

امتحان البكالوريا التجريبي
(ماي 2018)

المدة : 4 ساعات و 30 د

الموضوع الأول

المادة : تكنولوجيا

التمرين الأول: (5 نقاط)

(I) - فحم هيدروجيني عطري (A) صيغته من النوع C_xH_y كثافة بخاره بالنسبة للهواء $d = 3,17$ و كتلة الكربون فيه تمثل 10,5 مرات كتلة الهيدروجين .

1- أوجد الصيغة الجزيئية العامة للمركب (A)

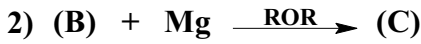
2- أعط الصيغة نصف المفصلة و الاسم النظامي لهذا المركب .

(II) - من أجل تحضير مادة البنزوكايين (Benzocaine) التي تستعمل كمخدر موضعي ، نجري على المركب (A) سلسلة التفاعلات الكيميائية التالية :

1- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات :

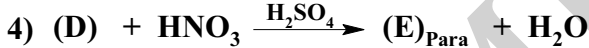
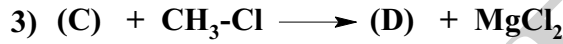


G و F , E , D , C , B

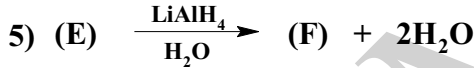


2- اقترح سلسلة التفاعلات التي تسمح بتحضير

المركب (D) انطلاقا من البنزن والأسيتيلين و كواشف أخرى



3- ما دور $(LiAlH_4 / H_2O)$ في التفاعل (5) ؟ بماذا يمكن استبداله ؟



4- (أ) ما اسم التفاعل (7) و ما مردوده ؟ علل .



(ب) - اعط الاسم النظامي للبنزوكايين .



(H):Benzocaine

(III) - يعتبر المركب (G) الوحدة البنائية في تحضير بوليمير P .

1- أكتب معادلة تفاعل البلمرة . ما نوع هذه البلمرة ؟ و ما نوع البوليمير P ؟

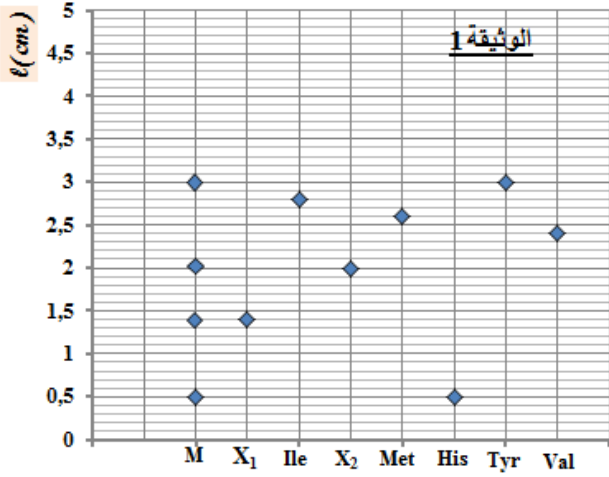
2- أعط مقطع من البوليمير يتكون من 3 وحدات بنائية .

3- اذا كانت درجة البلمرة $n = 500$ ، احسب الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير P

يعطى : $H : 1g/mol$, $C : 12 g/mol$, $N : 14 g/mol$, $O : 16 g/mol$

التمرين الثاني: (6 نقاط)

هرمون الغاسترين (Gastrine) يتواجد في خلايا المعدة , يعمل على إفراز حمض HCl الذي يساعد في عملية الهضم .
هرمون الببتيد (P) , مقطع من هذا الهرمون . لتحديد صيغته , تم تحليله مانيا و المزيج الناتج (M) خضع لعملية الفصل , النتائج موضحة في الوثيقة (1) .



1- (أ) - ما اسم عملية الفصل المستعملة ، اشرح مبدؤها .

(ب) - احسب معامل السريان (R_f) للأحماض الأمينية X_1 و X_2 علما أن المسافة التي يقطعها المذيب $d = 5 \text{ cm}$.

(ج) - مستعينا بالوثيقة 1 و الوثيقة 2 ، استنتج نوع الأحماض الأمينية الداخلة في تركيب الببتيد (P) و صنفها .

2- (أ) - اكتب الصيغ المتأينة للحمض الأميني X_1 عند $\text{pH} = 1$ ، $\text{pH} = \text{pH}_i$ و $\text{pH} = \text{pK}_{aR}$ و ما هي نسبها ؟

(ب) - ما نوع التماكب الفراغي الذي يمتاز به الحمض الأميني X_2 مع التعليل ثم مثل هذه التماكبات حسب تمثيل فيشر .

3- احسب pK_{a2} لحمض الهيستيدين His

4- مستعينا بالوثيقة 2 و علما أن : ترتيب الأحماض الأمينية في الببتيد (P) هي كالتالي : $A_1-A_2-A_3-A_4$ ، حيث : A_1 : يمتلك 4 تماكبات ضوئية ، A_2 : حمض أميني قاعدي . A_3 : حمض أميني كبريتي ، A_4 : يتفاعل مع كاشف كزانتوبروتيك .

(أ) - اعط تتابع الأحماض الأمينية في هذا الببتيد بالتعليل .

(ب) - استنتج صيغته نصف المفصلة

(ج) - اكتب صيغة الببتيد (P) عند $\text{pH} = 1$.

5- نخضع مزيج من الأحماض الأمينية التالية : Cys , His , Val للهجرة الكهربائية عند $\text{pH} = 5$

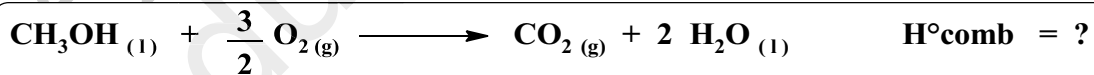
(أ) - اعط مخطط الهجرة الكهربائية مع التعليل .

(ب) - ما هي العوامل التي تؤثر على الهجرة الكهربائية .

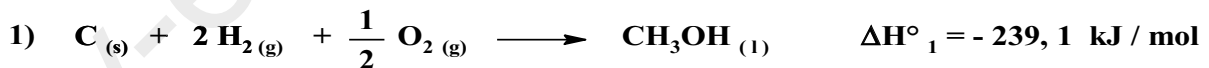
pH_i	pK_{aR}	pK_{a2}	pK_{a1}	R_f	-R	الحمض الأميني
7.6	6.0	?	1.8	0.10		هيستيدين His
5.74	/	9.21	2.28	0.52	$-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_3$	مثنونين Met
5.60	/	9.10	2.09	0.40	$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	ثريونين Thr
5	8.3	10.8	1.7	0.28	$-\text{CH}_2-\text{SH}$	سيسيتين Cys
5.66	/	9.11	2.20	0.60	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$	تيروزين Tyr
5.96	/	9.62	2.32	0.48	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	فاين Val
6.1	/	9.7	2.4	0.56	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	إيزولوسين Ile

التمرين الثالث : (5 نقاط)

(I) - لديك تفاعل احتراق الميثانول السائل عند 25°C :



1- أحسب أنطالبي هذا التفاعل باستعمال أنطاليات التفاعلات التالية :



- 2- أحسب حرارة تفاعل الاحتراق عند حجم ثابت ، يعطى $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- 3- عند اية درجة حرارة T يكون أنطالبي تفاعل الاحتراق $\Delta H^\circ \text{comb} = - 724,42 \text{ kJ/mol}$ ، يعطى :

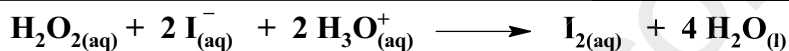
المركب	CO ₂ (g)	H ₂ O(l)	O ₂ (g)	CH ₃ OH(l)
Cp (J / mol.K)	37,0	75,3	29, 3	80, 5

- (II) - داخل مسعر حراري سعته $C_{cal} = 250 \text{ J / K}$ نضع 50 ml من محلول H₂SO₄ (1 mol / L) و نقيس درجة حرارته الابتدائية $T_i = 20^\circ \text{C}$
- نضيف داخل المسعر 100 ml من محلول Ca(OH)₂ (0.5 mol / L) و نتابع تغيير درجة الحرارة إلى أن تستقر عند $T_f = 26.5^\circ \text{C}$

- 1- ما اسم التفاعل الحادث؟ و ما نوعه؟ برر اجابتك
- 2- أحسب كمية الحرارة Q المبادلة خلال التفاعل .
- 3- إستنتج الأنطالبي المولي ΔH لتفاعل 1 mol من H₂SO₄ مع 1 mol من Ca(OH)₂.
- 4- أكتب معادلة التفاعل الحادث موضحا أمامه انطالبي التفاعل .
- 5- إستنتج أنطالبي تفاعل 1 mol من HCl مع 1 mol من NaOH
- يعطى : $\rho_{sol} = \rho_{eau} = 1 \text{ g / ml}$; $C_{sol} = C_{eau} = 4.185 \text{ J / g} \cdot \text{K}$

