

- ثانوية دحمان خلاف - عين ولمان - ثانوية المجاهد رابحي محمد - البويرة -

- ثانوية عمار مرناش - سطيف - ثانوية تومي عبد القادر - غليزان -

امتحان بكالوريا تجريبي التعليم الثانوي دورة: ماي 2018

الشعبة: تقني رياضي

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

على المترشح أن يختار أحد الموضوعين التاليين:

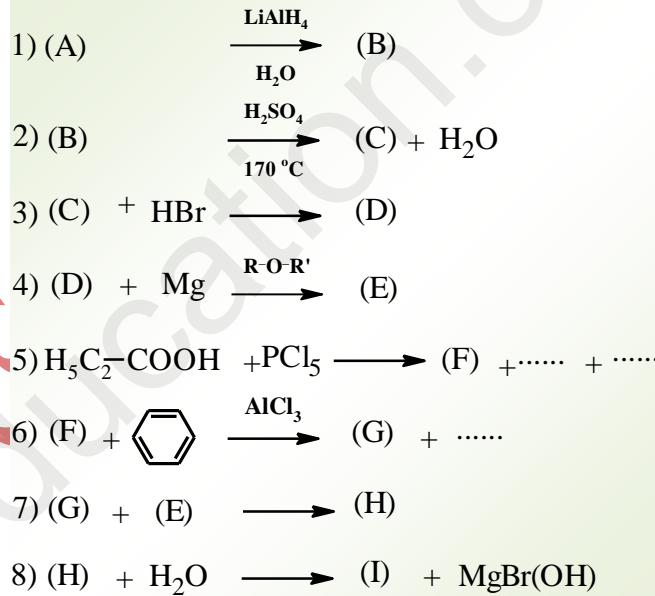
الموضوع الأول

التمرين الأول: (08 نقاط)

1- ان الاحتراق التام لـ 4,35 g من مركب عضوي (A) صيغته  $C_nH_{2n}O$  يعطي 4,05 g من  $H_2O$ .

⊖ أوجد الصيغة المجملة والصيغ نصف المفصلة الممكنة للمركب (A).

2- يتفاعل المركب (A) مع DNPH ولا يتفاعل مع محلول فيهلنك و يستعمل في التفاعلات الآتية:



أ- عين الصيغ نصف مفصلة للمركبات (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I).

و أكمل التفاعلات الكيميائية (5) و(6).

ب- أكتب تفاعل ارجاع كليمنس للمركب (G).

3- بلمرة المركب (C) تؤدي الى تشكل البوليمير (L).

أ- ما نوع هذه البلمرة .

ب- اكتب تفاعل البلمرة و أعطي اسم البوليمير (L).

- 4- نمزج 0,5 مول من حمض الايثانويك مع 0,5 مول من المركب (B) ، ثم نظيف له بعض القطرات حمض الكبريت المركز فنحصل (M) و الماء المتشكل عند التوازن .  
أ- اذكر اسم و خصائص هذا التفاعل ثم استنتج مردوده.  
ب- أكتب معادلة التفاعل الحاصل.


- 5- لدراسة حركية التفاعل بين المركب (M) مع NaOH بتراكيز مولية ابتدائية تساوي  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  الجدول الآتي يعطي تركيز المركب (M) بدلالة الزمن :

t (min)	0	7	12	17	22	32	42	52
[M](mol.L <sup>-1</sup> )	0,5	0,434	0,384	0,344	0,307	0,259	0,227	0,198

- أ- أكتب معادلة التفاعل الحاصل بين (M) و NaOH .  
ب- اثبت بيانيا ان التفاعل من الرتبة الثانية.  
ج- احسب ثابت السرعة K بيانيا .  
د- عين قيمة زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  .  
هـ- اعطي قيمة سرعة التفاعل عند الزمن 40 min .

### التمرين الثاني: (06 نقاط)

(I) لدينا رباعي ببتييد A-B-C-D مكون من اربع احماض المعطاة في الجدول التالي:

الصيغة	pKa <sub>R</sub>	pKa <sub>2</sub>	pKa <sub>1</sub>	الرمز
HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —CH—COOH   NH <sub>2</sub>	4,25	9,67	2,19	<b>Glu</b>
 —CH <sub>2</sub> —CH—COOH   NH <sub>2</sub>	////	9,13	1,83	<b>Phe</b>
H <sub>2</sub> N—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —CH—COOH   NH <sub>2</sub>	10,53	8,95	2,18	<b>Lys</b>
H <sub>3</sub> C—S—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —CH—COOH   NH <sub>2</sub>	////	9,21	2,28	<b>Met</b>

- أ- كيف يمكن الكشف عن هذا الببتييد.  
ب- لمعرفة الاحماض الامينية المكونة للببتييد قمنا بالتالي:  
⇒ الحمض الاميني (A) يتفاعل مع HNO<sub>3</sub> ثم مع NH<sub>4</sub>OH.  
⇒ الاحماض الامينية الباقية عند وضعها في جهاز الهجرة الكهربائية عند pH=5,74 سجلنا:

(D)	(C)	(B)
يبقى في وسط الجهاز	يهاجر نحو المهبط	يهاجر نحو المصعد

هـ اوجد الصيغ الاحماض الأمينية المكونة للببتييد.

- ج- عين الصيغة نصف المفصلة للببتييد مع التسمية.

د- أكتب صيغة الببتيد عند  $pH=1$  و  $pH=12$ .

و- مثل الماكبات الضوئية للحمض الأميني (A) حسب إسقاط فيشر.

(II) لتحديد قرينة التصبن  $I_s$  لجليسيريد ثلاثي مكون لمادة دهنية قمنا بالتجربة التالية:

أ- نأخذ 2,2 g من المادة الدهنية ونضعه مع حجم من كحول معين ثم نظيف 25 mL من

محلول KOH الكحولي (0,5 N) بعد التسخين نعاير الفائض من KOH بمحلول

HCl (0,5 N) عند التكافؤ  $V_{HCl}=10\text{ mL}$ .

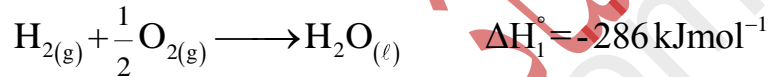
أ- ما دور الكحول في التجربة.

