

امتحان البكالوريا التجريبي  
ماي 2019

المادة: تكنولوجيا	الموضوع الأول	المدة: 4 ساعات
<b>التمرين الأول: (08 نقاط)</b>		
-I		
1. (F) استر نسبة الأكسجين فيه % 36.4 . (أ) جد صيغته المجملية . (ب) أعط الصيغ نصف المفصلة الممكنة له .	(1) (A) + SOCl <sub>2</sub> → (B) + SO <sub>2</sub> + HCl (2) (B) + Mg $\xrightarrow{ROR}$ (C) (3) (C) + CH <sub>3</sub> -C(=O)H → (D) (4) (D) + H <sub>2</sub> O → (E) + MgCl(OH) (5) H-C(=O)OH + (E) $\xrightarrow{H_2SO_4}$ (F) + H <sub>2</sub> O	
2. يتم الحصول على أحد <u>متماكب</u> هذا الاستر إنطلاقا من التفاعلات المقابلة . (أ) أعد كتابة معادلات التفاعلات مع إعطاء الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (A) ، (B) ، (C) ، (D) ، (E) و (F) . (ب) ما هي خصائص التفاعل (5) ؟ ما هو مردود التفاعل ؟ علل .		
3. (E') متماكب موضعي للمركب (E) . أكتب معادلة تفاعل نزع الماء من المركب (E') عند 140°C بوجود H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ما نوع المركب الناتج ؟		
4. - نزع الماء من المركب (E) عند 170°C بوجود H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> يعطي المركب (G) . - بلمرة المركب (G) يعطي بوليمر (H) . (أ) جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (G) ، (H) مع كتابة معادلات التفاعلات الحادثة . (ب) ما نوع البلمرة الحادثة ؟ أعط اسم البوليمر الناتج (H) و 3 استعمالات له . (ج) أعط مقطع منه يتكون من 3 وحدات بنائية .		
-II يحضر حمض البنزويك في المخبر باستعمال 2 ml من الكحول البنزيلي (ρ=1,04) وفائض من محلول KMnO <sub>4</sub> بوجود H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .		
1- لأي غرض يستعمل حمض البنزويك ؟ 2- أكتب التفاعل الإجمالي للأكسدة و الإرجاع الحادث ؟ 3- ما هو صنف الكحول المستعمل ؟ ولماذا اخترنا هذا الصنف ؟ 4- (أ) أكمل التفاعل التالي : (ب) ما الغاية من استعمال المركب (I) ؟	(I) + شوارد البنزوات → حمض البنزويك + .....	
5- أحسب كتلة حمض البنزويك المتحصل عليه إذا علمت أن مردود التجربة % R = 84,41		
<b>التمرين الثاني: (06 نقاط)</b>		
L'opiorphine-I مادة مسكنة للألام موجودة في اللعاب صيغتها الأيونية :		
$H_3N^+ - CH(CH_2)_2 - C(=O) - NH - CH(CH_2)_3 - C(=O) - NH - CH(CH_2) - C(=O) - NH - CH(CH_2) - C(=O) - NH - CH(CH_2)_3 - COOH$ <p style="text-align: center;"> </p> <p style="text-align: center;">Gln                      Arg                      Phe                      Ser                      Arg</p>		
1. ماذا يمثل هذا المركب ؟ 2. ما هو الوسط الذي يتواجد فيه ؟ علل . 3. استنتج صيغته في الوسط المعاكس . 4. ماهي النتيجة المتوقعة عند تفاعل المركب السابق مع كاشف بيوري و كزانوتبروتيك؟ علل إجابتك.		

5. (أ) صنف الحمض الأميني الغلو تامين Gln .  
(ب) أكتب الصيغة الأيونية له لما يتغير الـ pH من 1 إلى 12.  
(ج) أحسب قيمة الـ pHi له

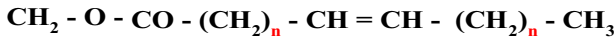
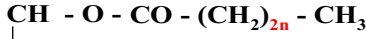
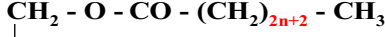
$$PKa_2=9.13 \text{ و } PKa_1= 2.17$$

6. (أ) أكمل التفاعلات التالية :  
(ب) بماذا يمكن تعويض التسخين ؟



-II- غليسيريد ثلاثي صيغته:

1. أحسب كتلتة المولية إذا كانت قرينة اليود له  $I_i = 29,535$  .  
2. جد قيمة n ثم أعد كتابة الصيغة نصفالمفصلة له .



3. (أ) أكتب معادلة تفاعل تصبن الغليسيريد الثلاثي .  
(ب) أحسب قرينة التصبن Is .  
4. أكتب معادلة تفاعل أكسدة الحمض الدهني الموجود في الوضعية  $\alpha$  .

يعطى:  $M(KOH) = 56.1 \text{ g/mol}$  ,  $M(I_2) = 254 \text{ g/mol}$  ,  $C = 12 \text{ g/mol}$  ,  $H = 1 \text{ g/mol}$  ,  $O = 16 \text{ g/mol}$

### التمرين الثالث: (06 نقاط)

I- يتفكك حمض النمل عند  $25^\circ C$  حسب التفاعل التالي:



1. احسب أنطالبي تفكك  $HCOOH(L)$  باستعمال أنطالبيات التفاعلات التالية :



2. احسب تغيير الطاقة الداخلية  $\Delta U$  عند  $25^\circ C$ ، يعطى:  $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$

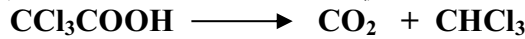
3. احسب أنطالبي تفكك الرابطة H-H

الرابطة	O=O	C-H	C-O	C=O	O-H	$\Delta H^\circ_{sub} (C)$
E (kJ/mol)	502	414	351	730	464	717

$$\Delta H_{vap}(HCOOH) (L) = 46,4 \text{ kJ/mol}$$

-II-

حمض ثلاثي كلور أسيتيك  $CCl_3COOH$  يستعمل في المخابرات لترسيب البروتينات . نقوم بدراسة حركية تفاعل تفككه عند  $70^\circ C$  حسب معادلة التفاعل التالي :  
فنتحصل على النتائج التالية :



t (h)	0	1	2	3	4	5
$[CCl_3COOH](\text{mol/L})$	0.1	0.094	0.088	0.083	0.078	0.073

1. بين أن التفاعل من الرتبة الاولى بالنسبة لـ  $CCl_3COOH$  .  
2. جد بيانيا ثابت السرعة k .  
3. احسب الزمن t الذي يتفكك فيه 50% من التركيز الابتدائي لـ  $CCl_3COOH$  . ماذا يمثل هذا الزمن ؟  
4. احسب تركيز  $CCl_3COOH$  عند  $t = 3.5 \text{ h}$  .  
5. احسب سرعة التفاعل عند  $t = 2 \text{ h}$  .  
6. ماذا يحدث لثابت السرعة k عندما نضاعف التركيز الابتدائي لـ  $CCl_3COOH$  .

