الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التربية الوطنية

الديوان الوطني للامتحانات والمسابقات
امتحان بكالوريا التعليم الثانوي **دورة: 2022**
الشعبة: تقني رياضي

اختبار في مادة: التكنولوجيا (هندسة الطرائق) **المدة: 04 سا و30 د**

على المترشح أن يختار أحد الموضوعين الآتيين:

الموضوع الأول

يحتوي الموضوع على (04) صفحات (من الصفحة 1 من 7 إلى الصفحة 4 من 7)

التمرين الأول: (07 نقاط)

1) نجري على المركبين العضويين (A) و (B) التفاعلين الآتيين:

$$2\,(A) \xrightarrow[140\ °C]{H_2SO_4} CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 + H_2O$$

$$(B) \xrightarrow[300°C]{Cu} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2$$

– جد الصيغة نصف المفصلة للمركب (A) وللمركب (B).

2) لتحضير مركب (H) نجري التفاعلات التالية:

1) $(A) + \bigcirc \xrightarrow{H_2SO_4} (C) + H_2O$

2) $(C) + Cl_2 \xrightarrow{UV} (D) + HCl$

3) $(D) + Mg \xrightarrow{R\text{-}O\text{-}R} (E)$

4) $(E) + CO_2 \xrightarrow{H_2O} (F) + MgCl(OH)$

5) $(B) + PCl_5 \longrightarrow (G) + POCl_3 + HCl$

6) $(F) + (G) \xrightarrow{AlCl_3} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C_6H_4-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH + HCl$ (H)

أ– جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (C) ، (D) ، (E) ، (F) و (G).

ب– اكتب التفاعلات الكيميائية المؤدية إلى تحضير الأمين الثانوي(X) باستعمال المركبات (D) ، (G) و NH_3.

3) يمكن تحضير البوليمير(P) انطلاقا من المركب (A) وفق ما يلي:

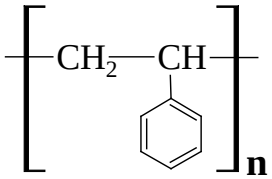
1) $(A) \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} (K)$

2) $(K) + PCl_5 \longrightarrow (L) + POCl_3 + HCl$

3) $(L) + (M) \xrightarrow{AlCl_3} (N) + HCl$

4) $(N) \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ LiAlH_4} (Q)$

5) $(Q) \xrightarrow[400\ °C]{Al_2O_3} (R) + H_2O$

6) $n\,(R) \longrightarrow$ 

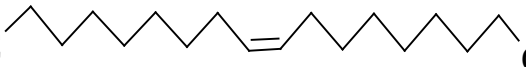
Polymère (P)

أ- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (K) ، (L) ، (M) ، (N) ، (Q) و (R).

ب- أعط مقطعا من البوليمير(P) يحتوي على وحدتين بنائيتين.

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I- يدخل في تركيب ثلاثي غليسريد (TG) الأحماض الدهنية الممثلة في الجدول التالي:

الحمض الدهني (A)	الموقع α	$Cn : 2\Delta^{9,12}$	Ia = 200
الحمض الدهني (B)	الموقع β	لا يتفاعل مع اليود	نسبة الأوكسجين فيه 18,6%
الحمض الدهني (C)	الموقع α'		

1) جد الصيغ نصف المفصلة للأحماض الدهنية (A) ، (B) ، (C).

2) استنتج الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الغليسريد (TG).

3) احسب قرينة اليود (I_i) لثلاثي الغليسريد (TG).

يعطى: $M_H = 1g.mol^{-1}$; $M_C = 12g.mol^{-1}$; $M_O = 16g.mol^{-1}$; $M_K = 39g.mol^{-1}$; $M_I = 127g.mol^{-1}$

4) اكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثنائي غليسريد يتكون من الغليسرول والحمضين الدهنيين (B) و (C).

II- التحليل المائي الحامضي لرباعي الببتيد يعطي الأحماض الأمينية المبيّنة في الجدول التالي:

السيستيين (Cys)	الغليسين (Gly)	الليزين (Lys)
$H_2N-\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle SH}{\underset{\displaystyle |}{}}-COOH$	$H_2N-\underset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle |}{CH}}-COOH$	$H_2N-\underset{\displaystyle (CH_2)_4}{\underset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\displaystyle |}{}}-COOH$
pH_i = **?**	pH_i = 5,97	pH_i =9,74

1) صنّف الأحماض الأمينية السابقة.

2) يتأين الحمض الأميني السيستيين (Cys) عند تغير قيم الـ pH.

أ– اكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني السيستيين (Cys) عند تغير قيمة الـ pH من 1 إلى 12.

