

الموضوع الثاني

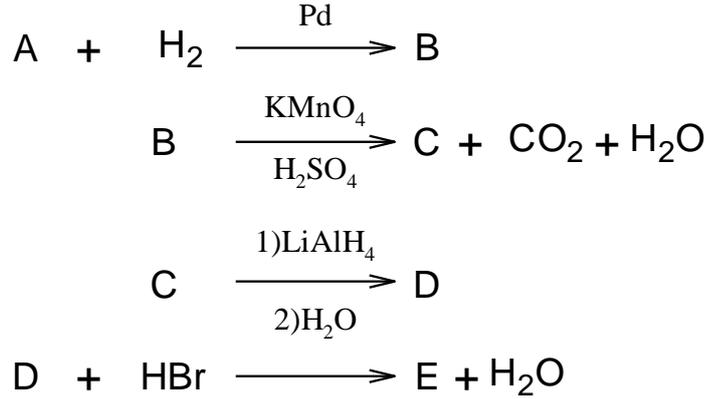
يحتوي الموضوع الثاني على 03 صفحات (من الصفحة 5 من 7 إلى الصفحة 7 من 7)

التمرين الأول: (07 نقاط)

(1) ألسين (A) كثافته بالنسبة للهواء $d = 1,38$

- جد الصيغة المجملة والصيغة نصف المفصلة للمركب (A).

(2) نجري انطلاقا من الألسين (A) سلسلة التفاعلات الكيميائية الآتية :



أ- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات B ، C ، D ، E .

ب- بلمرة المركب (B) تعطي البوليمير P .

- اكتب الصيغة العامة للبوليمير P واذكر اسمه.

(3) يتم تحضير المركب (E) مخبريا بمزج 10 mL من المركب (D) كثافته $(d=0,8)$ و 25 g من بروميد

البوتاسيوم (KBr) في وجود H_2SO_4 .

أ- احسب عدد مولات كل من المركب (D) و KBr.

ب- احسب مردود التفاعل إذا علمت أن الكتلة المتحصل عليها من المركب (E) هي $m_p = 16 g$

يعطى: $C=12g/mol$, $O=16g/mol$, $H=1g/mol$, $K=39g/mol$, $Br=80g/mol$

(4) يمكن تحضير حمض بارا أمينو بنزويك $H_2N-C_6H_4-COOH$ انطلاقا من المركب (D) وفق ما يلي:

- تفاعل البنزن مع المركب (D) في وسط حمضي H_2SO_4 يعطي مركبا (F).

- تأثير HNO_3 على المركب (F) في وجود H_2SO_4 يؤدي إلى مركب (G).

- أكسدة المركب (G) بواسطة $KMnO_4$ في وسط حمضي H_2SO_4 يعطي مركبا (H).

- إرجاع المركب (H) بواسطة الحديد Fe في وجود HCl يؤدي إلى حمض بارا أمينو بنزويك.

أ- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات F ، G ، H.

ب- أكمل معادلة التفاعل التالي: $n H_2N-C_6H_4-COOH \longrightarrow \dots + \dots$

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I- يدخل في تركيب ثلاثي غليسيريد (A) الأحماض الدهنية التالية:

حمض اللوريك (C12:0)، حمض البالمتيت وأولييك (C16: 1 Δ^9)، حمض الأولييك (C18:1 Δ^9)

(1) اكتب الصيغ نصف المفصلة للأحماض الدهنية السابقة.

(2) استنتج الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثلاثي الغليسيريد (A).

(3) احسب قرينة التصبن I_S و قرينة اليود I_I لثلاثي الغليسيريد (A).

يعطى: $I=127\text{g.mol}^{-1}$ ، $K=39\text{g.mol}^{-1}$ ، $O=16\text{g.mol}^{-1}$ ، $C=12\text{g.mol}^{-1}$ ، $H=1\text{g.mol}^{-1}$

II- يعطي التحليل المائي لثلاثي البيبتيد (X) الأحماض الأمينية التالية:

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
حمض الأسبارتيك Asp	الليزين Lys	الألانين Ala

