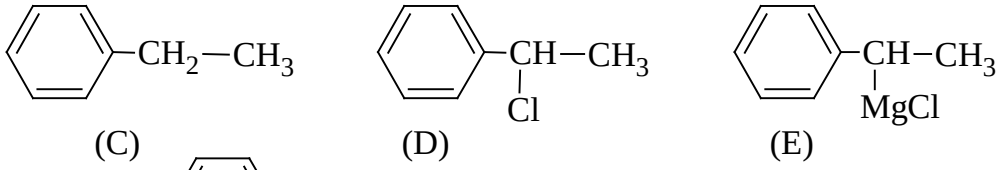
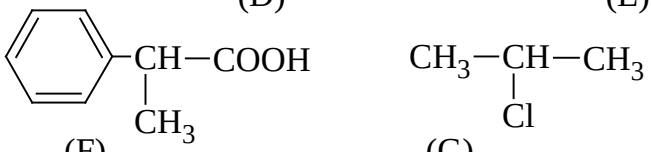
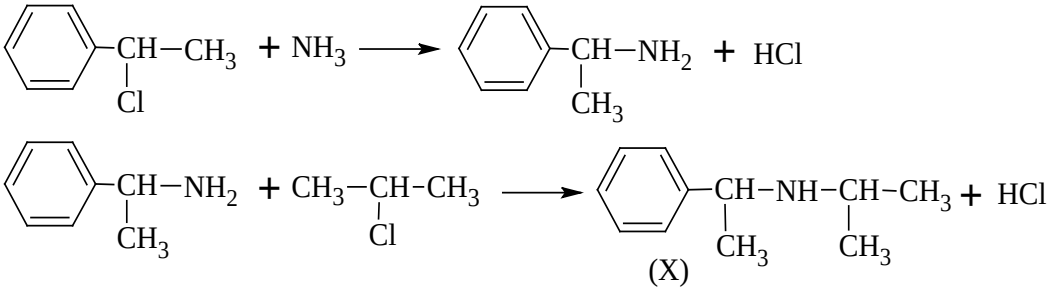
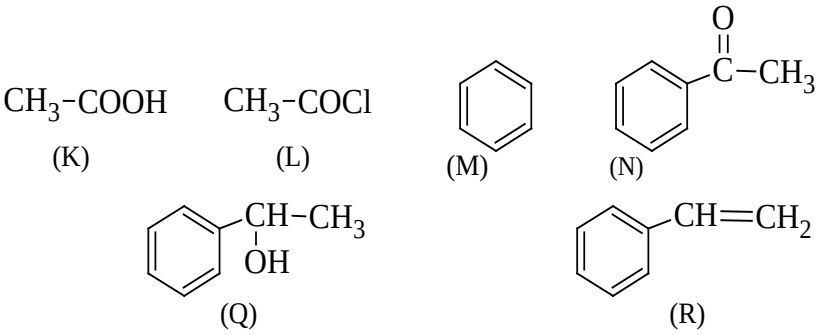
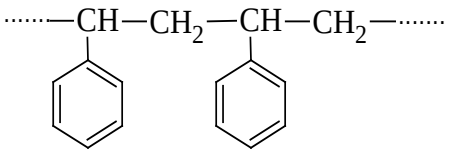
عناصر الإجابة (الموضوع الأول)	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
التمرين الأول: (07 نقاط)		
1) الصيغ نصف المفصلة للمركبين: (A) و (B): (A) : CH_3-CH_2-OH , (B) : $CH_3-CH(OH)-CH_3$	2 x 0,25	00,50
2) أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (C) ، (D)، (E)، (F) و (G):  (C) (D) (E)  (F) (G)	5 x 0,50	03,00
ب- التفاعلات الكيميائية المؤدية إلى تحضير الأمين الثانوي (X):  (X) **ملاحظة: تقبل الإجابة في حالة الانطلاق من تفاعل المركب G مع NH_3**	2 x 0,25	
3) أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (K)، (L)، (M)، (N)، (Q)، (R): CH_3-COOH (K) CH_3-COCl (L)  (M) (N) (Q) (R)	6 x 0,50	03,50
ب- مقطع من بوليمير يحتوي على وحدتين بنائيتين: 	0,50	

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I-1) الصيغ نصف المفصلة للأحماض الدهنية: (A) ، (B) ، (C):

– إيجاد الصيغة نصف المفصلة لـ (A):