التمرين الرابع : (4 نقاط)

نقوم بدراسة حركية تفاعل تفكك الماء الأكسيجيني وفق المعادلة التالية :

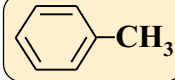

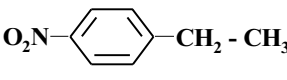
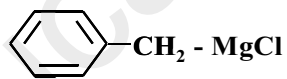
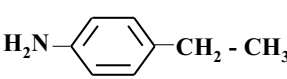
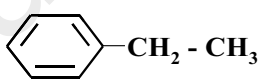
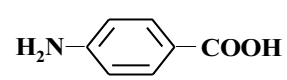

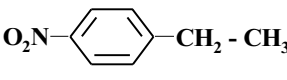
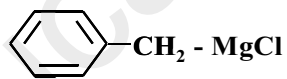
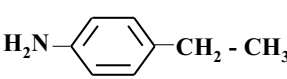
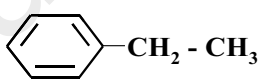
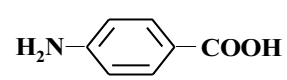

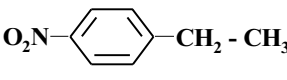
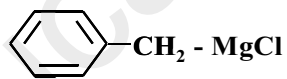
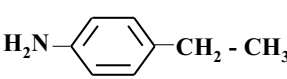
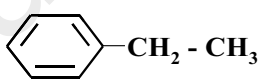
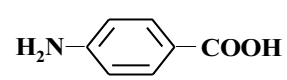


نتابع تغيير [H₂O₂] مع الزمن t بمعايرة اليود I₂ المتحرر باستمرار بواسطة محلول قياسي من Na₂S₂O₃ بوجود فانض من الشوارد H₃O⁺ و هذا يجدد الشوارد I⁻ و يبقي تركيزها ثابت . النتائج معطاة في الجدول التالي :

t(sec)	0	126	434	682	930
[H ₂ O ₂](mmol / L)	10	7,53	3,77	2,16	1,237

- 1- أكتب المعادلات النصفية للأكسدة و الإرجاع للتفاعل السابق .
- 2- برهن أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للماء الأكسيجيني H₂O₂
- 3- أحسب ثابت السرعة k و زمن نصف التفاعل t_{1/2}
- 4- احسب تركيز H₂O₂ المتبقي عند اللحظة t = 5 min
- 5- استنتج السرعة اللحظية لتفكك الماء الأكسيجيني H₂O₂ عند نفس هذه اللحظة t = 5 min

تصحيح امتحان البكالوريا التجريبي
ماي 2018 (الموضوع الأول)

التنقيط		الموضوع الأول (ماي 2018)	تصحيح التمرين الأول (10 نقاط)												
المجموع	الجزئي														
1.75	0,5	<p>I- فحم هيدروجيني عطري (A) صيغته من النوع C_xH_y وكثافته البخارية $d = 3,17$:</p> <p>1- تعيين الصيغة الجزيئية العامة للمركب (A) :</p> <p>⊕ باستعمال قانون أفوقادرو - أمبير :</p> $d = \frac{M_A}{29} \Rightarrow M_A = d \times 29 = 3,17 \times 29 \Rightarrow M_A = 91,93 \text{ g / mol}$ <p>⊕ علما أن صيغته العامة C_xH_y وأن كتلة الكربون فيه تمثل 10,5 كتلة الهيدروجين :</p> $m_C = 10,5 m_H \Rightarrow \left. \begin{array}{l} 12x = 10,5y \dots (1) \\ M_A = 12x + y \dots (2) \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} M_A = 10,5y + y = 11,5y \\ y = \frac{M_A}{11,5} = \frac{91,93}{11,5} = 8 \end{array}$ <p>⊕ بالتعويض في العلاقة (1) : $x = \frac{10,5y}{12} = \frac{10,5 \cdot 8}{12} = 7$</p> <p>⊕ الصيغة الجزيئية العامة للمركب (A) : C_7H_8</p>													
0,75	0,25	<p>2- الصيغة نصف المفصلة و الاسم النظامي للمركب (A) : علما أنه مركب عطري ، يحتوي على نواة بنزن</p> <p>⊕ صيغته نصف المفصلة : </p> <p>⊕ اسمه النظامي : ميثيل بنزن (أو الطولوان)</p>													
1,5	0,25	<p>II- نجرى انطلاقا من المركب (A) سلسلة من تفاعلات لتحضير مادة البنزوكاين :</p> <p>1- الصيغ نصف المفصلة للمركبات B, C, ..., G :</p> <table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>B</td> <td></td> <td>E</td> <td></td> </tr> <tr> <td>C</td> <td></td> <td>F</td> <td></td> </tr> <tr> <td>D</td> <td></td> <td>G</td> <td></td> </tr> </table>		B		E		C		F		D		G	
B		E													
C		F													
D		G													
1,5	0,75	<p>2- سلسلة التفاعلات التي تسمح بتحضير المركب (D) انطلاقا من البنزن و الأسيتيلين :</p> $HC \equiv CH + H_2 \xrightarrow{Pd_{(des)}} CH_2 = CH_2$ $\text{Benzene} + CH_2 = CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} \text{Ethylbenzene}$													
	0,75	<p>ملاحظة : يمكن اقتراح تفاعلات أخرى</p>													

0,5	0,25 0,25	3- دور ($\text{LiAlH}_4 / \text{H}_2\text{O}$) في التفاعل (5) : مرجع - يمكن استبداله بـ : H_2 / Pt أو Fe / HCl
1,25	0,25 0,25 0,25	4 - (أ) اسم التفاعل (7) : أسترة ، مردودة : $R = 67\%$ لأن الكحول المستعمل كحول أولي (ب) - الاسم النظامي للبنزوكاينين : بارا - أمينو بنزوات الأيتيل Para-aminobenzoate d'ethyle
1,0	0,5 0,25 0,25	III - بلمرة المركب (G) يؤدي الى بوليمير P : 1 - معادلة تفاعل البلمرة : $n \text{ H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \longrightarrow \left(\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n + m \text{ H}_2\text{O}$ البوليمير P ⇒ نوع هذه البلمرة : بلمرة بالتكاثف المتعدد (Polycondensation) ⇒ نوع البوليمير الناتج : بولي أميد (Polyamide) 2- مقطع من البوليمير يحتوي على 3 وحدات بنائية : $\dots - \text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\dots$ 3- حساب الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير P : $n = \frac{M_{\text{poly}}}{M_{\text{motif}}} \Rightarrow M_{\text{poly}} = n \cdot M_{\text{motif}}$ الصيغة العامة للبنية (motif) $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$ $M_{\text{motif}} = M_{\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}} = (12 \times 7) + (1 \times 5) + (14 \times 1) + (16 \times 1) \Rightarrow M_{\text{motif}} = 119 \text{ g/mol}$ $\Rightarrow M_{\text{poly}} = 500 \times 119 = 59500 \text{ g/mol} \Rightarrow M_{\text{poly}} = 59,50 \text{ kg/mol}$
0,5	0,5	
1,25	0,75 0,25 0,25	

التنقيط		المجموع	تصحيح التمرين الثاني (12 نقاط)	الموضوع الأول (ماي 2018)
الجزئي				
0,75	0,25 0,5		يعتبر الببتيد P مقطع من هرمون الغاسترين (Gastrine) 1- (أ) اسم عملية الفصل المستعملة : الكروماتوغرافية الورقية ⇒ مبدأ هذه العملية : تستعمل هذه العملية لفصل مزيج من أحماض أمينية ، وتعتمد على اختلاف سرعة هجرة الأحماض الأمينية عبر طورين : طور ثابت هو الورق الكروماتوغرافي و طور متحرك هو مزيج من مذيبات	
0,75	0,25 0,25 0,25		(ب) حساب معامل السريان R_f للحمضين الأمينيين X_1 و X_2 : $R_f = \frac{\ell}{d} \left\{ \begin{array}{l} R_{f(X1)} = \frac{1,4}{5} \Rightarrow R_{f(X1)} = 0,28 \\ R_{f(X2)} = \frac{2}{5} \Rightarrow R_{f(X2)} = 0,40 \end{array} \right.$	

ج- نوع الأحماض الأمينية الداخلة في تركيب الببتيد P و تصنيفها :