ب- ما اسم التركيب التجريب المستعمل في التحضير.

ج- برهن العلاقة أن:  $I_s=12,75 \times (V_T - V_E)$  ثم احسب قيمتها. علما أن:  $KOH=56,1\text{ g.mol}^{-1}$

### التمرين الثالث: (06 نقاط)

(I) يحترق الهيدروجين وفق التفاعل التالي :



• أحسب طاقة تشكل الرابطة  $\Delta H_f^\circ(\text{H-H})$ .

$\Delta H_{\text{vap}}^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$E_{(\text{O-H})} (\text{kJ.mol}^{-1})$	$E_{(\text{O=O})} (\text{kJ.mol}^{-1})$	علما أن:
44	463	498	

(II) يحترق السياناميد  $\text{CH}_2\text{N}_2(\text{s})$  عند  $25^\circ \text{C}$  :

1- أكتب معادلة الإحتراق.

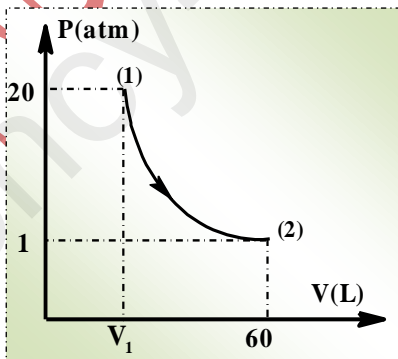
2- أحسب أنطالبي الإحتراق  $\Delta H_{\text{comb}}^\circ$ .

يعطى:  $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{N}_2)_{(s)} = 58.79 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_{(g)} = -393 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3- أحسب الفرق  $(Q_p - Q_v)$  عند  $25^\circ \text{C}$ . حيث:  $R = 8.314 \text{ J/mol.K}$

4- احسب أنطالبي الإحتراق عند  $75^\circ \text{C}$ .

المركب	$(\text{CH}_2\text{N}_2(\text{s}))$	$(\text{CO}_2(\text{g}))$	$(\text{H}_2\text{O}_{(l)})$	$(\text{N}_2(\text{g}))$	$(\text{O}_2(\text{g}))$
$C_p (\text{J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1})$	78, 20	37.20	75.29	29.12	29.36



(III) تتمدد كتلة 67,8 g من غاز مثالي و هو غاز الأزوت  $\text{N}_2$

تتمدد عكسيا عند درجة حرارة ثابتة  $T = 25^\circ \text{C}$ . ويحدث

التمدد وفق المخطط التالي من حالة 1 إلى حالة 2.

1- أوجد حجم الغاز  $V_1$  قبل تمدده.

2- أحسب العمل  $W$  و ماذا تستنتج.

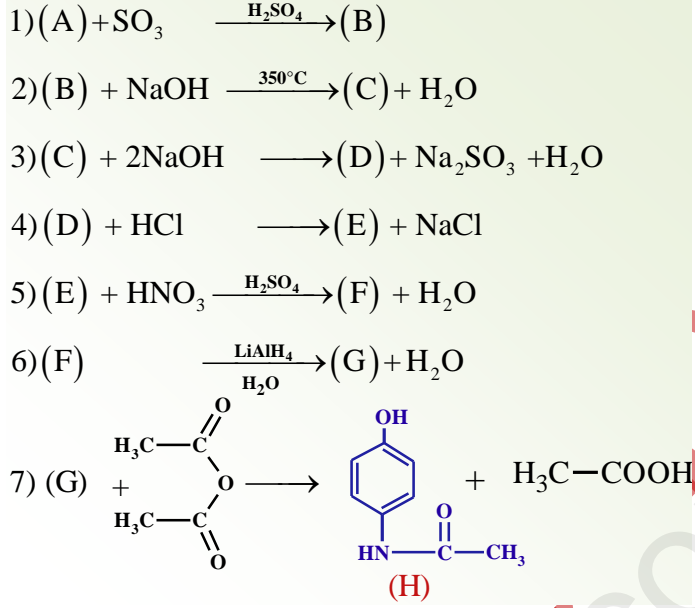
3- عين  $\Delta U$  و  $Q$ .

يعطى:  $M(\text{N})=14 \text{ g/mol}$ ,  $R = 8.314 \text{ J/mol.K}$

الموضوع الثاني

التمرين الأول: ( 05 نقاط)

1. انطلاقا من المركب (A) يمكن تحضير المركب (H) وفق سلسلة التفاعلات التالية:



أ- أوجد الصيغ نصف المفصلة للمركبات (A)، (B)، (C)، (D)، (E)، (F)، (G).

ب- سم التفاعلين رقم 01 و 05. واعطي التسمية المشهورة للمركب (H).

ج- ما هو الوسيط الذي يمكن وضعه مكان  $\frac{LiAlH_4}{H_2O}$  في التفاعل رقم 06.

2. تم تحضير المركب (H) مخبريا انطلاقا من وضع 5,5 g من المركب (G) و 7 mL من أندريد الايثانويك مع مذيب وماء مقطر داخل دورق كروي ، نركب مكثف مائي فوق الدورق ونقوم بالتسخين . بعد الفصل والتنقية حصلنا على كتلة قدرها 4,62 g من المركب (H).

أ- ما اسم التركيب المستعمل في مرحلة التحضير.

ب- ما اسم العملية التي استعملت لتنقية المركب (H).

