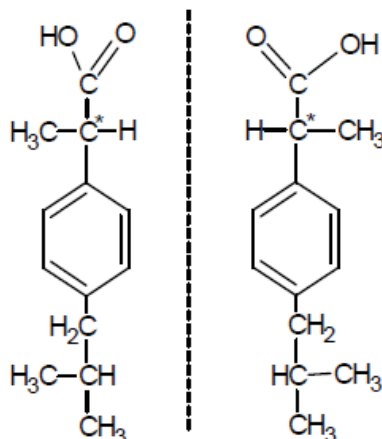
أ- نوع التماكب الموجود في المركب (H) : تماكب ضوئي
لاحتوائه على ذرة كربون لانتاظرية



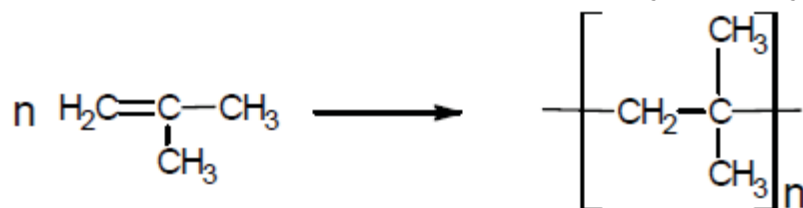
ب- عدد مماكبات المركب (H) :

$$2^n = 2^1 = 2$$

- تمثيلها:

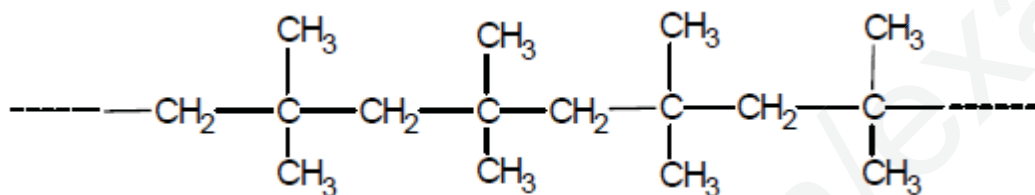


1- كتابة تفاعل بلمرة المركب مثيل بروبين



نوع البلمرة : بلمرة بالضم

2- كتابة مقطع من البوليمير (P) يتكون من 4 وحدات بنائية :



التمرين الثاني (06 نقاط) :

-I

1- ايجاد الصيغة نصف المفصلة لكل حمض من الحمضين الدهنيين (A) و (B) .

- الحمض الدهني (A) :

$$\begin{aligned} M_A &\longrightarrow M_{\text{KOH}} \times 1000 \\ 1\text{g} &\longrightarrow I_s \\ M_A &= \frac{M_{\text{KOH}} \times 1000}{I_s} = \frac{56000}{218} \\ M_A &= 256.8 \text{ g.mol}^{-1} \end{aligned}$$

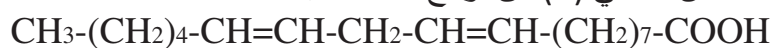
بما ان $I_i=0$ فان الحمض الدهني (A) مشبع صيغته العامة هي $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

$$\begin{aligned} 14n+32 &= 256.8 \\ n &= \frac{256.8-32}{14} \\ n &= 16 \end{aligned}$$

ومنه صيغته العامة هي : $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$

وصيغته نصف المفصلة هي : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$

- الحمض الدهني (B) من نواتج اكسدته نجد :



