



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التربية الوطنية
الديوان الوطني للامتحانات والمسابقات

دورة: 2023

امتحان بكالوريا التعليم الثانوي

الشعبة: تقني رياضي

المدة: 04 سا و 30 د

اختبار في مادة: التكنولوجيا (هندسة الطرائق)

على المترشح أن يختار أحد الموضوعين الآتيين:

الموضوع الأول

يحتوي الموضوع على (04) صفحات (من الصفحة 1 من 8 إلى الصفحة 4 من 8)

التمرين الأول: (07 نقاط)

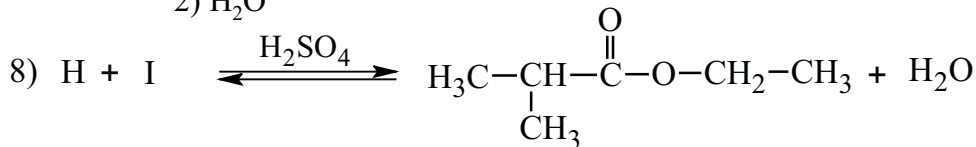
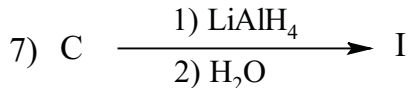
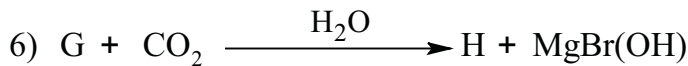
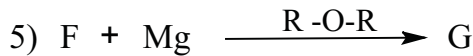
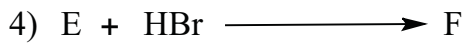
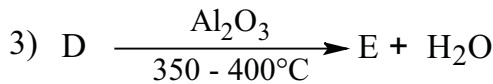
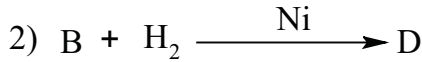
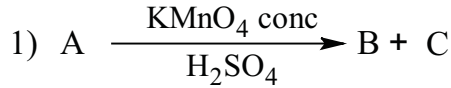
I - 1) فحم هيدروجيني (A) كثافته البخارية بالنسبة للهواء $d = 2,414$ يحتوي على 85,71% من الكربون.

أ- احسب الكتلة المولية للفحم الهيدروجيني (A).

ب- جد الصيغة المجملية للفحم الهيدروجيني (A).

يعطى: $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$

2) نُجري انطلاقا من الفحم الهيدروجيني (A) سلسلة التفاعلات الآتية:



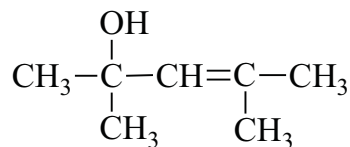
حيث المركب (B) يتفاعل مع DNPH ولا يُرجع محلول فهلنغ.

أ- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات A ، B ، C ، D ، E ، F ، G ، H ، I.

ب- استنتج مردود التفاعل (8).



II- لديك كحول (J) صيغته نصف المفصلة :



(1) الكحول (J) لا تتأكسد وظيفته الكحولية. علّل ذلك.

(2) معالجة الكحول (J) بـ KMnO_4 المركزة والساخنة في وسط حمضي تؤدي إلى مركب (K) والمركب (B) السابق.

نزع الماء من المركب (K) في وسط حمضي يعطي المركب (L).

يتفاعل المركب (L) مع الميثانول CH_3OH في وسط حمضي فينتج المركب (M).

- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات K ، L ، M .

(3) البلمرة بالضم للمركب (M) تعطي بوليمير (P) الذي يُعرف باسم «Plexiglas».

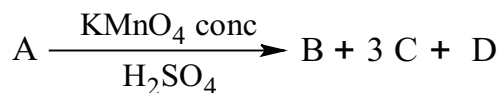
أ- اكتب معادلة تفاعل البلمرة.

ب- مثل مقطعا من البوليمير (P) يتكون من 4 وحدات بنائية.

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I- حمض دهني A له قرينة الحموضة $I_a = 184,21$ و قرينة اليود $I_i = 334,21$ ، أكسدته بـ KMnO_4 المركزة في

وسط حمضي تعطي ثلاثة أحماض على الترتيب وفق التفاعل الآتي:

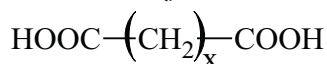


- الحمض B أحادي الكربوكسيل كتلته المولية $M_B = 116 \text{ g.mol}^{-1}$.

