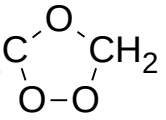
عناصر الإجابة (الموضوع الأول)	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
التمرين الأول: (08 نقاط)		
I- 1)		
أ) كتابة معادلة الاحتراق التام بدلالة n		**2,25**
$C_nH_{2n}O_2 + \frac{3n-2}{2} O_2 \longrightarrow nCO_2 + nH_2O$	**0,5**	
ب) إيجاد الصيغة المجملة للمركب X:		
من المعادلة لدينا :		
$1mol\ (x) \rightarrow n\ mol\ (CO_2)$	**0,5**	
$M_X=(14n+32)\ g \rightarrow n \times 44\ g$ $0,7\ g \rightarrow 1,25\ g$	**0,25**	
$1,25 \times (14n+32) = 0,70 \times 44 \times n \Rightarrow n=3$		
ومنه المركب X :		
$C_3H_6O_2$	**0,25**	
جـ) الصيغ الممكنة للمركب X :		
$CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-OH$ ، $CH_3-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-O-CH_3$ ، $H-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-O-CH_2-CH_3$	**0,25×3**	
2) كتابة الصيغ نصف المفصلة للمركبات :		**3,25**
A : $H_2C=CH_2$ B :  C : $H-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-H$ D : $CH_3-CH_2-OMgCl$ E : CH_3-CH_2-OH F : $CH_3-\underset{\underset{O}{\|\|}}{C}-OH$	**0,5×6**	
X : $CH_3-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-O-CH_3$	**0,25**	
II-1) كتابة معادلة التفاعل :		**0,25**
$N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2} O_2$	**0,25**	
2)حساب زمن نصف التفاعل $(t_{1/2})$: $t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k}$	**0,5**	**0,75**

	0,25	$t_{1/2} = \frac{0,69}{5\times10^{-3}} = 138 \text{ min}$
1, 5		3)حساب سرعة التفاعل V :
	0,5	$V = k\times[N_2O_5]$
		- حساب $[N_2O_5]$:
	0,5	$\ln\frac{[N_2O_5]}{[N_2O_5]_0} = -kt$
		$[N_2O_5] = [N_2O_5]_0 \times e^{-kt}$
		$[N_2O_5] = 0.1\times e^{-5\times10^{-3}\times60}$
	0,25	$[N_2O_5] = 0,074 \text{ mol/L}$
		تطبيق عددي:
		$V = 5\times10^{-3} \times 0,074$
	0,25	$V = 0,37 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$
		التمرين الثاني: (06 نقاط)
0,25		**I -1)** دور الكحول الإيثيلي : مذيب عضوي للمادة الدهنية.
	0,25	2) إيجاد عبارة قرينة الحموضة I_a:
1		$RCOOH + KOH \longrightarrow RCOO^-,K^+ + H_2O$
	0,25	$1\text{mol} \longrightarrow 1\text{mol}$
		$m_E\,(g) \longrightarrow m_{KOH}.\,10^{+3}\ (mg)$
	0,25	$1(g) \longrightarrow I_a$
		$I_a = \frac{m_{KOH}.\,10^{+3}}{m_E}$
	0,25	$m_{KOH} = C.V(\ell).M_{KOH}$
	0,25	$I_a = \frac{C.V(\ell).M_{KOH}.10^{+3}}{m_E}$
0,5		3) تطبيق عددي

$$I_a = \frac{0,1.1,5.10^{-3}.56.10^{+3}}{5}$$

$$I_a = 1,68$$

0,25

- حسب المقاييس الدولية نستنتج أن هذه القيمة $I_a = 1,68$ مطابقة للمواصفات المعمول بها. **0 ,25**