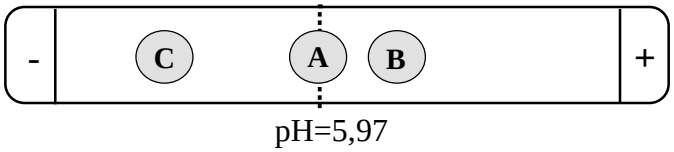
علما أنّ: $pKa_R = 8,18$; $pKa_2 = 10,28$; $pKa_1 = 1,96$

ب– استنتج قيمة الـ pH_i للحمض الأميني السيستيين.

جـ– أعط الصيغ الأيونية للحمض الأميني السيستيين عند pH=6,5 مبيّنا الصيغة السائدة.

د– ماهي الصيغة الأيونية التي يهجر بها الحمض الأميني السيستيين عند pH=6,5 ؟

3) يوضع مزيجا من الأحماض الأمينية السابقة في جهاز الهجرة الكهربائية عند pH= 5,97 وبعد الفصل تحصلنا على مايلي:



pH=5,97

أ– استنتج الأحماض الأمينية السابقة (A) ، (B) و(C).

ب– اكتب الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد A - B - B - C .

جـ– أعط الصيغة الأيونية لرباعي الببتيد عند pH=1 وعند pH=12.

التمرين الثالث: (06 نقاط)

يحترق الإيثان–1، 2– ديول السائل $HO-CH_2-CH_2-OH_{(\ell)}$ احتراقا تاما عند 25°C وتحت ضغط 1atm وفق المعادلة التالية:

$$C_2H_6O_{2(\ell)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(\ell)}$$

1) وازن معادلة الاحتراق.

2) استنتج أنطالبي احتراق الإيثان-1،2- ديول السائل $\Delta H^{\circ}_{comb}(C_2H_6O_{2(\ell)})$ باستخدام المعادلات التالية:

$$2C_{(s)} + 3H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow C_2H_6O_{2(\ell)} \qquad \Delta H^{\circ}_1 = -454{,}80\ kJ.mol^{-1}$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_2 = -242\ kJ.mol^{-1}$$

$$C_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_{2(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_3 = 91\ kJ.mol^{-1}$$

$$H_2O_{(\ell)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_4 = 40{,}7\ kJ.mol^{-1}$$

3) جد التغير في الطاقة الداخلية ΔU لتفاعل الاحتراق السابق.

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

4) ماهي قيمة كمية الحرارة الناتجة عن الاحتراق التام لـ 12 ,4 g من الإيثان -1،2- ديول السائل؟

يعطى: $M_H = 1\ g.mol^{-1}$; $M_C = 12\ g.mol^{-1}$; $M_O = 16\ g.mol^{-1}$

5) احسب أنطالبي تفاعل احتراق الإيثان -1،2- ديول السائل $\Delta H_{comb}(C_2H_6O_{2(\ell)})$ عند 110°C.

يعطى:

$T_{eb(C_2H_6O_2)} = 197{,}3°C$; $T_{eb(H_2O)} = 100°C$ و $\Delta H_{vap(H_2O)} = 40{,}7\ kJ.mol^{-1}$

المركب	$H_2O_{(\ell)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$C_2H_6O_{2(\ell)}$
$C_p\ (J.mol^{-1}.k^{-1})$	75,29	33,58	37,58	29,37	149,33

انتهى الموضوع الأول

الموضوع الثاني

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

التمرين الأول: (07 نقاط)

I- مركّب عضوي أكسيجيني (A) صيغته العامة من الشكل $C_nH_{2n}O$ كتلته المولية $86\ g.mol^{-1}$ يتفاعل مع DNPH ولا يرجع كاشف فهلنغ.

1) أ- ما طبيعة المركب (A)؟

ب- جد صيغته المجملة.

جـ- أعط الصيغ نصف المفصلة الممكنة لـ (A).

يعطى: $M_C = 12\ g.mol^{-1}$; $M_H = 1 g.mol^{-1}$; $M_O = 16\ g.mol^{-1}$

2) نجري انطلاقا من المركب (A) التفاعلات الكيميائية التالية:

1) $(A) + H_2 \xrightarrow{Ni} (B)$

2) $(B) \xrightarrow[400\ °C]{Al_2O_3} (C) + H_2O$

3) $(C) \xrightarrow{O_3} (D)$

4) $(D) + H_2O \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2O_2$

- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (A) ، (B) ، (C) و (D).

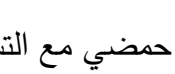
3) نمزج 0,5 mol من حمض الإيثانويك مع 0,5 mol من المركب (B) في وجود H_2SO_4 المركز.

أ- اكتب معادلة التفاعل الحادث.

ب- استنتج مردود هذا التفاعل.

جـ- احسب كتلة الأستر الناتج عند التوازن.

II- لتحضير البوليمير (P) نجري التفاعلات التالية:

- نزع الماء من حلقي الهكسانول صيغته  في وسط حمضي مع التسخين يؤدي إلى المركب (E).
- أكسدة المركب (E) بواسطة $KMnO_4$ المركز في وجود H_2SO_4 مع التسخين تعطي المركب (F).
- بلمرة المركبين (F) و (G) تعطي البوليمير (P) ذو الصيغة:

$$\left[\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-(CH_2)_6-NH\right]_n$$

1) جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (E) ، (F) و (G).