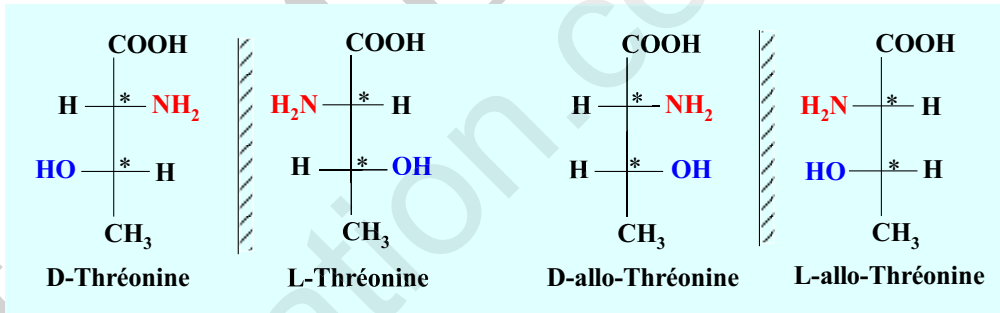
حمض أميني حلقي قاعدي	His
حمض أميني خطي كبريتي	Cys (X ₁)
حمض أميني خطي هيدروكسيلي	Thr (X ₂)
حمض أميني حلقي عطري	Tyr

2- (أ) الصيغ المتأينة للحمض الأميني X₁ (Cys) عند pH = 1 , pH = pHi و pH = pKa_R :

pH = 1 < pKa ₁	pH = pHi = 5	pH = pKa _R = 8,3
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$ <p>100 % A⁺ (cation)</p>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$ <p>100% A[±] (Zwitterion)</p>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$ <p>50 % A[±] (Zwitterion)</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S}^- \end{array}$ <p>50% A⁻ (anion)</p>

ب- نوع التماكب الفراغي الذي يمتاز به الحمض الأميني X₂ (Thr) و تمثيل تماكباته :

هو تماكب ضوئي (اينونسيوميري) لأحوائه على كربونات غير متناظرة C* .
عدد الكربونات C* يساوي 2 لذا عدد التماكبات الضوئية هو 4 = 2² .



3- حساب pKa₂ لحمض الهستيدين His :

$$\text{pHi} = \frac{\text{pKa}_2 + \text{pKa}_R}{2} \Rightarrow \text{pKa}_2 = 2 \text{pHi} - \text{pKa}_R$$

$$\text{pKa}_2 = 2(7,6) - 6 \Rightarrow \text{pKa}_2 = 9,2$$

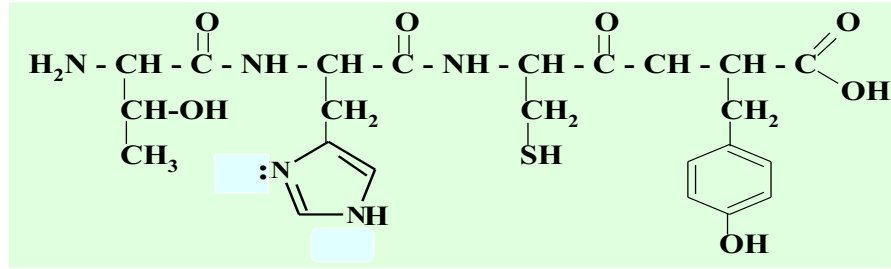
4- (أ) تتابع الأحماض الأمينية في الببتيد :

تتابع الأحماض الأمينية في الببتيد هو :

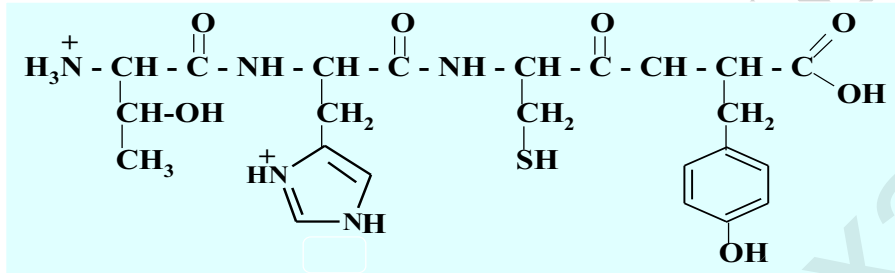
Thr – His – Cys – Tyr

A₁ : يمتلك 4 تماكبات ضوئية فهو إذن الثريونين Thr
A₂ : حمض أميني قاعدي فهو إذن الهستيدين His
A₃ : حمض أميني كبريتي فهو إذن السيستين Cys
A₄ : حمض أميني عطري فهو إذن التيروسين Tyr

(ب) - الصيغة نصف المفصلة للبيبتيد P :



(ج) - الصيغة نصف المفصلة للبيبتيد P عند $\text{pH} = 1$: كاتيون A^{2+}



5- نخضع مزيج من الأحماض الأمينية التالية : Cys , His , Val للهجرة الكهربائية عند $\text{pH} = 5$:

(أ) - رسم مخطط الهجرة الكهربائية مع التعليل :

الذ.ح.أ	pHi	المقارنة	شكل الذ.ح.أ	اتجاه الهجرة
Val	5,96	$\text{pH} < \text{pHi}$	كاتيون A^+	نحو المهبط (-) (ببطء)
His	7,6	$\text{pH} \ll \text{pHi}$	كاتيون A^+	نحو المهبط (-) (بسرعة أكبر)
Cys	5	$\text{pH} = \text{pHi}$	زويثريون A^+	لن يهاجر



(ب) - العوامل المؤثرة على الهجرة الكهربائية : - pH الوسط

- pHi الحمض الأميني

- الشحنة الكهربائية التي يأخذها الحمض الأميني

- الكتلة المولية للحمض الأميني

التنقيط		الموضوع الأول (ماي 2018)	تصحيح التمرين الثالث (10 نقاط)
المجموع	الجزئي		
		I- لدينا معادلة تفاعل احتراق الميثانول السائل عند 25 °C :	
		$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + \frac{3}{2} \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \quad H^\circ_{\text{comb}} = ?$	
		1- <u>حساب أنطالبي هذا التفاعل $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ باستعمال قانون هس (Hess)</u>	
1,25	0,25 × 3	1) $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} \longrightarrow \cancel{\text{C}_{(s)}} + \cancel{2\text{H}_{2(g)}} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \quad - H^\circ_1$	
		2) $\cancel{\text{C}_{(s)}} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CO}_{2(g)} \quad H^\circ_2$	
		3) $2\cancel{\text{H}_{2(g)}} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \quad 2 H^\circ_3$	
		$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + \frac{3}{2} \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \quad H^\circ_{\text{comb}} = ?$	
	0,25	$H^\circ_{\text{comb}} = - H^\circ_1 + H^\circ_2 + 2 H^\circ_3$	⇒ بتطبيق قانون هس (Hess) :
	0,25	$H^\circ_{\text{comb}} = - (-239,1) + (-393,5) + 2(-285,8) \implies \boxed{H^\circ_{\text{comb}} = -726 \text{ kJ/mol}}$	
		2- <u>حساب حرارة تفاعل الاحتراق عند حجم ثابت :</u>	
1,25	0,25	$Q_v = U$	
	0,25	$H^\circ_{\text{comb}} = U + n_{(g)}RT \implies U = \Delta H^\circ_{\text{comb}} - \Delta n_{(g)}RT$	
	0,25	$n_{(g)} = n_f - n_i = 1 - 1,5 = -0,5$	
	0,25	$Q_v = U = (-726) - (-0,5) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \implies \boxed{Q_v = U = -724,76 \text{ kJ/mol}}$	
		3- <u>حساب أنطالبي التفاعل (1) عند 50 °C :</u>	
1,75	0,25	$d(\Delta H^\circ) = \Delta C_p \cdot dT$	⇒ لدينا علاقة كيرشوف (Kirchoff) :
	0,25	$\int_{\Delta H^\circ_{T_0}}^{\Delta H^\circ_T} d(\Delta H^\circ) = \int_{T_0}^T \Delta C_p \cdot dT \implies \Delta H^\circ_T - \Delta H^\circ_{T_0} = \int_{T_0}^T \Delta C_p \cdot dT$	
	0,25	$\Delta H^\circ_T - \Delta H^\circ_{T_0} = \Delta C_p (T - T_0) \implies T = T_0 + \frac{\Delta H^\circ_T - \Delta H^\circ_{T_0}}{\Delta C_p}$	
	0,25	$\Delta C_p = \sum b_i C_p(\text{prod}) - \sum a_i C_p(\text{réact}) \implies$	
	0,25	$\Delta C_p = [C_p(\text{CO}_2(g)) + 2 C_p(\text{H}_2\text{O}(l))] - [C_p(\text{CH}_3\text{OH}(l)) + \frac{3}{2} C_p(\text{O}_2(g))]$	
	0,25	$\Delta C_p = [(37) + 2(75,3)] - [(80,5) + 1,5(29,3)] \implies \boxed{\Delta C_p = 63,15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	
	0,25	$T = 298 + \frac{(-724,42) - (-726)}{63,15 \cdot 10^{-3}} \implies \boxed{T = 323 \text{ K} = 50^\circ \text{C}}$	

II - نجري داخل مسعر حراري تفاعل H_2SO_4 مع $Ca(OH)_2$:

1- اسم التفاعل الحادث : تفاعل تعديل (Neutralisation)

- نوع هذا التفاعل : تفاعل ناشر للحرارة بما أنه رافقه ارتفاع في درجة الحرارة T

2- حساب كمية الحرارة Q المبادلة خلال التفاعل :

Q : كمية الحرارة الناتجة عن التفاعل .