بالتوفيق

الصفحة 2/2

صديقي + شوالي

امتحان البكالوريا التجريبي  
ماي 2019

المدة : 4 ساعات

الموضوع الثاني

المادة : تكنولوجيا

التمرين الأول : ( 07 نقاط )

1. مركب عضوي (A) صيغته المجملية  $C_nH_{2n}O$  وكتلته المولية  $M=86 \text{ g/mol}$  يتفاعل مع DNPH ولا يتفاعل مع فهلنغ.  
 أ- ما طبيعة المركب (A) , إستنتج صيغته العامة .  
 ب- أعط الصيغ نصف مفصلة الممكنة له .  
 2. نجري إنطلاقا من المركب (A) سلسلة التفاعلات التالية :  
 ✓ ارجاع المركب (A) ب  $H_2$  بوجود Ni يعطي المركب (B).  
 ✓ بتسخين المركب (B) عند  $170^\circ C$  بوجود  $H_2SO_4$  يتشكل المركب (c).  
 ✓ أوزونة المركب (C) متبوعة بالإمهاء تعطي مركب (D) صيغته  $C_2H_4O$  ومركب (E) لا يتفاعل مع كاشف طولنس و ماء الأوكسجيني  $H_2O_2$  .  
 ✓ معالجة الفينول بالمركب (B) بوجود  $H_2SO_4$  يؤدي إلى المركبين (F) و (F') و الماء حيث (F) أكثر إستقرارا من (F')  
 ✓ أكسدة المركب (F) ب  $KMnO_4$  بوجود  $H_2SO_4$  يؤدي إلى المركب (G).  
 أ- أعط الصيغ نصف مفصلة للمركبات G, F', F, E, D, C, B, A بكتابة معادلات التفاعلات الحادثة .  
 ب- أكتب سلسلة التفاعلات التي تسمح بتحضير المركب (B) انطلاقا من المركب (D) ومشتق هالوجيني R-Cl يطلب تعيينه و كواشف أخرى .  
 ج- أكتب معادلة تفاعل كليمنسن مع المركب (A) .  
 د- ما نوع التماكب الفراغي الذي يمتاز به المركب (B) مع تليل . مثل تماكبه الفراغية .  
 3. يعتبر المركب (G) وحدة بنائية لتحضير بوليمير (H) .  
 أ- ما نوع التفاعل المؤدي إلى تشكل المركب H ؟ ما نوع البوليمير الناتج ؟  
 ب- أعط الصيغة العامة للبوليمير (H) .  
 ج- إذا كانت الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير تساوي  $M_{poly} = 12 \text{ Kg/mol}$  أحسب درجة البلمرة n.  
 4. ما نواتج تفاعل المركب (C) مع HCl - بوجود البيروكسيد  $(CH_3O)_2$  كحافز .  
 - بدون وجود حافز

يعطى :  $M(C) = 12 \text{ g/mol}$   $M(O) = 16 \text{ g/mol}$   $M(H) = 1 \text{ g/mol}$

الوثيقة (1)

المسافة المقطوعة (cm)	اتجاه الهجرة	الحمض الأميني
2,5	(-)	A <sub>1</sub>
0,8	(-)	A <sub>2</sub>
0	لا يهاجر	A <sub>3</sub>

pHi	الجذر -R	الحمض الأميني
9,74	$-(CH_2)_4-H_2N$	Lys
3,22	$-(CH_2)_2-COOH$	Glu
2,77	$-CH_2-COOH$	Asp
5	$-CH_2-SH$	Cys
5,7	$-CH_2-C_6H_5 OH$	Tyr

الوثيقة (2)

التمرين الثاني : ( 07 نقاط )

- I. الكازيين بروتين يتواجد في الحليب ومشتقاته و البيبتيد (P) يمثل مقطع منه يتكون من ثلاث أحماض أمينية بالترتيب A<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>-A<sub>3</sub>.  
 للكشف عن الأحماض الأمينية المكونة لهذا البيبتيد تم تحليله مانيا والمزيج الناتج M خضع للهجرة الكهربائية عند  $pH = 5$  الجدول الممثل في الوثيقة (1) يوضح اتجاه هجرة الأحماض الأمينية والمسافة المقطوعة من طرف كل واحد مستعينا بمعطيات الوثقتين (1) و (2) :  
 1. وضح نوع الأحماض الأمينية مع الشرح .  
 2. أعط اسم البيبتيد (P) ثم صيغته نصف المفصلة عند  $pH = 1$  و  $pH = 12$   
 3. أكمل التفاعلين التاليين :  
 (1) Asp +  $HNO_2 \longrightarrow$  .....  
 (2) Tyr +  $2 HNO_3 \longrightarrow$  .....  
 ♦ ما دور التفاعل (1) ؟

نعتبر الأحماض الدسمة الموضحة في الجدول التالي :

$C_{12}H_{24}O_2$	حمض اللوريك	Acide laurique	AG <sub>1</sub>
$C_{18}:3\Delta^{9,12,15}$	حمض اللينولينيك	Acide linoléique	AG <sub>2</sub>
W <sub>9</sub>	حمض الأوليك	Acide oléique	AG <sub>3</sub>

1. أحسب الكتلة المولية لكل من الحمضين AG<sub>1</sub> , AG<sub>2</sub> مع إعطاء صيغتها العامة ثم النصف مفصلة .
2. علما أن الغليسريد الثلاثي المتشكل من الحمض AG<sub>1</sub> في الوضعية  $\alpha$  ، في الوضعية  $\beta$  ، والحمض AG<sub>3</sub> في الوضعية  $\alpha'$  يمتلك قرينة التصبن  $I_s = 210,5$  و قرينة اليود  $I_i = 127,32$  .
  - أ- أحسب الكتلة المولية لهذا الغليسريد M<sub>TG</sub> .
  - ب- عين عدد الروابط الموجودة فيه .
  - ج- إستنتج الكتلة المولية للحمض AG<sub>3</sub> ، صيغته المجرملة و نصف المفصلة .
  - د- أكتب صيغة الغليسريد الثلاثي TG و اعط اسمه .

$$M(I_2) = 254 \text{ g/mol} \cdot M(KOH) = 56.1 \text{ g/mol}$$

### التمرين الثالث : (06 نقاط)

- I. لقياس الحرارة النوعية لإنصهار الجليد  $L_{fus}$  قمنا بالتجربة التالية :
  - ♦ داخل مسعر حراري يحتوي على 200 ml من الماء عند درجة حرارة  $T = 18^\circ C$  نضع قطعة من الجليد كتلتها  $m = 12 \text{ g}$  عند  $0^\circ C$
  - ♦ نقيس درجة حرارة الخليط بعد إنصهار الجليد و تحقيق التوازن و لتكن  $T_f = 12,35^\circ C$
  - 1- أحسب الحرارة النوعية للإنصهار الجليد  $L_{fus}$ .
  - 2- استنتج أنطالبي انصهار الجليد  $\Delta H_{fus}$ .
- II. الميثانول مركب عضوي له أهمية كبيرة في الميدان الصناعي حيث يستعمل كمذيب في صناعة اللدائن ، كوقود في الصواريخ و كمادة أولية لصناعة الفورمالدهيد المستعمل لتركيب المواد البلاستيكية .
  1. نعتبر تفاعل إحتراق الميثانول السائل عند  $25^\circ C$  :