-2

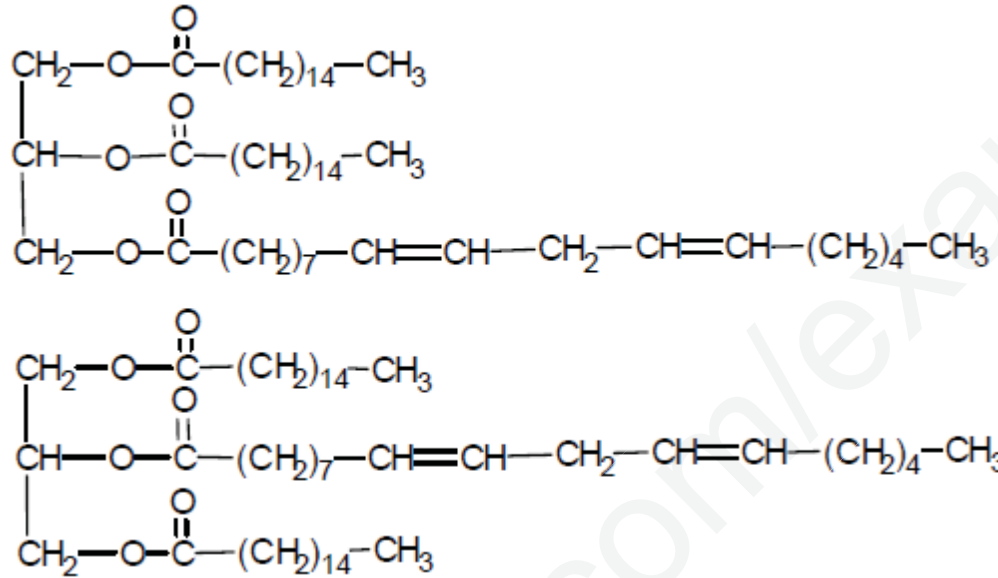
أ- حساب عدد الروابط المزدوجة الموجودة في الغليسريد الثلاثي

$$\begin{aligned} M &\longrightarrow x \times M_{I_2} \\ 100\text{g} &\longrightarrow I_i \end{aligned}$$

$$x = \frac{M \times I_i}{M_{I_2} \times 100} = \frac{832 \times 61.07}{254 \times 100}$$

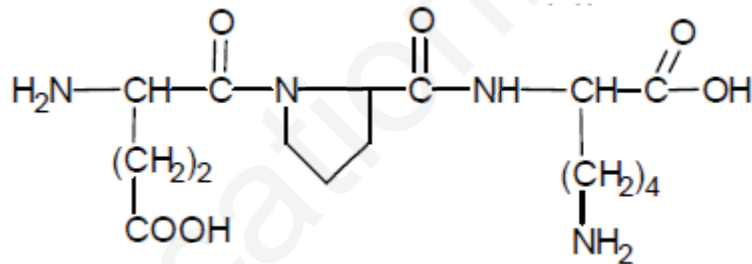
$$x=2$$

ب- إستنتاج الصيغ نصف المفصلة الممكنة للجليسريد الثلاثي.

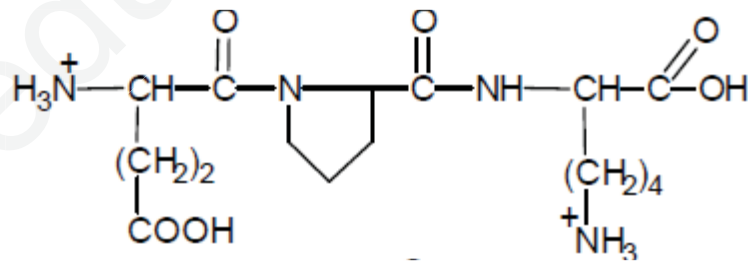


-II

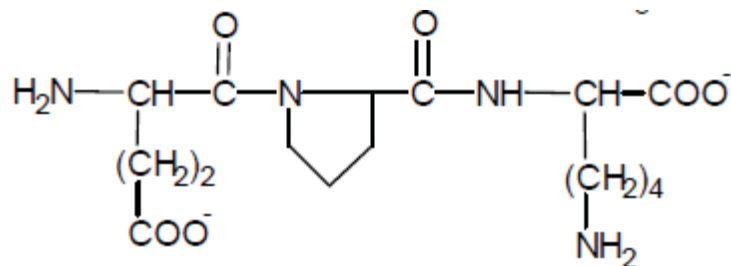
1- كتابة الصيغة نصف المفصلة للببتيد :



2- اكتب الصيغ الأيونية لهذا الببتيد عند pH=1 و pH=12 :
- عند pH=1 :



- عند pH=12 :



