

امتحان البكالوريا التجريبي (ماي 2016)

المدة : 4 ساعات

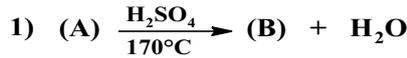
الموضوع الأول

المادة : تكنولوجيا

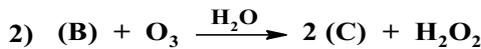
التمرين (1) : (05 نقاط)

كحول (A) ، أليفاتي ، مشبع ، أحادي الوظيفة ، كثافته البخارية بالنسبة للهواء  $d = 2.55$

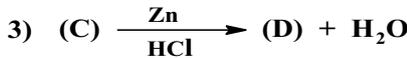
1- أوجد صيغته العامة و إستنتج صيغته نصف المفصلة علما أنه نشيط ضوئيا



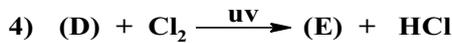
2- نجري إنطلاقا من الكحول (A) سلسلة من التفاعلات التالية :



أ - أكمل التفاعلات السابقة موضحا الصيغ نصف المفصلة



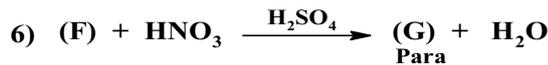
للمركبات : (B) , ... , (J) ،



ب- أذكر نوع التماكب الفراغي الذي يمتاز به المركبين (A)



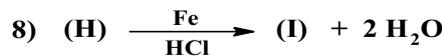
و (B) مع التعليل ، مثل تماكباتها الفراغية .



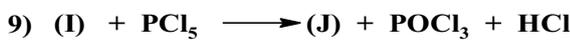
ج- ما إسم التفاعل (5) و ما هو الوسيط المستعمل .



3- بلمرة المركب (J) يؤدي إلى تشكيل بوليمير (P) .



أ- أكتب التفاعل الحادث . ما نوعه ؟



ب- أحسب الكتلة المولية لهذا البوليمير إذا كانت

4- أكتب سلسلة التفاعلات التي تسمح بتحضير البوتان العادي

إنطلاقا من المركب (C) و بروميد الإثيل مغزنيوم

و كواشف أخرى .

$\text{H}=1\text{g/mol}$  ;  $\text{C}=12\text{g/mol}$  ;  $\text{N}=14\text{g/mol}$  ;  $\text{O}=16\text{g/mol}$

التمرين (2) : (05.5 نقاط)

I- زيت سمك المنهدين Menhaden يستهلك للوقاية من العديد من الأمراض من بينها أمراض القلب كما يستعمل كمكمل غذائي ، علما أن هذه المادة الدهنية لا تتفاعل مع محلول KOH إلا بالتسخين و أنه يدخل في تركيبها الأحماض الدهنية التالية :

حمض الدوكوزابتانويك	Acide Docosapentaénoïque	AG <sub>1</sub>	الوضعية α
حمض البالميوليك	Acide palmitoléique	AG <sub>2</sub>	الوضعية β
حمض اللوريك	Acide Laurique	AG <sub>3</sub>	الوضعية α

1- ما طبيعة المادة الدهنية المدروسة ، صنفها ؟

2- بهدف تعيين قرينة التصبن لهذا الزيت أنجزت التجارب التالية :

⊖ التجربة 1 : تسخين عينة كتلتها 4 g من هذه المادة الدهنية مع محلول كحولي من البوتاس KOH (1 mol/L) ،

ثم معاير فانض البوتاس بمحلول HCl (1 mol/L) .

⊖ التجربة 2 : تجربة شاهدة : إعادة نفس التجربة السابقة بدون إستعمال المادة الدهنية

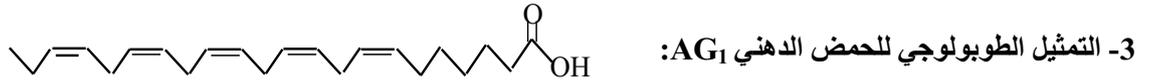
- النتائج مسجلة في الجدول التالي :

التجربة 1 : بإستعمال المادة الدهنية	التجربة 2 : دون إستعمال المادة الدهنية
$V_{\text{HCl}}(\text{cm}^3) = ?$	$V_{2\text{HCl}}(\text{cm}^3) = 20\text{ ml}$

أ- إذا علمت أن قرينة التصبن (Is) لهذه المادة الدهنية هي 204,4 احسب الحجم  $V_{\text{HCl}}$  المستعمل في التجربة 1 .

ب- ماذا تمثل كذلك هذه القرينة ؟ عرفها .

ج- احسب الكتلة المولية لهذه المادة . يعطى  $M_{\text{KOH}} = 56\text{ g/mol}$



- أعط الكتابة الرمزية , الصيغة العامة , الكتلة المولية M<sub>AG1</sub> و الصيغة نصف المفصلة لهذا الحمض الدهني AG<sub>1</sub> .

4- أكسدة الحمض الدهني AG<sub>2</sub> بمحلول KMnO<sub>4</sub> المركز أعطت حمض أحادي الوظيفة به 7 ذرات كربون و حمض ثنائي الوظيفة به 9 ذرات كربون .- إستنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني AG<sub>2</sub> و كتلته المولية M<sub>AG2</sub> و نوع الـ W .

5- علما أن الحمض الدهني AG<sub>3</sub> لا يتفاعل مع اليود I<sub>2</sub> .

أ- أحسب كتلة المولية M<sub>AG3</sub> وإستنتج صيغته العامة و نصف المفصلة .

ب- أعط الصيغة نصف المفصلة لهذا الغليسريد و تسميته .

ج - أحسب قرينة اليود لهذا الغليسريد . يعطى M<sub>I2</sub>= 254 g/mol

**التمرين (3) : (05.5 نقاط)**

I - تفاعل إحتراق الكربون الصلب C(s) يتم وفقا للمعادلة التالية :  $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$   
- تحت ضغط 1atm وحرارة 25°C , نحرق داخل مسعر حراري سعته الحرارية C<sub>cal</sub> و يحتوي على 500g من الماء 6 g من الكربون C(s) . يرافق هذا الأحتراق إرتفاع درجة الحرارة ب 15°C و تحرير كمية من الحرارة قدرها Q = - 196.75 kJ .

1- أحسب السعة الحرارية للمسعر الحراري C<sub>cal</sub> .  
C<sub>eau</sub> = 4.185 J / g .K

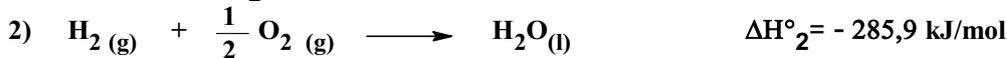
2- إستنتج الأنطالبي المولي لتفاعل الأحتراق . ماذا يمثل كذلك هذا الأنطالبي ؟  
R= 8.314 J/mol.K

3- أحسب العمل W و التغيير في الطاقة الداخلية ΔU اللذان يرافقان هذا التفاعل .  
1 atm = 1,013.10<sup>5</sup> Pa

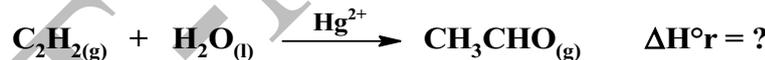
4- أحسب أنطالبي تفاعل تشكل الغاز CO<sub>2</sub>(g) عند 200°C .

المركب	CO <sub>2</sub> (g)	C(s)	O <sub>2</sub> (g)
Cp (J/mol.K)	37.1	8.57	29.4

II - 1- أكتب تفاعل تشكل الإيثانال الغازي CH<sub>3</sub>CHO(g) تم احسب ΔH<sub>f</sub>(CH<sub>3</sub>CHO)<sub>(g)</sub> بإستعمال انطالبيات التفاعلات التالية :



2- يمكن تحضير الإيثانال الغازي CH<sub>3</sub>CHO(g) إنطلاقا من تفاعل إماهة الأستلين C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(g) حسب التفاعل التالي :



أ- أحسب أنطالبي هذا التفاعل ΔH<sub>r</sub> علما أن : ΔH<sub>f</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(g)) = 226.7 kJ/mol

ب) - إستنتج طاقة الرابطة C≡C في جزيئ الأستلين C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(g)

ΔH°<sub>vap</sub>(H<sub>2</sub>O(l)) = 40,6 kJ / mol

الرابطة	C-H	O-H	C=O	C-C
E (kJ/mol)	413	464	719.6	341.9

**التمرين (4) : (04 نقاط)**

⇨ التحلل المائي للسكروروز (S) : C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> في وسط حمضي يعطي مزيج متساوي المولات من سكرين بسيطين :

غلوكوز (G) و فركتوز (F) .