- أ- أحسب أنطالبي هذا التفاعل  $\Delta H_{Comb}$  علما أن تغير في الطاقة الداخلية  $\Delta U = -724,76 \text{ kJ/mol}$  يعطى  $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot K$
- ب- استنتج أنطالبي تشكيل الميثانول السائل  $\Delta H_f^\circ(CH_3OH)(l)$  علما أن  $\Delta H_f^\circ(H_2O)(l) = -286 \text{ kJ/mol}$  و  $\Delta H_f^\circ(CO_2)(g) = -393 \text{ kJ/mol}$

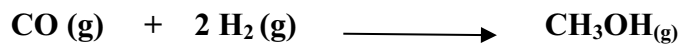
الرابطة	O-H	H-H	O=O	H-C
E (kJ/mol)	464	435	498	414

ج- أحسب طاقة الرابطة (C-O) في الميثانول إذا كان

$$\Delta H_{Sub(c)}^\circ = 717 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{Vap}^\circ(CH_3OH)(l) = 37.4 \text{ kJ/mol}$$

2. يتم تحضير الميثانول الغازي إصطناعيا إنطلاقا من أحادي أكسيد الفحم حسب معادلة التفاعل التالية :



- أ- أحسب أنطالبي هذا التفاعل علما أن  $\Delta H_f^\circ(CO)(g) = -110.5 \text{ kJ/mol}$
- ب- أحسب العمل المنجز خلال هذا التفاعل عند  $P = 1 \text{ atm}$  و  $T = 25^\circ C$
- ج- عند أي درجة حرارة يصبح أنطالبي هذا التفاعل تساوي  $\Delta H_2 = -92.3 \text{ kJ/mol}$

المركب	CO (g)	H <sub>2</sub> (g)	CH <sub>3</sub> OH (g)
C <sub>p</sub> (J/mol .K)	28.6	27.8	81.1

بالتوفيق

الصفحة 2/2

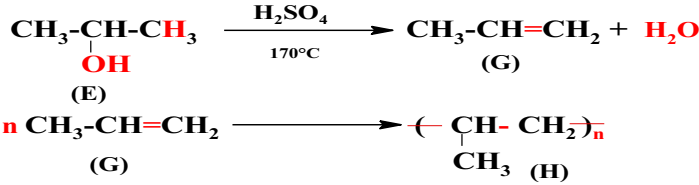
انتهى

تصحيح امتحان البكالوريا التجريبي  
ماي 2019 ( الموضوع الأول)

التنقيط		تصحيح التمرين الأول (8 نقاط)	الموضوع الاول ( ماي 2019 )
المجموع	الجزئي		
5.25			
1.75	0.25		<p>I- 1. أ- الصيغة المجملة للاستر (F) <math>C_nH_{2n}O_2</math></p> $\frac{M_F}{100\%} = \frac{14n+32}{100\%} = \frac{2 \times 16}{O\%}$ $n = \frac{3200 - 32 \cdot O\%}{14 \times O\%} = \frac{3200 - 32 \times 36,4}{14 \times 36,4} = 3,993 \Rightarrow n = 4$ <p>الصيغة المجملة : <math>C_4H_8O_2</math></p> <p>ب- الصيغة نصف المفصلة الممكنة له: علما أن (F) استر</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$
	0.25		
	0.25		
	0.25		
	0.25		
	x4		
1.75	0.25		<p>2. أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات : (A)، (C)، (D)، (E) و (F) :</p> <p>(1) <math>\text{CH}_3-\text{OH} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{Cl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}</math> (A) (B)</p> <p>(2) <math>\text{CH}_3-\text{Cl} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{ROR}} \text{CH}_3-\text{MgCl}</math> (B) (C)</p> <p>(3) <math>\text{CH}_3-\text{MgCl} + \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OMgCl})-\text{CH}_3</math> (C) (D)</p> <p>(4) <math>\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OMgCl})-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 + \text{MgCl}(\text{OH})</math> (D) (E)</p> <p>(5) <math>\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} + \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}</math> (E) (F)</p> <p>ب) (E) كحول ثانوي إذن مردود تفاعل الاسترة هو 60% .</p>
	x5		
	0.25		
	0.25		
0.5	0.25		<p>3. معادلة تفاعل نزع الماء من المركب (E') عند <math>140^\circ\text{C}</math> :</p> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow[140^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>(E') كحول أولي ايثير</p>
	0.25		

4. أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (G) ، (H)

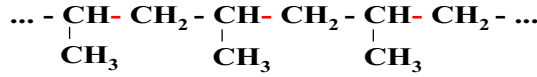
1.75 0.25  
0.25



ب- نوع البلمرة: بلمرة بالضم المتعدد / اسم البوليمر الناتج (H): بولي بروبيلين / رمزه PP

0.25  
0.25  
0.25  
0.25  
0.25

✓ استعمالاته: أدوات منزلية، أنابيب المياه، لعب الأطفال  
✓ مقطع منه يتكون من 3 وحدات بنائية:



II- يحضر حمض البنزويك في المخبر باستعمال 2 ml من الكحول البنزيلي (ρ=1,04 g/ml)

0.25 0.25

1. يستعمل حمض البنزويك في الفلاحي الغذائي كمادة حافظة .

2. التفاعل الإجمالي للأكسدة و الإرجاع الحادث :

0.25 0.25



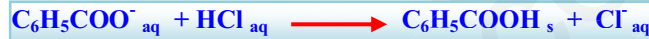
3. صنف الكحول المستعمل: أولي

0.5 0.25  
0.25

اخترنا هذا الصنف : لان أكسدة كحول أولي يعطي حمض كربوكسيلي (أما أكسدة كحول ثانوي يعطي سيتون)

4. أ- اكمل التفاعل :

0.5 0.25  
0.25



ب- الغاية من استعمال المركب (I): ترسيب شاردة البنزوات  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  السائلة إلى حمض البنزويك على شكل بلورات

5. حساب كتلة حمض البنزويك المتحصل عليه إذا علمت كان مردود التجربة % 84,41 R=

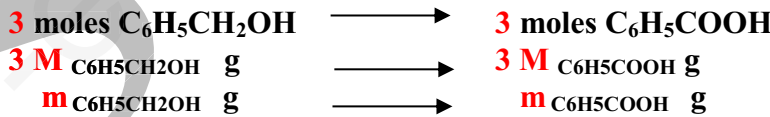
1.5 0.25

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$
V = 2 ml	m = ? g
ρ = 1.04	P = 100 %
P = 100 %	R = 84,41%
$M_1 = 7 \cdot 12 + 8 \cdot 1 + 16$	$M_2 = 7 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 2 \cdot 16$
= 108 g/mol	= 122 g/mol

$$R = \frac{m_{\text{pratique}}}{m_{\text{théorique}}} \cdot 100$$

$$m_{\text{pratique}} = \frac{R \cdot m_{\text{théorique}}}{100} \dots (1)$$

أ) حساب الكتلة النظرية لحمض البنزويك :  
حسب التفاعل :



$$m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}} \cdot M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}}{M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}}} \dots (2)$$