ج- احسب مردود التجربة (R) اذا افترضنا ان نقاوة المركب (H) المحضر (P=90%)

يعطى:  $N=14 \text{ g.mol}^{-1}$   $C=12 \text{ g.mol}^{-1}$   $H=1 \text{ g.mol}^{-1}$   $O=16 \text{ g.mol}^{-1}$

التمرين الثاني: (05 نقاط)

I. لديك ثلاثي غليسيريد قريئة تصبئه  $I_S = 264.15$  و نريد معرفة صيغته نصف المفصلة , التحليل المائي لمول واحد من ثلاثي غليسيريد يعطي 1 مول من غليسيرول و ثلاث أحماض دهنية مختلفة نرمز لها بالرمز :  $A_1$  ,  $A_2$  ,  $A_3$  حيث:

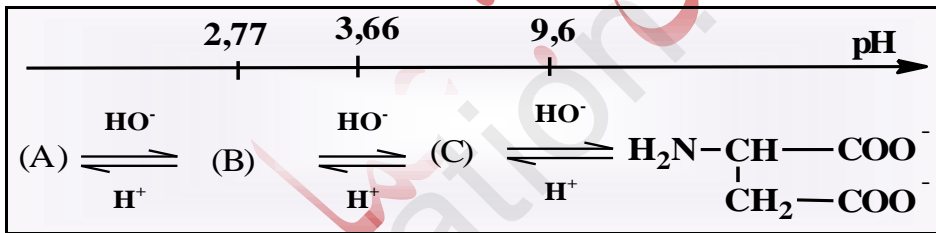
الحمض الدهني  $A_1$  ترميزه هو :  $C_{16} : 1\Delta^9$

الحمض  $A_2$  هو حمض دهني مشبع : لتعديل 1.28 g من  $A_2$  يلزم 5 mL من محلول

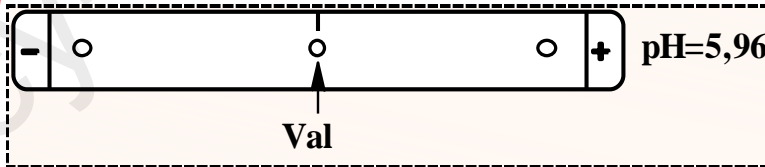
NaOH تركيزه المولي 1 mol/L حيث:  $M_{NaOH} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$

1. أحسب الكتلة المولية لثلاثي الغليسيريد TG .
2. أكتب الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني  $A_1$  .
3. أوجد الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني  $A_2$  .
4. أستنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني  $A_3$  علما أنه لا يثبت اليود

II. يتأين حمض الأسبارتيك عند تغير الـ pH حسب المخطط التالي:



- أ- اوجد الصيغ A, B, C .
- ب- استنتج قيم  $pK_{a_1}$  ,  $pH_i$  ,  $pK_{a_2}$  .
- ج- احسب قيمة  $pK_{a_1}$  لحمض الأسبارتيك .
- د- نضع مزيج من الاحماض الامينية Arg, Asp, Val في جهاز الهجرة الكهربائية ذي pH محدد فنتحصل على النتائج الموضحة في الوثيقة التالية:



- 1- استنتج قيمة pH الوسط .
- 2- وضع على الرسم موضع الحمضين المتبقين على جهاز الهجرة مع التعليل .  
يعطى:  $pH_{i(Arg)} = 10,76$

التمرين الثالث: ( 05 نقاط)

❖ إذا علمت أن كمية الحرارة الناتجة من احتراق 0,5 mol من ألسين  $C_nH_{2n-2}$  فى مسعر حرارى

هى ( - 969,35 kJ )

1- استنتج كمية الحرارة التى اكتسبها المسعر و محتواه .

2- أحسب أنطالبي الإحتراق  $\Delta H_{comb}^\circ$  .

3- أكتب معادلة احتراق الألسين .

4- استنتج الصيغة النصف مفصلة للألسين .

$$\Delta H_f^\circ (H_2O)_{(l)} = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta H_f^\circ (CO_2)_{(g)} = -393 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (C_nH_{2n-2})_{(g)} = 186.6 \text{ kJ.mol}^{-1}, R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1} \quad \text{علما أن :}$$

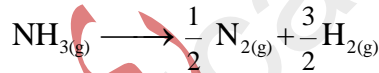
5- أحسب التغير فى الطاقة الداخلية  $\Delta U$  لتفاعل الإحتراق عند  $25^\circ C$  .

6- أكتب معادلة تشكل الألسين ثم أحسب  $\Delta H_{sub}^\circ (C_{(s)})$  .

الرابطة	(H-H)	(C≡C)	(C-C)	(C-H)
$\Delta H_d^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	436	839	348	413

التمرين الرابع: ( 05 نقاط)

⇨ يتفكك غاز النشادر  $NH_3(g)$  على سطح البلاتينيوم وفق التفاعل التالى :



⇨ لديك الجدول التالى والذي يمثل تغير تركيز  $NH_3(g)$  بدلالة الزمن:

t (s)	0	200	400	600	800	1000	1200
$[NH_3]10^{+3} (\text{mol/L})$	2,1	1,79	1,47	1,16	0,86	0,57	0,28

1- بين أن التفاعل من الرتبة صفر (0).

2- أحسب ثابت السرعة k ببيانها .

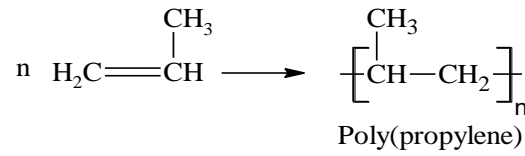
3- أحسب زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  .

4- أحسب سرعة التفاعل عند الزمن  $t=500s$  .

5- أحسب الزمن اللازم لتفكك 75% من  $NH_3$  .

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الأول)
مجموع	مجزأة	<p><b>التمرين الأول: (08 نقاط)</b></p> <p>1- ايجاد الصيغة الجميلة للمركب (A):</p> $C_n H_{2n} O + \frac{3n}{2} O_{2(g)} \longrightarrow n CO_2 + n H_2 O$ $1 \text{ mol}_{(C_n H_{2n} O)} \longrightarrow n \text{ mol}_{(H_2 O)}$ $\left  \begin{array}{l} M_{(C_n H_{2n} O)} \text{ g} \longrightarrow n M_{(H_2 O)} \text{ g} \\ 4,35 \text{ g} \longrightarrow 4,05 \text{ g} \end{array} \right. \Rightarrow 4,05 \times (14n + 16) = 4,35 \times 18n$ $\Rightarrow n = 3 \Rightarrow C_3 H_6 O$ <p>❖ الصيغ نصف المفصلة الممكنة:</p> $H_3 C - CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$ $H_3 C - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_3$ <p>2- أ- تعيين الصيغ نصف مفصلة للمركبات:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3 C - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_3</math> <p>(A)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3 C - \overset{\overset{OH}{\mid}}{C} - CH_3</math> <p>(B)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_2 C = \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_3</math> <p>(C)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3 C - \overset{\overset{Br}{\mid}}{C} - CH_3</math> <p>(D)</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3 C - \overset{\overset{MgBr}{\mid}}{C} - CH_3</math> <p>(E)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">H_3 C_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - Cl</math> <p>(F)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - C_2 H_5</math> <p>(G)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\overset{OMgBr}{\mid}}{C} - \overset{\overset{CH_3}{\mid}}{C} - CH_3</math> <p>(H)</p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> <math display="block">\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\overset{OH}{\mid}}{C} - \overset{\overset{CH_3}{\mid}}{C} - CH_3</math> <p>(I)</p> </div> <p>❖ اكمل التفاعلين:</p> <p>5) <math>H_5 C_2 - COOH + PCl_5 \longrightarrow H_5 C_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - Cl + POCl_3 + HCl</math></p> <p>6) <math>H_5 C_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - Cl + \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{AlCl_3} \text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - C_2 H_5 + HCl</math></p> <p>ب- تفاعل ارجاع كليمنس للمركب (G):</p> $\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - C_2 H_5 \xrightarrow[H_3 O^+]{Zn} \text{C}_6\text{H}_5 - CH_2 - C_2 H_5 + H_2 O$ <p>3- أ- نزع البلمرة : بلمرة بالضم.</p>