3- حساب الـ pH_i للأحماض الامينية المكونة لهذا الببتيد .

$$pH_{i(Lys)} = \frac{pKa_2 + pKa_R}{2} \quad - \quad pH_{i(Lys)}$$

$$pH_{i(Lys)} = 9.74$$

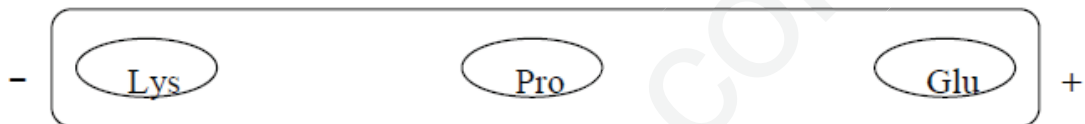
$$pH_{i(Pro)} = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} \quad - \quad pH_{i(Pro)}$$

$$pH_{i(Pro)} = 6.30$$

$$pH_{i(Glu)} = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} \quad - \quad pH_{i(Glu)}$$

$$pH_{i(Glu)} = 3.22$$

4- تحديد بالرسم موقع كل حمض أميني على شريط الهجرة الكهربائية عند $pH = 6.30$



التمرين الثالث (06 نقاط) :

-I

1- موازنة معادلة التفاعل.



2- اوجد الصيغة المجملة للكحول (A) :

$$\Delta H_{comb}^o(C_nH_{2n+2}O(l)) = n\Delta H_f^o(CO_{2(g)}) + (n+1)\Delta H_f^o(H_2O(l)) - \Delta H_f^o(C_nH_{2n+2}O(l))$$

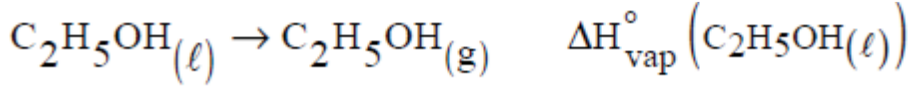
$$-1368 = (-393)n + (n+1)(-286) - (-277) = -393n - 286n - 286 + 277$$

$$n = \frac{-1368 - 277 + 286}{-393 - 286} = \frac{-1359}{-679}$$

$$n = 2$$

ومنه الصيغة العامة للكحول هي C_2H_5OH

3- احسب انطالبي التشكل المعياري للكحول (A) في الحالة الغازية .

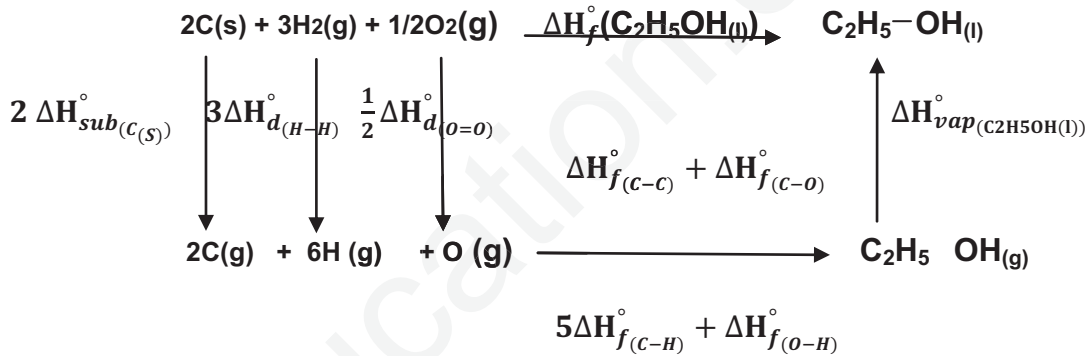


$$\Delta H_{vap}^{\circ}(C_2H_5OH_{(l)}) = \Delta H_f^{\circ}(C_2H_5OH_{(g)}) - \Delta H_f^{\circ}(C_2H_5OH_{(l)})$$

$$\Delta H_f^{\circ}(C_2H_5OH_{(g)}) = \Delta H_{vap}^{\circ}(C_2H_5OH_{(l)}) + \Delta H_f^{\circ}(C_2H_5OH_{(l)})$$