Q' : كمية الحرارة المبادلة من طرف المسعر و محتواه

$$\Rightarrow \text{المسعر نظام أديباتيكي} : \Sigma Qi = 0 \Rightarrow Q + Q' = 0 \Rightarrow Q = -Q'$$

$$\Rightarrow Q = - (C_{cal} + m_{sol} \cdot C_{sol}) (T_f - T_i)$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V = 1 \cdot (50 + 100) = 150 \text{ g}$$

$$Q = - (250 + 150 \cdot 4,185) (26,5 - 20) \Rightarrow Q = - 5,7 \text{ kJ}$$

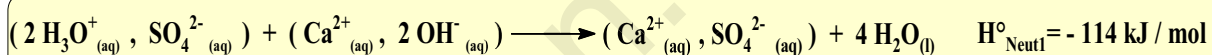
3- استنتاج الأنطالبي المولي للتفاعل ΔH°_{Neut} :

$$H^\circ_{Neut} = Qp = \frac{Q}{n}$$

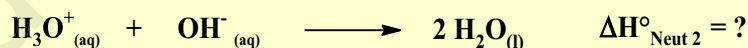
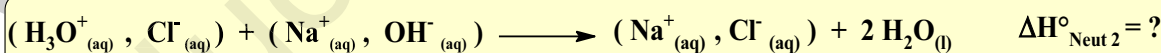
$$n = Ca \cdot Va = Cb \cdot Vb = 1 \cdot 50 \cdot 10^{-3} \Rightarrow n = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$H^\circ_{Neut} = \frac{-5,7}{50 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow H^\circ_{Neut} = -114 \text{ kJ/mol}$$

4- معادلة تفاعل التعديل الحادث :

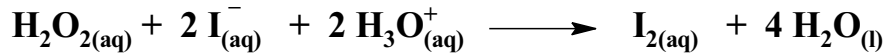


5- استنتاج أنطالبي تفاعل 1 mol من HCl مع 1 mol من NaOH :

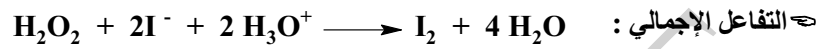
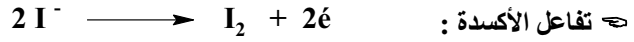
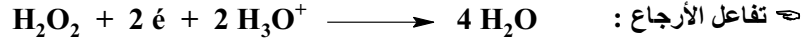


$$\Delta H^\circ_{Neut2} = \frac{\Delta H^\circ_{Neut1}}{2} \Rightarrow \Delta H^\circ_{Neut2} = \frac{-114}{2} \Rightarrow \Delta H^\circ_{Neut2} = -57 \text{ kJ/mol}$$

تقوم بدراسة حركية تفاعل تفكك الماء الأكسجيني وفق المعادلة التالية :



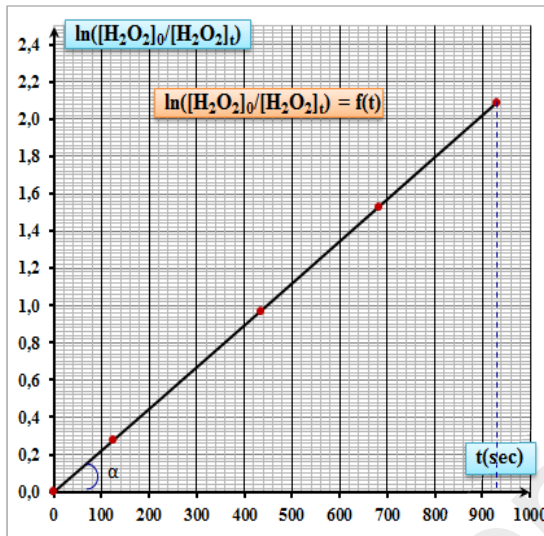
1- كتابة المعادلات النصفية للأكسدة و الإرجاع :



2- البرهان أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للماء الأكسجيني :

لنرسم المنحنى البياني $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_t) = f(t)$ باستعمال قيم الجدول الآتي :

t(sec)	0	126	434	682	930
$\ln([\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_t)$	0	0,284	0,975	1,532	2,09



المنحنى البياني $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_t) = f(t)$ هو عبارة عن مستقيم موجب الميل ، يمر من المبدأ هذا دليل على أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للماء الأكسجيني H_2O_2

3- حساب ثابت السرعة k و زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

(أ) - حساب ثابت السرعة k :

$$k = \text{tg} \alpha = \frac{\Delta \ln([\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_t)}{\Delta t}$$

$$k = \frac{\ln([\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_2) - \ln([\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_1)}{t_2 - t_1}$$

$$k = \frac{2,09 - 0}{930 - 0} \Rightarrow k = 2,247 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

(ب) - حساب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{0,693}{2,247 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow t_{1/2} = 308,4 \text{ sec}$$

$$t = 5 \text{ min} = 5 \times 60 = 300 \text{ sec}$$

4- حساب تركيز H_2O_2 المتبقي عند $t = 5 \text{ min}$:

$$\ln\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]_t}\right) = k \cdot t \quad \text{المعادلة الزمنية لتفاعل من الرتبة الأولى} :$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]_t} = e^{kt} \Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_t}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = e^{-kt} \Rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2]_t = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 e^{-kt}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_t = 10 e^{-2,247 \cdot 10^{-3} \cdot 300} \Rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2]_t = 5,096 \text{ mmol / L}$$

5- استنتاج السرعة اللحظية لتفكك الماء الأكسجيني عند اللحظة $t = 5 \text{ min}$:

$$V = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

من عبارة قانون السرعة :

$$V = 2,247 \cdot 10^{-3} \cdot 5,096 \Rightarrow V = 11,45 \cdot 10^{-3} \text{ mmol / L . sec}$$

امتحان البكالوريا التجريبي
(ماي 2018)

المادة : تكنولوجيا	الموضوع الثاني	المدة : 4 ساعات و 30 د
التمرين الأول : (5,5 نقاط)		
<p>I - كحول أليفاتي مشبع (A) , صيغته المجملة C₄H₁₀O و هو نشط ضوئيا . نخضع الكحول (A) لسلسلة التفاعلات التالية :</p> <p>1) (A) $\xrightarrow[350^{\circ}\text{C}]{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (B) + H₂O 1- أعط صيغته نصف المفصلة (أ-)</p> <p>2) (B) + O₃ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ 2(C) + H₂O₂ ب- مثل متماكبته الضوئية حسب تمثيل فيشر 2- استنتج الصيغ النصف مفصلة للمركبات : (B) , (C) , (D) , (E) و (F)</p> <p>3) (C) + H₂ $\xrightarrow{\text{Ni}}$ (D) 3- ما نوع التماكب الفراعي الذي يمتاز به المركب (B) ؟ مثل متماكبته الفراغية .</p> <p>4) (D) + HBr \longrightarrow (E) + H₂O 4- ما نوع الوظيفة العضوية الموجودة في المركب (G) و ما صنفها ؟ أعط التسمية النظامية لهذا المركب .</p> <p>5) (E) + (F) \longrightarrow $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)-CH}_3$ + HBr 5- اقترح طريقة لتحضير المركب (G) إنطلاقا من أميد و كواشف أخرى (G)</p>		
<p>II - بروم الإيثيل CH₃-CH₂-Br له إستعمالات عديدة : كمبيد للحشرات , كمطهر للخشب من الفطريات كما يستعمل أحيانا كمذيب في عملية إسخلاص الزيوت النباتية من الحبوب</p> <p>- يتم تحضير بروم الأيتيل C₂H₅-Br في المخبر بتسخين المزيج المتكون من : ✓ 15 ml من C₂H₅-OH (d = 0.8 , P= 96 %) ✓ 40 g من KBr ✓ 50 ml من H₂SO₄ مركز</p> <p>- تكثف أبخرة بروم الأيتيل الناتج و تستقبل على شكل قطرات زيتية داخل وعاء يحتوي على قطع جليد ، بعد فصل طبقة بروم الأيتيل عن الطبقة المائية و تنقيتها قدر حجمها بـ V = 13 ml . علما أن كثافة بروم الأيتيل d = 1.46 و درجة غليانه 39°C .</p> <p>1- أكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحادث ؟ 2- ما هي العمليات التي سمحت بفصل و تنقية طبقة بروم الأيتيل ؟ برر إجابتك . 3- أحسب عدد مولات كل من الكحول C₂H₅-OH و KBr . استنتج المتفاعل المحدد 4- أحسب مردود هذه التجربة (R) .</p>		
<p>المعطيات : O : 16g / mol , C : 12 g / mol , H : 1 g / mol K : 39 g / mol , Br : 80 g / mol</p>		
المادة : تكنولوجيا	الصفحة 3/1	اقلب الصفحة
Bac_Bl_2_2018		

التمرين الثاني : (5 نقاط)

يشتهر زيت الأركان (L'huile d'argan) بفوائده الصحية والجمالية إذ يدخل في تركيب العديد من مستحضرات التجميل .
تجارب أنجزت علي عينة من هذا الزيت أوضحت أن قرينة تصبئه $I_s = 194,4$, وأنه يحتوي أساسا على غليسيريد ثلاثي (TG) كتلته $M_{TG} = 880 \text{ g/mol}$ وأن هذا الأخير يدخل في تركيبه نوعين من الأحماض الدهنية : AG_1 و AG_2

1- عرف قرينة التصبن I_s

2- لتعيل 1g من الحمض الدهني AG_1 , لزم حجم قدره $V=7.09 \text{ ml}$ من محلول KOH تركيزه 0.5 mol/l .