⇨ متابعة تغيير تركيز السكروروز مع الزمن عند 25°C و pH = 2 أعطت النتائج التالية :

t(mn)	0	200	400	600
[S](mol/L)	0.5	0.345	0.238	0.165

1- أكتب معادلة تفاعل التحلل المائي للسكروروز ، ما اسم الآخر لهذا التفاعل ؟ و لماذا أطلق عليه هذا الاسم ؟

2- كيف تم متابعة تغيير تركيز السكروروز مع الزمن ، ما هو الجهاز المستعمل ؟ ولماذا استعملت تلك الطريقة ؟

3- بين أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للسكروروز .

4- عين بيانيا ثابت السرعة k

5- إستنتج زمن نصف التفاعل t<sub>1/2</sub> ، كم ستصبح قيمته لو كان التركيز الابتدائي للسكروروز 1 mol / L ؟

6- احسب السرعة الابتدائية للتفاعل V<sub>0</sub> عند t = 0 .

بالتوفيق

الصفحة 2/2

انتهى

امتحان البكالوريا التجريبي (ماي 2016)

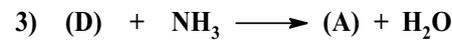
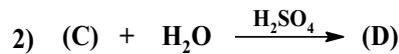
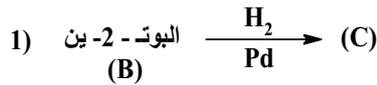
المدة : 4 ساعات

الموضوع الثاني

المادة : تكنولوجيا

التمرين (1) : (05 نقاط)

(I) أمين أليفاتي (A) مشبع ، نسبة الأزوت N فيه % 19,18 . يدخل هذا الأمين في تركيب مبيدات الفطريات (Fongicides) التي تسبب أضرارا فادحة للمحاصيل الزراعية وللحيوانات .



2- علما انه أمين أولي ، أعط كل الصيغ نصف المفصلة الممكنة له .

3- يمكن تحضير هذا الأمين باستعمال سلسلة التفاعلات التالية :  
(أ) - عين الصيغ نصف المفصلة للمركبات :  
A و D , C , B

(ب) - أعط الاسم النظامي للمركب A

(ج) - ما نوع التماكب الفراغي الذي يمتاز به كل من المركبين A و C ، برر و مثل تماكباتها الفراغية .

4- يعتبر المركب (C) الوحدة البنائية لتحضير بوليمير (P) ، كتلته المولية المتوسطة تقدر بـ 42 kg/mol (أ) - ما نوع التفاعل الحادث؟ أعط الصيغة العامة للبوليمير (P) (ب) - احسب قرينة البلمرة n

2.5 ml من كحول بنزيلي C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - CH <sub>2</sub> - OH (ρ = 1.04 g / cm <sup>3</sup> )	- NaOH - KMnO <sub>4</sub> (بالتفاض) - محلول HCl مركز
--	---

(II) حمض البنزوك مادة حافظة يستخدم بكثرة في المشروبات الغازية ، لتحضيره في المختبر نستخدم المواد التالية :

O = 16 g / mol  
C = 12 g / mol  
H = 1 g / mol  
N = 14 g / mol

بعد إجراء التجربة تحصلنا على 2,2 g من حمض البنزويك النقي .

- 1- أكتب معادلة التفاعل الحادث (بصفة عامة)
- 2- ما دور حمض كلور الماء في التجربة .
- 3- كيف يتم التحقق من المادة المحضرة على أنها فعلا حمض البنزويك
- 4- احسب مردود التجربة R .

التمرين (2) : (04 نقاط)

الاشاتين (L'achatine) هو رباعي ببتيد موجود أساسا في الحلزون العملاق الأفريقي الذي يحمل نفس الاسم و يستعمل في مجال الصيدلة كمثير للخلايا العصبية (Neuro-excitateur) . التحليل المائي لهذا الببتيد أعطى الأحماض الأمينية التالية :

pHi	الجذر -R	الـ ح . أ
5,48	- CH <sub>2</sub> - 	Phe
5,97	- H	Gly
2,77	-CH <sub>2</sub> - COOH	Asp
6,01	- CH <sub>3</sub>	Ala

1- علما أن :

- الحمض الأميني الأول (من جهة -NH<sub>2</sub> الحرة) غير نشيط ضوئيا .
- الحمض الأميني الثاني يعطي نتيجة إيجابية مع كاشف كزانتوبروتيك .
- الحمض الأميني الأخير (من جهة -COOH الحرة) يأخذ شكل أنيون A<sup>-</sup> عند pH = 4 .

(أ) - أعط تسلسل الأحماض الأمينية في هذا الببتيد ، مثل صيغته نصف المفصلة و أذكر أسمه النظامي .  
(ب) - ماذا يعطي هذا الببتيد مع كاشف بيوري ؟ علل إجابتك .

(ج) - أكتب صيغة هذا الببتيد عند pH = 12 .

2- صنف الأحماض الأمينية المكونة للببتيد .

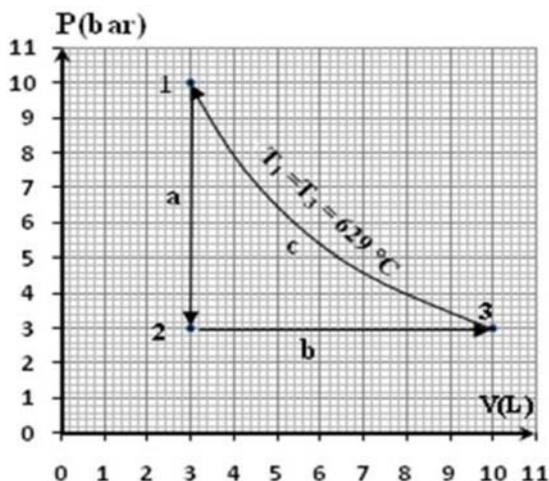
3- احسب pKa<sub>1</sub> لحمض الأسبارتيك علما أن : pKa<sub>2</sub> = 9,6 ، pKa<sub>R</sub> = 3,66

4- أكتب معادلة تفاعل تسخين الألائين Ala

5- الهجرة الكهربائية لمزيج من الأحماض الأمينية التالية : Ala , Asp , Phe عند  $pH = 6$  ، أعطت المخطط التالي :

	1	2	3	+
--	---	---	---	---

- أنسب الأحماض الأمينية الثلاثة السابقة إلى الأرقام ① ، ② و ③ مع الشرح .



**التمرين (3) :** (06 نقاط)

(I) نخضع 11,6 g من الهواء لثلاثة تحولات عكسية (a) ، (b) و (c) كما هو موضح في الرسم المقابل :

1- استخراج من البيان متغيرات الحالة (P, V, T) للحالات الثلاثة 1 ، 2 ، 3 و احسب عدد مولات الهواء المستعملة في التجربة

2- احسب درجة الحرارة  $T_2$

3- استخراج عبارة العمل W المنجز خلال التحول (c) أي (من 3 إلى 1) ثم احسب قيمته

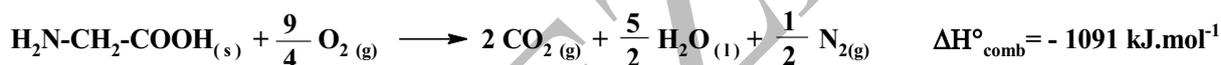
4- احسب بـ kJ تغيير الطاقة الداخلية  $\Delta U$  لكل تحول ثم للدورة كاملة

يعطى :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ،  $(C_p/C_v) = 1,67$

وحدات  $C_p$  و  $C_v$  هي  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$1\text{L} = 10^{-3} \text{ m}^3$  ،  $1\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}$  ،  $M_{\text{air}} = 29 \text{ g/mol}$

(II) - إليك معادلة تفاعل احتراق الغليسين الصلب Gly(s) عند  $25^\circ\text{C}$  و  $P = 1\text{atm}$



1- احسب الأنطالبي المولي لتشكيل الغليسين  $\Delta H^\circ_f$  Gly(s) . يعطى :

$\Delta H^\circ_f \text{CO}_2(g) = -393 \text{ kJ/mol}$  ،  $\Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}(l) = -286 \text{ kJ/mol}$

2- احسب التغيير في الطاقة الداخلية  $\Delta U$  لتفاعل احتراق الغليسين الصلب Gly(s) .