$$\Delta H_f^{\circ}(C_2H_5OH_{(g)}) = 43,5 - 277 = -233,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4- حساب طاقة الرابطة (O-H) في الكحول (A) :



$$\Delta H_f^{\circ}(C_2H_5OH_{(l)}) = 2\Delta H_{sub}^{\circ}(C_{(s)}) + 3\Delta H_{d(H-H)} + \frac{1}{2}\Delta H_{d(O=O)} + \Delta H_f^{\circ}(C-C) + \Delta H_f^{\circ}(C-O) + 5\Delta H_f^{\circ}(C-H) + \Delta H_f^{\circ}(O-H) + \Delta H_{vap}^{\circ}(C_2H_5OH_{(l)})$$

$$\Delta H_{f(O-H)}^{\circ} = -[\Delta H_f^{\circ}(C_2H_5OH_{(l)}) + 2\Delta H_{sub}^{\circ}(C_{(s)}) + 3\Delta H_{d(H-H)} + \frac{1}{2}\Delta H_{d(O=O)} + \Delta H_f^{\circ}(C-C) + \Delta H_f^{\circ}(C-O) + 5\Delta H_f^{\circ}(C-H) + \Delta H_{vap}^{\circ}(C_2H_5OH_{(l)})]$$

$$\Delta H_{f(O-H)}^{\circ} = 460.5 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

ملاحظة: تقبل إجابة أخرى باستعمال مخطط تشكّل $C_2H_5-OH_{(g)}$

1- احسب السعة الحرارية C_{cal} للمسعر

$$Q_{cal} = C_{cal} (T_{eq} - T_1)$$

$$Q_1 = m_1 \cdot c_{eau} (T_{eq} - T_1)$$

$$Q_2 = m_2 \cdot c_{eau} (T_{eq} - T_2)$$

$$Q_1 + Q_2 + Q_{cal} = 0$$

كمية الحرارة المكتسبة من طرف المسعر

كمية الحرارة المكتسبة من طرف الماء في المسعر

كمية الحرارة المكتسبة من طرف الماء المضاف إلى المسعر

بما أن النظام معزول فإن:

$$C_{cal} (T_{eq} - T_1) + m_1 c_{eau} (T_{eq} - T_1) + m_2 c_{eau} (T_{eq} - T_2) = 0$$

$$C_{cal} = \frac{-m_1 c_{eau} (T_{eq} - T_1) - m_2 c_{eau} (T_{eq} - T_2)}{(T_{eq} - T_1)}$$

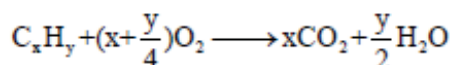
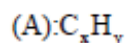
$$C_{cal} = \frac{-50 \cdot 4,18 \cdot (25,7 - 20) - 100 \cdot 4,18 \cdot (25,7 - 30)}{25,7 - 20}$$

$$C_{cal} = 106,33 \text{ J.K}^{-1}$$

الموضوع الثاني

التمرين الأول (08 نقاط) :

1- إيجاد الصيغة نصف المفصلة للمركب (A) :



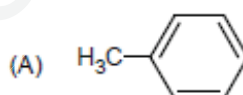
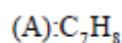
$$n_{C_xH_y} = \frac{m}{M} = \frac{15}{92} = 0,163\text{mol}$$

$$n_{CO_2} = \frac{m}{M} = \frac{50,20}{44} = 1,14\text{mol}$$

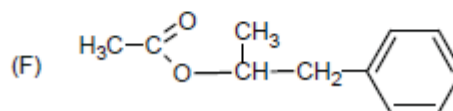
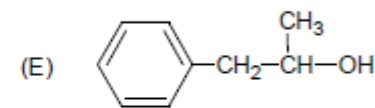
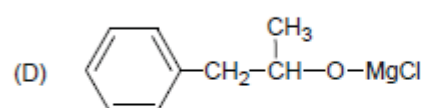
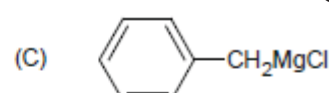
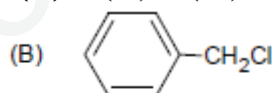
$$n_{H_2O} = \frac{m}{M} = \frac{11,75}{18} = 0,65\text{mol}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1\text{mol}(C_xH_y) \longrightarrow x\text{mol}(CO_2) \\ 0,163\text{mol} \longrightarrow 1,14\text{mol} \end{array} \right\} x = \frac{1,14 \times 1}{0,163} = 6,99 = 7$$