-II

1,5

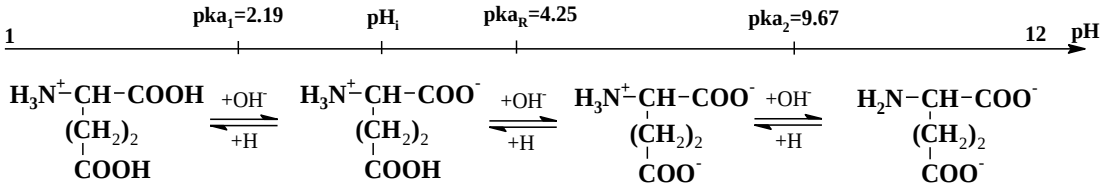
1) كتابة الصيغ الكيميائية لكل حمض أميني مع التصنيف :

الحمض الأميني	الصنف
$H_2N-\underset{\underset{(CH_2)_2}{\vert}}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$ $\vert$ $COOH$	حمض أميني حامضي
$H_2N-CH-COOH$ $\vert$ CH_2 $\vert$ SH	حمض أميني كبريتي
$H_2N-CH-COOH$ $\vert$ CH_3	حمض أميني ذو سلسلة كربونية بسيطة

0,25×6

1,5

2) كتابة الصيغ الأيونية للحمض الأميني (Glu) عند تغير الـ pH من 1 إلى 12



0,25×4

- حساب pH_i لحمض الغلوتاميك (Glu) :

$$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} = \frac{2,19 + 4,25}{2} = 3,22$$

0,25×2

3) إتمام التفاعلات :

1,25

0,5 1) $H_2N-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH \longrightarrow H_2N-CH_2-CH_3 + CO_2$

0,25 2) $2\,H_2N-\underset{\underset{CH_2}{|}\\ \underset{SH}{|}}{CH}-COOH \underset{+\,2\,H^+}{\overset{-\,2\,H^+}{\rightleftharpoons}}$ $H_2N-\underset{\underset{CH_2}{|}\\ \underset{S}{|}\\ \underset{S}{|}\\ \underset{CH_2}{|}}{CH}-COOH$

0,5 3) $H_2N-\underset{\underset{(CH_2)_2}{|}\\ \underset{COOH}{|}}{CH}-COOH + HNO_2 \longrightarrow HO-\underset{\underset{(CH_2)_2}{|}\\ \underset{COOH}{|}}{CH}-COOH + N_2 + H_2O$

التمرين الثالث: (06 نقاط)

2,25

1) أ) موازنة معادلة التفاعل:

0,25×3 $C_6H_5\text{-}COOH_{(S)} + \frac{15}{2}\,O_{2\,(g)} \longrightarrow 7\,CO_{2\,(g)} + 3\,H_2O_{(\ell)}$

ب) حساب الأنطالبي المعياري لتشكل حمض البنزويك الصلب:

0,5 $\Delta H^0_{comb} = \sum \Delta H^0_f(\text{produits}) - \sum \Delta H^0_f(\text{réactifs})$

0,5 $\Delta H^0_{comb} = 7\Delta H^0_f(CO_{2(g)}) + 3\Delta H^0_f(H_2O_{(\ell)}) - \Delta H^0_f(C_6H_5COOH_{(s)}) - \frac{15}{2}\cancel{\Delta H^0_f(O_{2(g)})}$

0,25 $\Delta H^0_f(C_6H_5COOH_{(s)}) = 7\Delta H^0_f(CO_{2(g)}) + 3\Delta H^0_f(H_2O_{(\ell)}) - \Delta H^0_{comb}$

$\Delta H^0_f(C_6H_5COOH_{(s)}) = 7(-393) + 3(-286) - (-3227)$

0,25 $\Delta H^0_f(C_6H_5COOH_{(s)}) = -382\ kJ.mol^{-1}$

1,75

2) حساب أنطالبي احتراق حمض البنزويك الصلب عند 50°C: بتطبيق علاقة كيرشوف

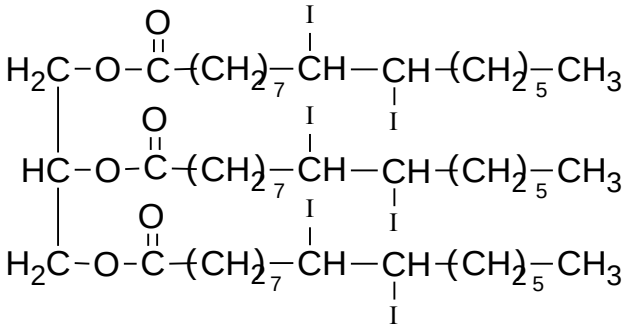
0,5 $$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta C_p.dT$$