3- احسب أنطالبي احتراق الغليسين عند  $80^\circ\text{C}$  . يعطى :

المركب	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	Gly (s)
$C_p (\text{J/mol} \cdot \text{K})$	37,45	75,33	29,44	29,17	8,5

4- احسب أنطالبي تصعيد (أو تسامي) الغليسين الصلب Gly(s) علماً أن  $\Delta H^\circ_f \text{Gly}(g) = -273 \text{ kJ/mol}$

**التمرين (4) :** (05 نقاط)

يحدث التفكك الحراري للإيتانال عند  $377^\circ\text{C}$  وفق التفاعل التالي :  $\text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$  المتابعة الزمنية لهذا التفكك ، أعطت النتائج الآتية :

t (sec)	0	20	40	60	80	100
$[\text{CH}_3\text{CHO}] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1	0.62	0.45	0.36	0.29	0.25

1- ارسم المنحنى البياني  $[\text{CH}_3\text{CHO}] = f(t)$  باستعمال السلم المناسب .

2- احسب السرعة المتوسطة لإختفاء الإيتانال في المجال الزمني [20-60]

3- احسب السرعة اللحظية لإختفاء الإيتانال عند اللحظة  $t = 40 \text{ sec}$  .

4- استنتج السرعة اللحظية لتشكيل الميثان  $\text{CH}_4$  عند نفس اللحظة  $t = 40 \text{ sec}$  .

5- علماً أن ثابت السرعة لهذا التفاعل  $k = 0.03 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{sec}^{-1}$

أ- استنتج رتبة هذا التفاعل ، برر إجابتك ، و احسب زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$

ب- أكتب قانون السرعة لهذا التفاعل و احسب السرعة اللحظية  $V_t$  عند اللحظة  $t = 60 \text{ sec}$

ج- كم سيكون تركيز الإيتانال المتبقي بعد 5 دقائق ؟

بالتوفيق

الصفحة 2/2

انتهى

ATT-MEZIANE

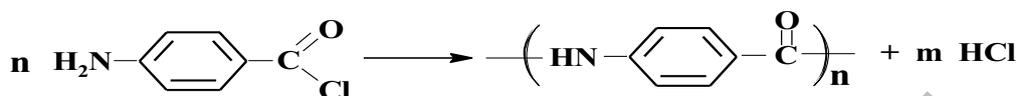
تصحيح امتحان البكالوريا التجريبي  
ماي 2016 ( الموضوع الأول )

التنقيط		الموضوع الأول ( ماي 2016 )																				
المجموع	الجزئي	تصحيح التمرين الأول ( 10 نقاط )																				
1.75		<p>1- <u>الصيغة العامة والنصف المفصلة للكحول (A) :</u></p> <p>⊖ حساب الكتلة المولية للكحول (A) :</p> $d = \frac{M_A}{29} \Rightarrow M_A = d \times 29 = 2.55 \times 29 \Rightarrow M_A = 73,95 \text{ g / mol}$ <p>⊖ تعيين الصيغة الجزيئية العامة : الصيغته العامة للكحولات الأليفاتية المشبعة <math>C_nH_{2n+2}O</math></p> $M_A = 1n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18 \Rightarrow n = \frac{M_A - 18}{14} \Rightarrow n = \frac{73,95 - 18}{14} \Rightarrow n = 4$ <p>⊖ منه الصيغة العامة للكحول (A) <math>C_4H_{10}O</math></p> <p>⊖ <u>الصيغة نصف المفصلة :</u> علما أن الكحول (A) نشيط ضوئيا ( يحتوي على كربون غير متناظر *C ) فصيغته نصف المفصلة :</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}</math> </div> <p>⊖ <u>نجرى انطلاقا من الكحول (A) سلسلة من تفاعلات :</u></p> <p>⊖ (أ) - <u>الصيغ نصف المفصلة للمركبات B , C , ... , J :</u></p> <table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>A</td> <td><math>\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3</math></td> <td>F</td> <td></td> </tr> <tr> <td>B</td> <td><math>\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3</math></td> <td>G</td> <td></td> </tr> <tr> <td>C</td> <td><math>\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H}</math></td> <td>H</td> <td></td> </tr> <tr> <td>D</td> <td><math>\text{CH}_3 - \text{CH}_3</math></td> <td>I</td> <td></td> </tr> <tr> <td>E</td> <td><math>\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl}</math></td> <td>J</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>⊖ (ب) - <u>نوع التماكب الفراغي الذي يمتاز به المركبين (A) و (B) :</u></p> <p>⊖ المركب (A) : يمتاز بالتماكب الضوئي (الإينوسيوميري) لاحتوائه على ذرة كربون غير متناظرة *C.</p> <p>⊖ المركب (B) : يمتاز بالتماكب الهندسي لاحتوائه على رابطة مضاعفة (C=C).</p> <p>⊖ <u>المتماكبات الفراغية للمركب (A) :</u></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}</math> <p>Cis(Z) مفرون</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \end{array}</math> <p>Trans(E) مفروق</p> </div> </div> <p>⊖ <u>المتماكبات الفراغية للمركب (A) :</u></p> <div style="text-align: center;"> <p>إينوسيوميرين</p> </div>	A	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	F		B	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	G		C	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H}$	H		D	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	I		E	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$	J	
A	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	F																				
B	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	G																				
C	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H}$	H																				
D	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	I																				
E	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$	J																				
4.25	0.25 × 9																					

ج) - إسم التفاعل 5: تفاعل الأكلية (من تفاعلات فريدال و كرافت)  
الوسيط المستعمل هو وسيط من حمض لويس مثل  $AlCl_3$

3- بلمرة المركب (J) يؤدي الى بوليمير P :

أ) - معادلة التفاعل الحادث :



نوع التفاعل الحادث : بلمرة بالتكاثف

ب) - حساب الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير P :

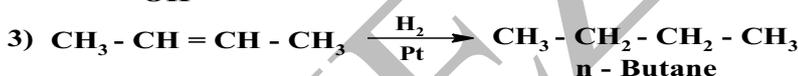
$$n = \frac{M_{\text{poly}}}{M_{\text{motif}}} \Rightarrow M_{\text{poly}} = n \cdot M_{\text{motif}}$$

$$M_{\text{motif}} = M_{\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}} = (12 \times 7) + (1 \times 5) + (14 \times 1) + (16 \times 1) \Rightarrow M_{\text{motif}} = 119 \text{ g/mol}$$

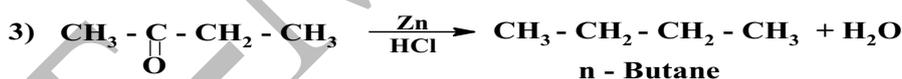
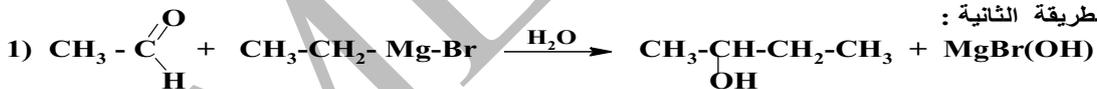
$$\Rightarrow M_{\text{poly}} = 250 \times 119 = 29750 \text{ g/mol} \Rightarrow M_{\text{poly}} = 29,75 \text{ kg/mol}$$

4 - تحضير البوتان العادي انطلاقا من المركب (C) و بروميد الاثيل مغنزيوم :

الطريقة الأولى :



الطريقة الثانية :



1.5

0.5

0.5

0.5

التنقيط

المجموع الجزئي

تصحيح التمرين الثاني ( 11 نقاط )

الموضوع الثاني ( ماي 2016 )

1- طبيعة المادة الدهنية المدروسة و صنفها : أستير ثلاثي غليسيريدي غير متجانس  
2- تعيين قرينة التصبن Is تجريبيا :

أ) - حساب الحجم  $V_{\text{HCl}}$  المستعمل في التجربة 1

$$I_s = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (V_2 - V_1)_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{KOH}}}{m_{\text{MG}}} \Rightarrow C_{\text{HCl}} \cdot (V_2 - V_1)_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{KOH}} = I_s \cdot m_{\text{MG}}$$

$$\Rightarrow V_{1\text{HCl}} = V_{2\text{HCl}} - \frac{I_s \cdot m_{\text{MG}}}{C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{KOH}}} \Rightarrow V_{1\text{HCl}} = 20 - \frac{204,4 \cdot 4}{0,1 \cdot 56} \Rightarrow V_1 = 5.4 \text{ ml}$$

ب) - قرينة التصبن (Is) المقاسة : ما هي الإقرينة الأسترة (Ie) (التفاعل يستلزم التسخين) .