0.25

$$\rho = m/V \Leftrightarrow m = \rho \cdot V$$

$$m = 1.04 \cdot 2 \Leftrightarrow m_{\text{pure}} = 2.08 \text{ g}$$

0.25

0.25

$$m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = (2.08 \times 122) / 108 \Leftrightarrow m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 2.349 \text{ g}$$

0.25

نعوض في العلاقة (2)

ب - كتلة حمض البنزويك  
نعوض في العلاقة (1)

0.25

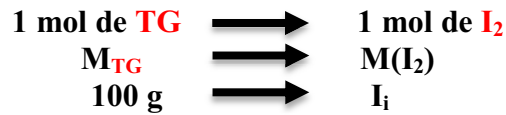
$$m_{\text{pratique}} = \frac{84,41 \times 2.349}{100}$$

$$m_{\text{pratique}} = 1,98 \text{ g}$$

التنقيط		الموضوع الأول ( ماي 2019 )	تصحيح التمرين الثاني ( 6 نقاط )									
المجموع	الجزئي											
0.25	0.25	<u>L'opiorphine-I</u> مادة مسكنة للألام موجودة في الأعاب:										
0.25	0.25	<p>1. المركب عبارة <b>خماسي بيبتيد</b></p> <p>2. الوسط "حامضي" لأن البيبتيد يتصرف كقاعدة " (شكل كاتيون)</p> <p>3. صيغة البيبتيد في الوسط المعاكس وسط قاعدي (شكل انيون):</p>										
0.25	0.25	<p style="text-align: center;">Gln                      Arg                      Phe                      Ser                      Arg</p>										
1	0.25	<p>4. <u>نتائج المركب مع كاشف بيوري و كزانتوبروتيك:</u></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>الكاشف</th> <th>النتيجة</th> <th>التعليل</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>بيوري</td> <td>إجابية : يتشكل حلقة بلون بنفسجي</td> <td>لأن البيبتيد يحتوي على أكثر من <b>رابطتين بيبتيديتين</b>.</td> </tr> <tr> <td>كزانتوبروتيك</td> <td>إجابية : تكوين راسب اصفر ثم يتحول إلى برتقالي</td> <td>لأن البيبتيد يحتوي في تركيبه على <b>حمض أميني أروماتي : Phe</b></td> </tr> </tbody> </table>		الكاشف	النتيجة	التعليل	بيوري	إجابية : يتشكل حلقة بلون بنفسجي	لأن البيبتيد يحتوي على أكثر من <b>رابطتين بيبتيديتين</b> .	كزانتوبروتيك	إجابية : تكوين راسب اصفر ثم يتحول إلى برتقالي	لأن البيبتيد يحتوي في تركيبه على <b>حمض أميني أروماتي : Phe</b>
الكاشف	النتيجة	التعليل										
بيوري	إجابية : يتشكل حلقة بلون بنفسجي	لأن البيبتيد يحتوي على أكثر من <b>رابطتين بيبتيديتين</b> .										
كزانتوبروتيك	إجابية : تكوين راسب اصفر ثم يتحول إلى برتقالي	لأن البيبتيد يحتوي في تركيبه على <b>حمض أميني أروماتي : Phe</b>										
1,5	0.25	<p>5- <u>أ- صنف الحمض الأميني الغلوتامين : حمض أميني أميدي</u></p> <p>ب- الصيغة الأيونية للحمض الأميني لما يتغير ال PH من 1 إلى 12 .</p> <p>ج- <u>حساب قيمة الـ pH<sub>i</sub> :</u></p> $pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = \frac{2,17 + 9,13}{2} = 5,65$										
0.5	0.25	<p>5. <u>أ- التفاعل الكيميائي لنزع المجموعة (-COOH) :</u></p> <p>ب- يمكن تعويض التسخين : باستعمال أنزيم الديكاربوكسيلاز .</p>										



1-II. حساب الكتلة المولية لثلاثي غليسيريدي :



$$M_{\text{TG}} = \frac{100 \cdot M(\text{I}_2)}{I_i} = \frac{100 \cdot 254}{29,535}$$

$$M_{\text{TG}} = 859,99 \text{ g/mol}$$

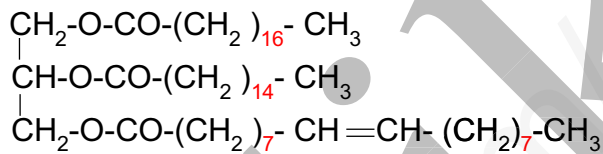
2. إيجاد قيمة n :

$$M_{\text{TG}} = 272 + 84n$$

$$n = \frac{M_{\text{TG}} - 272}{84} = \frac{859,99 - 272}{84}$$

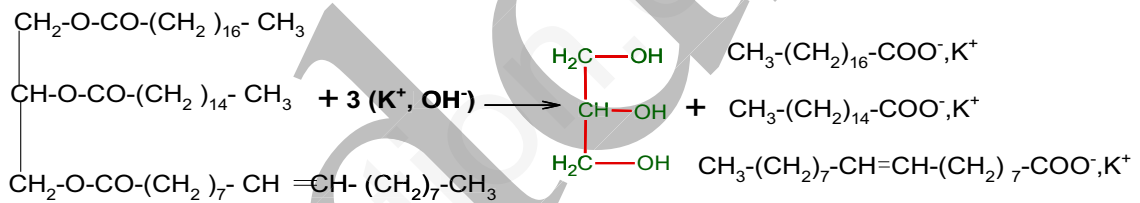
$$n =$$

الصيغة النصف المفصلة :

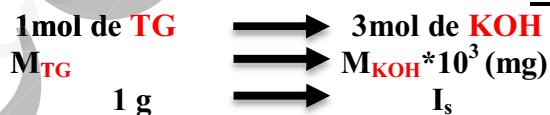


3.