$1mol(A) \longrightarrow 1mol(KOH)$

0,25 $\left.\begin{array}{l} M_{(A)} \longrightarrow 56g \\ 1g \longrightarrow 200\times10^{-3}g \end{array}\right\} \Rightarrow M_{(A)} = \dfrac{56}{200\times10^{-3}} = 280g.mol^{-1}$

0,25 $14n-4+32 = 280 \Rightarrow n = 18$

0,25 $(A): CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

– إيجاد الصيغة نصف المفصلة لـ (B):

01,75

$I_i = 0 \Rightarrow C_nH_{2n}O_2$

0,25 $\left.\begin{array}{l} M_{(B)} \longrightarrow 100\% \\ 32g \longrightarrow 18,6\% \end{array}\right\} \Rightarrow M_{(B)} = \dfrac{3200}{18,6} = 172g.mol^{-1}$

0,25 $14n+32 = 172 \Rightarrow n = 10$

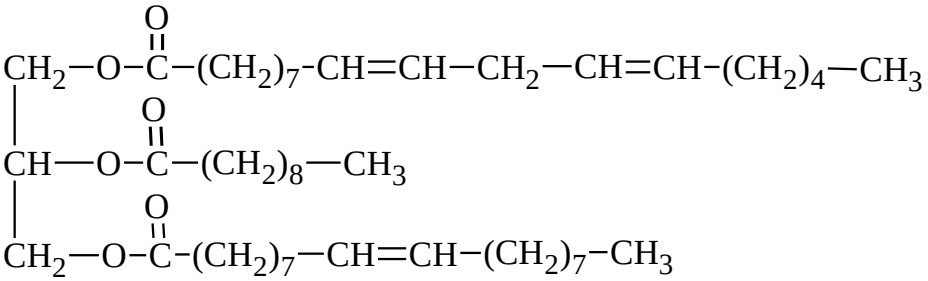
0,25 $(B): CH_3-(CH_2)_8-COOH$

– إيجاد الصيغة نصف المفصلة لـ (C):

0,25 $(C): CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

2) الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الغليسيريد (TG):

00,25 0,25



3) حساب قرينة اليود (I_i) لثلاثي الغليسيريد (TG):

$TG + 3H_2O \longrightarrow Glycérole + A + B + C$

0,25 $M_{(TG)} + 3M_{(H_2O)} = M_{(Glycérole)} + M_{(A)} + M_{(B)} + M_{(C)}$

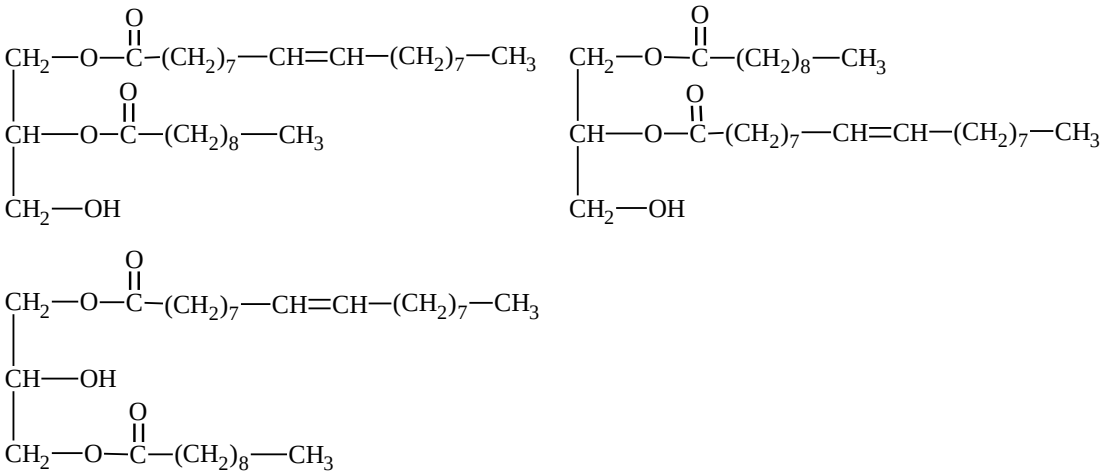
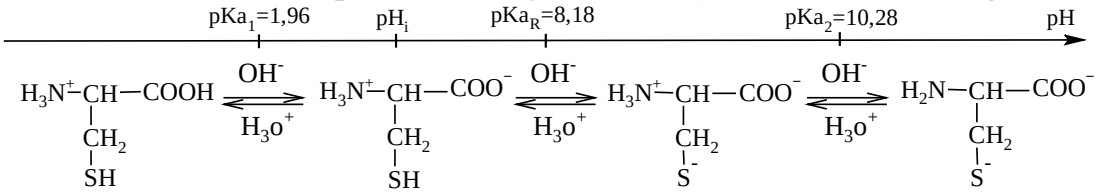
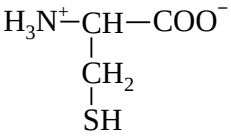
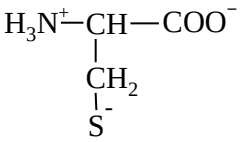
$M_{(TG)} + (3\times18) = 92 + 280 + 172 + 282$