0,25 $$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{T_0} + \Delta C_p(T-T_0)$$

	0,25	$\Delta C_p = \sum C_p(\text{produits}) - \sum C_p(\text{réactifs})$
	0,25	$\Delta C_p = 7C_p(CO_{2(g)}) + 3C_p(H_2O_{(\ell)}) - C_p(C_6H_5COOH_{(s)}) - \frac{15}{2}C_p(O_{2(g)})$
	0,25	$\Delta C_p = 7(37,58) + 3(75,29) - (146,7) - \frac{15}{2}(29,36) = 122,03\ J.mol^{-1}.K^{-1}$
		$\Delta H^0_{323} = \Delta H^0_{298} + \Delta C_p(323-298)$
	0,25	$\Delta H^0_{323} = (-3227) + 122,03\times10^{-3}(25)$
		$\Delta H^0_{323} = -3223,95\ kJ.mol^{-1}$
1		3) حساب انطالبي انصهار حمض البنزويك (ΔH_{fus}):
	0,25	$C_6H_5COOH_{(s)} \xrightarrow{\Delta H^0_{fus}(C_6H_5COOH)} C_6H_5COOH_{(\ell)}$
	0,5	$\Delta H^0_{fus} = \Delta H^0_f(C_6H_5COOH_{(\ell)}) - \Delta H^0_f(C_6H_5COOH_{(s)})$
		$\Delta H^0_{fus} = (-362,4) - (-382)$
	0,25	$\Delta H^0_{fus} = 19,6\ kJ.mol$
1		4) حساب كمية الحرارة اللازمة لانصهار 24.4 g من حمض البنزويك:
		- الكتلة المولية لحمض البنزويك C_6H_5-COOH
		$M = (7\times12) + (2\times16) + (6\times1)$
	0,25	$M = 122\ g/mol$
		$1mol\ (C_6H_5\text{-}COOH) \rightarrow 19,6\ kJ$
	0,5	$\left.\begin{array}{l} 122\ g \rightarrow 19,6\ kJ \\ 24,4\ g \rightarrow Q \end{array}\right\} Q = \frac{19,6 \times 24,4}{122}$
	0,25	$Q = 3,92\ kJ$

عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
التمرين الأول: (08 نقاط)		
1- إيجاد الصيغة نصف المفصلة للمركب A:		**1**
$M(C_nH_{2n+1}MgCl) = 14n + 1 + 24 + 35,5 = 74,5$ $14\,n = 74,5 - 60,5 = 14$ $n = 1$	**0, 5**	
A : CH_3-MgCl	**0,5**	
2- كتابة التفاعلات الكيميائية :		**1**
$CH_3-OH + PCl_5 \longrightarrow CH_3-Cl + POCl_3 + HCl$	**0,5**	
$CH_3-Cl + Mg \xrightarrow{ROR} CH_3-MgCl$	**0,5**	
ملاحظة : تقبل إجابة أخرى (استعمال $SOCl_2$ في المرحلة الأولى)		
3- أ- إيجاد الصيغ نصف المفصلة للمركبات :		**4, 5**
(B) : $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{\vert}{C}}=NMgCl$ (C) : $CH_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_3$	**0,5x6**	
(D) : $CH_3-\overset{OH}{\overset{\vert}{C}}H-CH_3$ (E) : $CH_3-\overset{Cl}{\overset{\vert}{C}}H-CH_3$		
(F) : $CH_3-\overset{MgCl}{\overset{\vert}{C}}H-CH_3$ (G) : $\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ \quad CH-COOH\\ \diagup\\ CH_3\end{matrix}$		
ب- استنتاج مردود التفاعل : بما أنّ الكحول(D) ثانوي فإنّ: $R = 60\%$ (المردود)	**0, 5**	
ج- حساب عدد المولات الابتدائية لكل من G و D :		
$R = \frac{n_{ester}}{n_0} \times 100$ $n_0 = \frac{n_{ester}}{R} \times 100$ $n_0 = n_D = n_G$	**0, 5**	