أ- معادلة التصبن للغليسيريدي الثلاثي :



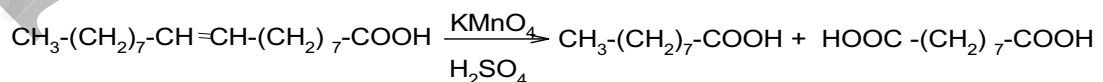
ب - حساب قرينة التصبن I<sub>s</sub> :



$$I_s = \frac{56,1 \cdot 1000}{M_{\text{TG}}} = \frac{56,1 \cdot 1000}{859,99}$$

$$I_s = 195,69$$

4. معادلة تفاعل أكسدة الحمض الدهني الموجود في الوضعية α' :

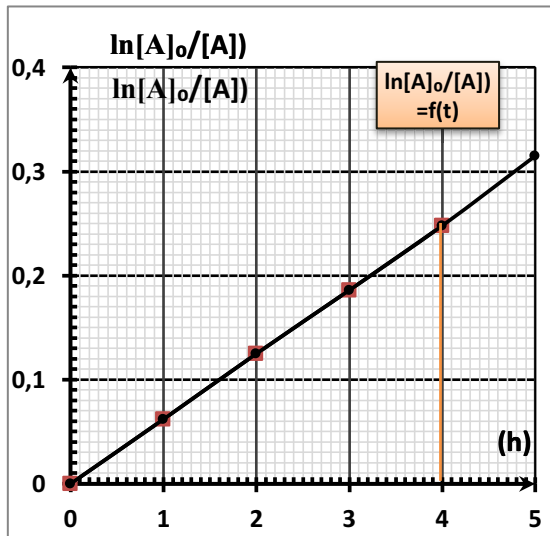




التنقيط		الموضوع الثاني ( ماي 2017 )
المجموع	الجزئي	تصحيح التمرين الثالث ( 6 نقاط )
		I - يتفكك حمض النمل السائل عند 25 °C حسب التفاعل التالي:
		$\text{HCOOH}_{(l)} \longrightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \quad \Delta H^\circ_r$
		1. أنطالبي تفكك $\text{HCOOH}_{(l)}$ باستعمال أنطالبيات التفاعلات التالية :
1		1) $\text{C}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CO}_{(g)} \quad H^\circ_1 = -110,6 \text{ kJ/mol}$
0.25		2) $\frac{1}{2} \times ( 2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} ) \quad \frac{1}{2} H^\circ_2 = \frac{1}{2} (- 571,6 \text{ kJ/mol})$
0.25		3) $\text{HCOOH}_{(l)} \longrightarrow \text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} + \text{H}_2(g) \quad - H^\circ_3 = 425 \text{ kJ/mol}$
		$\text{HCOOH}_{(l)} \longrightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \quad H^\circ_r$
0.25		$H^\circ_r = H^\circ_1 + \frac{1}{2} H^\circ_2 - H^\circ_3$
0.25		$= -110,6 + \frac{1}{2} (- 571,6) + ( 425 )$
		$H^\circ_r = 28,6 \text{ kJ/mol}$
0.75		2. حرارة تفاعل الاحتراق عند حجم ثابت :
0.25		$\Delta U = \Delta H - \Delta n_{(g)} R T$
0.25		$\Delta n_{(g)} = \Delta n_{(g)} = \sum n_f - \sum n_i = \frac{1}{2}$
0.25		$\Rightarrow \Delta U = -28.6 - 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \Rightarrow \Delta U = 26.122 \text{ kJ/mol}$
1		3. حساب أنطالبي تفكك الرابطة H-H :
0.25		$\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} + \text{H}_2(g) \xrightarrow{\square H^\circ_3} \text{HCOOH}_{(l)}$
0.25		$\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} + \text{H}_2(g) \xrightarrow{\begin{matrix} H^\circ_{\text{sub C(s)}} \\ E_{(O=O)} \\ E_{(H-H)} \end{matrix}} \text{C}_{(g)} + 2\text{O}_{(g)} + 2\text{H}_{(g)} \xrightarrow{\begin{matrix} - E_{(C=O)} \\ - E_{(C-H)} \\ - E_{(C-O)} \\ - E_{(O-H)} \end{matrix}} \text{HCOOH}_{(g)} \xrightarrow{- \text{vap}} \text{HCOOH}_{(l)}$
0.25		$\Delta H^\circ_3 = \Delta H^\circ_{\text{sub C(s)}} + E_{(O=O)} + E_{(H-H)} - E_{(C=O)} - E_{(C-H)} - E_{(C-O)} - E_{(O-H)} - \Delta H_{\text{vap}}$
0.25		$E_{(H-H)} = \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_{\text{sub C(s)}} - E_{(O=O)} + E_{(C=O)} + E_{(C-H)} + E_{(C-O)} + E_{(O-H)} + \Delta H_{\text{vap}}$
		$E_{(H-H)} = -425 - ( 717 ) - ( 502 ) + ( 730 ) + ( 414 ) + ( 351 ) + ( 464 ) + ( 46,4 )$
		$E_{(H-H)} = 361,4 \text{ kJ/mol}$
1		II- حمض ثلاثي كلور أسيتيك $\text{CCl}_3\text{COOH}$ يستعمل في المخابرات لترسيب البروتينات . نقوم بدراسة حركية تفاعل تفككه عند 70°C
		$\text{CCl}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{CHCl}_3 \quad \text{حسب معادلة التفاعل التالي :}$
0.25		1. التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لـ $\text{CCl}_3\text{COOH}$ :
		نقول عن تفاعل كيميائي أنه من الرتبة الأولى بالنسبة لـ A إذا كان المنحنى البياني $\text{Ln}[A]=f(t)$ مستقيم
		سالبة الميل - k ، أو كان المنحنى البياني $\text{Ln}( [A]/ [A]_0 ) = f(t)$ مستقيم موجب الميل (k)

t (h)	0	1	2	3	4	5
[CCl <sub>3</sub> COOH](mol/L)	0.1	0.094	0.088	0.083	0.078	0.073
$\ln \frac{[A]_0}{[A]}$	0	0.062	0.128	0.186	0.248	0.315

0.5  
0.25



نلاحظ ان البيان خط مستقيم يمر من المبدأ منه نستنتج أن تفكك CCl<sub>3</sub>COOH هو تفاعل من الرتبة الأولى.

2. تعيين بيانياً ثابت السرعة k :

$$k = tg \quad \frac{\ln[A]_0/[A]}{t} = \frac{(0,248 - 0)}{4 - 0}$$

$$\Rightarrow k = 0,062 \text{ sec}^{-1}$$

3. الزمن t الذي يتفكك فيه 50% من التركيز الابتدائي لـ CCl<sub>3</sub>COOH

$$t = \frac{\ln \frac{[CCl_3COOH]_0}{[CCl_3COOH]}}{K}$$

$$[CCl_3COOH] = \frac{[CCl_3COOH]_0 \times 50}{100} = 0,1 \times \frac{50}{100} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

0.25

$$t = \frac{\ln \frac{0,1}{0,05}}{0,062} \Rightarrow t = \frac{\ln 2}{0,062}$$

$$t = 11,179 \text{ h}$$

هذا الزمن يمثل زمن نصف التفاعل t<sub>1/2</sub> (50%)

4. تركيز CCl<sub>3</sub>COOH عند t = 3.5 h

المعادلة الزمنية :

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k.t$$

$$[A] = e^{\ln[A]_0 - k.t}$$

$$[CCl_3COOH] = e^{\ln 0,1 - 0,062 \times 3,5}$$

$$[CCl_3COOH] =$$

0.5  
0.5

5. سرعة التفاعل عند t = 2h :