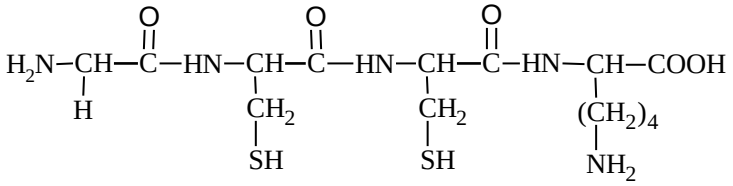
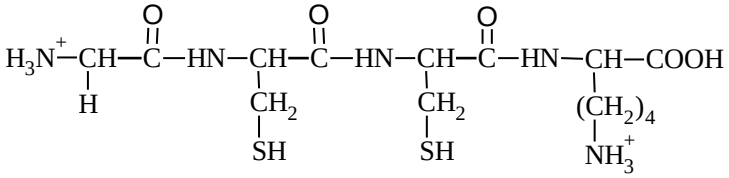
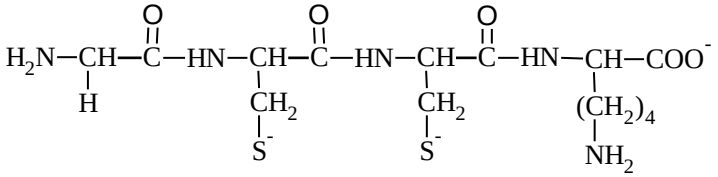
00,75

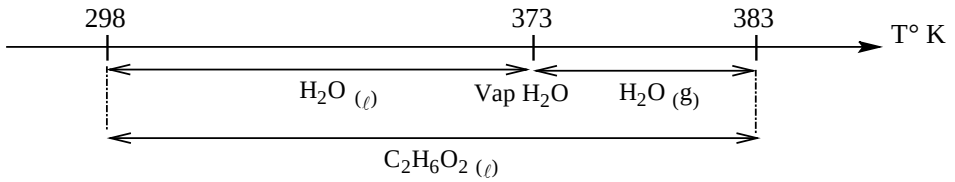
$M_{(TG)} = 92+280+172+282 - (3\times18)$ $\boxed{M_{(TG)} = 772\ g.mol^{-1}}$

0,50 $\left.\begin{array}{l} M_{(TG)} \longrightarrow 3\times254\ g \\ 100g \longrightarrow I_i \end{array}\right\} \Rightarrow I_i = \dfrac{3\times254\times100}{772}$ $\boxed{I_i = 98,7}$