- الحمض C ثنائي الكربوكسيل صيغته:



- الحمض D ثنائي الكربوكسيل نسبة الأكسجين فيه تساوي 48,48% صيغته من الشكل:



(1) أ- احسب الكتلة المولية للحمض الدهني A.

ب- جد الصيغة المجملة للحمض الدهني A والصيغة نصف المفصلة لكل من B و D .

ج- اكتب الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني A.

(2) ثلاثي غليسريد TG كتلته المولية $M_{TG} = 854 \text{ g.mol}^{-1}$ وله قرينة اليود $I_i = 118,97$ يدخل في تركيبه

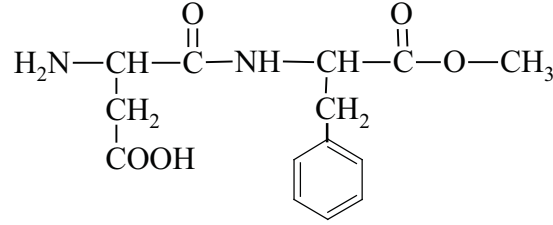
الحمض الدهني A وحمض دهني E رمزه $\text{C}_{16}:0$.

أ- احسب عدد الروابط المضاعفة الموجودة في TG.

ب- اكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة لـ TG.

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

II- الأسبارتام «L'aspartame» مُحلّي مذاقه مشابه لمذاق السكر، يستعمل كمادة مضافة إلى مشروبات «Light» صيغته:



يدخل في تركيبه حمض الأسبارتيك Asp و الفينيل ألانين Phe.

(1) اكتب الصيغة نصف المفصلة لكل من Asp و Phe.

(2) هل يعطي الأسبارتام نتيجة إيجابية مع كاشف كزانتو بروتيتيك؟ علّل.

(3) مثّل بإسقاط فيشر المُماكبات الضوئية للحمض الأميني Phe.

(4) تمّ وضع مزيج من الحمضين الأميين Asp و Phe في منتصف شريط الهجرة الكهربائية ثمّ أجريت بعد ذلك عملية الفصل عند pH=5,48 ، فكانت نتائج الهجرة الكهربائية كالاتي:

- عدم هجرة الحمض الأميني Phe

- هجرة الحمض الأميني Asp نحو القطب الموجب

يعطى الجدول الآتي:

pH _i	pKa _R	pKa ₂	pKa ₁	الحمض الأميني
؟	//	؟	1,83	Phe
؟	3,66	9,60	1,88	Asp

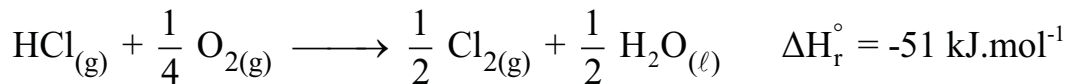
أ - استنتج قيمة pH_i للحمض الأميني Phe .

ب- احسب قيمة pKa₂ للفينيل ألانين Phe وقيمة pH_i لحمض الأسبارتيك Asp.

ج - اكتب الصيغتين الأيونيتين للحمض الأميني Asp عند pH=9,60.

التمرين الثالث: (06 نقاط)

لديك التفاعل الكيميائي الآتي عند 25°C :



(1) جد قيمة التغير في الطاقة الداخلية ΔU لهذا التفاعل عند 25°C.

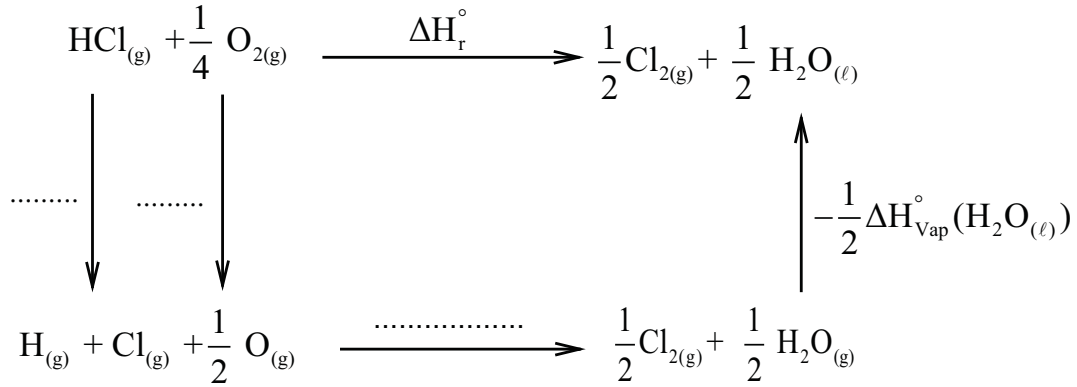
يعطى: R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