2) احسب الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير (P) علما أنّ درجة بلمرته n=140.

يعطى: $M_N = 14\ g.mol^{-1}$

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I- لديك الأحماض الدهنية التالية:

- حمض الميرستيك (A) ذو الصيغة المجملة $C_{14}H_{28}O_2$
- حمض البالميتوأولييك (B) الذي رمزه $C16 : 1\Delta^9$
- حمض الستياريك (C) حمض دهني مشبع قرينة تصبنه $I_S=197,18$

1) جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات (A) ، (B) و(C).

2) اكتب معادلة تفاعل أكسدة الحمض (B) بواسطة $KMnO_4$ المركز في وجود حمض الكبريت H_2SO_4.

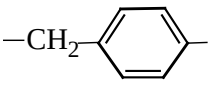
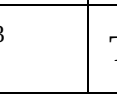
3) تدخل الأحماض الدهنية (B) ، (A) و (C) في تركيب ثلاثي الغليسريد (TG).

أ- أعط الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثلاثي الغليسريد (TG).

ب- احسب قيمة قرينة اليود لـ (TG).

يعطى: $M_H=1g.mol^{-1}$; $M_O=16\ g.mol^{-1}$; $M_C=12\ g.mol^{-1}$; $M_I=127\ g.mol^{-1}$; $M_K=39\ g.mol^{-1}$

II- لديك الجدول التالي:

الحمض الأميني	رمزه	الجذر R	pKa_1	pKa_2	pKa_R	pH_i
حمض الغلوتاميك	Glu	$-(CH_2)_2$-COOH	2,19	9,67	؟	3,22
التيروزين	Tyr		2,20	9,11	10,46	؟
الثريونين	Thr		2,09	؟	//////	5,60

1) أكمل الجدول مبرّرا إجابتك.

2) اكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني Tyr عند تغير قيمة الـ pH من 1 إلى 12.

3) علّل صعوبة الفصل بالهجرة الكهربائية بين Thr و Tyr عند pH = 5,60.

4) يتكون رباعي ببتيد من الأحماض الأمينية الموجودة في الجدول السابق على الشكل التالي: D - E - D - F.

علما أنّ: D حمض أميني له 4 مماكبات ضوئية و F حمض أميني له $pH_i=3,22$.

أ- أعط الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد.

ب- اكتب الصيغة الأيونية للببتيد السابق عند pH = 12.

التمرين الثالث: (06 نقاط)

I- يحتوي مسعر خاص سعته الحرارية $C_{cal}=100J.K^{-1}$ على $V=100mL$ من الماء درجة حرارته $T=23,7°C$ نحرق بداخله كتلة $m=1g$ من الغلوكوز $C_6H_{12}O_{6\,(s)}$ فنسجّل عند التوازن درجة حرارة $T_f=53,8°C$.

1) احسب كمية الحرارة Q_{Comb} الناتجة عن احتراق الغلوكوز.

يعطى: $c_{eau}=4,185\ J.g^{-1}.K^{-1}$; $\rho_{H_2O}=1g.mL^{-1}$; $M_C=12g.mol^{-1}$; $M_O=16g.mol^{-1}$; $M_H=1g.mol^{-1}$

2) استنتج أنطالبي تفاعل احتراق الغلوكوز ΔH_1°.

3) احسب ΔH_r° أنطالبي التفاعل التالي:

$$C_3H_6O_{3(\ell)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 3CO_{(g)} + 3H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_r^\circ = ?$$

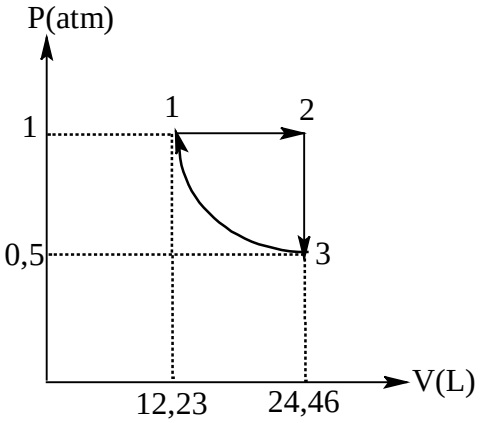
علما أنّ:

$$C_6H_{12}O_{6(s)} + 6O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_1^\circ$$

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

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

II- يخضع 0,5 mol من غاز مثالي إلى التحولات الموضّحة في المخطط التالي:



1) أكمل الجدول الآتي:

T(K)	V(L)	P(atm)	الحالة
298	….	….	1
….	….	….	2
298	….	….	3

2) ما نوع التحول من الحالة 3 إلى الحالة 1؟

3) احسب قيمة كل من:

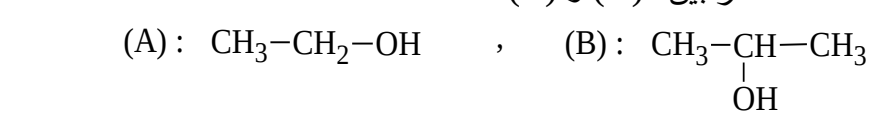
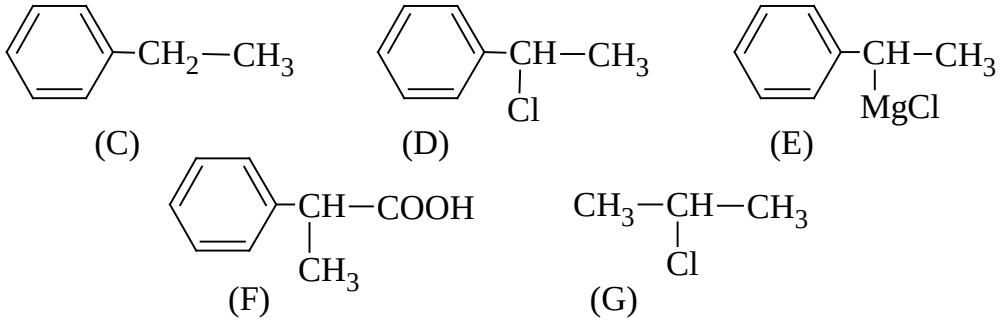
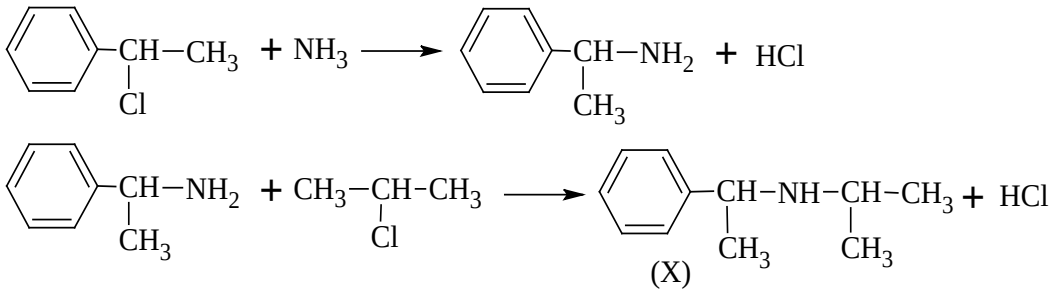
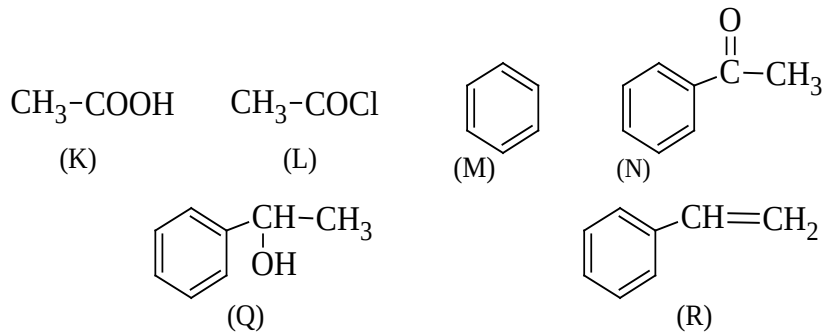
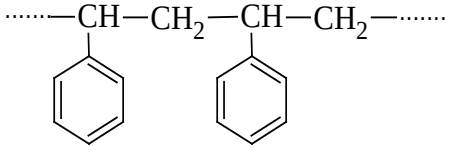
أ- $W_{1\to2}$ و $W_{3\to1}$

ب- $Q_{1\to2}$ ، $Q_{2\to3}$ و $Q_{3\to1}$

جـ- $\Delta U_{1\to2}$ و $\Delta U_{2\to3}$

يعطى: $1atm = 1,01325.10^5 Pa$; $C_V = \frac{3R}{2}$; $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

انتهى الموضوع الثاني

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

التمرين الثاني: (07 نقاط)

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

- إيجاد الصيغة نصف المفصلة لـ (A):

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

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

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

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

- إيجاد الصيغة نصف المفصلة لـ (B):

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

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

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

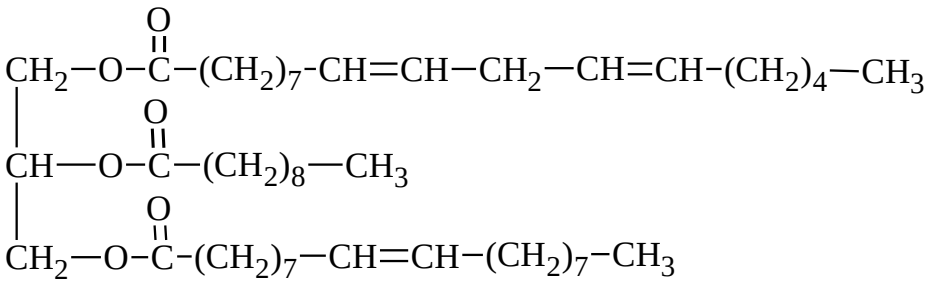
$(B): CH_3-(CH_2)_8-COOH$ — 0,25

- إيجاد الصيغة نصف المفصلة لـ (C):