ب- تفاعل البلمرة:

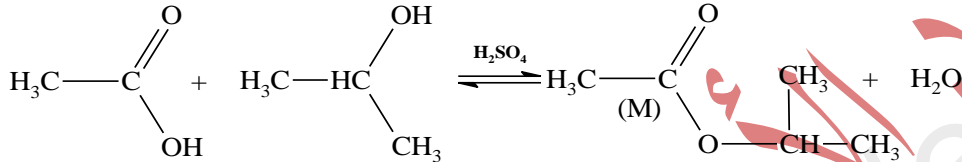


4- أ- اسم وخصائص التفاعل:

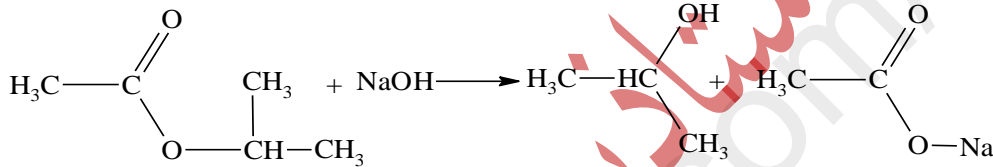
❖ تفاعل الأسترة (بطيء، محدود، لا حراري، عكوس).

❖ مردود التفاعل: 60% لان المزيج متساوي عدد المولات و الكحول ثانوي.

ب- معادلة التفاعل:



5- أ- التفاعل الحاصل:

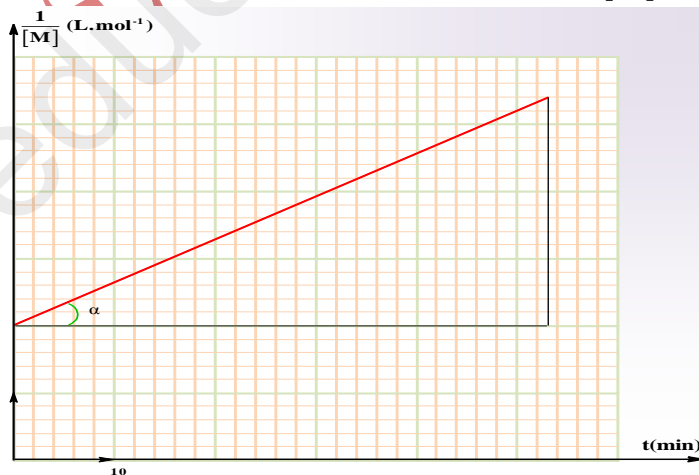


ب- اثبات ان التفاعل من الرتبة الثانية:

❖ اكمال الجدول:

t (min)	0	7	12	17	22	32	42	52
[M](mol.L <sup>-1</sup> )	0,5	0,434	0,384	0,344	0,307	0,259	0,227	0,198
$\frac{1}{[M]}$ (mol <sup>-1</sup> .L)	2	2,3	2,6	2,91	3,26	3,86	4,41	5,05

❖ رسم المنحنى :  $\frac{1}{[M]} = f(t)$



❖ البيان  $\frac{1}{[M]} = f(t)$  عبارة عن خط مستقيم موجب الميل لا يمر بالمبدأ ومنه نستنتج ان

التفاعل من الرتبة الثانية.

ج- حساب ثابت السرعة بيانيا: حيث k يمثل ميل المماس.



$$k = \text{tg}\alpha = \frac{5,05 - 2}{52 - 0} = 0,0586 \text{ L.mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

د- قيمة زمن نصف التفاعل:

❖ التفاعل من الرتبة الثانية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[M]_0} = \frac{1}{0,0586 \times 0,5} = 34,13 \text{ min}$$

هـ- قيمة سرعة التفاعل عند الزمن 40 دقيقة:

✓ حساب التركيز بعد 40 دقيقة:

$$\frac{1}{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]} = kt + \frac{1}{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_0}$$

$$= 0,0586 \times 40 + \frac{1}{0,5} = 4,344$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = \frac{1}{4,344} = 0,23 \text{ mol.L}^{-1}$$

✓ حساب السرعة:

$$v = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^2$$

$$= 0,0586 \times (0,23)^2 = 3,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

### التمرين الثاني: (06 نقاط)

I) أ- يمكن الكشف عن هذا الببتيد: بمفاعله مع كاشف بيوري ( $\text{OH}^- + \text{CuSO}_4$ ) فيظهر اللون البنفسجي .

ب- إيجاد صيغ الاحماض الأمينية المكونة للببتيد:

❖ الحمض الاميني (A) يتفاعل مع  $\text{HNO}_3$  ثم مع  $\text{NH}_4\text{OH}$  فهو حمض أميني عطري (Phe) .

❖ الاحماض الامينية B و C و D .

• حساب  $\text{pHi}$  لـ Glu :

$$\text{pHi} = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_r}{2} = \frac{2,19 + 4,25}{2} = 3,22$$

•  $\text{pHi}_{(\text{Glu})} < \text{pH} = 5,74$  فإن الحمض الأميني يكون على شكل أنيون ويهاجر نحو القطب

الموجب (المصعد) ومنه الحمض الأميني B هو Glu .