أ- أحسب الكتلة المولية M_{AG_1} .

ب- اكسدة AG_1 بمحلول $KMnO_4$ المركز بوجود H_2SO_4 يعطي حمض واحد أحادي كربوكسيلي $RCOOH$ و حمض واحد ثنائي كربوكسيلي $HOOCR'COOH$, استنتج عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها AG_1 .

ج- أعط الصيغة المجملة و الصيغة نصف المفصلة لـ AG_1 إذا علمت أنه من النوع W_9 .

3- الحمض الدهني AG_2 يمتلك قرينة الحموضة $I_a = 201,44$ و قرينة اليود $I_i = 274.1$.

أ- احسب الكتلة المولية M_{AG_2}

ب- احسب عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها

ج- استنتج صيغته المجملة و صيغته نصف المفصلة علما أن كتابته الرمزية من الشكل $C_n : x\Delta^6, \dots$

4- استنتج عدد كل من الأحماض الدهنية AG_1 و AG_2 التي يحتويها هذا الغليسيريد .

5- أ- احسب قرينة الأسترة I_e و قرينة اليود I_i للغليسيريد الثلاثي .

ب- استنتج قرينة الحموضة I_a لزيت الأركان

6- اكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة للغليسيريد الثلاثي .

$$M_{(KOH)} = 56 \text{ g/mol} , M_{(I_2)} = 254 \text{ g/mol} , \\ M_{(O)} = 16 \text{ g/mol} , M_{(C)} = 12 \text{ g/mol} , \\ M_{(H)} = 1 \text{ g/mol}$$

التمرين الثالث : (5,5 نقاط)

I - تمدد غاز الأكسجين (الذي نعتبره غاز مثالي) من الحالة الابتدائية : $(T_1=298 \text{ K} , V_1= 49 \text{ L} , P_1=1\text{atm})$ الى الحالة النهائية : $(T_2= 298 \text{ K} , V_2 = ? , P_2 = 0.5 \text{ atm})$.

$$1\text{atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

1- ما نوع التحوّل الحادث ؟

$$R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K}$$

2- احسب كمية المادة n لغاز الأكسجين و الحجم V_2 .

$$= 8,314 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K}$$

3- استخرج علاقة عمل التمدد W ثم احسب قيمته بـ (kJ) , برر اشارته .

4- استنتج كمية الحرارة Q المتبادلة خلال هذا التحوّل .

II – البنزن C_6H_6 مركب عضوي أروماتي له أهمية كبيرة في المجال الصناعي حيث يدخل في صناعة الكثير من المنتجات : مواد بلاستيكية ، مذيبيات ، منظفات ، مبيدات ، عطور ، ملونات ، مواد حافظة ، أدوية ، متفجرات و غيرها .
احترق البنزن السائل $C_6H_6(l)$ عند 25°C و $P = 1\text{atm}$ يحدث وفق المعادلة التالية :



1- احسب الأنطالبي المولي لاحتراق البنزن السائل $H^\circ\text{comb}$. يعطى :

$$\Delta H^\circ_f C_6H_6(l) = + 49 \text{ kJ} / \text{mol} \quad ; \quad \Delta H^\circ_f CO_2(g) = -393.7 \text{ kJ} / \text{mol} \quad , \quad \Delta H^\circ_f H_2O(l) = -285.8 \text{ kJ} / \text{mol}$$

2- يتم إحتراق 10 g من البنزن السائل في مسعر حراري سعته الحرارية $C_{cal} = 9.73 \text{ kJ / K}$

أ- أحسب كمية الحرارة المبادلة خلال التجربة Q . يعطى : $H : 1 \text{ g / mol}$, $C : 12 \text{ g / mol}$
 ب- أحسب مقدار التغيير في درجة الحرارة ΔT الذي يرافق التفاعل .

3- أ- أكتب معادلة تفاعل تشكيل البنزن السائل في الشروط النموذجية .

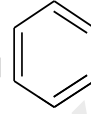
ب- أحسب حرارة تفاعل تشكيل البنزن السائل عند حجم ثابت . يعطى $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

4- عند أية درجة حرارة T يكون أنطالبي احتراق البنزن السائل $\Delta H^{\circ} \text{comb} = - 3266,3 \text{ kJ / mol}$ يعطى :

المركب	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$
Cp(J/mol.K)	37	75,3	29,3	136,1

5- احسب طاقة الرابطة $C=C$ في البنزن السائل $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ ، يعطى :

الرابطة	C-H	H-H	C-C
$\Delta H_{\text{diss}} (\text{kJ. mol}^{-1})$	413	435	347



$\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = 32 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^{\circ}_{\text{sub}}(\text{C}(\text{s})) = 717 \text{ kJ/mol}$

التمرين الرابع : (4 نقاط)

يعتبر ماء جافيل NaClO مادة مطهرة و منظفة و يستمد خاصيته هذه من شوارد الهيبوكلوريت ClO^- التي تمتلك نشاط مؤكسد ، لكن هذه الخاصية سرعان ما تضعف مع مرور الزمن بسبب تفكك هذه الشوارد وفق المعادلة التالية :



دراسة حركية هذا التفاعل أعطت النتائج الآتية :

t (min)	0	20	40	60	80	100	120	140	160
$[\text{ClO}^-] (\text{mol.L}^{-1})$	0.1	0.071	0.055	0.045	0.038	0.033	0.029	0.026	0.024

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

2- احسب السرعة المتوسطة لتفكك الشوارد ClO^- في المجال الزمني [100-20]

3- احسب السرعة اللحظية لتفكك هذه الشوارد عند اللحظة $t = 60 \text{ min}$.

4- استنتج السرعة اللحظية لتشكيل كل من الشوارد ClO_3^- و Cl^- عند نفس اللحظة $t = 60 \text{ min}$.

5- علما أن ثابت السرعة لهذا التفاعل $k = 0.2 \text{ mol}^{-1}.\text{L.min}^{-1}$

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 $t = 2 \text{ h}$

ج- عند أية لحظة من الزمن لن يبقى سوى 10 % من التركيز الابتدائي للشوارد ClO^- ؟

تصحيح امتحان البكالوريا التجريبي
ماي 2018 (الموضوع الثاني)

التنقيط		الموضوع الثاني (ماي 2018)	تصحيح التمرين الأول (11 نقاط)												
المجموع	الجزئي														
0,75	0,25 0,25 0,25	I- لدينا كحول أليفاتي مشبع (A) صيغته المجملية $C_4H_{10}O$: 1- أ- الصيغة الجزيئية نصف المفصلة للمركب (A) : ب- تمثيل تماكباته الضوئية :													
1,25	0,25 × 5	2- تعيين الصيغ نصف المفصلة للمركبات B, C, ..., F :	<table border="1"> <tr> <td>B</td> <td>$CH_3 - CH = CH - CH_3$</td> <td>D</td> <td>$CH_3 - CH_2 - OH$</td> <td>F</td> <td>$CH_3 - NH - CH_3$</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>$CH_3 - C(=O) - H$</td> <td>E</td> <td>$CH_3 - CH_2 - Br$</td> <td>G</td> <td>$CH_3 - CH_2 - N(CH_3)_2$</td> </tr> </table>	B	$CH_3 - CH = CH - CH_3$	D	$CH_3 - CH_2 - OH$	F	$CH_3 - NH - CH_3$	C	$CH_3 - C(=O) - H$	E	$CH_3 - CH_2 - Br$	G	$CH_3 - CH_2 - N(CH_3)_2$
B	$CH_3 - CH = CH - CH_3$	D	$CH_3 - CH_2 - OH$	F	$CH_3 - NH - CH_3$										
C	$CH_3 - C(=O) - H$	E	$CH_3 - CH_2 - Br$	G	$CH_3 - CH_2 - N(CH_3)_2$										
1,0	0,5 0,25 0,25	3- نوع التماكب الفراغي الذي يمتاز به المركب (B) : هو تماكب هندسي لأحتوانه على رابطة مضاعفة $C=C$													
1,0	0,25 0,25	4- نوع الوظيفة العضوية الموجودة في المركب (G) : وظيفة أمين ، صنفها : ثالثي	<p>الاسم النظامي للمركب (G) : N,N - ثنائي ميثيل إيثان أمين أو ثنائي ميثيل ، إيثيل أمين</p>												
0,5	0,5	5- تحضير المركب (G) انطلاقا من أميد و كواشف أخرى :													
0,5	0,5	II - تحضير بروم الإيثيل $CH_3 - CH_2 - Br$ في المخبر :	<p>1 - معادلة التفاعل الكيميائي الحادث :</p> $C_2H_5 - OH + KBr \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5 - Br + KOH$												