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

01,75

2) الصيغة نصف المفصلة لثلاثي الغليسيريد (TG):



0,25 — **00,25**

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

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

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

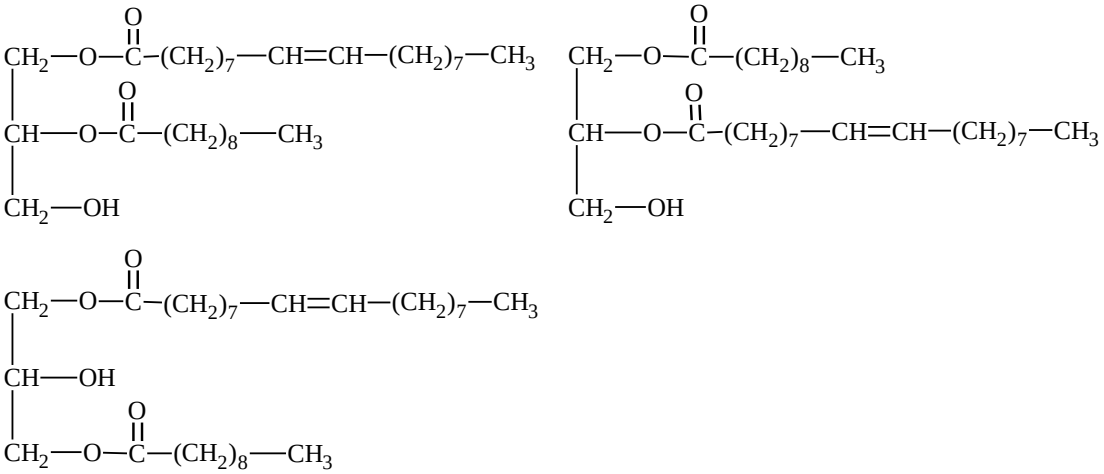
$M_{(TG)} + (3\times18) = 92 + 280 + 172 + 282$

$M_{(TG)} = 92+280+172+282-(3\times18)$ $\quad \underline{M_{(TG)} = 772\ g.mol^{-1}}$ — **00,75**

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

ملاحظة : تقبل طريقة اخرى لحساب M_{TG}

4) الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثنائي الغليسيريد يتكون من الحمضين الدهنيين (B) و (C)



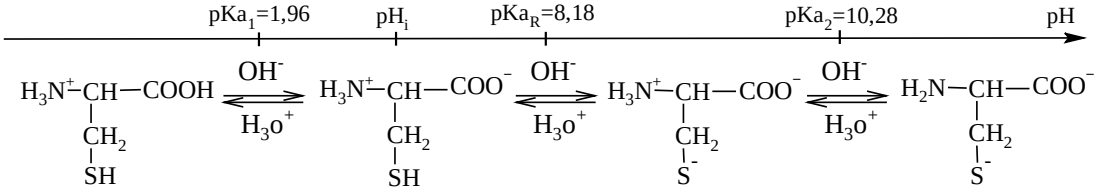
3 x 0,25 — **00,75**

II- 1) تصنيف الأحماض الأمينية:

Cys : حمض أميني كبريتي **Gly :** حمض أميني خطي بسيط **Lys :** حمض أميني قاعدي

3 x 0,125 — 0,375

2) أ- الصيغ الأيونية للحمض الأميني السيستيين **Cys** عند تغير pH من 1 إلى 12:



4 x 0,25

ب– استنتاج قيمة الـ pH_i لحمض السيستيين:

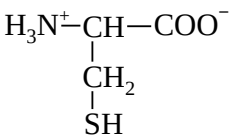
$$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} \Rightarrow pH_i = \frac{1,96 + 8,18}{2} \qquad \boxed{pH_i = 5,07}$$

0,25

جـ– الصيغ الأيونية لحمض السيستيين عند pH=6,5

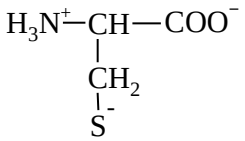
2 x 0,125 — **02,00**

الصيغة السائدة:

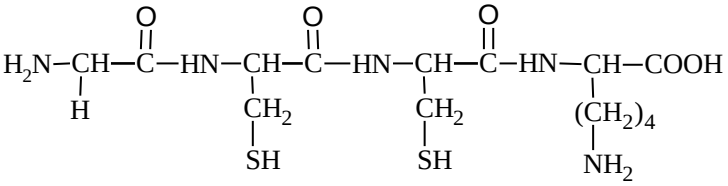
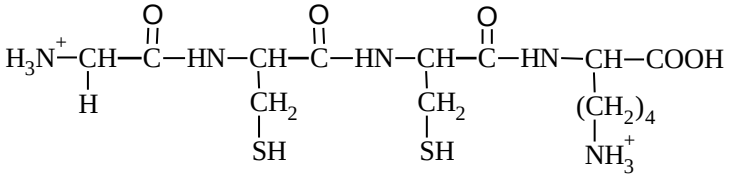
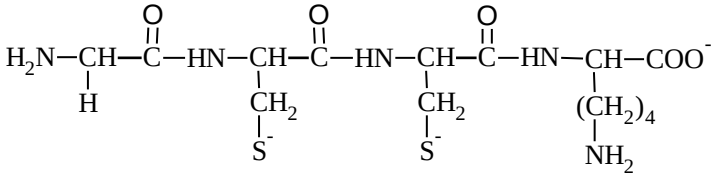


0,25

د– الصيغة الأيونية التي يهجر بها السيستيين عند pH=6,5 .



0,25

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

3) إيجاد التغير في الطاقة الداخلية ΔU لتفاعل الاحتراق السابق:

0,25 $\Delta H^{\circ}_{comb} = \Delta U + \Delta n_g RT$

01,00 0,25 $\Delta n_g = 2 - \frac{5}{2} = \underline{-0,5mol}$

$\Delta U = \Delta H^{\circ}_{comb} - \Delta nRT$

0,50 $\Delta U = -1179,3 - \left(-0,5 \times 8,314 \times 298 \times 10^{-3}\right)$

$\boxed{\Delta U = -1178,06\ kJ.mol^{-1}}$

4) كمية الحرارة الناتجة عن الاحتراق التام لـ 12,4 g من $C_2H_6O_{2(\ell)}$:

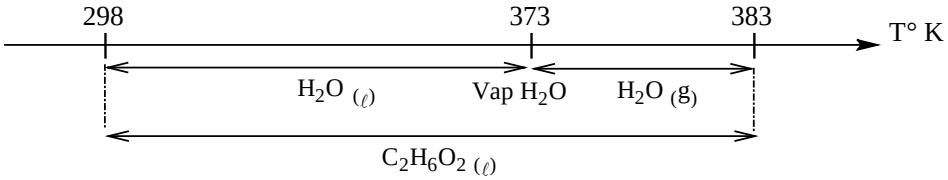
0,25 $\Delta H^{\circ}_{comb} = \frac{Q}{n} \Rightarrow Q = \Delta H^{\circ}_{comb} \times n$ $\qquad M_{C_2H_6O_2} = 62g.mol^{-1}$

01,00 0,25

0,50 $n = \frac{m}{M} \Rightarrow n = \frac{12,4}{62} = \underline{0,2mol}$

$Q = -1179,3 \times 0,2$ $\qquad \boxed{Q = -235,86\ kJ}$

5) أنطالبي الاحتراق للتفاعل عند 110°C:



تتغير الحالة الفيزيائية للماء من السائلة الى الغازية عند 373°K

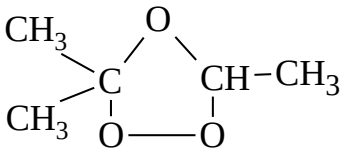
باستعمال علاقة كيرشوف:

0,25 $\Delta H_T = \Delta H^{o}_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta Cp\,dt$

$\Delta H_{383} = \Delta H^{o}_{298} + \int_{298}^{373} \Delta Cp_1\,dt + 3\Delta H_{vap}(H_2O) + \int_{373}^{383} \Delta Cp_2\,dt$

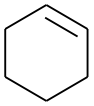
$\Delta H_{383} = \Delta H^{o}_{298} + \Delta Cp_1(T_{373} - T_{298}) + 3\Delta H_{vap}(H_2O) + \Delta Cp_2(T_{393} - T_{373})$

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

عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)	العلامة مجزأة	العلامة مجموعة
التمرين الأول: (07 نقاط)		
1) أ- طبيعة المركب (A): سيتون	0,25	
ب- الصيغة المجملة للمركب (A):		
$A: C_nH_{2n}O \quad M_{(C_nH_{2n}O)} = 14n + 16 = 86 \Rightarrow n = \frac{70}{14} = \boxed{5}$		
ومنه الصيغة المجملة للمركب (A) : $C_5H_{10}O$	0,25	**01,25**
جـ- الصيغ نصف المفصلة الممكنة لـ (A).		
$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$; $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$; $CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$	3 x 0,25	
2) الصيغ نصف المفصلة للمركبات A ، B ، C و D:		
A: $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ B: $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{\|}}{CH}-CH_3$	4 x 0,50	**02,00**
C: $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{C}=CH-CH_3$ D: 		
3) أ- معادلة التفاعل:		
$CH_3-COOH + CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{\|}}{CH}-CH_3 \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-CH_3 + H_2O$	0,50	
ب- بما أن الكحول (B) هو كحول ثانوي فإن مردود التفاعل هو 60%	0,25	
جـ- حساب كتلة الأستر الناتج عند التوازن:		
$R = \frac{n_{ester}}{n_{acide}}.100 \Rightarrow n_{ester} = \frac{R \times n_{(B)}}{100}$	0,25	**02,00**
$n_{(B)} = \frac{60 \times 0,5}{100} = 0,3mol$		
$M_{ester} = (7 \times 12) + (14 \times 1) + (2 \times 16) = 130\ g.mol^{-1}$	0,50	
$n = \frac{m_{ester}}{M_{ester}} \Rightarrow m_{ester} = n \times M_{ester}$		
$m_{ester} = 0,3 \times 130 \quad \boxed{m_{ester} = 39g}$	0,50	