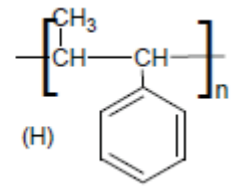
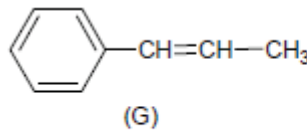
$$\left. \begin{array}{l} 1\text{mol}(C_xH_y) \longrightarrow \frac{y}{2}\text{mol}(H_2O) \\ 0,163\text{mol} \longrightarrow 0,65\text{mol} \end{array} \right\} \frac{y}{2} = \frac{0,65 \times 1}{0,163} = 4 \Rightarrow y = 8$$



2- الصيغ نصف المفصلة للمركبات (B) , (C) , (D) , (E) , (F) :



3- الصيغ نصف المفصلة للمركبين (G) , (H) :



4- أ- صيغة المركب (I) :



ب- إثبات أن $\frac{1}{C} = \frac{200}{V_{\text{HCl}}}$:

$$C = C_{\text{NaOH}} = [\text{OH}^-]$$

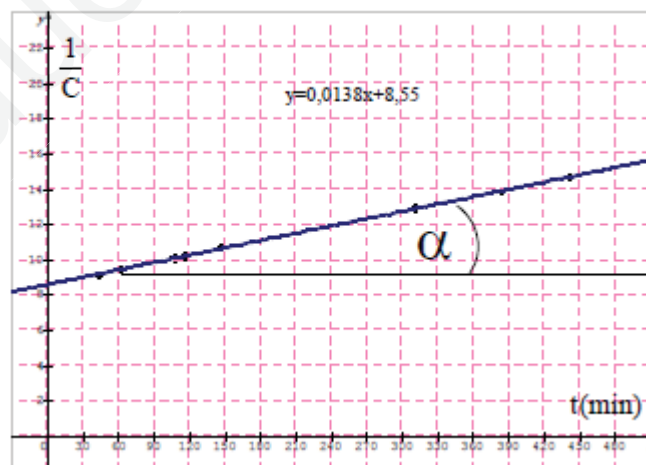
$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} \Rightarrow C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{solution}}$$

$$C = [\text{OH}^-] = \frac{C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{0,05 \times V_{\text{HCl}}}{10} = 0,005 \times V_{\text{HCl}}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{[\text{OH}^-]} = \frac{1}{0,005 \times V_{\text{HCl}}} = \frac{200}{V_{\text{HCl}}}$$

ج- رسم المنحنى البياني $f(t) = \frac{1}{C}$:

t (min)	44	62	108	117	148	313
$\frac{1}{C}$	9.09	9.39	10.05	10.20	10.64	12.90



-استنتاج أن التفاعل من الرتبة الثانية:

بما أن المنحنى البياني $f(t) = \frac{1}{C}$ عبارة عن خط مستقيم لا يمر من المبدأ إذن التفاعل من الرتبة الثانية .

د - إيجاد بيانيا كلا من:

- التركيز الابتدائي للمتفاعلات:

عند نقطة تقاطع المنحنى البياني مع محور الترتيب لدينا:

$$\frac{1}{C_0} = 8.55 \text{ L/mol}$$

$$\frac{1}{C_0} = 8.55 \text{ L/mol} \longrightarrow C_0 = \frac{1}{8.55}$$

$$C_0 = [\text{OH}^-]_0 = 0.117 \text{ mol.l}^{-1}$$

- ثابت السرعة k :