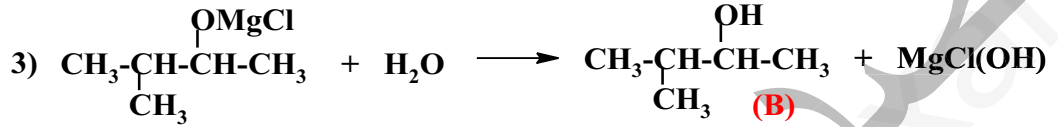
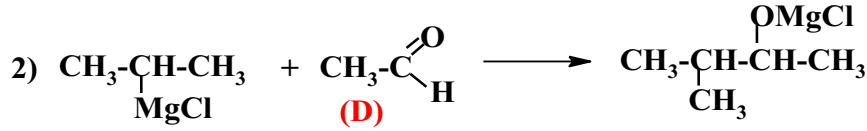
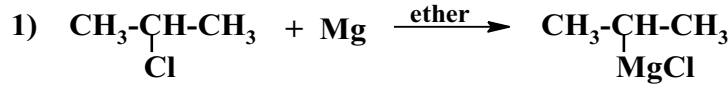
$$V = k[CCl_3COOH] \Rightarrow V = 0,062(0,088)$$

$$V = 5,456 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$$

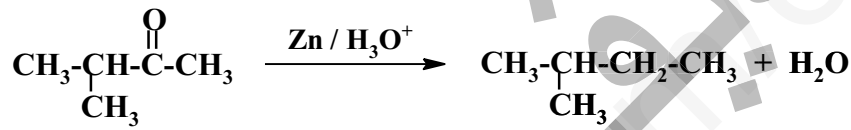
تصحيح امتحان البكالوريا التجريبي  
ماي 2019 ( الموضوع الثاني )

التنقيط		الموضوع الثاني (ماي 2019)			
المجموع	الجزئي				
		<p>1- (أ) - <u>طبيعة للمركب (A) و صيغته الجزيئية المجدلة :</u></p> <p>⇨ المركب (A) <b>سيتون</b> لأنه لا يرجع محلول فهلنج ⇨ علما أن الصيغة العامة للسيتونات <math>C_nH_{2n}O</math></p> $M_A = 12n + 2n + 16 = 14n + 16 \Rightarrow n = \frac{M_A - 16}{14} \Rightarrow n = 5$ <p>⇨ منه الصيغة الجزيئية المجدلة للمركب (A) : <b><math>C_5H_{10}O</math></b></p> <p>(ب) - <u>الصيغ نصف المفصلة الممكنة :</u></p> <table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td><math>CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - CH_3</math></td> <td><math>CH_3 - CH_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - CH_2 - CH_3</math></td> <td><math>CH_3 - CH_2 - CH_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - CH_3</math></td> </tr> </table> <p>2- (أ) - <u>تعيين الصيغ نصف المفصلة للمركبات (A), (B), (C), (D), (E), (F), (F')</u></p> <p>⇨ بما أن أوزونة المركب (C) أعطت سيتون (E) ، نستنتج أن الصيغة الجزيئية الحقيقية للمركب (A) هي :</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block; margin: 10px;"> <math>CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - CH_3</math> </div> <p>1) <math>CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - CH_3 \xrightarrow[\text{Ni}]{H_2} CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - CH_3</math> (A) (B)</p> <p>2) <math>CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - CH_3 \xrightarrow[170^\circ\text{C}]{H_2SO_4} CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - CH_3 + H_2O</math> (B) (C)</p> <p>3) <math>CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - CH_3 + O_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3 - \underset{\text{H}}{\overset{\text{O}}{\parallel}}\text{C} - \text{H} + CH_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - CH_3 + H_2O_2</math> (C) (D) (E)</p> <p>4) <math>\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - CH_3 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - CH_3 + H_2O</math> (B) (F') (F)</p> <p>5) <math>\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \text{COOH} + 4 CO_2 + 5 H_2O</math> (F) (F)</p>	$CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - CH_3$	$CH_3 - CH_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - CH_2 - CH_3$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - CH_3$
$CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - CH_3$	$CH_3 - CH_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - CH_2 - CH_3$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - CH_3$			

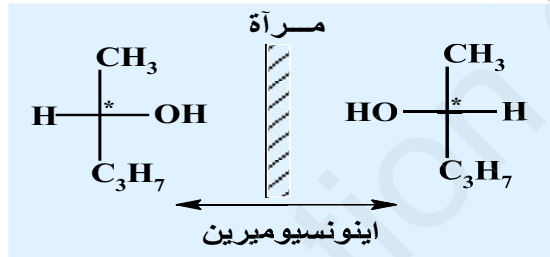
(ب) - تحضير المركب (B) انطلاقاً من المركب (D) و مشتق هالوجيني R-Cl :



(ج) - تفاعل كليمينسن للمركب (A) :

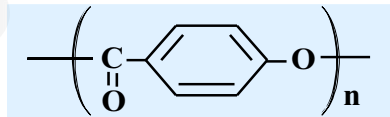


(د) - نوع التماكب الفراغي الذي يتميز به المركب (B) و تمثيل تماكباته الفراغية :



المركب (B) يتميز بتماكب ضوئي لأحتوانه على كربون غير متناظر C\*  
تماكباته الضوئية هي :

3- (أ) - نوع التفاعل الحادث : بلمرة بالتكاثف - نوع البوليمير الناتج : بولي استير

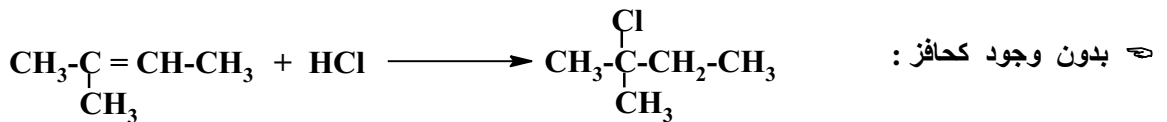
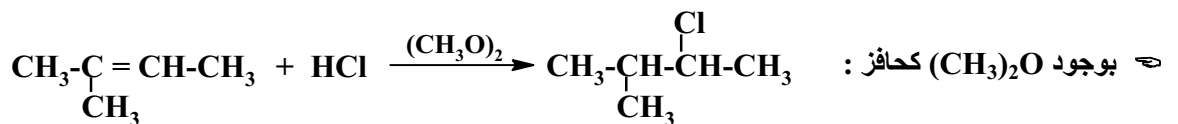


(ب) - الصيغة العامة للبوليمير :

(ج) - حساب درجة البلمرة : علماً أن الصيغة المجملة للبنية (Motif) هي :  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2$