• حساب  $\text{pHi}$  لـ Lys :

$$\text{pHi} = \frac{\text{pKa}_2 + \text{pKa}_r}{2} = \frac{2,18 + 10,53}{2} = 6,35$$

•  $\text{pHi}_{(\text{Lys})} > \text{pH} = 5,74$  فإن الحمض الأميني يكون على شكل كاتيون و يهاجر نحو القطب

السالبة (المهبط) ومنه الحمض الأميني C هو Lys .

• حساب  $\text{pHi}$  لـ Met :

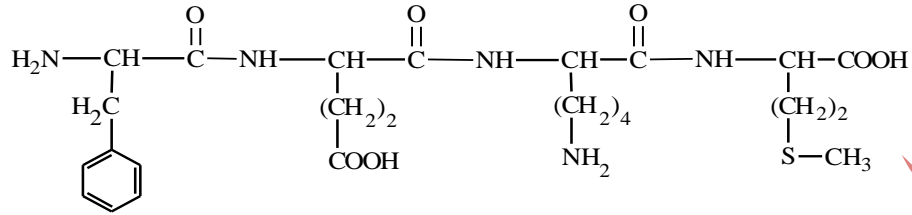
$$\text{pHi} = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2}{2} = \frac{2,28 + 9,21}{2} = 5,74$$

•  $\text{pHi}_{(\text{Met})} = \text{pH} = 5,74$  فإن الحمض الاميني يكون على شكل ثنائي قطب وبالتالي يبقى

في وسط الجهاز ومنه الحمض الأميني D هو Met .

ج- تعيين الصيغة نصف المفصلة للبيتيد مع التسمية :

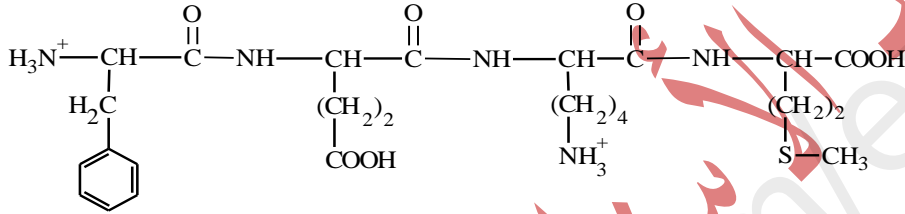
A - B - C - D → Phe - Glu - Lys - Met



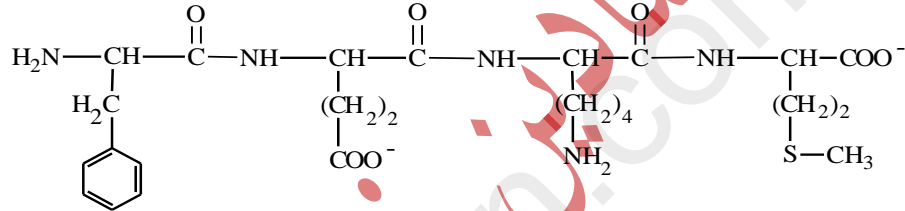
التسمية : فنيل الانيل غلوتاميل ليزيل ميثيونين .

د- كتابة صيغة البيتيد عند:

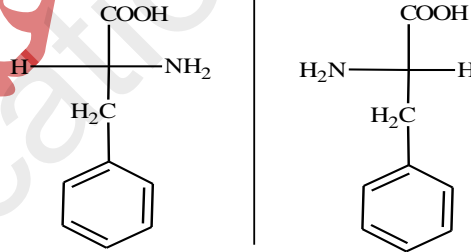
pH=1



pH=12



و- تمثيل الماكبات الضوئية للحمض الأميني (A) حسب إسقاط فيشر:



(II) أ - دور الكحول في التجربة : إذابة المادة الدهنية .

ب - إسم التركيب التجريبي المستعمل في التحضير : التقطير الارتدادي.

ج - البرهان على العلاقة  $I_s = 12,75 \times (V_T - V_E)$  ثم حساب قيمتها:

- الحجم اللازم للتصين هو  $(V_T - V_E)$

- كمية المادة اللازم للتصين :  $n_{\text{KOH}} = n_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} \times (V_T - V_E)$

- كتلة  $m_{\text{KOH}}$  اللازمة للتصين :  $m_{\text{KOH}} = n_{\text{KOH}} \times M_{\text{KOH}} = C_{\text{HCl}} \times (V_T - V_E) \times M_{\text{KOH}}$

$$\left. \begin{array}{l} m_{(\text{TG})} \text{ g} \longrightarrow m_{(\text{KOH})} (\text{mg}) \\ 1 \text{ g} \longrightarrow I_s \end{array} \right| I_s = \frac{m_{(\text{KOH})}}{m_{(\text{TG})}} = \frac{C_{\text{HCl}} \times (V_T - V_E) \times M}{m_{(\text{TG})}} = \frac{0,5 \times (V_T - V_E) \times 56,1}{2,2} = 12,75 (V_T - V_E)$$

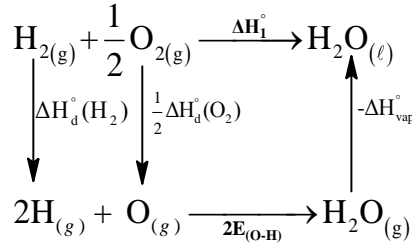
• حساب القيمة:

$$I_s = 12,75 \times (V_T - V_E)$$

$$= 12,75 \times (25 - 10) = 191,25$$

**التمرين الثالث: (06 نقاط)**

(I) حساب طاقة تشكل الرابطة  $E_{(H-H)}$ :



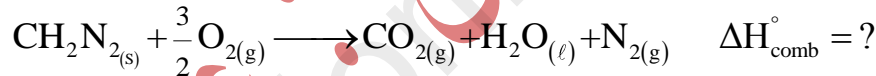
$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_d^\circ(\text{H-H}) + \frac{1}{2} \Delta H_d^\circ(\text{O=O}) - 2\Delta H_d^\circ(\text{O-H}) - \Delta H_{\text{vap}}^\circ$$

$$\Delta H_d^\circ(\text{H-H}) = \Delta H_f^\circ - \frac{1}{2} \Delta H_d^\circ(\text{O=O}) + 2\Delta H_d^\circ(\text{O-H}) + \Delta H_{\text{vap}}^\circ$$

$$= -286 - \frac{1}{2}(498) + 2(463) + 44$$

$$= 435 \text{ kJ/mol} \Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{H-H}) = -435 \text{ kJ/mol}$$