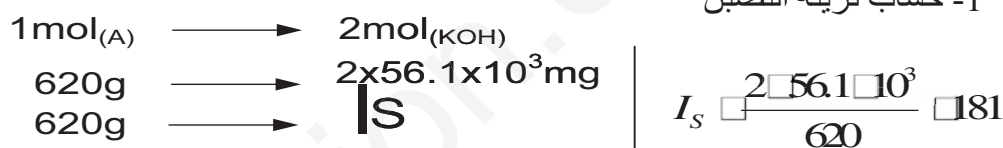
ثابت السرعة k يمثل ميل المنحنى البياني $f(t) = \frac{1}{C}$

$$K = \text{tg}(\alpha) = \frac{\Delta(\frac{1}{C})}{\Delta t} = 0.0138 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

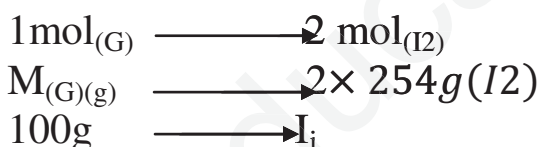
ملاحظة : تقبل النتائج المقربة لـ K

التمرين الثاني (06 نقاط) :

I - 1- حساب قرينة التصبن

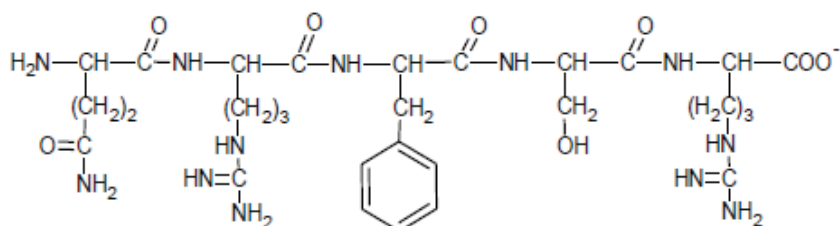


2- حساب قرينة اليود :



$$I_i = \frac{2 \times 254 \times 100}{620} = 82$$

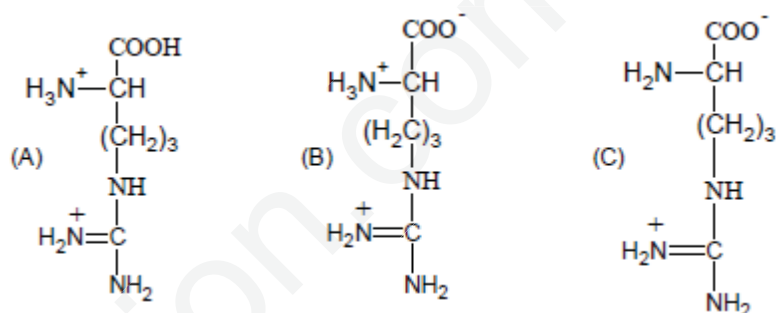
II - 1- الصيغة الأيونية للأوبيورفين عند pH = 13 :



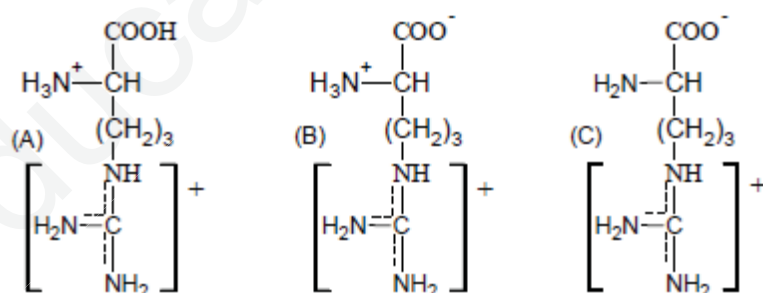
2- كتابة صيغ الأحماض الأمينية المكونة للأوبيورفين مع تصنيفها:

الحمض الأميني	صيغته نصف المفصلة	تصنيفه
Gln	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	حمض أميني خطي اميدي
Arg	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	حمض أميني خطي قاعدي
Phe	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	حمض أميني حلقي عطري
Ser	$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	حمض أميني خطي هيدروكسيلي