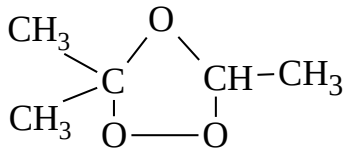
ملاحظة : تقبل طريقة اخرى لحساب M_{TG}

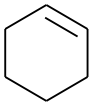
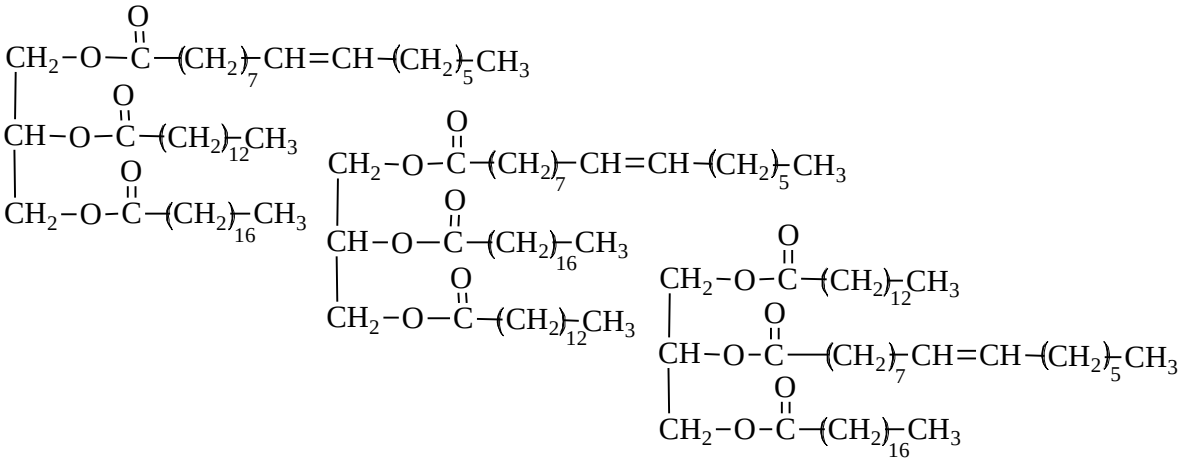
00,75	3 x 0,25	4) الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثنائي الغليسيريد يتكون من الحمضين الدهنيين (B) و (C) 
0,375	3 x 0,125	**II**- 1) تصنيف الأحماض الأمينية: **Cys :** حمض أميني كبريتي **Gly :** حمض أميني خطي بسيط **Lys :** حمض أميني قاعدي
	4 x 0,25	2) أ- الصيغ الأيونية للحمض الأميني السيستيين **Cys** عند تغير pH من 1 إلى 12: 
	0,25	**ب–** استنتاج قيمة الـ pH_i لحمض السيستيين: $pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} \Rightarrow pH_i = \frac{1,96+8,18}{2}$ $\boxed{pH_i = 5,07}$
02,00	2 x 0,125	**جـ–** الصيغ الأيونية لحمض السيستيين عند pH=6,5
	0,25	الصيغة السائدة: 
	0,25	**د–** الصيغة الأيونية التي يهجر بها السيستيين عند pH=6,5 . 

	3 x 0,125	3) أ– استنتج الأحماض الأمينية السابقة (A) ، (B) و(C). (A): Gly ; (B): Cys ; (C): Lys
	0,25	ب– الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد A - B - B - C . 
01,125	0,25	جـ– الصيغة الأيونية لرباعي الببتيد عند pH=1 و pH=12. pH=1 ; 
	0,25	pH=12 ; 
		التمرين الثالث: (06 نقاط)
		1) موازنة معادلة الاحتراق التام للإيثان-1،2- ديول السائل:
00,75	0,75	$C_2H_6O_{2(\ell)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(\ell)}$
		2) استنتاج $\Delta H^\circ_{comb\,(C_2H_6O_{2(\ell)})}$:
	3 x 0,25	$C_2H_6O_{2(\ell)} \longrightarrow 2C_{(s)} + 3H_{2(g)} + O_{2(g)}$ $\quad -\Delta H^\circ_1$ $7\times\left(H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}\right.$ $\quad \Delta H^\circ_2\left.\right)$ $2\times\left(C_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_{2(g)}\right.$ $\quad \Delta H^\circ_3\left.\right)$ $3\times\left(H_2O_{(g)} \longrightarrow H_2O_{(\ell)}\right.$ $\quad -\Delta H^\circ_4\left.\right)$
01,50	0,25	$C_2H_6O_{2(\ell)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(\ell)}$ $\Delta H^\circ_{comb} = -\Delta H^\circ_1 + 7\,\Delta H^\circ_2 + 2\,\Delta H^\circ_3 - 3\,\Delta H^\circ_4$
	0,50	$= -(-454{,}80) + 7(-242) + 2(91) - 3(40{,}7)$ $\boxed{\Delta H^\circ_{comb} = -1179{,}3\ kJ.mol^{-1}}$
		ملاحظة: تقبل الإجابة في حالة حساب الأنطلبي ΔH°_{comb} بطريقة آخرى