تعريف قرينة الأستر (Ie) : هي كتلة البوتاس (mg) KOH اللازمة لتصبن كل الأسترات الثلاثية الغليسيريدي الموجودة في 1g من المادة الدهنية .

ج) - حساب الكتلة المولية للجليسيريد الثلاثي  $M_{TG}$  :



1.0

$$\left. \begin{array}{l} M_{TG} \longrightarrow 3 \cdot M_{KOH} \cdot 10^3 \text{ mg} \\ 1 \text{ g} \longrightarrow I_e \end{array} \right\} \Rightarrow M_{TG} = \frac{3 \cdot M_{KOH} \cdot 10^3}{I_e}$$

$$\Rightarrow M_{TG} = \frac{3 \cdot 56 \cdot 10^3}{204,4} \Rightarrow M_{TG} = 821,92 \text{ g/mol}$$

3- استنتاج الكتابة الرمزية ، الصيغة العامة ، الكتلة المولية للحمض الدهني  $AG_1$  :

1.25

0.25

الكتلة المولية $M_{AG1}$	الصيغة العامة	الكتابة الرمزية
$M_{AG1} = 330 \text{ g/mol}$	$C_{22}H_{34}O_2$	$C_{22} : 5 \Delta^{7,10,13,16,19}$

0.25

0.25

⇒ الصيغة نصف المفصلة لـ  $AG_1$  :

0.5



4- استنتاج الصيغة نصف المفصلة ، الكتلة المولية و الزمرة W للحمض الدهني  $AG_2$  :

1.25

0.5

0.25

0.25

0.25

الصيغة نصف المفصلة : $CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$		
الزمرة : $W_7$	الكتلة المولية : $M_{AG2} = 254 \text{ g/mol}$	الصيغة العامة : $C_{16}H_{30}O_2$

5- علما أن الحمض الدهني  $AG_3$  لا يتفاعل مع اليود  $I_2$  :

5.0

أ) - الكتلة المولية ، الصيغة العامة و نصف المفصلة للحمض الدهني  $AG_3$  :

⇒ حساب الكتلة المولية  $M_{AG3}$  :

0.25

$$M_{gly} + M_{AG1} + M_{AG2} + M_{AG3} = M_{TG} + 3 M_{H_2O}$$

0.25

$$M_{AG3} = M_{TG} + 3 M_{H_2O} - M_{gly} - M_{AG1} - M_{AG2}$$

0.25

$$M_{gly} = M_{C_3H_8O_3} = 92 \text{ g/mol}$$

0.25

$$M_{AG3} = 821,95 + 3(18) - 92 - 330 - 254 \Rightarrow M_{AG3} = 200 \text{ g/mol}$$

0.25

⇒ الصيغة العامة  $AG_3$  : علما أنه لا يتفاعل مع اليود  $I_2$  فهو إذن حمض دهني مشبع ،

صيغته العامة من النوع  $C_nH_{2n}O_2$

0.25

$$M_{AG3} = M_{C_nH_{2n}O_2} = 14n + 32 = 200 \Rightarrow n = 12 \Rightarrow C_{12}H_{24}O_2$$

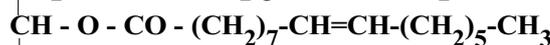
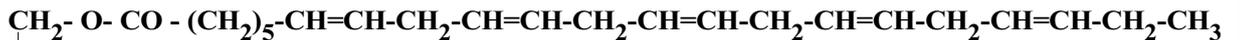
0.25

⇒ صيغته نصف المفصلة :  $CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$

0.5

ب) - الصيغة نصف المفصلة للجليسيريد الثلاثي :

0.75



التسمية :  $\alpha$ - إيكوزابتانينويل- $\beta$  بالميتوليل- $\alpha'$ - لوريل غلسرول

1.0

ج) - حساب قرينة اليود للجليسيريد الثلاثي :

1.0



$$\left. \begin{array}{l} M_{TG} \longrightarrow 6 \times M_{I_2} \text{ g} \\ 100 \text{ g} \longrightarrow I_i \end{array} \right\} \Rightarrow I_i = \frac{100 \times 6 \times M_{I_2}}{M_{TG}} \Rightarrow I_i = \frac{100 \times 6 \times 254}{821,92} \Rightarrow I_i = 185,42$$

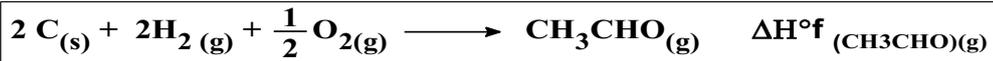
التنقيط		الموضوع الثاني ( ماي 2016 )	تصحيح التمرين الثالث ( 11 نقاط )
المجموع	الجزئي		
2.0	0.75		<p>I- لدينا معادلة تفاعل احتراق الكربون الصلب :</p> $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ <p>1- حساب السعة الحرارية للمسعر <math>C_{cal}</math> :</p> <p>المسعر الحراري نظام أديابتيكي <math>\sum Qi = 0</math> منه : <math>Q + Q' = 0 \iff Q' = -Q</math> حيث :</p> <p><math>Q'</math> : كمية الحرارة الممتصة من طرف المسعر و محتواه  <math>Q</math> : كمية الحرارة المتحررة من إحتراق 6g من الكربون الصلب <math>C(s)</math>.</p> <p><math>Q' = (C_{cal} + m_{eau} \cdot C_{eau}) \Delta T = -Q \implies C_{cal} + m_{eau} \cdot C_{eau} = \frac{-Q}{\Delta T} \implies</math></p> $C_{cal} = \frac{-Q}{\Delta T} - m_{eau} \cdot C_{eau} \implies C_{cal} = \frac{-(-196,75)}{15} - 500 \cdot 4,185 \cdot 10^{-3}$ <p><math>\implies C_{cal} = 11.024 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}</math></p>
1.0	0.25		<p>2- استنتاج الانطالبي المولي لتفاعل الاحتراق :</p> $\Delta H^{\circ}_r = \frac{Q}{n}, \quad n = \frac{m}{M_{(C)}} = \frac{6}{12} = 0.5 \text{ moles}$ <p><math>\Delta H_r = \frac{-196,75}{0,5} = -3935 \text{ kJ/mol} \implies \Delta H^{\circ}_r = -393.5 \text{ kJ/mol}</math></p> <p>هذا الانطالبي يمثل الانطالبي المعياري لتشكل غاز <math>CO_2(g)</math> : <math>\Delta H^{\circ}_r = \Delta H^{\circ}_f(CO_2(g)) = -393.5 \text{ kJ/mol}</math></p>
2.0	0.5		<p>3- حساب العمل <math>W</math> و التغير في الطاقة الداخلية <math>\Delta U</math> : التفاعل يحدث تحت ضغط ثابت <math>p=1\text{atm}</math> وعند حرارة <math>T=25^{\circ}\text{C}</math>.</p> <p>(أ) حساب العمل <math>W</math> :</p> $dW = -P \cdot dV \implies W = -P \cdot \Delta V \implies W = -\Delta n_{(g)} \cdot R \cdot T$ <p><math>\Delta n_{(g)} = 1 - 1 = 0 \implies W = 0</math></p> <p>(ب) حساب التغير في الطاقة الداخلية <math>\Delta U</math> :</p> $\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)} \cdot R \cdot T \implies \Delta U = \Delta H = -393.5 \text{ kJ/mol}$
1.5	0.25		<p>4- حساب أنطالبي تفاعل تشكل غاز <math>CO_2(g)</math> عند <math>200^{\circ}\text{C}</math> :</p> $\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p \cdot dT$ <p><math>T_0 = 25 + 273 = 298 \text{ K}</math>  <math>T = 200 + 273 = 473 \text{ K}</math></p> <p>بما أن قيم <math>C_p</math> ثابتة لا تتعلق بدرجة الحرارة <math>T</math> :</p> $\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta C_p (T-298)$ <p><math>\Delta C_p = \sum b_i C_p(\text{prod}) - \sum a_i C_p(\text{réact}) \implies \Delta C_p = C_p(CO_2(g)) - C_p(C(s)) - C_p(O_2(g))</math></p> <p><math>\Delta C_p = 37,1 - 8,57 - 29,4 \implies \Delta C_p = -0,87 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}</math></p> <p><math>\Delta H^{\circ}_{473} = (-393,5) + (-0,87 \cdot 10^{-3})(473 - 298) \implies \Delta H^{\circ}_{473} = -393.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math></p>