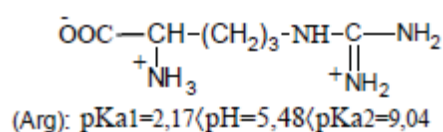
3- كتابة الصيغ الأيونية لكل من (A), (B), (C) :



ملاحظة: تقبل كذلك الإجابة التالية:

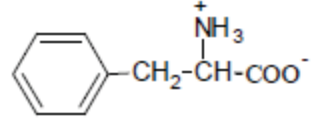


4- أ- الصيغة الأيونية السائدة لـ (Arg) عند pH=5.4

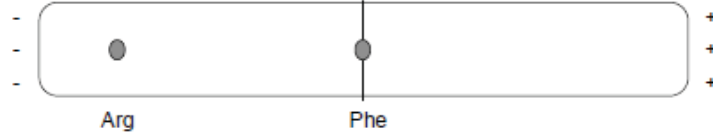


- الصيغة الأيونية السائدة لـ (Phe) عند pH=5.48 :

(Phe): $pH=5,48 = pHi$



ب- تحديد مواضع (Arg) , (Phe) على شريط الهجرة الكهربائية:



التمرين الثالث (06 نقاط) :

-1

أ- إيجاد كمية الحرارة الناتجة عن احتراق الإيثانول السائل:

$$\sum Q = Q_{\text{comb}} + Q_{\text{Cal}} + Q_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

$$Q_{\text{comb}} = -(Q_{\text{Cal}} + Q_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$Q_{\text{comb}} = -((C_{\text{Cal}} + m_{\text{H}_2\text{O}} \times c_{\text{H}_2\text{O}}) \times \Delta T) = -((155 + 1000 \times 4,185) \times 20,56)$$

$$Q_{\text{comb}} = -89230,4 \text{ J} = -89,23 \text{ kJ}$$

ب- حساب أنطالبي احتراق الإيثانول السائل:

$$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ} = \frac{Q_{\text{comb}}}{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})}} = \frac{Q_{\text{comb}} \times M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})}}{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})}}$$

$$= \frac{-89,23 \times 46}{3}$$

$$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ} = -1368,13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

-2

أ- حساب أنطالبي التفاعل (1) عند 25°C :

$$\begin{aligned}
& \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3(\ell) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) \quad \Delta H_2^\circ = -471 \text{ kJ.mol}^{-1} \\
& 2 \times \left(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3(\ell) + \frac{5}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) \quad \Delta H_3^\circ = -1165 \text{ kJ.mol}^{-1} \right) \\
& -1 \times \left(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\ell) \quad \Delta H_{\text{comb}}^\circ = -1368,19 \text{ kJ.mol}^{-1} \right) \\
\hline
& \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell) + 4\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\ell) \quad \Delta H_1^\circ \\
& \Delta H_1^\circ = \Delta H_2^\circ + 2\Delta H_3^\circ - \Delta H_{\text{comb}}^\circ = -471 + 2(-1165) - (-1368,19) \\
& \Delta H_1^\circ = -1432,81 \text{ kJ.mol}^{-1}
\end{aligned}$$

ب- حساب أنطالبي التفاعل (1) عند 55°C :

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT$$

$$\Delta C_P = \sum C_{P(\text{Produits})} - \sum C_{P(\text{Reactifs})}$$

$$\begin{aligned}
\Delta C_P &= \left(3C_P(\text{H}_2\text{O}(\ell)) + 4C_P(\text{CO}_2(\text{g})) + C_P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)) \right) \\
&\quad - \left(3C_P(\text{O}_2(\text{g})) + C_P(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta C_P &= (3 \times (75,29) + 4 \times (37,45) + (111,46)) \\
&\quad - (3 \times (29,36) + (14,184 + 0,693.T))
\end{aligned}$$

$$\Delta C_P = (487,13) - (102,264 + 0,693.T)$$

$$\Delta C_P = 384,866 - 0,693.T$$

$$\Delta H_{328} = -1432,81 + \int_{298}^{328} (384,866 - 0,693.T) dT$$

$$\Delta H_{328} = -1432,81 + \left(384,866.T \Big|_{298}^{328} - \frac{0,693}{2} T^2 \Big|_{298}^{328} \right) \times 10^{-3}$$