	0,25	3) إيجاد التغير في الطاقة الداخلية ΔU لتفاعل الاحتراق السابق: $\Delta H^{\circ}_{comb} = \Delta U + \Delta n_g RT$
01,00	0,25	$\Delta n_g = 2 - \frac{5}{2} = \underline{-0,5mol}$
	0,50	$\Delta U = \Delta H^{\circ}_{comb} - \Delta nRT$ $\Delta U = -1179,3 - \left(-0,5 \times 8,314 \times 298 \times 10^{-3}\right)$ $\boxed{\Delta U = -1178,06\ kJ.mol^{-1}}$
	0,25	4) كمية الحرارة الناتجة عن الاحتراق التام لـ 12,4 g من $C_2H_6O_{2(\ell)}$:
01,00	0,25	$\Delta H^{\circ}_{comb} = \frac{Q}{n} \Rightarrow Q = \Delta H^{\circ}_{comb} \times n$ $\quad M_{C_2H_6O_2} = 62g.mol^{-1}$
	0,50	$n = \frac{m}{M} \Rightarrow n = \frac{12,4}{62} = \underline{0,2mol}$ $Q = -1179,3 \times 0,2$ $\quad \boxed{Q = -235,86\ kJ}$
		5) أنطالبي الاحتراق للتفاعل عند 110°C:  تتغير الحالة الفيزيائية للماء من السائلة الى الغازية عند 373°K باستعمال علاقة كيرشوف:
	0,25	$\Delta H_T = \Delta H^{o}_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta Cp dt$ $\Delta H_{383} = \Delta H^{o}_{298} + \int_{298}^{373} \Delta Cp_1\, dt + 3\Delta H_{vap}(H_2O) + \int_{373}^{383} \Delta Cp_2\, dt$ $\Delta H_{383} = \Delta H^{o}_{298} + \Delta Cp_1(T_{373} - T_{298}) + 3\Delta H_{vap}(H_2O) + \Delta Cp_2(T_{393} - T_{373})$

01,75	0,25 0,25 0,25 0,25 0,50	$\Delta Cp_1 = 2Cp_{(CO_2)_{(g)}} + 3Cp_{(H_2O)_{(\ell)}} - Cp_{(C_2H_6O_2)_{(\ell)}} - \frac{5}{2}Cp_{(O_2)_{(g)}}$ $= (2\times 37,58) + (3\times 75,29) - 149,33 - (2,5\times 29,37)$ $\boxed{\Delta Cp_1 = 78,275\left(J.mol^{-1}.K^{-1}\right)}$ $\Delta Cp_2 = 2Cp_{(CO_2)_{(g)}} + 3Cp_{(H_2O)_{(g)}} - Cp_{(C_2H_6O_2)_{(\ell)}} - \frac{5}{2}Cp_{(O_2)_{(g)}}$ $= (2\times 37,58) + (3\times 33,58) - 149,33 - (2,5\times 29,37)$ $\boxed{\Delta Cp_2 = -\ 46,855\left(J.mol^{-1}.K^{-1}\right)}$ $\Delta H_{383} = -1179,3 + 78,275\times(373-298)\times 10^{-3} + (3\times 40,7) + (-\ 46,855)\times(383-373)\times 10^{-3}$ $\boxed{\Delta H_{383} = -1051,79\ kJ.mol^{-1}}$

عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)	العلامة مجزأة	العلامة مجموعة
التمرين الأول: (07 نقاط)		
1) أ- طبيعة المركب (A): سيتون	0,25	
ب- الصيغة المجملة للمركب (A): $A: C_nH_{2n}O \quad M_{(C_nH_{2n}O)} = 14n + 16 = 86 \Rightarrow n = \frac{70}{14} = \boxed{5}$		
ومنه الصيغة المجملة للمركب (A) : $C_5H_{10}O$	0,25	**01,25**
جـ- الصيغ نصف المفصلة الممكنة لـ (A).		
$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-CH_3$; $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-CH_3$; $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-CH_2-CH_3$	3 x 0,25	
2) الصيغ نصف المفصلة للمركبات A ، B ، C و D:		
A: $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-CH_3$ B: $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\|}{CH}}-\underset{OH}{\underset{\|}{CH}}-CH_3$		
C: $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\|}{C}}=CH-CH_3$ D: 	4 x 0,50	**02,00**
3) أ- معادلة التفاعل:		
$CH_3-COOH + CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\|}{CH}}-\underset{OH}{\underset{\|}{CH}}-CH_3 \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} CH_3-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-\underset{CH_3}{\underset{\|}{CH}}-\underset{CH_3}{\underset{\|}{CH}}-CH_3 + H_2O$	0,50	
ب- بما أن الكحول (B) هو كحول ثانوي فإن مردود التفاعل هو 60%	0,25	
جـ- حساب كتلة الأستر الناتج عند التوازن:		
$R = \frac{n_{ester}}{n_{acide}}.100 \Rightarrow n_{ester} = \frac{R \times n_{(B)}}{100}$	0,25	**02,00**
$n_{(B)} = \frac{60 \times 0,5}{100} = 0,3mol$		
$M_{ester} = (7\times12) + (14\times1) + (2\times16) = 130\ g.mol^{-1}$	0,50	
$n = \frac{m_{ester}}{M_{ester}} \Rightarrow m_{ester} = n \times M_{ester}$		
$m_{ester} = 0,3 \times 130 \quad \boxed{m_{ester} = 39g}$	0,50	