	0,25	$n_0 = \frac{0,3}{60} \times 100 = 0,5mol$
	0,25	$n_0 = n_D = n_G = 0,5mol$
1,5		4- أ- الصيغة نصف المفصلة لكل من H و I :
	0, 5x2	H: $H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-OH$ I: $H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$
		ب- الصيغة العامة للبوليمير J :
	0,5	$\left[-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_2- \right]_n$
		التمرين الثاني: (06 نقاط)
0,5		I – 1- كتابة الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الغليسريد المتجانس :
	0,5	$H_2C-O-C(=O)-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3$ $HC-O-C(=O)-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3$ $H_2C-O-C(=O)-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3$
1,75		I – 2- كتابة معادلة تفاعل ثلاثي الغليسريد مع اليود I_2 :
	0,25x3	$H_2C-O-C(=O)-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3$ $HC-O-C(=O)-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3 + 3I_2 \longrightarrow$ $H_2C-O-C(=O)-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3$



– حساب قرينة اليود I_i لثلاثي الغليسريد:

0,25 $M_{TG}= 800g/mol$

$1mol\ (TG) \longrightarrow 3mol\ (I_2)$

0,5

$$\left.\begin{array}{l} M_{TG} \longrightarrow 3 \times M\ (I_2) \\ 100\ g \longrightarrow I_i \end{array}\right\} \quad I_i = \frac{3 \times 254 \times 100}{800}$$

0,25 $I_i = 95,25$

1,5

II-1- تصنيف الأحماض الأمينية:

0,5x3

Glu: حمض أميني خطي حامضي

Phe: حمض أميني حلقي عطري

Arg: حمض أميني خطي قاعدي

0,75

2- حساب PH_i للحمض الأميني Phe:

0,5

$$pH_i = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{1,83+9,13}{2}$$

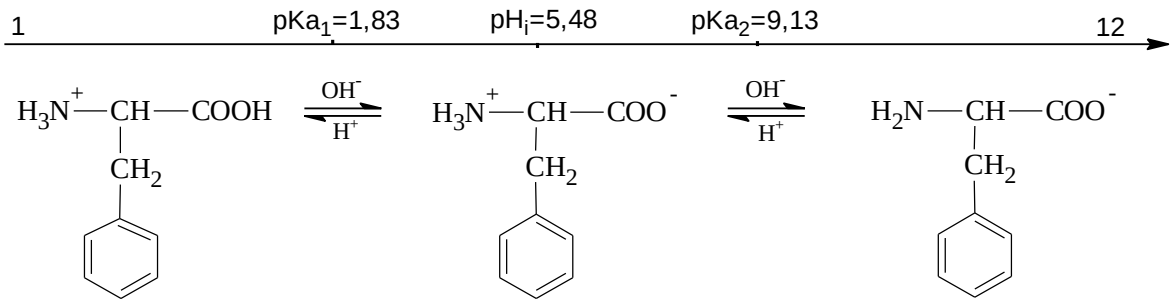
0,25

$$pH_i = 5,48$$

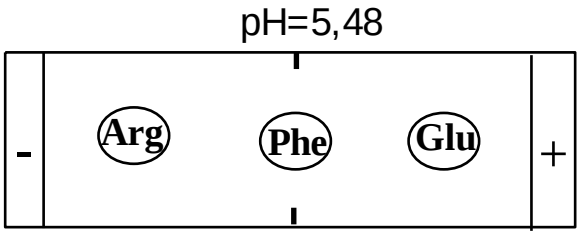
0,75

3- كتابة الصيغ الأيونية لـ Phe عند تغير الـ PH من 1 إلى 12 :