(II) 1- كتابة معادلة إحتراقه :



2- حساب أنطالبي إحتراقه :

$$\Delta H_{\text{comb}}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{products}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactifs})$$

$$\Delta H_{\text{comb}}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_{(g)} + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_{(l)} + \Delta H_f^\circ(\text{N}_2)_{(g)} - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2)_{(s)} - \frac{3}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)_{(g)}$$

$$= (-393) + (-286) - (58.79) = -737.79 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3- حساب الفرق  $(Q_p - Q_v)$  عند  $25^\circ \text{C}$  :

$$Q_v = Q_p - \Delta n_g \cdot R \cdot T$$

$$Q_p - Q_v = \Delta n_g \cdot R \cdot T$$

$$\Delta n_g = \sum n_{\text{produits}} - \sum n_{\text{réactifs}}$$

$$= 2 - \frac{3}{2} = 0.5 \text{ mol}$$

$$Q_p - Q_v = (0.5) \cdot (8.314) \cdot (298) = 1238.79 \text{ J}$$

4- حساب أنطالبي الإحتراق عند  $110^\circ \text{C}$  :

$$T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$T_2 = 75 + 273 = 348 \text{ K}$$

$$\Delta H_{348} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{348} \Delta C_{p1} dT$$

$$\Delta C_p = \sum C_{p(\text{produits})} - \sum C_{p(\text{reactifs})}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_p(\text{CO}_{2(g)}) + C_p(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + C_p(\text{N}_{2(g)}) - C_p(\text{CH}_2\text{N}_{2(s)}) - \frac{3}{2} C_p(\text{O}_{2(g)}) \\ &= (37.20) + (75.29) + (29.12) - (78.20) - \frac{3}{2}(29.36) = 19,37 \text{ J/mol.K} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{373} = \Delta H_{298} + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$$= -737.79 + (19,37)(348-298) \cdot 10^{-3} = -736,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(III) 1- حساب حجم الغاز  $V_1$  قبل تمدده:

ط (1)

$$P_1 \cdot V_1 = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V_1 = \frac{n \cdot R \cdot T}{P_1}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{67.8}{28} = 2.42 \text{ mol.}$$

$$P_1 = 20 \text{ atm} = 20 \times 1.013 \times 10^5 = 20.26 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$V_1 = \frac{n \cdot R \cdot T}{P_1} = \frac{2.42 \times 8.314 \times 298}{20.26 \times 10^5} = 0.0029 = 0.003 \text{ m}^3$$

$$V_1 = 0.003 \text{ m}^3 = 3 \text{ L}$$

ط (2)

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{P_2 \cdot V_2}{P_1} = \frac{1 \times 60}{20} = 3 \text{ L}$$

2- حساب العمل  $W$ :

- بما أن التحول عند درجة حرارة ثابتة فإن:

$$W_{1-2} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$= (2.42) \cdot (8.314) \cdot (298) \cdot \ln\left(\frac{1}{20}\right) = -17961.58 \text{ J}$$

○ ومنه نستنتج أن الغاز انجز عمل ( $W < 0$ ).

3- حساب  $\Delta U$  و  $Q$ :

○ بما أن  $T = \text{Cte}$  فإن  $\Delta U = 0$ .

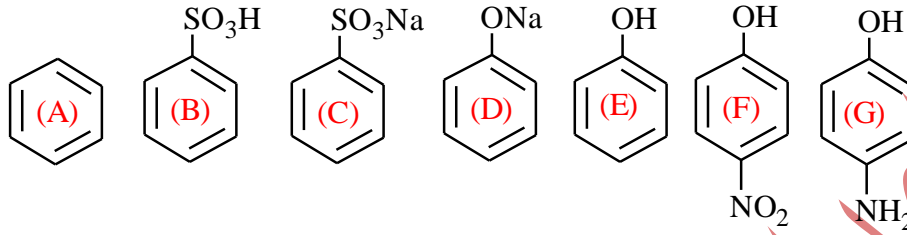
$$\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$= -(-17961.58) = +17961.58 \text{ J}$$

عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)

التمرين الأول: 05 نقاط

1- أ- ايجاد الصيغ نصف المفصلة للمركبات:



ب- التسمية:

- التفاعل (01): تفاعل السلفنة.

- التفاعل (05): تفاعل النترجة.

- اسم المركب (H) المشهور : الباراسيتامول.

ج- الوسيط هو :  $\frac{Fe}{HCl}$  أو  $\frac{H_2}{Ni}$ .

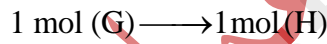
2- أ- اسم التركيب المستعمل في مرحلة التحضير: التقطير الارتدادي (التسخين بالارتداد)

ب- العملية التي استعملت للتنقية : إعادة البلورة .

ج- حساب مردود التجربة (R) :

$$R = \frac{m_p}{m_T} \times 100 \quad \text{- لدينا :}$$

- حساب  $m_T$  : من المعادلة رقم (7) نجد:



$$\left| \begin{array}{l} 109 \text{ g} \longrightarrow 151 \text{ g} \\ 5,5 \text{ g} \longrightarrow m_T \end{array} \right| \Rightarrow m_T = \frac{151 \times 5,5}{109} = 7,619 \text{ g}$$

- حساب  $m_p$  النقية: حيث (P=90%)

$$\left| \begin{array}{l} 4,62 \text{ g} \longrightarrow 100 \% \\ m_p \longrightarrow 90 \% \end{array} \right| \Rightarrow m_p = \frac{4,62 \times 90}{100} = 4,158 \text{ g}$$

- ومنه نجد:

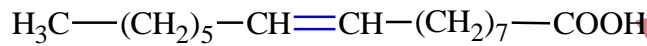
$$R = \frac{m_p}{m_T} \times 100 = \frac{4,158}{7,619} \times 100 = 54.57 \%$$