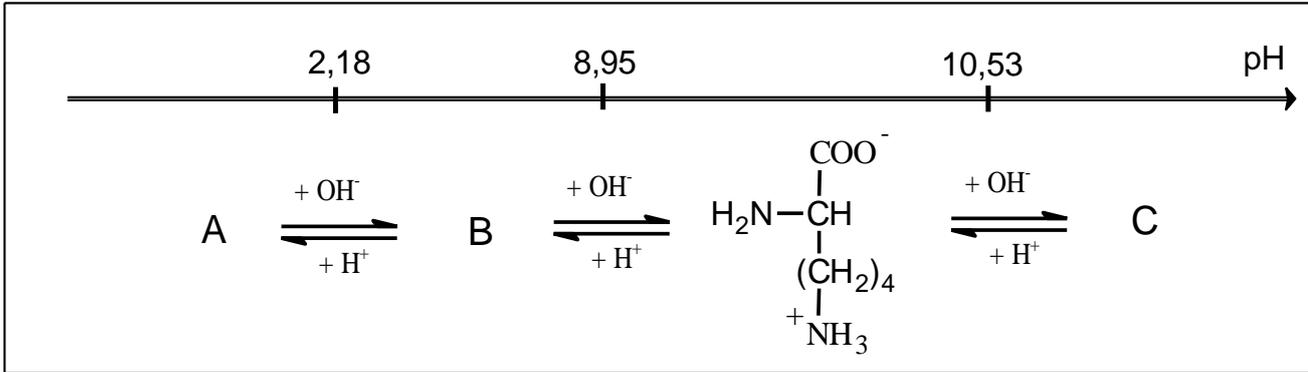
(1) صنف الأحماض الأمينية السابقة.

(2) إذا علمت أن ثلاثي البيبتيد (X) هو: Lys-Ala-Asp

أ - اكتب صيغته نصف المفصلة.

ب - أعط اسمه.

(3) يتأين الليزين عند تغير الـ pH وفق المخطط الآتي:



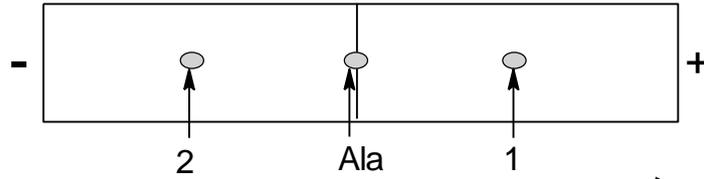
أ - اكتب الصيغ الأيونية A و B و C.

ب - استنتج قيمة كل من pK_{a1} و pK_{a2} و pK_{aR} .

ج - احسب قيمة الـ pH_i لليزين Lys.

(4) نضع مزيجاً من الأحماض الأمينية المكونة للبيبتيد (X) السابق في منتصف شريط الهجرة الكهربائية في وسط

ذي pH محدد، فنحصل على النتائج الموضحة في الوثيقة التالية:



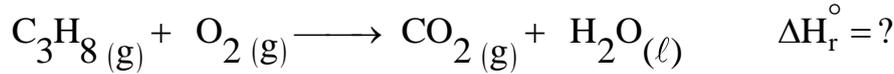
أ- استنتج قيمة pH الوسط.

ب- حدّد الأحماض الأمينية المشار إليها بـ (1) و (2) مع التعليل.
علما أن:

	pKa ₁	pKa ₂	pKa _R
Ala	2,34	9,69	////
Asp	1,88	9,6	3,66

التمرين الثالث: (06 نقاط)

I- يحترق غاز البروبان عند الدرجة 25°C وفق التفاعل الآتي:



(1) وازن معادلة التفاعل.

(2) احسب $\Delta H_f^\circ(C_3H_8(g))$ باستعمال مخطط تشكل غاز البروبان.

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

الرابطة	H-H	C-H	C-C
$\Delta H_{diss}^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	436	413	348

(3) احسب أنطالبي احتراق البروبان ΔH_r° علما أن:

$$\Delta H_f^\circ(H_2O(l)) = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}, \quad \Delta H_f^\circ(CO_2(g)) = -393 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(4) احسب أنطالبي احتراق البروبان عند 50°C حيث:

المركب	$C_3H_8(g)$	$O_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$
$C_p \text{ (J.K}^{-1} \text{.mol}^{-1}\text{)}$	73,51	29,36	37,45	75,24

(5) احسب الفرق $(\Delta H - \Delta U)$ لتفاعل احتراق البروبان عند 25°C.

يعطى: $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{.K}^{-1}$

II- مسعر حراري سعته الحرارية $(C_{cal} = 100 \text{ J/K})$ يحتوي على كتلة $m_1 = 100 \text{ g}$ من الماء عند درجة حرارة

$T_1 = 25^\circ \text{C}$ ، نضيف إليه كتلة $m_2 = 80 \text{ g}$ من الماء عند درجة حرارة $T_2 = 80^\circ \text{C}$.