(2) احسب الأنطالبي (ΔH_f°(HCl_(g))).

يعطى: ΔH_f°(H₂O_(ℓ)) = - 286 kJ.mol⁻¹



(3) إليك المخطط الآتي:



يعطى:

الرابطة	H - Cl	O = O	Cl - Cl	O - H
E (kJ.mol ⁻¹)	431	498	243	463

أ - أكمل المخطط.

ب- احسب أنطالبي التبخر للماء (H₂O_(ℓ)) عند 25°C.

(4) احسب الأنطالبي ΔH_r[°] عند 120°C.

يعطى: أنطالبي التبخر للماء عند 100°C : ΔH_{vap}[°](H₂O) = 40,7 kJ.mol⁻¹

المركب	HCl _(g)	O _{2(g)}	Cl _{2(g)}	H ₂ O _(ℓ)	H ₂ O _(g)
Cp (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	29,12	29,36	33,91	75,29	33,58



الموضوع الثاني

يحتوي الموضوع على (04) صفحات (من الصفحة 5 من 8 إلى الصفحة 8 من 8)

التمرين الأول: (07 نقاط)

يُنْتَج بوليمير (P) من تفاعل مونوميرين M_1 و M_2 .

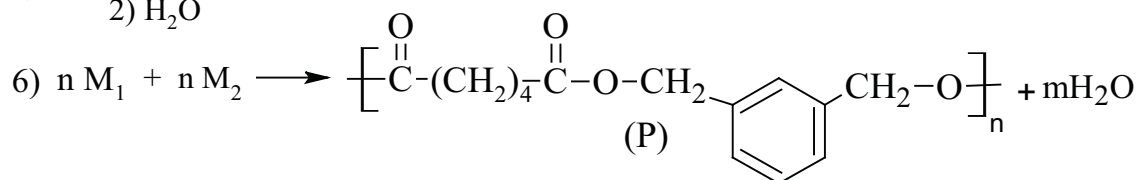
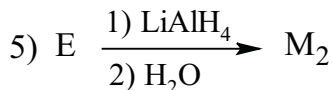
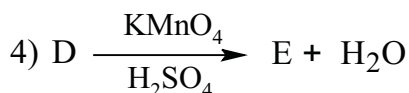
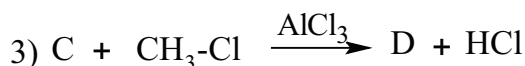
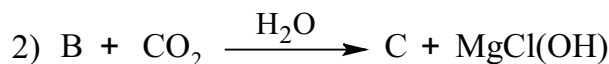
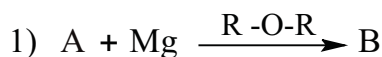
1) المونومير M_1 عبارة عن حمض ثنائي الكربوكسيل ذو سلسلة خطية مشبعة ، لتعديل 0,73g منه يلزم 20mL من محلول NaOH تركيزه $(0,5\text{mol.L}^{-1})$.

أ- احسب الكتلة المولية للمونومير M_1 .

ب- استنتج صيغته نصف المفصلة.

يعطى: $M_C = 12\text{g.mol}^{-1}$, $M_O = 16\text{g.mol}^{-1}$, $M_H = 1\text{g.mol}^{-1}$, $M_{Na} = 23\text{g.mol}^{-1}$

2) يُحضّر البوليمير (P) وفق سلسلة التفاعلات الآتية:

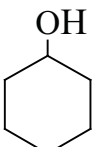


أ- استنتج صيغة المونومير M_2 .

ب- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات A ، B ، C ، D ، E.