00,75	3 x 0,25	**II- 1)** الصيغ نصف المفصلة للمركبات : (E) ، (F) و (G): (E):  ; (F): $HOOC-(CH_2)_4-COOH$; (G): $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$
01,00	0,50 0,50	**2)** الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير (P): $n=\frac{M_{polymère}}{M_{motif}} \Rightarrow M_{polymère}=n\times M_{motif}$ $M_{motif}=(12M_C)+(22M_H)+(2M_O)+(2M_N)$ $M_{motif}=(12\times12)+(22\times1)+(2\times16)+(2\times14)=226 g.mol^{-1}$ $M_{polymère}=140\times226$ $\boxed{M_{polymère}=31640\ g.mol^{-1}}$
		التمرين الثاني: (07 نقاط)
01,25	2 x 0,25 0,25 0,25 0,25	**I- 1)** الصيغ نصف المفصلة للمركبات (A) ، (B) و (C): A: $CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$; B: $CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ - الحمض الدهني (C) $1\ mol\ (C) \longrightarrow 1\ mol\ KOH$ $\left.\begin{array}{l} M_C \longrightarrow M_{KOH}\times10^3 \\ 1g \longrightarrow Is \end{array}\right\} \Rightarrow M_C=\frac{1\times M_{KOH}\times10^3}{Is}=\frac{56\times10^3}{197,18}=\underline{284\ g.mol^{-1}}$ $M_{(C)}=M_{C_nH_{2n}O_2}=14n+32=284 g.mol^{-1} \Rightarrow n=\frac{284-32}{14}=\underline{18}$ ومنه الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (C) هي: C: $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$
00,50	2 x 0,25	**2)** معادلة تفاعل أكسدة الحمض الدهني (B) : $CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} CH_3-(CH_2)_5-COOH + HOOC-(CH_2)_7-COOH$
	3 x 0,25	**3)** أ- الصيغ نصف المفصلة لـ (TG): 

ب) حساب قرينة اليود لـ (TG):

$$TG + 3H_2O \longrightarrow Glycérole + A + B + C$$

$$M_{(TG)} + 3M_{(H_2O)} = M_{(Glycérole)} + M_{(A)} + M_{(B)} + M_{(C)}$$

$$1mol\ TG \longrightarrow 1mol\ I_2$$

$$\left.\begin{array}{l} M_{TG} \longrightarrow M_{I_2} \\ 100g \longrightarrow I_i \end{array}\right\} \Rightarrow I_i = \frac{100 \times M_{I_2}}{M_{TG}}$$

01,50 — 0,25

$$M_{Gly} + M_A + M_B + M_C = M_{TG} + 3M_{H_2O}$$

$$M_{TG} = M_{Gly} + M_A + M_B + M_C - 3M_{H_2O}$$

$$M_{TG} = (92 + 228 + 254 + 284) - (3 \times 18) = \boxed{804 g.mol^{-1}}$$

0,25

$$I_i = \frac{100 \times 254}{804} = 31,592 \qquad \boxed{I_i = 31,592}$$

0,25

ملاحظة : تقبل طريقة اخرى لحساب M_{TG}

II-1) اكمال الجدول:

pKa_R بالنسبة لحمض Glu:

$$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} \Rightarrow pKa_R = 2pH_i - pKa_1 = 2 \times 3,22 - 2,19 \qquad \boxed{pKa_R = 4,25}$$

0,50

pH_i بالنسبة لحمض Tyr:

$$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = \frac{2,20 + 9,11}{2} \qquad \boxed{pH_i = 5,65}$$

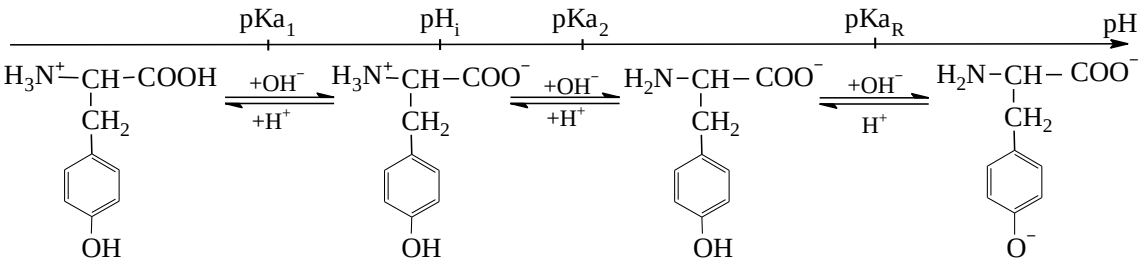
01,50 — 0,50

pKa_2 بالنسبة لحمض Thr:

$$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} \Rightarrow pKa_2 = 2pH_i - pKa_1 = 2 \times 5,6 - 2,09 \qquad \boxed{pKa_2 = 9,11}$$