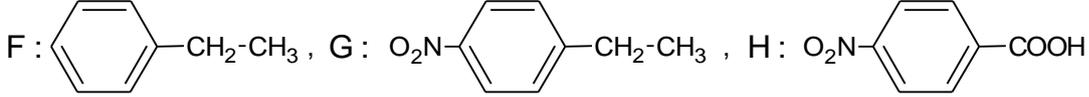
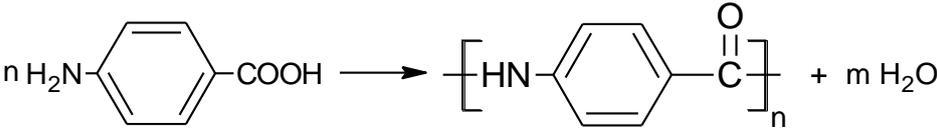
- احسب درجة حرارة التوازن T_{eq} . علما أن الحرارة الكتلية للماء $c = 4,18 \text{ J.g}^{-1} \text{.K}^{-1}$.

انتهى الموضوع الثاني

الموضوع الثاني

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
1,00	0,25	التمرين الأول (07 نقاط): (1) إيجاد الصيغة المجملة للمركب (A): $M_A = d \times 29 = 1,38 \times 29 = 40,02 \text{ g/mol}$
	0,25	$A : C_nH_{2n-2} \Rightarrow M_A = 12n + 2n - 2 = 14n - 2 = 40,02 \text{ g/mol}$
	0,25	$n = \frac{42,02}{14} = 3$
	0,25	$A : C_3H_4$
2,5	0,25	- الصيغة نصف المفصلة للمركب (A): $H_3C-C \equiv CH$
	4x0,5	(2) أ- إيجاد الصيغ نصف المفصلة للمركبات E, D, C, B B : $H_3C-CH=CH_2$, C : $H_3C-\overset{O}{\parallel}C-OH$ D : H_3C-CH_2-OH , E : H_3C-CH_2-Br
	0,25	ب-الصيغة العامة للبوليمير P : $\left[\begin{array}{c} H_2C-CH \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_n$
	0,25	اسم البوليمير P: بولي بروبيلين (3) أ- حساب عدد المولات : - عدد مولات C_2H_5OH :
2,25	0,25	$m_{C_2H_5OH} = \rho \times v = 0,8 \times 10 = 8 \text{ g}$
	0,25	$M_{C_2H_5OH} = 2 \times 12 + 6 + 16 = 46 \text{ g/mol}$
	0,25	$n_{C_2H_5OH} = \frac{m}{M} = \frac{8}{46} = 0,174 \text{ mol}$

الموضوع الثاني

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
		- عدد مولات KBr :
	0, 25	$M_{\text{KBr}} = 39 + 80 = 119 \text{ g/mol}$
	0, 25	$n_{\text{KBr}} = \frac{m}{M} = \frac{25}{119} = 0,21 \text{ mol}$
		الإيثانول هو المتفاعل المحد .
		ب- حساب مردود التفاعل:
		$M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = 2 \times 12 + 5 + 80 = 109 \text{ g/mol}$
	0, 25	$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \\ 46\text{g} \longrightarrow 109\text{g} \\ 8\text{g} \longrightarrow m_{\text{T}} \end{array} \Rightarrow m_{\text{T}} = \frac{8 \times 109}{46}$
	0, 25	$m_{\text{T}} = 18,95 \text{ g}$
	0,25	$\text{Rend} = \frac{m_{\text{P}}}{m_{\text{T}}} \times 100$
		$\text{Rend} = \frac{16}{18,95} \times 100$
	0,25	$\text{Rend} = 84,43\%$
1,25	3×0,25	4) أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات (F), (G), (H) . 
	0,5	ب- إكمال المعادلة : 