0,25x3



4- توضيح مواقع الأحماض الأمينية على شريط الهجرة الكهربائية: **0,75**



0,25x3

التمرين الثالث: (06 نقاط)

I-1- كتابة معادلة إحتراق البوتـ -1- ن : **0,75**

$$C_4H_{8\,(g)} + 6O_{2\,(g)} \longrightarrow 4CO_{2\,(g)} + 4H_2O_{(\ell)}$$ **0,25x3**

2- حساب أنطالبي إحتراق البوتـ -1- ن : **0,75**

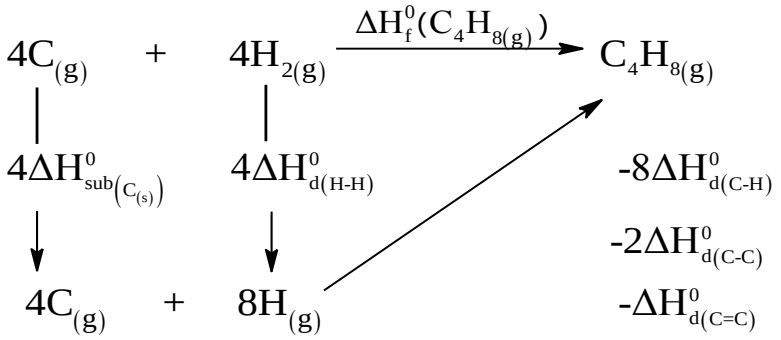
$$\Delta H^{\circ}_{Comb} = \sum \Delta H^{\circ}_{f\,(Produits)} - \sum \Delta H^{\circ}_{f\,(Reactifs)}$$

$$\Delta H^{\circ}_{Comb} = \left[4\Delta H^{\circ}_{f(CO_{2(g)})} + 4\Delta H^{\circ}_{f(H_2O_{(\ell)})}\right] - \left[\Delta H^{\circ}_{f(C_4H_{8(g)})} + 6\Delta H^{\circ}_{f(O_{2(g)})}\right]$$ **0,25x3**

$$\Delta H^{\circ}_{Comb} = 4\times(-393) + 4\times(-286) - (-0,4) - 6\times 0$$

$$\Delta H^{\circ}_{Comb} = -2715,6 kJ/mol$$

3- أ - مخطط تشكل البوتـ -1- ن الغازي : **2,5**



0 ,25

0,25x5

ب – حساب أنطالبي التصعيد للكربون الصلب :

0,5 $\Delta H^{\circ}_{f(C_4H_{8\,(g)})}=4\Delta H^{\circ}_{sub(C_{(S)})}+4\Delta H^{\circ}_{diss(H-H)}-8\Delta H^{\circ}_{diss(C-H)}-2\Delta H^{\circ}_{diss(C-C)}-\Delta H^{\circ}_{diss(C=C)}$

0,25 $\Delta H^{\circ}_{sub(C_{(S)})}=\dfrac{\Delta H^{\circ}_{f(C_4H_{8\,(g)})}+8\Delta H^{\circ}_{diss(C-H)}+2\Delta H^{\circ}_{diss(C-C)}+\Delta H^{\circ}_{diss(C=C)}-4\Delta H^{\circ}_{diss(H-H)}}{4}$

$\Delta H^{\circ}_{sub(C_{(S)})}=\dfrac{-0,4+8\times413+2\times348+612-4\times436}{4}$

0,25 $\Delta H^{\circ}_{sub(C_{(S)})}=716,9\ kJ/mol$

1

II – 1 – نوع التحولين :

0,5 – التحول (a) : تحول الحجم الثابت (isochore)

0,5 – التحول (b) : تحول الضغط الثابت (isobare)

1

2 – حساب العمل عند كل تحول :

0,25 $W_{(a)}=0$

0,5 $W_{(b)}=-p\Delta V=-p(V_2-V_1)$

$W_{(b)}=-10\times1,013\times10^{5}\times(2,4-12)\times10^{-3}$

0,25 $W_{(b)}=9724,8\ J=9,7248\ kJ$