0,50

2) الصيغ الأيونية للحمض الأميني Tyr عند تغير الـ pH من 1 إلى 12 :



01,00 — 4 x 0,25

3) الفصل بالهجرة الكهربائية طريقة غير ملائمة لفصل الحمضين الأمينيين Thr و Tyr لأن الحمضين الأمينيين لهما قيمتي pH_i متقاربة جدا .

00,25 — 0,25

4) أ- الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد $\boxed{D - E - D - F}$:

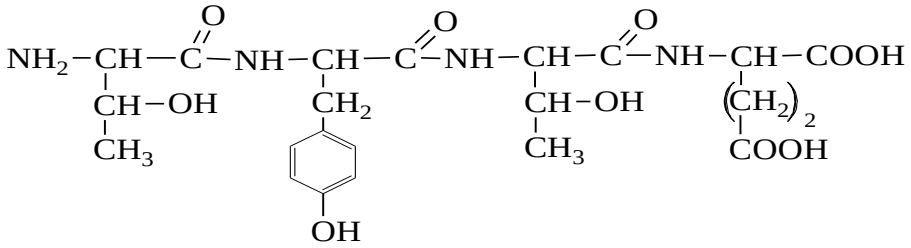
الحمض الأميني **D** له أربعة مماكبات ضوئية اذن هو **Thr**

الحمض الأميني **F** له $pH_i = 3,22$ اذن هو **Glu**

الحمض الأميني **E** هو **Tyr**

اذن الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد:

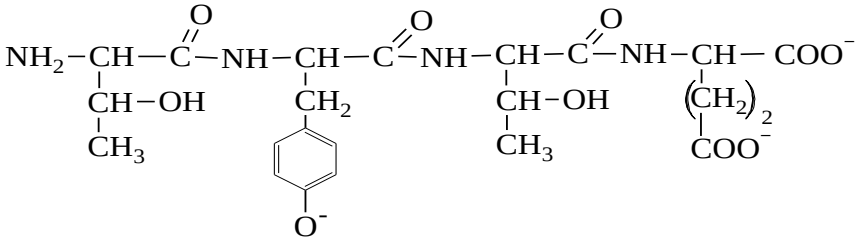
0,50



01,00

ب- صيغة نفس الببتيد عند pH = 12:

0,50



التمرين الثالث: (06 نقاط)

I- 1) حساب كمية الحرارة Q_{Comb} الناتجة عن إحتراق الغلوكوز :

0,25

$$\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{Comb} + Q_{H_2O} + Q_{cal} = 0$$

$$Q_{Comb} = -Q_{H_2O} - Q_{cal} = -m_{H_2O}.c_{H_2O}.\Delta T - C_{cal}.\Delta T$$

0,25

$$Q_{Comb} = -\Delta T\left(m_{H_2O}.c_{H_2O} + C_{cal}\right) =$$

00,75

$$Q_{Comb} = -\left(53,8 - 23,7\right)\left(100 \times 4,185 + 100\right)$$

0,25

$$\boxed{Q_{Comb} = -15606,85\ J = -15,606\ kJ}$$

2) استنتاج أنطالبي تفاعل احتراق الغلوكوز ΔH_1° :

0,25

$$\Delta H_1^\circ = \frac{Q_{Comb}}{n_{C_6H_{12}O_6}} \quad ; \quad n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}}$$

0,25

$$M_{C_6H_{12}O_6} = 6M_C + 12M_H + 6M_O = \underline{180\ g.mol^{-1}}$$

01,00

0,25

$$n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}} = \frac{1}{180} = \underline{5,5556.10^{-3} mol}$$

0,25

$$\Delta H_1^\circ = \frac{-15,606}{5,5556.10^{-3}} \qquad \boxed{\Delta H_1^\circ = -2809,057\ kJ.mol^{-1}}$$

3) حساب ΔH_r° أنطالبي التفاعل:

$$\frac{1}{2}\times\left(C_6H_{12}O_{6(s)} + 6O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} \quad \Delta H_1^\circ\right)$$