الموضوع الثاني

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
0,75		التمرين الثاني (07 نقاط): (I)
	0,25	(1) كتابة الصيغ نصف المفصلة للأحماض الدهنية: C12:0 $H_3C-(CH_2)_{10}-COOH$
	0,25	C16:1 Δ 9 $H_3C-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
	0,25	C18:1 Δ 9 $H_3C-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
0,75		(2) استنتاج الصيغ نصف المفصلة لثلاثي الغليسيريد (A):
	0,25	$\begin{array}{l} CH_2-O-C(=O)-(CH_2)_{10}-CH_3 \\ \\ CH-O-C(=O)-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3 \\ \\ CH_2-O-C(=O)-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 \end{array}$
	0,25	$\begin{array}{l} CH_2-O-C(=O)-(CH_2)_{10}-CH_3 \\ \\ CH-O-C(=O)-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 \\ \\ CH_2-O-C(=O)-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3 \end{array}$
	0,25	$\begin{array}{l} CH_2-O-C(=O)-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3 \\ \\ CH-O-C(=O)-(CH_2)_{10}-CH_3 \\ \\ CH_2-O-C(=O)-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 \end{array}$
1,00		(3) حساب قرينة التصبن وقرينة اليود لثلاثي الغليسيريد (A): حساب قرينة التصبن:
	0,25	$1\text{mol(TG)} \longrightarrow 3\text{mol(KOH)}$ $\left. \begin{array}{l} M_{TG} \longrightarrow 3 \times M_{KOH} \times 10^3 \\ 1g \longrightarrow I_s \end{array} \right\} \Rightarrow I_s = \frac{3 \times M_{KOH} \times 10^3}{M_{TG}}$
	0,25	$M_{KOH} = 56g/mol$ $M_{TG} = 774g/mol$ $I_s = \frac{3 \times 56 \times 10^3}{774} = 217,05$

الموضوع الثاني

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
		حساب قرينة اليود: $1\text{mol(TG)} \longrightarrow 2\text{mol(I}_2)$ $M_{\text{TG}} \longrightarrow 2 \times M_{\text{I}_2}$ $100\text{g} \longrightarrow I_i$ } $\Rightarrow I_i = \frac{100 \times 2 \times M_{\text{I}_2}}{M_{\text{TG}}}$ $M_{\text{I}_2} = 254\text{g/mol}$ $I_i = \frac{100 \times 2 \times 254}{774} = 65,63$
0,25		
0,25		
0,75	3×0,25	(II) (1) تصنيف الأحماض الأمينية: Ala : حمض أميني خطي بسيط Lys : حمض أميني خطي قاعدي Asp : حمض أميني خطي حامضي (2) أ- كتابة الصيغة نصف المفصلة للبيبتيد (X):
0,75	0,5	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\substack{ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_2}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH}}}{\text{CH}}-\text{COOH}$
	0,25	ب- اسم البيبتيد (X) : ليزيل ألانيل أسبارتيك (3) أ- كتابة الصيغ الأيونية لكل من A و B و C :
2,00	3×0,25	A: $\text{H}_3\text{N}^+-\underset{\substack{ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_3^+}}{\text{CH}}-\text{COOH}$, B: $\text{H}_3\text{N}^+-\underset{\substack{ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_3^+}}{\text{CH}}-\text{COO}^-$, C: $\text{H}_2\text{N}-\underset{\substack{ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_2}}{\text{CH}}-\text{COO}^-$
	3×0,25	ب- استنتاج قيمة كل من pK_{a1} و pK_{a2} و pK_{aR} $pK_{a1} = 2,18$, $pK_{a2} = 8,95$, $pK_{aR} = 10,53$
	0,25	ج- حساب قيمة الـ pH_i لليزين Lys :
	0,25	$pH_i = \frac{pK_{a2} + pK_{aR}}{2} = \frac{8,95 + 10,53}{2}$
		$pH_i = 9,74$

الموضوع الثاني

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
1,00	2×0,25	<p>(4) أ- استنتاج قيمة pH الوسط :</p> $pH = pH_i(\text{Ala}) = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{2,34 + 9,69}{2} = 6$ <p>ب- تحديد الأحماض الأمينية المشار إليها بـ (1) و(2) مع التعليل:</p> <p>(1) : حمض الأسبارتيك</p> <p>التعليل: بما أن $pH > pH_i$ فإن حمض الأسبارتيك يكون على شكل أيون سالب وبالتالي يهجر نحو القطب الموجب .</p> <p>(2) : الليزين</p> <p>التعليل: بما أن $pH < pH_i$ فإن الليزين يكون على شكل أيون موجب وبالتالي يهجر نحو القطب السالب .</p> <p>ملاحظة : يقبل التعليل الآتي :</p> <p>بما أن : $pK_{aR} < pH < pK_{a2}$ فإن Asp يكون أيون سالب ، يهجر نحو القطب الموجب .</p> <p>بما أن : $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ فإن Lys يكون أيون موجب ، يهجر نحو القطب السالب .</p> <p>التمرين الثالث (06 نقاط) :</p> <p>(I</p> <p>(1) موازنة معادلة التفاعل: $C_3H_{8(g)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow 3CO_{2(g)} + 4H_2O_{(l)}$</p> <p>(2) حساب $\Delta H_f^0(C_3H_{8(g)})$:</p> $ \begin{array}{ccc} 3C_{(s)} + 4H_{2(g)} & \xrightarrow{\Delta H_f^0(C_3H_{8(g)})} & C_3H_{8(g)} \\ \downarrow 3\Delta H_{sub}^0(C_{(s)}) & & \uparrow -2\Delta H_{d(C-C)} \\ 3C_{(g)} + 8H_{(g)} & & \uparrow -8\Delta H_{d(C-H)} \end{array} $
0,75	0,75	
1,00	0,5	