1,0

0,25
0,25

2- العمليات التي سمحت بفصل طبقة بروم الأيتيل و تنقيتها :

لفصلها عن الطبقة المائية : استعملت عملية **الإبانة** لأن كثافة بروم الأيتيل ($d = 1,46$) أكبر بكثير من كثافة الماء لذا يتشكل مزيج غير متجانس (طبقتين).

0,25
0,25

لتنقيتها من آثار الماء : استعملت عملية **التقطير البسيط** لأن درجات غليان C_2H_5Br ($39^\circ C$) و الماء ($100^\circ C$) متباعدة جدا .

3,25

3- حساب عدد المولات لكل من C_2H_5-OH و KBr و استنتاج المتفاعل المحد :0,25
0,25
0,25(أ) - حساب عدد مولات KBr :

$$n = \frac{m}{M} ; \quad m = 40 \text{ g} \quad \left. \vphantom{n} \right\} \quad M = 39 + 80 = 119 \text{ g/mol} \quad \Rightarrow \quad n = \frac{40}{119} \Rightarrow n_{KBr} = 0,336 \text{ mol}$$

(ب) - حساب عدد مولات C_2H_5-OH :

0,75

■ حساب الكتلة النقية :

0,25

$$\left. \begin{aligned} d &= \frac{\rho}{\rho_{H_2O}} \Rightarrow \rho = d \cdot \rho_{H_2O} \\ \rho &= \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V \end{aligned} \right\} \Rightarrow m = d \cdot \rho_{H_2O} \cdot V$$

$$m = 0,8 \cdot 1 \cdot 15 \Rightarrow m_{com} = 12 \text{ g}$$

0,75

■ حساب الكتلة النقية :

$$P = \frac{m_{pure}}{m_{com}} \cdot 100 \Rightarrow m_{pure} = \frac{P \cdot m_{com}}{100} \Rightarrow m_{pure} = \frac{96 \cdot 12}{100} \Rightarrow m_{pure} = 11,52 \text{ g}$$

0,25

■ حساب عدد المولات :

0,25

$$\left. \begin{aligned} n &= \frac{m}{M} ; \quad m = 11,52 \text{ g} \\ M_{C_2H_6O} &= (12 \times 2) + (1 \times 6) + (16 \times 1) \\ &= 46 \text{ g/mol} \end{aligned} \right\} \Rightarrow n = \frac{11,52}{46} \Rightarrow n_{C_2H_6O} = 0,25 \text{ mol}$$

0,25

(ج) - استنتاج المتفاعل المحد : بما أن المعاملات الستوكيومترية للمواد المتفاعلة C_2H_5OH و KBr متماثلة $n_{C_2H_5OH} < n_{KBr}$ المتفاعل المحد هو الكحول الأيتيلي C_2H_5OH

0,25

1,75

4- حساب مردود التجربة :

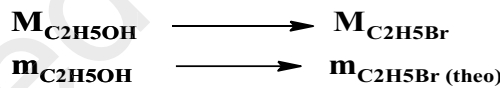
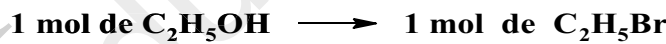
0,5

$$R = \frac{m_{C_2H_5Br} (exp)}{m_{C_2H_5Br} (theo)} \cdot 100$$

(أ) حساب $m_{C_2H_5Br} (exp)$:

$$m = d \cdot \rho_{H_2O} \cdot V \Rightarrow m = 1,46 \cdot 1 \cdot 13 \Rightarrow m = 19 \text{ g}$$

0,25

(ب) - حساب $m_{C_2H_5Br} (theo)$:

$$m_{C_2H_5Br} (theo) = \frac{m_{C_2H_5OH} \cdot M_{C_2H_5Br}}{M_{C_2H_5OH}}$$

0,25

$$m_{C_2H_5OH} = 11,52 \text{ g}$$

0,25

$$M_{C_2H_5OH} = 46 \text{ g/mol}$$

0,25

$$\left. \begin{aligned} M_{C_2H_5Br} &= (12 \cdot 2) + (1 \cdot 5) + (80 \cdot 1) \\ &= 109 \text{ g/mol} \end{aligned} \right\}$$

$$m_{C_2H_5Br} (theo) = \frac{11,52 \cdot 109}{46}$$

$$m_{C_2H_5Br} (theo) = 27,3 \text{ g}$$

$$R = \frac{19,0}{27,3} \cdot 100 \Rightarrow R = 69,6 \%$$

(ج) - حساب المردود :

التنقيط		الموضوع الثاني (ماي 2018)	تصحيح التمرين الثاني (10 نقاط)
المجموع	الجزئي		
1,0	1,0	1- <u>تعريف قرينة التصبن (Is)</u> : هي كتلة البوتاس KOH بـ (mg) اللازمة لتصبين كل الأستيرات (الثلاثية الغليسيريد) و الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في 1g من المادة الدهنية	
2,25		2- <u>تعديل 1g من الحمض الدهني AG₁ بـ 7,09ml من محلول KOH (0,5 mol / L)</u> : <u>حساب الكتلة المولية M_{AG1}</u> : $R_1-COOH + KOH \longrightarrow R_1-COOK + H_2O$	
0,25		عند نقطة التكافؤ (او التعديل) : $n_{AG1} = n_{KOH} = C_{KOH} \cdot V_{KOH}$	
0,25		$n_{AG1} = 0,5 \cdot 7,09 \cdot 10^{-3} \Rightarrow n_{AG1} = 3,545 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	
0,25		$n_{AG1} = \frac{m}{M_{AG1}} \Rightarrow M_{AG1} = \frac{m}{n_{AG1}} = \frac{1}{3,545 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow M_{AG1} = 282 \text{ g / mol}$	
0,25		ب- <u>عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها الحمض AG₁ : رابطة واحدة (x=1)</u> و يمثل عدد الأحماض الثنائية الكربوكسيل	
0,25		ج- <u>الصيغة العامة و نصف المفصلة للحمض AG₁</u> : علما أنه من النوع ω ₉ : <u>الصيغة الجزيئية العامة</u> : علما أنه حمض دهني غير مشبع يحتوي على رابطة مضاعفة واحدة ، صيغته من النوع :	
0,25		$C_nH_{2n-2x}O_2$; $x = 1$; $C_nH_{2n-2}O_2$	
0,25		$M_{AG1} = 12n + 2n - 2 + 32 = 14n + 30 \Rightarrow n = \frac{M_{AG1} - 30}{14} = \frac{282 - 30}{14} \Rightarrow n = 18$	
0,25		منه الصيغة العامة للحمض الدهني AG ₁ : $C_{18}H_{34}O_2$	
0,25		عند <u>الصيغة نصف المفصلة</u> : $CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$	
2,5		3- <u>الحمض الدهني AG₂ يمتلك قرينة حموضة (Ia = 201,44) و قرينة يود (Ii = 274,1)</u> : <u>حساب الكتلة المولية M_{AG2}</u> : $1 \text{ mol de } AG_2 \longrightarrow 1 \text{ mol de } KOH$ $\left. \begin{array}{l} M_{AG2} \longrightarrow 56 \cdot 10^3 \text{ mg} \\ 1 \text{ g} \longrightarrow Ia \end{array} \right\} M_{AG2} = \frac{56 \cdot 10^3}{Ia}$ $M_{AG2} = \frac{56 \cdot 10^3}{201,44} \Rightarrow M_{AG2} = 278 \text{ g / mol}$	
0,5		ب- <u>حساب عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها الحمض</u> :	
0,25		$1 \text{ mol de } AG_2 \longrightarrow x \text{ mol de } I_2$ $\left. \begin{array}{l} M_{AG2} \longrightarrow x \cdot 254 \text{ g} \\ 100 \text{ g} \longrightarrow Ii \end{array} \right\} x = \frac{M_{AG2} \cdot Ii}{100 \cdot 254}$ $x = \frac{278 \cdot 274,1}{100 \cdot 254} \Rightarrow x = 3$	
0,25		ج- <u>الصيغة العامة و نصف المفصلة للحمض AG₂</u> : علما أنه من النوع 3Δ ^{6,...} C ₁₈ : <u>الصيغة الجزيئية العامة</u> : $C_nH_{2n-2x}O_2$; $x = 3$; $C_nH_{2n-6}O_2$	

$$M_{AG2} = 12n + 2n - 6 + 32 = 14n + 26 \Rightarrow n = \frac{M_{AG2} - 26}{14} = \frac{278 - 26}{14} \Rightarrow n = 18$$