0,25

$$-\frac{1}{2}\times\left(C_6H_{12}O_{6(s)} \longrightarrow 2C_3H_6O_{3(\ell)} \quad \Delta H_2^\circ = -84,6\ kJ.mol^{-1}\right)$$

$$-3\times\left(CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_3^\circ = -284\ kJ.mol^{-1}\right)$$

01,00

$$C_3H_6O_{3(\ell)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 3CO_{(g)} + 3H_2O_{(\ell)}$$

0,25

$$\Delta H_r^\circ = \frac{1}{2}\Delta H_1^\circ - \frac{1}{2}\Delta H_2^\circ - 3\Delta H_3^\circ$$

0,50

$$\Delta H_r = \frac{1}{2}(-2809,057) - \frac{1}{2}(-84,6) - 3(-284) \qquad \boxed{\Delta H_r^\circ = -510,22\ kJ.mol^{-1}}$$

II-

1) اكمال الجدول:

7 x 0,125 — 00,875

T(K)	V(L)	P(atm)	الحالة
298	**12,23**	**1**	1
596	**24,46**	**1**	2
298	**24,46**	**0,5**	3

حساب درجة الحرارة T_2:

التحول من الحالة 1 الى الحالة 2 هو تحول تحت ضغط ثابت: $P_1 = P_2 = P$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{V_2.T_1}{V_1} = \frac{24,46\times 298}{12,23} \qquad \boxed{T_2 = 596\ K}$$

ملاحظة : تقبل الإجابة باستعمال قانون الغازات المثالية

$$T_2 = \frac{P_2V_2}{nR} = \frac{1\times 1,01325\times 10^5\times 24,46\times 10^{-3}}{0,5\times 8,314} \qquad \boxed{T_2 = 596,2\ K}$$

0,125 — 00,125

2) نوع التحول $1 \leftarrow 3$: تحول عند درجة حرارة ثابتة.

3) احسب قيمة كل من:

أ- $W_{1\to 2}$ و $W_{3\to 1}$:

$$W_{1\to 2} = -P(V_2 - V_1)$$

0,25

$$W_{1\to 2} = -1,01325\times 10^5\times(24,46\times 10^{-3} - 12,23\times 10^{-3}) = -1239,2 \qquad \boxed{W_{1\to 2} = -1239,2\ J}$$

$$W_{3\to 1} = -nRTLn\frac{V_1}{V_3} = nRTLn\frac{V_3}{V_1}$$

0,25

$$W_{3\to 1} = 0,5\times 8,314\times 298\times Ln\frac{24,46}{12,23} \qquad \boxed{W_{3\to 1} = 858,66\ J}$$

		ب- $Q_{1\to2}$ ، $Q_{2\to3}$ و $Q_{3\to1}$
	0,25	$Q_{1\to2} = Q_p = nCp\Delta T = nCp(T_2 - T_1)$ $Cp - Cv = nR \Rightarrow Cp = Cv + nR = \frac{3}{2}R + nR = 2R$ $Q_{1\to2} = 2nR(T_2 - T_1) = 2nR(T_2 - T_1)$
	0,25	$Q_{1\to2} = 2\times0,5\times8,314\times(596-298) = 2477,57J$ $\boxed{Q_{1\to2} = 2477,57J}$
	0,25	$Q_{2\to3} = Q_v = nC_v\Delta T = nC_v(T_3 - T_2) = \frac{3}{2}nR(T_3 - T_2)$
02,25	0,25	$Q_{2\to3} = \frac{3}{2}\times0,5\times8,314\times(298-596) = -1858,18$ $\boxed{Q_{2\to3} = -1858,18\ J}$
		$\Delta U_{3\to1} = Q_{3\to1} + W_{3\to1}$ $\Delta U_{3\to1} = 0$
	0,25	$Q_{3\to1} + W_{3\to1} = 0 \Rightarrow Q_{3\to1} = -W_{3\to1}$ $\boxed{Q_{3\to1} = -858,66\ J}$
		جـ- $\Delta U_{1\to2}$ و $\Delta U_{2\to3}$
		$\Delta U_{1\to2} = Q_{1\to2} + W_{1\to2}$
	0,25	$\Delta U_{1\to2} = -1239,2 + 2477,57 = 1238,37$ $\boxed{\Delta U_{1\to2} = 1238,37\ J}$
		$\Delta U_{2\to3} = Q_{2\to3} + W_{2\to3}$ $W_{2\to3} = 0$
	0,25	$\Delta U_{2\to3} = Q_{2\to3}$ $\boxed{\Delta U_{2\to3} = -1858,18\ J}$