II - 1 - معادلة تفاعل تشكيل الإيثانال الغازي و حساب  $\Delta H^{\circ}f_{(CH_3CHO)(g)}$  :

معادلة تفاعل تشكيل الإيثانال الغازي  $CH_3CHO_{(g)}$  :



حساب  $\Delta H^{\circ}f_{CH_3CHO(g)}$  :

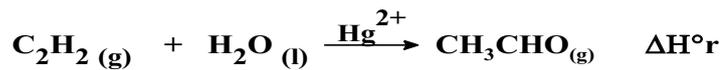


0.25  $\Delta H^{\circ}f_{(CH_3CHO)(g)} = -\Delta H^{\circ}_1 + 2\Delta H^{\circ}_2 + 2\Delta H^{\circ}_3$

$\Rightarrow \Delta H^{\circ}f_{(CH_3CHO)(g)} = -(-1188) + 2(-285,9) + 2(-393,5)$

0.25  $\Rightarrow \Delta H^{\circ}f_{(CH_3CHO)(g)} = -170.8 \text{ kJ / mol}$

2- تحضير الإيثانال الغازي  $CH_3CHO_{(g)}$  بإمالة الأسيتيلين :

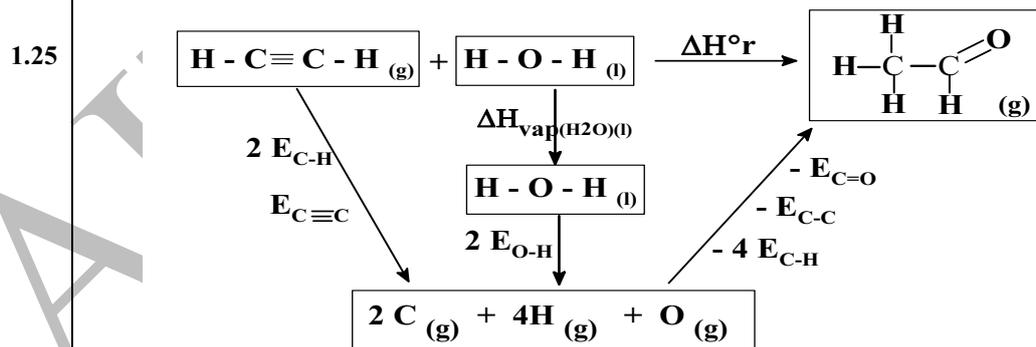


(أ) حساب انطالبي تفاعل إمالة الأسيتيلين  $\Delta H^{\circ}r$

0.25  $\Delta H^{\circ}r = [\Delta H^{\circ}f_{(CH_3CHO)(g)}] - [\Delta H^{\circ}f_{(H_2O)(l)} + \Delta H^{\circ}f_{(C_2H_2)(g)}]$

0.25  $\Delta H^{\circ}r = [-170,8] - [-285,9 + 226,7] \Rightarrow \Delta H^{\circ}r = -111.6 \text{ kJ / mol}$

(ب) استنتاج طاقة الرابطة  $C=C$  في جزيئ الأسيتلين  $C_2H_2_{(g)}$  :



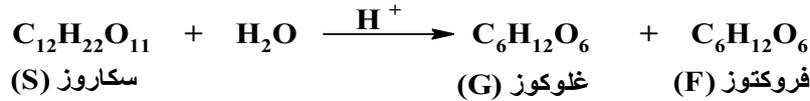
0.25  $\Delta H^{\circ}r = 2 E_{C-H} + E_{C\equiv C} + \Delta H_{vap(H_2O)(l)} + 2 E_{O-H} - 4 E_{C-H} - E_{C-C} - E_{C=O}$

0.25  $E_{C\equiv C} = \Delta H^{\circ}r - \Delta H_{vap(H_2O)(l)} - 2 E_{O-H} + 2 E_{C-H} + E_{C-C} + E_{C=O}$

0.25  $\Rightarrow E_{C\equiv C} = -111,6 - 40,6 - 2(464) + 2(413) + 341,9 + 719,6$

0.25  $\Rightarrow E_{C\equiv C} = 807,3 \text{ kJ / mol}$

1- معادلة تفاعل التحلل المائي للسكروز :



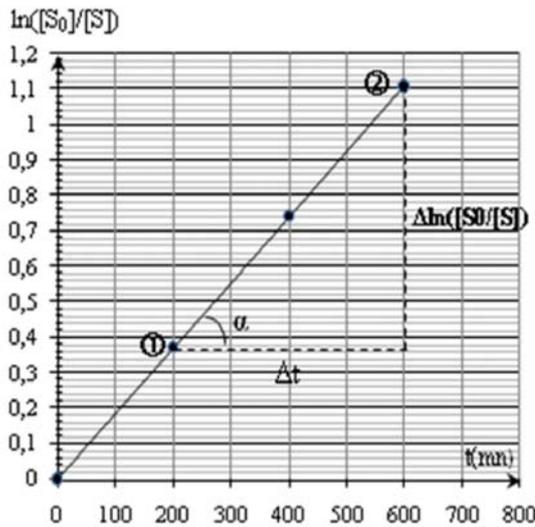
⊕ الاسم الأخر لهذا التفاعل هو انعكاس السكروز

⊕ أطلق عليه هذا الاسم لأن محلول السكروز قبل التمييه ميامن (+)Dextrogyre، قدرته الدورانية  $\alpha$  موجبة (+). أثناء حدوث التفاعل وتقدمه تتناقص القدرة الدورانية مع الزمن حتى تصبح سالبة (-) في نهاية التفاعل ، فيصبح المحلول مياسر (-) Lévogyre .2- يتم متابعة تغيير تراكيز محلول السكروز مع الزمن : بقياس القدرة الدورانية ( $\alpha$ ) خلال أزمنة مختلفة ثم استخراج قيم التراكيز الموافقة باستعمال علاقة بيوت التالية :  $[\alpha]_D^{20} = \alpha \cdot d \cdot C$ 

- الجهاز المستعمل هو : جهاز الإستقطاب الضوئي أو ( البولاريمتر polarimètre ) .