$$\Delta H_{328} = -1432,81 + \left(384,866.T \Big|_{298}^{328} - 0,3465.T^2 \Big|_{298}^{328} \right) \times 10^{-3}$$

$$\Delta H_{328} = -1432,81 + (384,866 \times (30) - 0,3465 \times (328^2 - 298^2)) \times 10^{-3}$$

$$\Delta H_{328} = -1427,77 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3- إيجاد أنطالبي تشكل حمض البيروفيك السائل:

$$\Delta H_2^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{Réactifs})$$

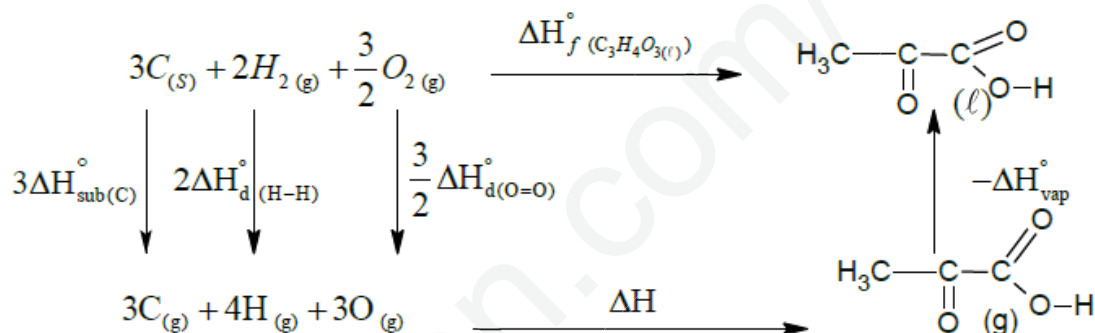
$$\Delta H_2^\circ = (2\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + 2\Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_{3(\ell)})) - (\Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{s})}))$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_{3(\ell)}) = \frac{1}{2} (\Delta H_2^\circ - 2\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{s})}))$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_{3(\ell)}) = \frac{1}{2} (-471 - 2 \times (-286) + (-1273))$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_{3(\ell)}) = -586 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4- حساب أنطالبي تفكك الرابطة $\Delta H_d^\circ (\text{C}=\text{O})$ في حمض البيروفيك :



$$\Delta H_f^\circ (\text{pyruvique}_{(\ell)}) = 3\Delta H_{\text{sub}}^\circ (\text{C}) + 2\Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{H}-\text{H}) + \frac{3}{2}\Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{O}=\text{O}) + \Delta H - \Delta H_{\text{vap}}^\circ$$

$$\Delta H = -3\Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{C}-\text{H}) - 2\Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{C}-\text{C}) - 2\Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{C}=\text{O}) - \Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{C}-\text{O}) - \Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{O}-\text{H})$$

$$\Delta H = -3 \times 413 - 2 \times 348 - 2\Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{C}=\text{O}) - 351 - 463$$

$$\Delta H = -2749 - 2\Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{C}=\text{O})$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{pyruvique}_{(\ell)}) = 3\Delta H_{\text{sub}}^\circ (\text{C}) + 2\Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{H}-\text{H}) + \frac{3}{2}\Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{O}=\text{O}) - 2749 - 2\Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{C}=\text{O}) - \Delta H_{\text{vap}}^\circ$$

$$\Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{C}=\text{O}) = \frac{1}{2} \left(3\Delta H_{\text{sub}}^\circ (\text{C}) + 2\Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{H}-\text{H}) + \frac{3}{2}\Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{O}=\text{O}) - 2749 - \Delta H_{\text{vap}}^\circ - \Delta H_f^\circ (\text{pyruvique}_{(\ell)}) \right)$$

$$\Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{C}=\text{O}) = \frac{1}{2} \left(3 \times 717 + 2 \times 436 + \frac{3}{2} \times 498 - 2749 - 52,4 - (-586) \right)$$

$$\Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{C}=\text{O}) = 777,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$