(I) 1- حساب الكتلة المولية لثلاثي الغليسريد TG :

$$\left| \begin{array}{l} M_G \text{ g} \longrightarrow 3M_{\text{KOH}} \cdot 10^{+3} \text{ mg} \\ 1 \text{ g} \longrightarrow I_S \end{array} \right| \Rightarrow M_G = \frac{3M_{\text{KOH}} 10^{+3}}{I_S}$$

$$= \frac{3(56)10^{+3}}{(264.15)} = 636 \text{ g.mol}^{-1}$$

2- كتاب الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني A<sub>1</sub> :



3- إيجاد الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني A<sub>2</sub> :

A<sub>2</sub>- حمض دهني مشبع صيغته العامة من الشكل C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>2</sub>

$$n_{A_2} = CV_{(\text{NaOH})} = 5.10^{-3} \times 1 = 5.10^{-3} \text{ mol}$$

$$M_{A_2} = \frac{m}{n} = \frac{1,28}{5.10^{-3}} = 256 \text{ g.mol}^{-1}$$

. لدينا : صيغة الحمض من الشكل C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>2</sub>

$$14n + 32 = 256 \Rightarrow n = 16$$

ومنه صيغة الحمض من الشكل : CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>-COOH

4- إستنتاج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني A<sub>3</sub> :

- بما أنه لا يثبت اليود فهو حمض دهني مشبع صيغته العامة من الشكل C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>2</sub>

$$M_G + 3M_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{Glycérol}} + M_{A_1} + M_{A_2} + M_{A_3}$$

$$M_{A_3} = M_{\text{TG}} + 3M_E - M_{\text{GL}} - M_{A_1} - M_{A_2}$$

$$= 636 + 3 \times 18 - 92 - 254 - 256$$

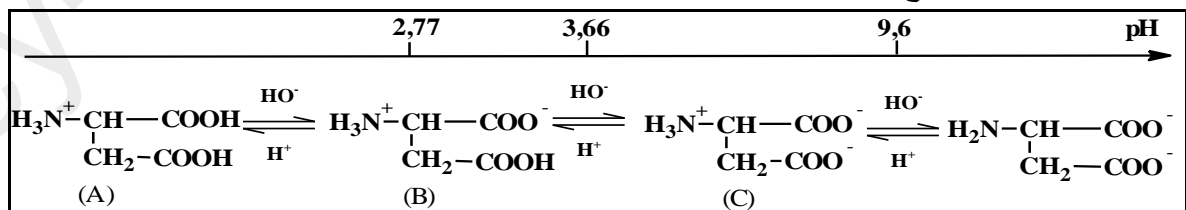
$$= 88 \text{ g.mol}^{-1}$$

. لدينا : صيغة الحمض من الشكل C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>2</sub>

$$14n + 32 = 88 \Rightarrow n = 4$$

ومنه صيغة الحمض من الشكل : CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH

(II) أ. إيجاد الصيغ A, B, C :



ب- استنتاج قيم pKa<sub>2</sub>, pH<sub>i</sub>, pKa<sub>R</sub> :

$$pK_{a_2} = 9.6 \quad \dots \quad pH_i = 2.77 \quad pK_{a_R} = 3.66$$

ج- حساب قيمة pKa<sub>1</sub> لحمض الأسبارتيك:

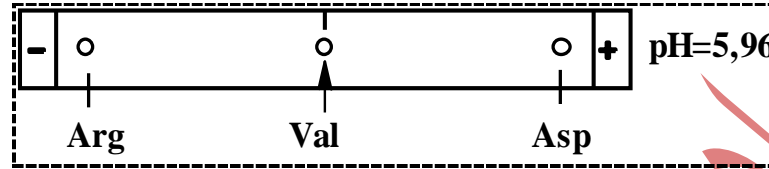
$$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} = \frac{pKa_1 + 3,66}{2} = 2,77$$

$$pKa_1 = 2(pH_i) - 3,66 = 2(2,77) - 3,66 = 1,88$$

$$pKa_1 = 1,88$$

د- 1 . استنتج قيمة pH الوسط : **pH = 5,96**

د- 2 . التوضيح على الرسم موضع الحمضين المتقيين على جهاز الهجرة مع التعليل :



التعليل :

- ♦ بالنسبة لـ Asp :  $pH_{i(Asp)} < pH$  -  
يكون على شكل أنيون يهاجر نحو القطب الموجب .
- ♦ بالنسبة لـ Arg :  $pH_{i(Arg)} > pH$  -  
يكون على شكل كاتيون يهاجر نحو القطب السالب .

### التمرين الثالث: 05 نقاط

1- استنتاج كمية الحرارة التي اكتسبها المسعر و محتواه Q :

$$\sum Q = 0$$

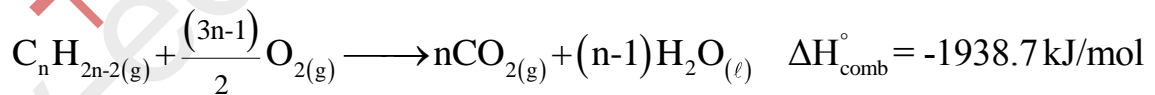
$$Q + Q_{comb} = 0 \Rightarrow Q = -Q_{comb}$$

$$= -(-969,35) = 969,35 \text{ kJ}$$

2- حساب أنطالبي الإحتراق  $\Delta H_{comb}^\circ$

$$\Delta H_{comb}^\circ = \frac{Q_{comb}}{n} = \frac{-969,35}{0,5} = -1938,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3- كتابة معادلة احتراق الألسين :



4- استنتاج الصيغة النصف مفصلة للألسين: من معادلة الاحتراق نجد:

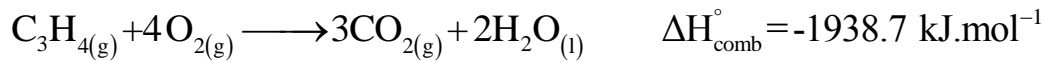
$$\Delta H_{comb}^\circ = n \Delta H_f^\circ (CO_2)_{(g)} + (n-1) \Delta H_f^\circ (H_2O)_{(\ell)} - \Delta H_f^\circ (C_n H_{2n-2})_{(g)} - \frac{(3n-1)}{2} \Delta H_f^\circ (O_2)_{(g)}$$

$$\Delta H_{comb}^\circ = n(-393) + (n-1)(-286) - (186,6)$$

$$-1938,7 = n(-393-286) + 286 - 186,6$$

$$n=3 \Rightarrow C_n H_{2n-2} \Rightarrow C_3 H_4 \Rightarrow CH_3-C \equiv CH$$

5- حساب التغير في الطاقة الداخلية  $\Delta U$  لتفاعل الإحتراق عند  $25^\circ\text{C}$ .