- استعملت هذه الطريقة لأن السكروز نشيط ضوئيا ( يحتوي على كربونات غير متناظرة C\* )

3- البرهان أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للسكروز :



t (mn)	0	200	400	600
ln( [S]₀/[S] )	0	0.371	0.742	1.108

- المنحنى البياني للدالة  $\ln( [S]₀/[S] ) = f(t)$  مستقيم موجب الميل يمر من المبدأ ، هذا يدل على أن التفاعل من الرتبة 1 بالنسبة للسكروز4- تعيين بيانيا ثابت السرعة  $k$  :

$$k = \text{tg} \alpha = \frac{\Delta \ln([S]₀/[S])}{\Delta t} = \frac{\ln([S]₀/[S]₂) - \ln([S]₀/[S]₁)}{t₂ - t₁}$$

$$k = \frac{1,108 - 0,371}{600 - 200} \Rightarrow k = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$$

5- حساب زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{1,84 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow t_{1/2} = 376,71 \text{ mn}$$

⊕ عندما يكون التركيز الابتدائي للسكروز  $[S]₀ = 1 \text{ mol/l}$  فإن زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  لا يتغير يبقى نفسه ( $t_{1/2} = 376,71 \text{ mn}$ ) ، لأن  $t_{1/2}$  لتفاعل من الرتبة الأولى لا يتعلق بالتركيز الابتدائي6- حساب السرعة الابتدائية للتفاعل  $V₀$  عند  $t=0$  :

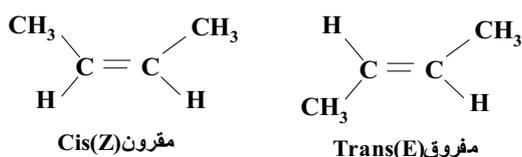
$$V = k \cdot [S]$$

$$V₀ = k \cdot [S]₀ = 1,84 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 \Rightarrow V₀ = 9,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$$

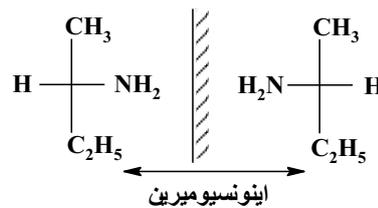
تصحيح امتحان البكالوريا التجريبي  
ماي 2016 ( الموضوع الثاني )

التنقيط		الموضوع الثاني ( ماي 2016 )	تصحيح التمرين الأول ( 10 نقاط )
المجموع	الجزئي		
1.0			<p>I- لدينا أمين أليفاتي (A) مشبع نسبة الأزوت فيه 19,18% :</p> <p>1- <u>تعيين الصيغة العامة للأمين (A) :</u></p> <p>☞ بتطبيق قانون النسب :</p> $\frac{m_N}{\%N} = \frac{M_A}{100} \Rightarrow M_A = \frac{m_N \cdot 100}{\%N} \Rightarrow M_A = \frac{14 \cdot 100}{19,18} \Rightarrow M_A = 73 \text{ g/mol}$ <p>☞ علما أن الصيغة العامة للأمينات : <math>C_nH_{2n+3}N</math></p> $M_A = 12n + 2n + 3 + 14 = 14n + 17 \Rightarrow n = \frac{M_A - 17}{14} \Rightarrow n = \frac{73 - 17}{14} \Rightarrow n = 4$ <p>☞ إذن الصيغة العامة للأمين (A) هي : <math>C_4H_{11}N</math></p>
1.0	0.25 × 4		<p>2- <u>الصيغ نصف المفصلة الممكنة للأمين (A) :</u> علما أنه أمين أولي</p> <p>② <math>CH_3 - CH_2 - \underset{NH_2}{CH} - CH_3</math>      ① <math>CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2</math></p> <p>③ <math>CH_3 - \underset{CH_3}{CH} - CH_2 - NH_2</math>      ④ <math>CH_3 - \underset{NH_2}{\overset{CH_3}{CH}} - CH_3</math></p>
1.0	0.25 × 4		<p>3- <u>تحضير الأمين (A) :</u></p> <p>(أ) - <u>الصيغ نصف المفصلة للمركبات : D, C, B, A :</u></p> <p>1) <math>CH_3 - C \equiv C - CH_3 \xrightarrow[\text{Pd}]{H_2} CH_3 - CH = CH - CH_3</math> (B) (C)</p> <p>2) <math>CH_3 - CH = CH - CH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3 - CH_2 - \underset{OH}{CH} - CH_3</math> (C) (D)</p> <p>3) <math>CH_3 - CH_2 - \underset{OH}{CH} - CH_3 + NH_3 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - \underset{NH_2}{CH} - CH_3 + H_2O</math> (D) (A)</p>
0.5	0.5		<p>(ب) - <u>الاسم النظامي للمركب (A) :</u></p> <p>بوتان - 2 - أمين    Butan - 2 - amine أو    2- بوتيل أمين    2-Butylamine</p>
2.0	0.5		<p>(ج) - <u>التماكب الفراغي الذي يمتاز به كل من المركبين (A) و (C) :</u></p> <p>☞ <u>المركب (A) :</u> يمتاز بتماكب ضوئي ( اينونسيوميري ) لإحتوائه على كربون غير متناظر C*</p> <p>☞ <u>المركب (C) :</u> يمتاز بتماكب هندسي لإحتوائه على رابطة مضاعفة (C=C)</p>

المتامكيات الفراغية للمركب (C)

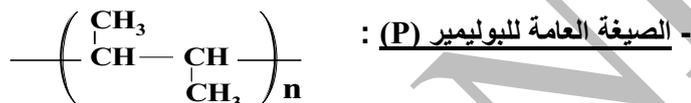


المتامكيات الفراغية للمركب (A)



4- يعتبر المركب (C) الوحدة البنائية لتحضير بوليمير (P) :

(أ) - نوع التفاعل المؤدى الى تشكيل البوليمير (P) : بلمرة بالضم



(ب) - حساب درجة البلمرة n :

$$n = \frac{M_{\text{Poly}}}{M_{\text{Mono}}}$$

$M_{\text{Poly}} = 42 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$   
 $M_{\text{Mono}} = M_{\text{C}_4\text{H}_8} = 56 \text{ g/mol}$

$$n = \frac{42 \cdot 10^3}{56} \Rightarrow n = 750$$

II- تحضير حمض البنزويك في المختبر :

1- معادلة التفاعل الحادث :



2- دور حمض كلور الماء HCl : بلورة حمض البنزويك

3- يتم التحقق من الحمض البنزويك المحضر : بقياس درجة انصهار البلورات  $T_{\text{fus}}$  بواسطة جهاز كوفلر Koffler

4- حساب مردود التجربة R :

(أ) - حساب الكتل المولية M :  $M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}} = (7 \times 12) + (8 \times 1) + (1 \times 16) = 108 \text{ g/mol}$

$M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = (7 \times 12) + (6 \times 1) + (2 \times 16) = 122 \text{ g/mol}$

(ب) - حساب كتلة الكحول البنزيلي :  $\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V = 1,04 \cdot 2,5 = 2,6 \text{ g}$

(ج) - حساب كتلة حمض البنزويك النظرية  $M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}(\text{theo})$  :

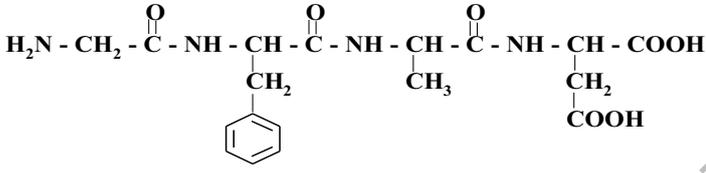
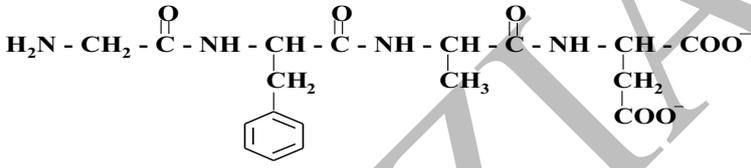
1 mol de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow 1 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

$$\left. \begin{array}{l} M_1 \longrightarrow M_2 \\ m_1 \longrightarrow m_2(\text{theo}) \end{array} \right\} m_2(\text{theo}) = \frac{m_1 \cdot M_2}{M_1}$$

$$m_2(\text{theo}) = \frac{2,6 \cdot 122}{108} \Rightarrow m_2(\text{theo}) = 2,937 \text{ g}$$

(د) - حساب المردود R :

$$R = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}(\text{exp})}{m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}(\text{theo})} \cdot 100 \Rightarrow R = \frac{2,2 \cdot 100}{2,937} \Rightarrow R = 74,9 \%$$