ج- ما نوع البلمرة في التفاعل رقم 6 ؟

د- احسب درجة البلمرة للبوليمير (P) إذا كانت كتلته المولية المتوسطة $M_{(P)} = 248000 \text{ g.mol}^{-1}$.

3) يمكن تحضير المونومير M_1 انطلاقا من حلقي الهكسانول  ، H_2SO_4 و $KMnO_4$ عبر تفاعلين.

- اكتب معادلتَي التفاعلين الموافقين.

التمرين الثاني: (06 نقاط)

I- غليسيريد (G) يدخل في تركيبه حمض دهني (A).

1) أكسدة الحمض الدهني (A) بـ KMnO_4 في وجود H_2SO_4 تعطي الحمض $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ وحمض أحادي الكربوكسيل (B) ، لتعديل 2,6g من الحمض (B) يلزم 1,12g من KOH .
أ- جد الصيغة نصف المفصلة للحمض (B).

ب- استنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (A).

2) 0,1mol من الغليسيريد (G) تثبتت 25,4g من اليود I_2 .

أ- جد عدد الروابط المضاعفة الموجودة في الغليسيريد (G).

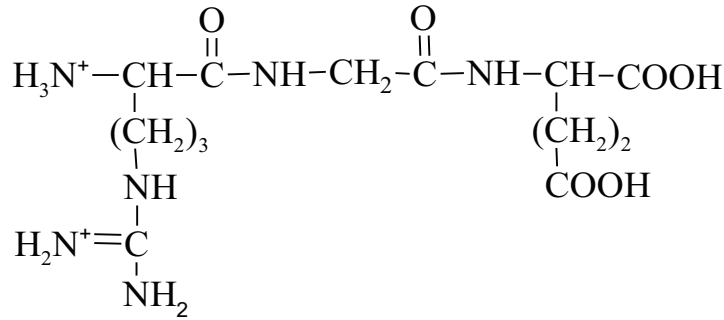
ب- أعط الصيغ نصف المفصلة الممكنة للغليسيريد (G).

ج- احسب قرينة اليود للغليسيريد (G).

يعطى :

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

II- ثلاثي الببتيد Arg-Gly-Glu صيغته عند $\text{pH}=1$ كالآتي :



1) أعط صيغة ثلاثي الببتيد عند $\text{pH}=13$.

2) اكتب صيغ الأحماض الأمينية المكونة لثلاثي الببتيد.

3) يتأين الحمض الأميني Arg عند تغير الـ pH .

أ- اكتب الصيغ الأيونية لـ Arg عند تغير الـ pH من 1 إلى 13.

ب- احسب قيمة pH_i للحمض الأميني Arg.

ج- أعط الصيغة السائدة للحمض الأميني Arg عند $\text{pH}=12$.

يعطى :

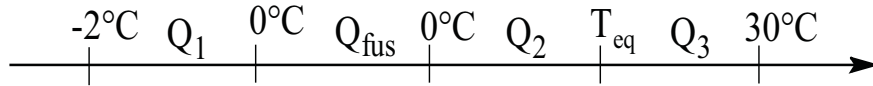
$$\text{pKa}_1 = 2,17 \quad , \quad \text{pKa}_2 = 9,04 \quad , \quad \text{pKa}_R = 12,48$$



التمرين الثالث: (07 نقاط)

I- نضع في مسعر حراري كتلة $m_1 = 200 \text{ g}$ من الماء درجة حرارته $T_1 = 30^\circ \text{C}$ ثم نضيف قطعة جليد كتلتها $m_2 = 10 \text{ g}$ و درجة حرارتها $T_2 = -2^\circ \text{C}$.

مستعينا بالمخطط الآتي :



(1) احسب Q_1 و Q_{fus} .

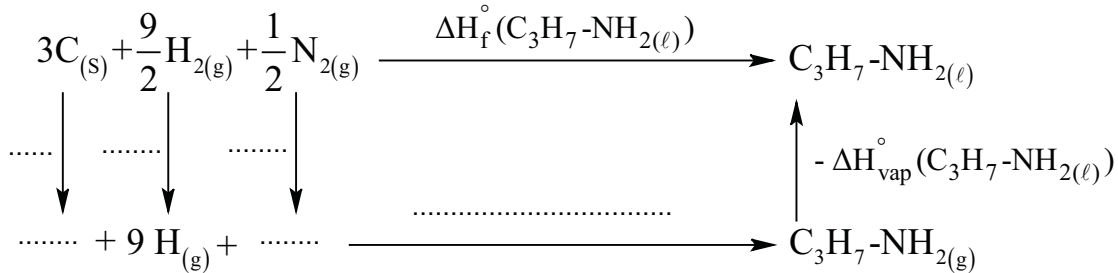
(2) جد درجة حرارة التوازن T_{eq} .