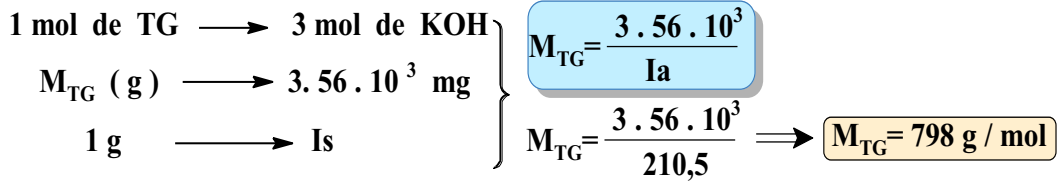
$$\left. \begin{array}{l} n = \frac{M_{\text{poly}}}{M_{\text{motif}}} \\ M_{\text{poly}} = 12000 \text{ g/mol} \\ M_{\text{motif}} = (12 \times 7) + (1 \times 4) + (16 \times 2) = 120 \text{ g/mol} \end{array} \right\} n = \frac{12000}{120} \Rightarrow n = 100$$

4- نواتج تفاعل المركب (C) مع HCl :

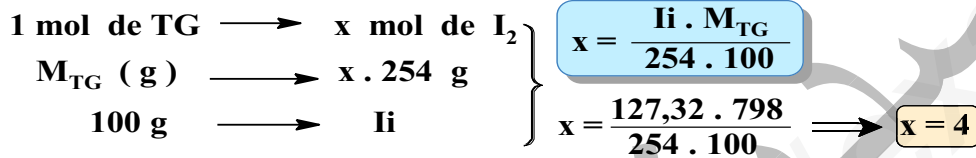


التنقيط		الموضوع الثاني ( ماي 2019 )	تصحيح التمرين الثاني ( 07 نقاط )		
المجموع	الجزئي				
(I) -1- استنتاج أنواع الأحماض الأمينية مع التبرير :					
		اتجاه الهجرة	الشكل الأيوني	pHi	نوع الحمض الأميني
A1	نحو القطب (-)	كاتيون $A^+$	$pH < pHi$	الليزين (Lys) هو اسرع له pHi أكبر بكثير من pH الوسط	نوع الحمض الأميني
A2	نحو القطب (-)	كاتيون $A^+$	$pH < pHi$	التيروسين (Tyr) هو أبطء له pHi قريب من pH الوسط	نوع الحمض الأميني
A3	لا يهاجر	زويتريون $A^+-$	$pH = pHi$	السيستين (Cys)	نوع الحمض الأميني
2- اسم الببتيد (P) : <b>ليزيل - تروزيل - سيستين</b>					
$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{H}_3\text{N} - \text{CH} - \text{C} - \text{NH} - \text{CH} - \text{C} - \text{NH} - \text{CH} - \text{COOH} \\   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ (\text{CH}_2)_4 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \oplus\text{NH}_3 \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_4 \quad \quad \quad \text{SH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$					
- صيغته نصف المفصلة عند $pH=1$ :					
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} - \text{NH} - \text{CH} - \text{C} - \text{NH} - \text{CH} - \text{COOH} \\   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ (\text{CH}_2)_4 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_4 \quad \quad \quad \text{S}^- \\   \\ \text{OH} \end{array}$					
- صيغته نصف المفصلة عند $pH=12$ :					
3- اكمال التفاعلات :					
$1) \quad \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array} + \text{HNO}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{HO} - \text{CH} - \text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array} + \overset{\curvearrowright}{\text{N}}_2 + \text{H}_2\text{O}$					
$2) \quad \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH} + 2 \text{HNO}_3 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\   \\ \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH} \\   \\ \text{NO}_2 \end{array} + 2 \text{H}_2\text{O}$					
⊖ دور التفاعل (1) : هو تحديد عدد المجاميع الأمينية في الببتيد او البروتين					
(II) -1- بالنسبة للحمض الدهني $AG_1$ :					
⊖ هو حمض <b>مشبع</b> صيغته العامة من النوع $C_nH_{2n}O_2$					
⊖ كتلته المولية $M_{AG1} = (12 \times 12) + (1 \times 24) + (16 \times 2) = 200 \text{ g/mol}$ :					
⊖ صيغته نصف المفصلة : $CH_3 - (CH_2)_{10} - COOH$					
- بالنسبة للحمض الدهني $AG_2$ :					
⊖ هو حمض <b>غير مشبع</b> صيغته العامة من النوع $C_nH_{2n-2x}O_2$ مع $n=18$ و $x=3$ أي $C_{18}H_{30}O_2$					
⊖ كتلته المولية $M_{AG2} = (12 \times 18) + (1 \times 30) + (16 \times 2) = 278 \text{ g/mol}$ :					
⊖ صيغته نصف المفصلة : $CH_3 - CH_2 - CH=CH - CH_2 - CH=CH - CH_2 - CH=CH - (CH_2)_7 - COOH$					

2- (أ) - حساب الكتلة المولية للجليسرید الثلاثي  $M_{TG}$  :



(ب) - حساب عدد الروابط المضاعفة  $x$  :



(ج) - الكتلة المولية ، الصيغة المجملة و نصف المفصلة للحمض الدهني  $AG_3$  :



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

$$M_{Gly} = M_{C_3H_8O_3} = 92 \text{ g/mol} ; M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$$

$$M_{AG3} = 798 + 3(18) - 92 - 200 - 278 \Rightarrow M_{AG3} = 282 \text{ g/mol}$$

استنتاج الصيغة الجزيئية المجملة : الجليسرید الثلاثي (TG) يحتوي على 4 روابط مضاعفة منه

الحمض الدهني  $AG_3$  يحتوي على **رابطة مضاعفة واحدة**

صيغته الجزيئية العامة من النوع  $C_nH_{2n-2}O_2$

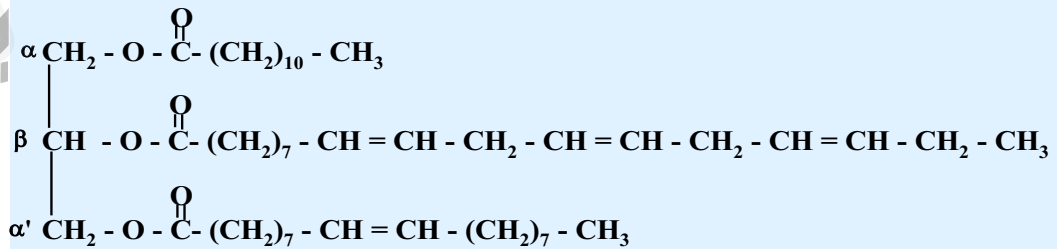
$$M_{AG3} = 12n + 2n - 2 + 32 = 14n + 30 \Rightarrow n = \frac{M_{AG3} - 30}{14} = \frac{282 - 30}{14} \Rightarrow n = 18$$



اذن الصيغة الجزيئية المجملة للحمض  $AG_3$  هي :

الصيغة نصف المفصلة للحمض  $AG_3$  :  $CH_3 - (CH_2)_7 - CH=CH - (CH_2)_7 - COOH$

(د) - الصيغة نصف المفصلة للجليسرید الثلاثي (TG) و اسمه :