التنقيط		الموضوع الثاني ( ماي 2016 )	تصحيح التمرين الثاني ( 8 نقاط )																								
المجموع	الجزئي																										
3.0	1.0	1- الأشأتين رباعي ببتيد متكون من الأحماض الأمينية لموجودة في الجدول :																									
		(أ)- تسلسل الأحماض الأمينية في الببتيد : Gly – Phe – Ala – Asp																									
		- الصيغة نصف المفصلة للببتيد :																									
	0.5	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH} - \underset{\text{CH}_2}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH} - \underset{\text{CH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$ 																									
	0.5	- الاسم النظامي للببتيد : غليسيل - فينيل ألانيل - ألانيل - أسبارتيك																									
	0.5	(ب)- يعطى هذا الببتيد مع كاشف بيوري : نتيجة ايجابية (مركب بنفسجي) لإحتوانه على أكثر من 3 أحماض أمينية (أو أكثر من رابطتين ببتيديتين)																									
		(ج)- صيغة الببتيد عند $\text{pH} = 12$ : أنيون $\text{A}^-$																									
	0.5	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH} - \underset{\text{CH}_2}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH} - \underset{\text{CH}_2}{\text{CH}} - \text{COO}^-$ 																									
1.0	0.25 × 4	2- تصنيف الأحماض الأمينية :																									
		<table border="1"> <tr> <td>حمض أميني حلقي عطري</td> <td>Phe</td> </tr> <tr> <td>حمض أميني خطي (أليفاتي)</td> <td>Gly</td> </tr> <tr> <td>حمض أميني خطي حامضي</td> <td>Asp</td> </tr> <tr> <td>حمض أميني خطي ذات سلسلة كربونية بسيطة</td> <td>Ala</td> </tr> </table>	حمض أميني حلقي عطري	Phe	حمض أميني خطي (أليفاتي)	Gly	حمض أميني خطي حامضي	Asp	حمض أميني خطي ذات سلسلة كربونية بسيطة	Ala																	
حمض أميني حلقي عطري	Phe																										
حمض أميني خطي (أليفاتي)	Gly																										
حمض أميني خطي حامضي	Asp																										
حمض أميني خطي ذات سلسلة كربونية بسيطة	Ala																										
		3- حساب $\text{pKa}_1$ حمض الأسبارتيك Asp :																									
0.75	0.75	$\text{pHi} = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_R}{2} \Rightarrow \text{pKa}_1 = 2 \text{ pHi} - \text{pKa}_R$ $\Rightarrow \text{pKa}_1 = 2(2,77) - 3,66 \Rightarrow \text{pKa}_1 = 1,88$																									
		4- معادلة تفاعل الألانين Ala عند لتسخين :																									
1.0	1.0	$\text{H}_2\text{N} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH} \xrightarrow{\text{التسخين}} \text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{CO}_2$ <p style="text-align: center;">إيتيل أمين</p>																									
		5- الهجرة الكهربائية لمزيج من 3 أحماض أمينية عند $\text{pH} = 6$ :																									
2.25	0.75 × 3	<table border="1"> <thead> <tr> <th>رقم ال-AA</th> <th>اتجاه الهجرة</th> <th>شكل ال-AA</th> <th>المقارنة</th> <th>pHi</th> <th>ال-AA</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>(2)</td> <td>نحو القطب (+)</td> <td>أنيون <math>\text{A}^-</math></td> <td><math>\text{pH} &gt; \text{pHi}</math></td> <td>5,48</td> <td>Phe</td> </tr> <tr> <td>(3)</td> <td>نحو القطب (+)</td> <td>أنيون <math>\text{A}^-</math></td> <td><math>\text{pH} \gg \text{pHi}</math></td> <td>2,77</td> <td>Asp</td> </tr> <tr> <td>(1)</td> <td>لا يهاجر</td> <td>زويثريون <math>\text{A}^+</math></td> <td><math>\text{pH} = \text{pHi}</math></td> <td>6,01</td> <td>Ala</td> </tr> </tbody> </table>	رقم ال-AA	اتجاه الهجرة	شكل ال-AA	المقارنة	pHi	ال-AA	(2)	نحو القطب (+)	أنيون $\text{A}^-$	$\text{pH} > \text{pHi}$	5,48	Phe	(3)	نحو القطب (+)	أنيون $\text{A}^-$	$\text{pH} \gg \text{pHi}$	2,77	Asp	(1)	لا يهاجر	زويثريون $\text{A}^+$	$\text{pH} = \text{pHi}$	6,01	Ala	
رقم ال-AA	اتجاه الهجرة	شكل ال-AA	المقارنة	pHi	ال-AA																						
(2)	نحو القطب (+)	أنيون $\text{A}^-$	$\text{pH} > \text{pHi}$	5,48	Phe																						
(3)	نحو القطب (+)	أنيون $\text{A}^-$	$\text{pH} \gg \text{pHi}$	2,77	Asp																						
(1)	لا يهاجر	زويثريون $\text{A}^+$	$\text{pH} = \text{pHi}$	6,01	Ala																						

I- نخضع 11,6 g من الهواء لـ 3 تحولات عكسية :

1- متغيرات الحالة لكل وضع و عدد مولات الهواء :

Etat1	Etat2	Etat3
$P_1 = 10 \text{ bar}$	$P_2 = 3 \text{ bar}$	$P_3 = 3 \text{ bar}$
$V_1 = 3 \text{ L}$	$V_2 = 3 \text{ L}$	$V_3 = 10 \text{ L}$
$T_1 = 629 \text{ }^\circ\text{C}$ $= 902 \text{ K}$	$T_2 = ?$	$T_3 = 629 \text{ }^\circ\text{C}$ $= 902 \text{ K}$

متغيرات الحالة :

2.5 0.75  
0.5  
0.75

حساب عدد مولات الهواء :  $n = (m/M) = (11,6 / 29) = 0,4 \text{ mol}$

2- حساب درجة الحرارة  $T_2$  : بتطبيق القانون العام للغازات المثالية على الحالة 2

1.0 1.0

$$P_2 V_2 = n \cdot R \cdot T_2 \Rightarrow T_2 = \frac{P_2 \cdot V_2}{n \cdot R} \Rightarrow T_2 = \frac{3 \cdot 10^5 \cdot 3 \cdot 10^{-3}}{0,4 \cdot 8,314} \Rightarrow \boxed{T_2 = 270,63 \text{ K}} \\ \boxed{= - 2,37 \text{ }^\circ\text{C}}$$

3- استخراج علاقة العمل  $W$  المنجز خلال التحول (c) و حساب قيمته :

1.0 0.25

$$dW = - PdV \Rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} -P dV$$

0.25

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

لدينا تحول ايزوترمي  $T = \text{cte}$  منه :

0.25

$$W = \int_{V_3}^{V_1} -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_3}^{V_1} \frac{dV}{V} \Rightarrow \boxed{W = -nRT \cdot \ln \frac{V_1}{V_3}} \Rightarrow \boxed{W = nRT \cdot \ln \frac{V_3}{V_1}}$$

0.25

$$W = 0,4 \cdot 8,314 \cdot 902 \ln \frac{10}{3} \Rightarrow \boxed{W = 3,61 \text{ kJ}}$$

إشارة العمل موجبة لأنه أنجز من طرف الوسط الخارجي على الهواء خلال تكبيسه

4.0

4- حساب تغيير الطاقة الداخلية  $\Delta U$  لكل تحول و للدورة كاملة :

خلال التحول (a) الذي هو تحول ثابت الحجم (isochore)  $V = \text{cste}$

0.75

$$\boxed{\Delta U = Q + W} ; \boxed{W = -P\Delta V = 0} ; \boxed{\Delta U = Q_v = n \cdot C_v \cdot (T_2 - T_1)}$$

0.5

$$\frac{C_p}{C_v} = 1,67 \Rightarrow \boxed{C_p = 1,67 C_v} \text{ مع } \boxed{C_p - C_v = R} \text{ علاقة ماير}$$

$$1,67 C_v - C_v = R \Rightarrow 0,67 C_v = R \Rightarrow C_v = \frac{R}{0,67} \Rightarrow C_v = \frac{8,314}{0,67}$$

0.5

$$\Rightarrow \boxed{C_v = 12,41 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} ; \boxed{C_p = 20,72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

0.25

$$\Delta U = 0,4 \cdot 12,41 \cdot (270,63 - 902) \Rightarrow \boxed{\Delta U_{(a)} = - 3,13 \text{ kJ}}$$

خلال التحول (b) الذي هو تحول ثابت الضغط (isobare)  $P = \text{cste}$

0.75

$$\boxed{\Delta U = Q + W} ; \boxed{W = -P(V_3 - V_2)} ; \boxed{Q_p = n \cdot C_p \cdot (T_3 - T_2)}$$