II- 1) الصيغ نصف المفصلة للمركبات : (E) ، (F) و (G):

00,75 — 3 x 0,25

(E):  ; (F): $HOOC-(CH_2)_4-COOH$; (G): $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$

2) الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير (P):

$$n = \frac{M_{polymère}}{M_{motif}} \Rightarrow M_{polymère} = n \times M_{motif}$$

0,50 — $M_{motif} = (12M_C) + (22M_H) + (2M_O) + (2M_N)$

01,00 — $M_{motif} = (12\times12) + (22\times1) + (2\times16) + (2\times14) = 226 g.mol^{-1}$

0,50 — $M_{polymère} = 140 \times 226$ $\quad \boxed{M_{polymère} = 31640\ g.mol^{-1}}$

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I- 1) الصيغ نصف المفصلة للمركبات (A) ، (B) و (C):

2 x 0,25 — A: $CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$; B: $CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

- الحمض الدهني (C)

01,25 — $1\ mol\ (C) \longrightarrow 1\ mol\ KOH$

0,25 — $\left.\begin{array}{ccc} M_C & \longrightarrow & M_{KOH}\times10^3 \\ 1g & \longrightarrow & Is \end{array}\right\} \Rightarrow M_C = \frac{1\times M_{KOH}\times10^3}{Is} = \frac{56\times10^3}{197,18} = \underline{284\ g.mol^{-1}}$

0,25 — $M_{(C)} = M_{C_nH_{2n}O_2} = 14n + 32 = 284 g.mol^{-1} \Rightarrow n = \frac{284-32}{14} = \underline{18}$

ومنه الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (C) هي:

0,25 — C: $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$

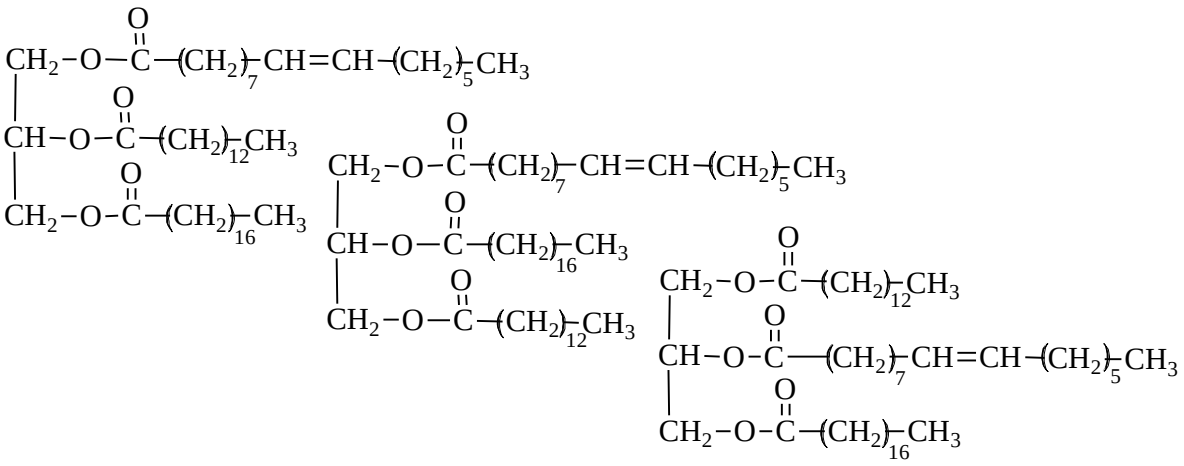
2) معادلة تفاعل أكسدة الحمض الدهني (B) :

00,50 — 2 x 0,25

$$CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} CH_3-(CH_2)_5-COOH + HOOC-(CH_2)_7-COOH$$

3) أ- الصيغ نصف المفصلة لـ (TG):

3 x 0,25



ب) حساب قرينة اليود لـ (TG):

$$TG + 3H_2O \longrightarrow \text{Glycérole} + A + B + C$$

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

$$1\text{mol TG} \longrightarrow 1\text{mol } I_2$$

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

01,50 — 0,25

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

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

0,25

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

0,25

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

ملاحظة : تقبل طريقة اخرى لحساب M_{TG}

II-1) اكمال الجدول:

pKa_R بالنسبة لحمض Glu:

0,50

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

pH_i بالنسبة لحمض Tyr:

01,50 — 0,50

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

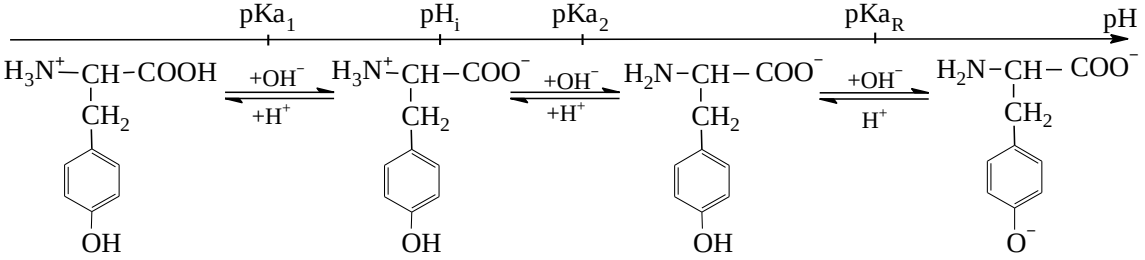
pKa_2 بالنسبة لحمض Thr:

0,50

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

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

01,00 — 4 x 0,25



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

00,25 — 0,25

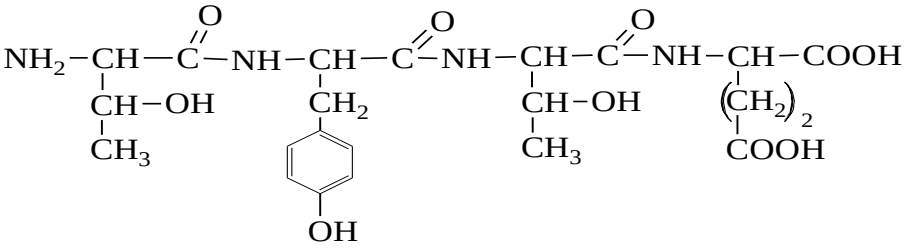
4) أ- الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد D - E - D - F :

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

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

الحمض الأميني **E** هو **Tyr**

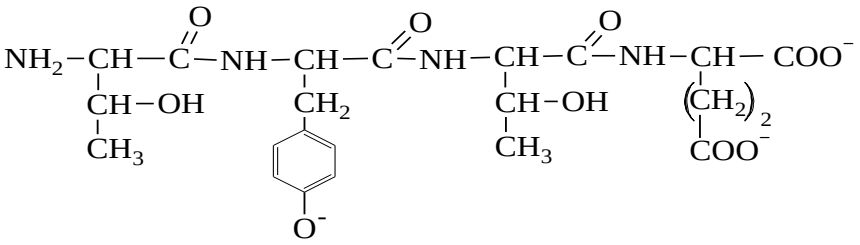
اذن الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد:



0,50

01,00

ب- صيغة نفس الببتيد عند pH = 12:



0,50

التمرين الثالث: (06 نقاط)

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

0,25 $$\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{Comb} + Q_{H_2O} + Q_{cal} = 0$$

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

0,25 $$Q_{Comb} = -\Delta T\left(m_{H_2O}.c_{H_2O} + C_{cal}\right) =$$

00,75

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

0,25 $$\boxed{Q_{Comb} = -15606,85\ J = -15,606\ kJ}$$

2) استنتاج أنطالبي تفاعل احتراق الغلوكوز ΔH_1° :

0,25 $$\Delta H_1^\circ = \frac{Q_{Comb}}{n_{C_6H_{12}O_6}} \quad ; \quad n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}}$$

0,25 $$M_{C_6H_{12}O_6} = 6M_C + 12M_H + 6M_O = \underline{180\ g.mol^{-1}}$$

01,00

0,25 $$n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}} = \frac{1}{180} = \underline{5,5556.10^{-3} mol}$$

0,25 $$\Delta H_1^\circ = \frac{-15,606}{5,5556.10^{-3}} \qquad \boxed{\Delta H_1^\circ = -2809,057\ kJ.mol^{-1}}$$

3) حساب ΔH_r° أنطالبي التفاعل:

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

0,25

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

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

01,00

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

0,25

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

0,50

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

-II

1) اكمال الجدول:

7 x 00,875 / 0,125

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

حساب درجة الحرارة T_2:

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

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

ملاحظة : تقبل الإجابة باستعمال قانون الغازات المثالية

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

0,125

00,125 **2)** نوع التحول $3 \leftarrow 1$: تحول عند درجة حرارة ثابتة.

3) احسب قيمة كل من:

أ- $W_{1\to 2}$ و $W_{3\to 1}$:

0,25

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

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

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

0,25

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

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