$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g . R . T$$

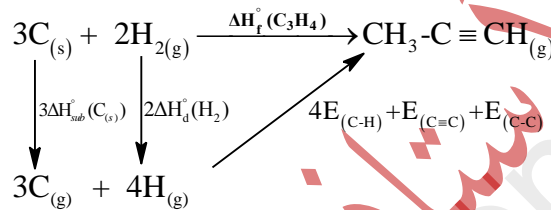
$$\Delta n_g = \sum n_{\text{produits}} - \sum n_{\text{réactifs}}$$

$$= 3 - 1 - 4 = -2 \text{ mol}$$

$$\Delta U = -1938.7 - (-2) \times (8,314) \times (298) \times 10^{-3}$$

$$= -1933.74 \text{ kJ}$$

6- كتابة معادلة تشكل الألسين ثم حساب  $\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}_s)$ :



$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_4) = 3\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) + 2\Delta H_d^\circ(\text{H-H}) - 4\Delta H_d^\circ(\text{C-H}) - \Delta H_d^\circ(\text{C-C}) - \Delta H_d^\circ(\text{C}\equiv\text{C})$$

$$-3\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) = 2\Delta H_d^\circ(\text{H-H}) - 4\Delta H_d^\circ(\text{C-H}) - \Delta H_d^\circ(\text{C-C}) - \Delta H_d^\circ(\text{C}\equiv\text{C}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_4)$$

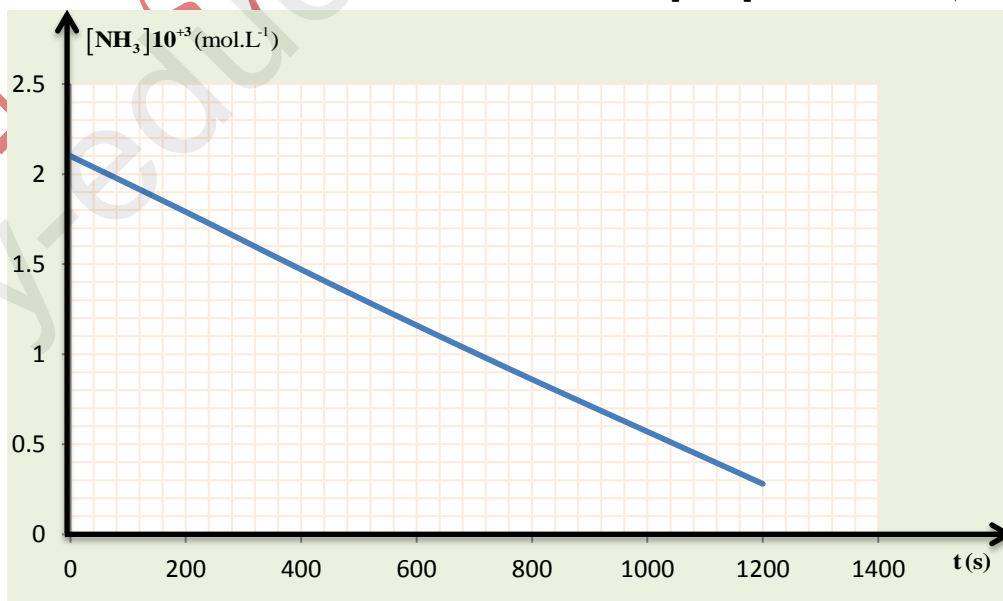
$$-3\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) = 2(436) - 4(413) - (348) - (839) - (186.6)$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) = \frac{-2153.6}{-3} = 717.87 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

### التمرين الرابع: 05 نقاط

1- تبيان أن التفاعل من الرتبة صفر:

- رسم المنحنى  $[\text{NH}_3] = f(t)$ :



- البيان  $[\text{NH}_3] = f(t)$  عبارة عن خط مستقيم مائل وميله سالب (-K) فالتفاعل من الرتبة صفر



2- حساب ثابت السرعة K بيانيا:

$$k = -\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{[\text{NH}_3]_2 - [\text{NH}_3]_1}{t_2 - t_1}$$

$$= -\frac{(0,28 - 2,1) \times 10^{-3}}{1200 - 0} = 1,51 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3- حساب زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$ :

❖ التفاعل من الرتبة الصفر:

$$t_{1/2} = \frac{[\text{NH}_3]_0}{2k} = \frac{2,1 \times 10^{-3}}{2 \times 1,51 \times 10^{-6}} = 695,36 \text{ s}$$

$$= 10^4 \text{ s}$$

4- حساب سرعة التفاعل عند الزمن  $t=500\text{s}$ :

❖ لتفاعل من الرتبة الصفر:

$$v = k[\text{NH}_3]^0 = k = 1,51 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

5- حساب الزمن اللازم لتفكك 75% من  $\text{NH}_3$ :

❖ حساب التركيز المتبقي:

$$\left. \begin{array}{l} 100\% \longrightarrow [\text{NH}_3]_0 \text{ mol.L}^{-1} \\ 25\% \longrightarrow [\text{NH}_3] \text{ mol.L}^{-1} \end{array} \right\} \Rightarrow [\text{NH}_3] = \frac{25 \times 2,1 \times 10^{-3}}{100} = 0,26 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

❖ لدينا التفاعل من الرتبة صفر:

$$[\text{NH}_3] = -tk[\text{NH}_3]_0 \Rightarrow t = \frac{[\text{NH}_3]_0 - [\text{NH}_3]}{k}$$

$$= \frac{(2,1 - 0,26) \times 10^{-3}}{1,51 \times 10^{-6}} = 1218,54 \text{ s}$$