0,25 منه الصيغة العامة للحمض الدهني AG_2 : $C_{18}H_{30}O_2$

0,25 \Rightarrow الصيغة نصف المفصلة :



0,25 4- استنتاج عدد الجزيئات من AG_1 و AG_2 التي يحتويها الغليسريد الثلاثي (TG) :

1,25

$$M_{Gly} + M_{AG1} + M_{AG2} + M_{AGX} = M_{TG} + 3 M_{H_2O}$$

$$M_{AGX} = M_{TG} + 3 M_{H_2O} - M_{Gly} - M_{AG1} - M_{AG2}$$

$$M_{Gly} = M_{C_3H_8O_3} = (12 \times 3) + (1 \times 8) + (16 \times 3) = 92 \text{ g/mol}$$

$$M_{AGX} = 880 + 3(18) - 92 - 282 - 278 = 282 \text{ g/mol}$$

0,25 \Rightarrow الغليسريد الثلاثي يدخل في تركيبه اثنان جزيئين من AG_1 و جزيء واحد من AG_2

2,0

5- (أ) حساب قرينة الأسترة (Ie) و قرينة اليود (Ii) للغليسريد الثلاثي (TG) :

\Rightarrow حساب قرينة الأسترة (Ie) :

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de TG} \longrightarrow 3 \text{ mol de KOH} \\ M_{TG} \longrightarrow 3.56 \cdot 10^3 \text{ mg} \\ 1 \text{ g} \longrightarrow Ie \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \text{ mol de TG} \\ M_{TG} \\ 1 \text{ g} \end{array}} \right\} Ie = \frac{3 \cdot 56 \cdot 10^3}{M_{TG}}$$

$$Ie = \frac{3 \cdot 56 \cdot 10^3}{880} \Rightarrow Ie = 190,9$$

\Rightarrow حساب قرينة اليود (Ii) :

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de TG} \longrightarrow 5 \text{ mol de I}_2 \\ M_{TG} \longrightarrow 5 \cdot 254 \text{ g} \\ 100 \text{ g} \longrightarrow Ii \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \text{ mol de TG} \\ M_{TG} \\ 100 \text{ g} \end{array}} \right\} Ii = \frac{5 \cdot 254 \cdot 100}{M_{TG}}$$

$$Ii = \frac{5 \cdot 254 \cdot 100}{880} \Rightarrow Ii = 144,32$$

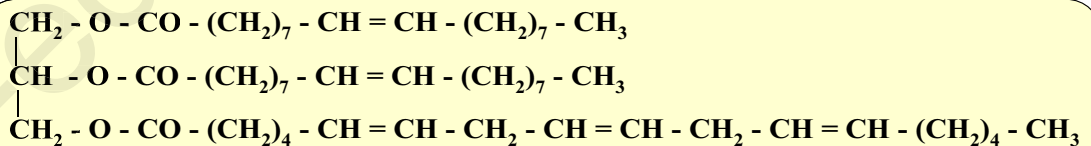
ب- حساب قرينة الحموضة (Ia) لزيت الأرغان :

$$I_s = I_e + I_a \Rightarrow I_a = I_s - I_e \Rightarrow I_a = 194,4 - 190,9 \Rightarrow I_a = 3,5$$

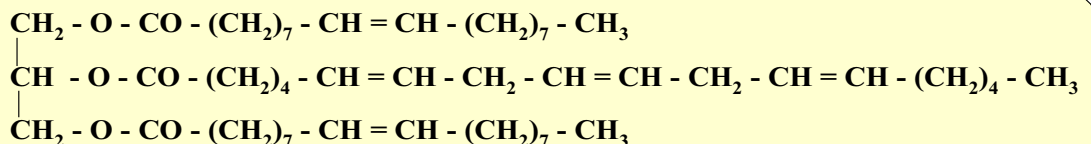
6- الصيغ نصف المفصلة الممكنة للغليسريد الثلاثي (TG) :

1,0

0,5



0,5



التنقيط		الموضوع الثاني (ماي 2018)	تصحيح التمرين الثالث (11 نقاط)
المجموع	الجزئي		
		I- لدينا تمدد غاز الأوكسجين من الحالة (1) الى الحالة (2) :	
0,25	0,25	1- <u>نوع التحوّل الحادث</u> : ايزوترمي (T=cte)	
		2- <u>حساب كمية المادة n و الحجم V</u> :	
		(أ) - <u>حساب كمية المادة n</u> : بتطبيق القانون العام للغازات المثالية على الحالة (1)	
1,5	0,75	$P_1 V_1 = n \cdot R \cdot T_1 \Rightarrow n = \frac{P_1 \cdot V_1}{n \cdot T_1} \Rightarrow n = \frac{1 \cdot 49,0}{0,082 \cdot 298} \Rightarrow n = 2 \text{ mol}$	
		(ب) - <u>حساب الحجم V₂</u> : لدينا تحول ايزوترمي منه :	
0,75	0,75	$P \cdot V = n \cdot R \cdot T = \text{cte} \Rightarrow P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1}{P_2} \Rightarrow V_2 = \frac{1 \cdot 49,0}{0,5} \Rightarrow V_2 = 98 \text{ L}$	
		يمكن حساب V ₂ بتطبيق القانون العام للغازات المثالية على الحالة (2)	
		3- <u>استخراج علاقة عمل التمدد W و حساب قيمته مع تبرير اشارته</u> :	
1,25	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 = cte منه :	
	0,25	$W = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V} dV = - nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow W = - nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow W = nRT \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}$	
	0,25	$W = - 2 \cdot 8,314 \cdot 298 \ln \frac{98}{49} \Rightarrow W = - 3,43 \text{ kJ}$	
	0,25	العمل سالب (W<0) لكونه منجز من طرف الغاز خلال تمدده	
0,5	0,5	4- <u>حساب كمية الحرارة المبادلة Q</u> : $\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q = - W \Rightarrow Q = 3,43 \text{ kJ}$	
		II- لدينا احتراق البنزن السائل C₆H_{6(l)} في الشروط النموذجية :	
		$C_6H_6(l) + \frac{15}{2} O_2(g) \longrightarrow 6 CO_2(g) + 3 H_2O(l) \quad H^\circ_{\text{comb}} = ?$	
		1- <u>حساب الأنطالبي المولي للاحتراق ΔH^o_{comb}</u> : بتطبيق قانون هس (Hess)	
0,5	0,25	$H^\circ_r = \sum_i \nu_i H^\circ_f(\text{prod}) - \sum_i \nu_i H^\circ_f(\text{react})$	
	0,25	$H^\circ_{\text{comb}} = [6 H^\circ_f(CO_2(g)) + 3 H^\circ_f(H_2O(l))] - [H^\circ_f(C_6H_6(l)) + \frac{15}{2} H^\circ_f(O_2(g))] = 0$	
	0,25	$H^\circ_{\text{comb}} = [6(-393,7) + 3(-285,8)] - [49] \Rightarrow H^\circ_{\text{comb}} = - 3268,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
		2- <u>احتراق 10 g من البنون السائل في مسعر حراري</u> :	
		(أ) - <u>حساب كمية الحرارة Q المبادلة خلال التجربة</u> :	
1,25	0,75	$\Delta H^\circ_{\text{comb}} = Q_p = \frac{Q}{n} = \frac{Q \cdot M}{m} \Rightarrow Q = \frac{m \cdot H^\circ_{\text{comb}}}{M}$	
	0,25	$M_{C_6H_6} = (12 \times 6) + (1 \times 6) \cdot 6 = 78 \text{ g/mol}$	
	0,25	$Q = \frac{10 \cdot (-3268,6)}{78} \Rightarrow Q = - 419,05 \text{ kJ}$	

(ب) - حساب مقدار التغيير في درجة الحرارة ΔT الذي يرافق التفاعل :

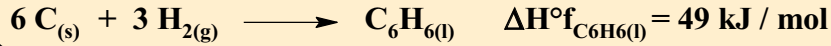
Q : كمية الحرارة الناتجة عن التفاعل .