$\alpha$  - لوريل -  $\beta$  - لينولينيل -  $\alpha'$  - أوليل غليسرول

I - 1- حساب الحرارة النوعية لانصهار الجليد  $L_{fus}$  :

$$Q_1 = (C_{cal} + m_e c_e)(T_f - T_i) \quad \text{مهم}$$

$Q_1$  : كمية الحرارة المتبادلة من طرف المسعر و محتواه :

$$Q_2 = m_g \cdot L_{fus}$$

$Q_2$  : كمية الحرارة اللازمة لأنصهار الجليد :

$$Q_3 = m_g \cdot c_e (T_f - 273)$$

$Q_3$  : كمية الحرارة المكتسبة من طرف الماء الناتج من الجليد :

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \sum Q_i = 0$$

المسعر الحراري نظام أديباتيكي منه :

$$m_e c_e (T_f - T_i) + m_g \cdot L_{fus} + m_g \cdot c_e (T_f - 273) = 0$$

$$\Rightarrow L_{fus} = - \frac{m_e \cdot c_e (T_f - T_i) + (m_g \cdot c_e)(T_f - 273)}{m_g}$$

$$L_{fus} = - \frac{(200 \cdot 4,18)(285,35 - 291) + (12 \cdot 4,18)(285,35 - 273)}{12} \Rightarrow L_{fus} = 342 \text{ J/g}$$

II - 2- حساب الأنطالبي المولي لانصهار الجليد  $\Delta H_{fus}^\circ$  :

$$\Delta H_{fus}^\circ = Q_p = \frac{Q_2}{n} \Rightarrow \Delta H_{fus}^\circ = \frac{m_g \cdot L_{fus}}{m_g / M_{H_2O}} \Rightarrow \Delta H_{fus}^\circ = M_{H_2O} \cdot L_{fus}$$

$$\Delta H_{fus}^\circ = 18 \cdot 342 \Rightarrow \Delta H_{fus}^\circ = 6156 \text{ J/mol} = 6,156 \text{ kJ/mol}$$

II - (أ) - حساب الأنطالبي المولي لأحتراق الميثانول السائل  $\Delta H_{comb}^\circ$  :

$$\Delta H^\circ_{comb} = \Delta U + \Delta n_{(g)} RT \quad ; \quad \Delta n_{(g)} = \sum n_{prod} - \sum n_{react} = 1 - 1,5 = -0,5$$

$$\Delta H^\circ_{comb} = -724,76 - 0,5 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \Rightarrow \Delta H^\circ_{comb} = -726 \text{ kJ/mol}$$

(ب) - حساب انطالبي تشكيل الأيتانول السائل  $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(l))$  : بتطبيق قانون هس (Hess)

$$\Delta H^\circ_r = \sum \beta_i \Delta H_f^\circ(\text{prod}) - \sum \alpha_i \Delta H_f^\circ(\text{react})$$

$$\Delta H^\circ_{comb} = [ \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(g)) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) ] - [ \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(l)) + \frac{3}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O}_2(g)) ]$$

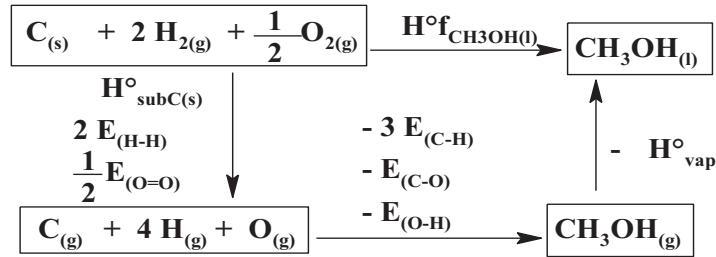
$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(l)) = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(g)) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) - \Delta H^\circ_{comb}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(l)) = (-393) + (-286) - (-726)$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(l)) = -239 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



(ج) - حساب طاقة الرابطة C-O :



$$H^{\circ}f_{CH_3OH(l)} = H^{\circ}_{subC(s)} + 2 E_{(H-H)} + \frac{1}{2} E_{(O=O)} - 3 E_{(C-H)} - E_{(C-O)} - E_{(O-H)} - H^{\circ}_{vap}$$

$$E_{(C-O)} = H^{\circ}_{subC(s)} + 2 E_{(H-H)} + \frac{1}{2} E_{(O=O)} - 3 E_{(C-H)} - E_{(O-H)} - H^{\circ}_{vap} - H^{\circ}f_{CH_3OH(l)}$$

$$E_{(C-O)} = (717) + 2(435) + 0,5(498) - 3(414) - (464) - 37,4 + 239 \Rightarrow E_{(C-O)} = 331,6 \text{ kJ / mol}$$

(أ) - II - حساب أنطالبي التفاعل  $\Delta H^{\circ}r$  :

$$\Delta H^{\circ}r = \Delta H^{\circ}f_{CH_3OH(g)} - \Delta H^{\circ}f_{CO(g)}$$

$$\Delta H^{\circ}vap = \Delta H^{\circ}f_{CH_3OH(g)} - \Delta H^{\circ}f_{CH_3OH(l)} \Rightarrow \Delta H^{\circ}f_{CH_3OH(g)} = \Delta H^{\circ}vap + \Delta H^{\circ}f_{CH_3OH(l)}$$

$$\Delta H^{\circ}f_{CH_3OH(g)} = 37,4 - 239 \Rightarrow \Delta H^{\circ}f_{CH_3OH(g)} = -201,6 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta H^{\circ}r = -201,6 + 110,5 \Rightarrow \Delta H^{\circ}r = -91,1 \text{ kJ / mol}$$

$$W = -\Delta n_{(g)} \cdot R \cdot T ; \Delta n_{(g)} = 1 - (1+2) = -2$$

(ب) - حساب العمل W :

$$W = -(-2) \cdot 8,314 \cdot 298 \Rightarrow W = +4,955 \text{ kJ}$$

(ج) - حساب درجة الحرارة T :

$$d(\Delta H^{\circ}) = \Delta C_p \cdot dT \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} d(\Delta H^{\circ}) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT$$

لدينا علاقة كيرشوف التالية :

$$\Delta H^{\circ}_{T_2} - \Delta H^{\circ}_{T_1} = \Delta C_p (T_2 - T_1) \Rightarrow T_2 = T_1 + \frac{\Delta H^{\circ}_{T_2} - \Delta H^{\circ}_{T_1}}{\Delta C_p}$$

بما أن قيم  $C_p$  لا تتعلق بدرجة الحرارة T :

$$\Delta C_p = \beta i C_{p(\text{prod})} - \alpha i C_{p(\text{react})} \Rightarrow \Delta C_p = C_{p(CH_3OH(g))} - 2C_{p(H_2(g))} - C_{p(CO(g))}$$

حساب  $\Delta C_p$  :

$$\Delta C_p = 81,1 - 2(27,8) - 28,6 \Rightarrow \Delta C_p = -3,1 \text{ J/mol.K}$$

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

حساب T :

$$T_2 = 298 + \frac{(-92,3) - (-91,1)}{(-3,1) \cdot 10^{-3}} \Rightarrow T = 685 \text{ K} = 412 \text{ }^{\circ}\text{C}$$