الموضوع الثاني

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
0,5	0,25	$\Delta H_f^0(C_3H_{8(g)}) = 3\Delta H_{sub}^0(C_{(s)}) + 4\Delta H_{d(H-H)}^0 - 2\Delta H_{d(C-C)}^0 - 8\Delta H_{d(C-H)}^0$ $\Delta H_f^0(C_3H_{8(g)}) = 3 \times (717) + 4 \times (436) - 2(348) - 8(413)$
	0,25	$\Delta H_f^0(C_3H_{8(g)}) = -105 \text{ kJ/mol}$ <p>(3) حساب أنطالبي احتراق البروبان ΔH_r^0:</p> $\Delta H_r^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{Réactifs}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Produits})$
	0,25	$\Delta H_r^0 = 4\Delta H_f^0(H_2O_{(l)}) + 3\Delta H_f^0(CO_{2(g)}) - \Delta H_f^0(C_3H_{8(g)}) - 5\Delta H_f^0(O_{2(g)})$ $\Delta H_r^0 = 4(-286) + 3(-393) - (-105) - 5(0)$
	0,25	$\Delta H_r^0 = -2218 \text{ kJ.mol}^{-1}$ <p>(4) حساب أنطالبي احتراق البروبان عند 50°C حسب قانون كرشوف:</p>
1,25	0,25	$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$
	0,25	$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \Delta C_p(T - T_0)$
	0,25	$\Delta C_p = 3C_{p(CO_{2(g)})} + 4C_{p(H_2O_{(g)})} - C_{p(C_3H_{8(g)})} - 5C_{p(O_{2(g)})}$ $\Delta C_p = (3 \times 37,45) + (4 \times 75,24) - 73,51 - (5 \times 29,36)$
	0,25	$\Delta C_p = 193 \text{ J/K.mol}$ $\Delta H_{323}^0 = -2218 + 193 \times 10^{-3} \times (323 - 298)$
0,75	0,25	$\Delta H_{323}^0 = -2213,175 \text{ kJ/mol}$ <p>(5) حساب الفرق $(\Delta H - \Delta U)$:</p>
	0,25	$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)} RT$ $\Delta H - \Delta U = \Delta n_{(g)} RT$
	0,25	$\Delta n_{(g)} = 3 - (1+5) = -3$ $\Delta H - \Delta U = -3 \times 8,314 \times 298$
	0,25	$\Delta H - \Delta U = -7432,72 \text{ J.mol}^{-1}$

الموضوع الثاني

العلامة		عناصر الإجابة
مجموع	مجزأة	
		(II) حساب درجة حرارة التوازن T_{eq} :
1,75	0,25	$\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{cal} + Q_1 + Q_2 = 0$
	0,75	$C_{cal}(T_{eq} - T_1) + m_1c(T_{eq} - T_1) + m_2c(T_{eq} - T_2) = 0$ $C_{cal}T_{eq} - C_{cal}T_1 + m_1cT_{eq} - m_1cT_1 + m_2cT_{eq} - m_2cT_2 = 0$ $T_{eq}(C_{cal} + m_1c + m_2c) = C_{cal}T_1 + m_1cT_1 + m_2cT_2$
	0,25	$T_{eq} = \frac{C_{cal}T_1 + m_1cT_1 + m_2cT_2}{C_{cal} + m_1c + m_2c}$ $T_{eq} = \frac{100 \times 298 + 100 \times 4,18 \times 298 + 80 \times 4,18 \times 353}{100 + 100 \times 4,18 + 80 \times 4,18}$
	0,5	$T_{eq} = 319,57 \text{ K} = 46,57 \text{ } ^\circ\text{C}$