Q' : كمية الحرارة المتبادلة من طرف المسعر

المسعر نظام أديباتيكي : $Q_i = 0 \Rightarrow Q + Q' = 0 \Rightarrow Q = -Q'$

$$Q = -C_{cal} \cdot T \Rightarrow T = \frac{-Q}{C_{cal}} \Rightarrow T = \frac{-(-419,05)}{9,73} \Rightarrow T = 43 \text{ K} = 43 \text{ }^\circ\text{C}$$

3- (أ) - معادلة تفاعل تشكيل البنزن السائل $C_6H_6(l)$ في الشروط النموذجية :



(ب) - حساب حرارة تفاعل تشكيل البنزن السائل عند حجم ثابت :

$$Q_v = \Delta U$$

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

$$\Delta n_{(g)} = \sum n_f - \sum n_i = 0 - 3 = -3$$

$$\Delta U = (49) - (-3) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \Rightarrow \Delta U = 56,43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4- حساب درجة الحرارة التي يكون عندها $\Delta H^{\circ}_{comb} = -3285,5 \text{ kJ / mol}$

$$d(H^{\circ}) = C_p \cdot dT$$

لدينا علاقة كيرشوف (Kirchoff) :

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

$$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{T_0} = C_p (T - T_0) \Rightarrow T = T_0 + \frac{H^{\circ}_T - H^{\circ}_{T_0}}{C_p}$$

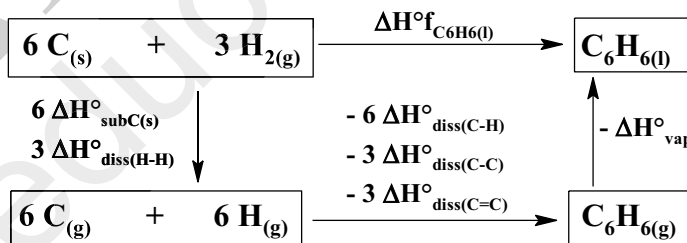
$$C_p = \sum b_i C_p(\text{prod}) - \sum a_i C_p(\text{réact})$$

$$C_p = [6C_p(CO_2)_{(g)} + 3C_p(H_2O)_{(l)}] - [C_p(C_6H_6)_{(l)} + 7,5C_p(O_2)_{(g)}]$$

$$C_p = [6(37) + 3(75,3)] - [(136,1) + 7,5(29,3)] \Rightarrow C_p = 92,05 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T = 298 + \frac{(-3266,3) - (-3268,6)}{92,05 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow T = 323 \text{ K} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$$

5- حساب طاقة الرابطة $(C=C)$ في جزيء البنزن السائل $C_6H_6(l)$:



$$\Delta H^{\circ}_f_{C_6H_6(l)} = 6 \Delta H^{\circ}_{subC(s)} + 3 \Delta H^{\circ}_{diss(H-H)} - 6 \Delta H^{\circ}_{diss(C-H)} - 3 \Delta H^{\circ}_{diss(C-C)} - 3 \Delta H^{\circ}_{diss(C=C)} - \Delta H^{\circ}_{vap}$$

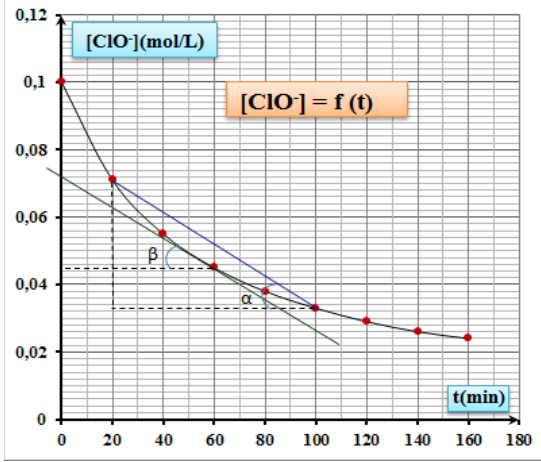
$$\Delta H^{\circ}_{diss(C=C)} = \frac{1}{3} [6 \Delta H^{\circ}_{subC(s)} + 3 \Delta H^{\circ}_{diss(H-H)} - 6 \Delta H^{\circ}_{diss(C-H)} - 3 \Delta H^{\circ}_{diss(C-C)} - \Delta H^{\circ}_{vap} - \Delta H^{\circ}_f_{C_6H_6(l)}]$$

$$\Delta H^{\circ}_{diss(C=C)} = \frac{1}{3} [6(717) + 3(435) - 6(413) - 3(347) - 32 - 49] \Rightarrow \Delta H^{\circ}_{diss(C=C)} = 669 \text{ kJ / mol}$$

نقوم بدراسة حركية تفاعل تفكك شوارد الهيوكلوريت ClO^- وفق المعادلة التالية :



1- رسم المنحني البياني $[\text{ClO}^-] = f(t)$ باستعمال السلم المناسب :



2- حساب السرعة المتوسطة لتفكك الشوارد ClO^- في

المجال الزمني $[100-20]$:

نحسب ميل المستقيم الذي يقطع المنحني $[\text{ClO}^-] = f(t)$ في النقطتين الموافقتين للحظتين t_2 و t_1

$$V_{m(\text{ClO}^-)} = - \text{tg } \alpha = - \frac{\Delta[\text{ClO}^-]}{\Delta t} = - \frac{[\text{ClO}^-]_2 - [\text{ClO}^-]_1}{t_2 - t_1}$$

$$V_{m(\text{ClO}^-)} = - \frac{0,033 - 0,071}{100 - 20} \Rightarrow V_{m(\text{ClO}^-)} = 0,475 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L min}$$

3- حساب السرعة اللحظية لتفكك الشوارد ClO^-

عند اللحظة $t = 60 \text{ min}$

نحسب ميل المماس للمنحني $[\text{ClO}^-] = f(t)$ عند النقطة الموافقة للحظة $t = 60 \text{ min}$

$$V_{t(\text{ClO}^-)} = - \text{tg } \alpha = - \frac{[\text{ClO}^-]_t - [\text{ClO}^-]_0}{t - 0}$$

$$V_{t(\text{ClO}^-)} = - \frac{0,045 - 0,072}{60 - 0} \Rightarrow V_{m(\text{ClO}^-)} = 0,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L min}$$

4- استنتاج السرعة اللحظية لتشكيل كل من الشوارد ClO_3^- و Cl^- عند اللحظة $t = 60 \text{ min}$:

$$\frac{1}{3} V_{t(\text{ClO}^-)} = V_{t(\text{ClO}_3^-)} \Rightarrow V_{t(\text{ClO}_3^-)} = \frac{0,45 \cdot 10^{-3}}{3} \Rightarrow V_{t(\text{ClO}_3^-)} = 0,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.min}$$

$$\frac{1}{3} V_{t(\text{ClO}^-)} = \frac{1}{2} V_{t(\text{Cl}^-)} \Rightarrow V_{t(\text{Cl}^-)} = \frac{2}{3} V_{t(\text{ClO}^-)} \Rightarrow V_{t(\text{Cl}^-)} = \frac{2 \cdot 0,45 \cdot 10^{-3}}{3}$$

$$\Rightarrow V_{t(\text{Cl}^-)} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.min}$$

5- علما أن ثابت السرعة لهذا التفاعل $k = 0,2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$

(أ) - استنتاج رتبة التفاعل : هي الرتبة الثانية و ذلك من خلال وحدة k

- حساب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [\text{ClO}^-]_0} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{0,2 \cdot 0,1} \Rightarrow t_{1/2} = 50 \text{ min}$$

(ب) - كتابة عبارة قانون السرعة و حساب السرعة اللحظية عند $t = 2 \text{ h}$:

$$V_t = k \cdot [\text{ClO}^-]^2 \quad \text{عبارة قانون السرعة}$$

0,25

$$t = 2h = 2(60) = 120 \text{ min}$$

حساب $V_{t=2h}$:

0,25

$$[\text{ClO}^-] = 0,029 \text{ mol / L (من الجدول)}$$

0,25

$$Vt = 0,2 \cdot (0,029)^2 \Rightarrow Vt = 0,1682 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L} \cdot \text{min}$$

ج- حساب الزمن t الذي يبقى عند 10% من التركيز الابتدائي للشوارد ClO^- :

1,25

0,5

$$[\text{ClO}^-] = \frac{[\text{ClO}^-]_0 \cdot 10}{100} = \frac{0,1 \cdot 10}{100} = 0,01 \text{ mol}$$

من المعادلة الزمنية لتفاعل من الرتبة الثانية :

0,25

0,25

$$\frac{1}{[\text{ClO}^-]} = \frac{1}{[\text{ClO}^-]_0} + k \cdot t \Rightarrow t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{[\text{ClO}^-]} - \frac{1}{[\text{ClO}^-]_0} \right)$$

0,25

$$t = \frac{1}{0,2} \left(\frac{1}{0,01} - \frac{1}{0,1} \right) \Rightarrow t = 450 \text{ min} = 7\text{h } 30 \text{ min}$$