0.25

$$\boxed{\Delta U = n \cdot C_p \cdot (T_3 - T_2) - P \cdot (V_3 - V_2)}$$

0.25

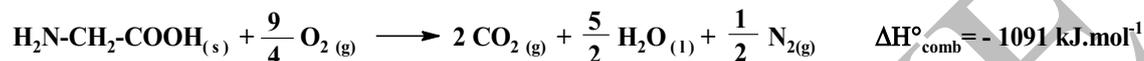
$$\Delta U = 0,4 \cdot 20,72 \cdot (902 - 270,63) - 3 \cdot 10^5 (10 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}) \Rightarrow \boxed{\Delta U_{(b)} = 3,13 \text{ kJ}}$$

خلال التحول (c) الذي هو تحول ايزوترمي (isotherme)  $T = cste$

$$\Delta U = Q_v = nC_v(T_1 - T_3) = 0$$

$$\Delta U = \Delta U_a + \Delta U_b + \Delta U_c = -3,13 + 3,13 + 0 = 0 \quad \text{خلال الدورة كاملة:}$$

II - لدينا معادلة تفاعل احتراق الغليسين الصلب Gly عند 298 K :



1- حساب أنطالبي تشكل الغليسين الصلب Gly (s) : بتطبيق قانون Hess

$$\Delta H^{\circ}_r(298) = \sum \beta_i \Delta H^{\circ}_f \text{ prod} - \sum \alpha_i \Delta H^{\circ}_f \text{ react}$$

$$\Delta H^{\circ}_{comb(298)} = [ 2\Delta H^{\circ}_f CO_{2(g)} + \frac{5}{2} \Delta H^{\circ}_f H_2O_{(l)} + \frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_f N_{2(g)} ] - [ \Delta H^{\circ}_f Gly_{(s)} + \frac{9}{4} \Delta H^{\circ}_f O_{2(g)} ]$$

$$\Delta H^{\circ}_f Gly_{(s)} = 2\Delta H^{\circ}_f CO_{2(g)} + \frac{5}{2} \Delta H^{\circ}_f H_2O_{(l)} - \Delta H^{\circ}_{comb(298)}$$

$$\Delta H^{\circ}_f Gly_{(s)} = 2(-393) + \frac{5}{2}(-286) - (-1091) \Rightarrow \Delta H^{\circ}_f Gly_{(s)} = -410 \text{ kJ/mol}$$

2- حساب  $\Delta U$  لتفاعل الاحتراق:

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

$$\Delta n_{(g)} = \sum n_f - \sum n_i = (2 + 0,5) - (2,25) = 0,25 \text{ mol}$$

$$\Delta U = (-1091) - (0,25) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \Rightarrow \Delta U = -1091,62 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3- حساب أنطالبي احتراق الغليسين Gly(s) عند 80°C :

قيم  $C_p$  ثابتة لا تتعلق بدرجة الحرارة T

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p \cdot dT \Rightarrow \Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{T_0} + \Delta C_p (T - T_0)$$

$$T_0 = 25 + 273 = 298 \text{ K} \quad ; \quad T = 80 + 273 = 353 \text{ K}$$

$$\Delta C_p = \sum \beta_i C_{p(\text{prod})} - \sum \alpha_i C_{p(\text{react})} \Rightarrow$$

$$\Delta C_p = [ 2C_{pCO_2(g)} + \frac{5}{2} C_{pH_2O(l)} + \frac{1}{2} C_{pN_2(g)} ] - [ C_{pGly(s)} + \frac{9}{4} C_{pO_2(g)} ]$$

$$\Delta C_p = [ 2(37,45) + 2,5(75,33) + 0,5(29,17) ] - [ (8,5) + 2,25(29,44) ]$$

$$\Delta C_p = 203,07 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_{(353)} = (-1091) + 203,07 \cdot 10^{-3} (353 - 298) \Rightarrow \Delta H^{\circ}_{(353)} = -1079,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4- حساب أنطالبي تصعيد (أو تسامي) الغليسين الصلب  $\Delta H^{\circ}_{sub}$  Gly(s)



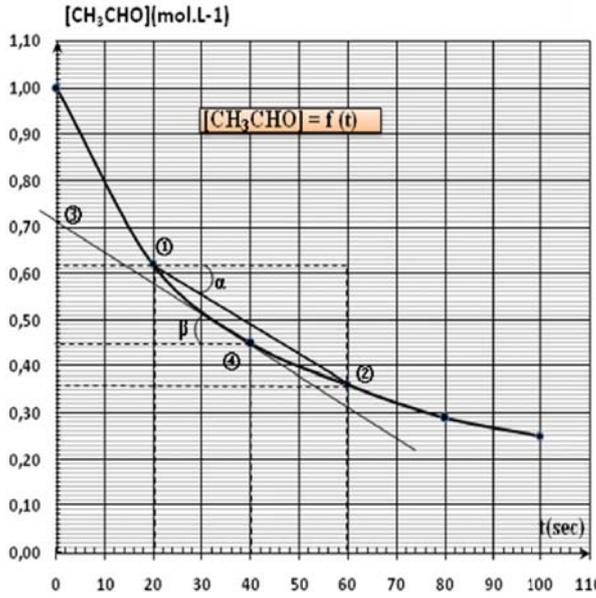
$$\Delta H^{\circ}_{sub} = \Delta H^{\circ}_f Gly_{(g)} - \Delta H^{\circ}_f Gly_{(s)}$$

$$\Delta H^{\circ}_{sub} = (-273) - (-410) \Rightarrow \Delta H^{\circ}_{sub} Gly_{(s)} = 137 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



2.0

1.0

1- رسم المنحنى البياني  $[\text{CH}_3\text{CHO}] = f(t)$  :

2- حساب السرعة المتوسطة لاختفاء الإيتانال

في المجال الزمني  $[20 - 60]$  :

نحسب ميل القطعة المستقيمة التي تقطع

المنحنى  $[\text{CH}_3\text{CHO}] = f(t)$  عند النقطتين① و ② المرافقتين للزمنين  $t_1$  و  $t_2$ 

$$V_m = - \text{tg } \alpha = - \frac{\Delta[\text{CH}_3\text{CHO}]}{\Delta t} = - \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]_2 - [\text{CH}_3\text{CHO}]_1}{t_2 - t_1}$$

$$V_m = - \frac{0,36 - 0,62}{60 - 20} \Rightarrow V_m = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

3- حساب السرعة اللحظية لاختفاء الإيتانال

عند اللحظة  $t = 40 \text{ sec}$  :نحسب ميل لمماس للمنحنى  $[\text{CH}_3\text{CHO}] = f(t)$  عند النقطة ④ المرافقة للحظة  $t = 40 \text{ sec}$ 

$$V_t = - \text{tg } \beta = - \frac{\Delta[\text{CH}_3\text{CHO}]}{\Delta t} = - \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]_4 - [\text{CH}_3\text{CHO}]_3}{t_4 - t_3}$$

$$V_t = - \frac{0,45 - 0,71}{40 - 0} \Rightarrow V_{t=40} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

4- استنتاج السرعة اللحظية لتشكل الميثان  $\text{CH}_4$  عند نفس اللحظة  $t = 40 \text{ sec}$  :

$$V_{t(\text{CH}_4)} = V_{t(\text{CH}_3\text{CHO})} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

5- علما أن ثابت السرعة للتفاعل  $k = 0,03 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{sec}^{-1}$  :(أ)- رتبة التفاعل : هي الرتبة الثانية و ذلك من خلال وحدة ثابت السرعة  $k$ - حساب زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]_0} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{0,03 \cdot 1} \Rightarrow t_{1/2} = 33,33 \text{ sec}$$

(ب) - قانون السرعة و حساب  $V_{t=60}$  :

$$V_t = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^2 \quad : \text{ قانون السرعة}$$

$$V_{t=60} = 0,03 \cdot (0,36)^2 = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{sec}^{-1} \quad : \text{ حساب } V_{t=60}$$

(ج) - حساب  $[\text{CH}_3\text{CHO}]$  المتبقى بعد مرور 5 دقائق :

المعادلة الزمنية :

$$\frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}]} = \frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} + k \cdot t$$

$$t = 5 \cdot 60 = 300 \text{ sec}$$

$$\frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}]} = \frac{1}{1} + 0,03 \cdot 300 = 10 \Rightarrow [\text{CH}_3\text{CHO}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1.0

1.0

1.0

0.5

0.5

3.5

0.5

0.5

0.5

0.5

0.5

0.25

0.25

0.5