يعطى:

$$c_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} = 4,185 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad , \quad c_{\text{(glace)}} = 2,03 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_{\text{(calorimètre)}} = 200 \text{ J.K}^{-1} \quad , \quad L_{\text{f(glace)}} = 334,45 \text{ J.g}^{-1}$$

II - (1) يتشكل البروبيل أمين السائل $\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(\ell)}$ انطلاقا من عناصره النقية وفق المخطط الآتي :



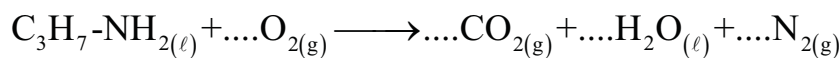
أ- أكمل المخطط.

ب- احسب أنطالبي تشكل البروبيل أمين السائل $\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(\ell)})$.

يعطى: $\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}_{(\text{s})}) = 717 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(\ell)}) = 29,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

الرابطة	H-H	C-H	$\text{N} \equiv \text{N}$	C-N	C-C	N-H
E(kJ.mol ⁻¹)	436	413	945	292	348	390

(2) يحترق البروبيل أمين السائل عند 25°C وفق التفاعل الآتي :



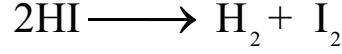
أ- وازن معادلة الاحتراق .

ب- احسب أنطالبي احتراق البروبيل أمين السائل $\Delta H_{\text{comb}}^\circ$.

يعطى: $\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) = -393 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$



III- يتفكك يود الهيدروجين HI وفق التفاعل الآتي:



متابعة تغير تركيز اليود الناتج I_2 خلال أزمنة مختلفة، أعطت النتائج المسجلة في الجدول الآتي:

t(s)	0	10	20	40	80	120	160	200
$[\text{I}_2](\text{mol.L}^{-1})$	0	0,015	0,023	0,030	0,034	0,036	0,037	0,0375

(1) ارسم المنحنى $[\text{I}_2] = f(t)$ باستعمال السلم:

$$1 \text{ cm} \longrightarrow 20 \text{ s}$$

$$1 \text{ cm} \longrightarrow 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$$

(2) احسب السرعة المتوسطة V_{moy} لتشكل اليود بين الزمنين $t_1=20\text{s}$ و $t_2=40\text{s}$.

(3) جد قيمة السرعة اللحظية V_t لتشكل اليود عند اللحظة الزمنية $t=40\text{s}$.

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الأول)
مجموع	مجزأة	
01,50	0,25	التمرين الأول: (07 نقاط) -I (1) أ- حساب الكتلة المولية للفحم الهيدروجيني A: $d = \frac{M_A}{29} \Rightarrow M_A = 29 \times d = 29 \times 2,414 \quad \boxed{M_A = 70 \text{ g.mol}^{-1}}$ ب- إيجاد الصيغة المجملة للفحم الهيدروجيني A: $A : C_x H_y \quad M_A = 70 \text{ g.mol}^{-1}$ $C\% = 85,71\%$ $H\% = 100\% - 85,71\% = 14,29\%$ $\frac{12x}{85,71\%} = \frac{y}{14,29\%} = \frac{M_A}{100\%}$ $x = \frac{70 \times 85,71}{12 \times 100} = \boxed{5} \quad y = \frac{70 \times 14,29}{1 \times 100} = \boxed{10}$ الصيغة المجملة لـ A: C_5H_{10}
	0,25	
	0,25	
	2 x 0,25	
	0,25	
02,50	9 x 0,25	(2) أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات A ، B ، C ، D ، E ، F ، G ، H ، I : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (A) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ (B) CH_3-COOH (C) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ (D) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ (E) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array}$ (F) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{MgBr} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (G) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (H) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ (I)
	0,25	ب- مردود التفاعل (8): هو 67%

00,50	0,50	-II (1) المركب (J) لا تتأكسد وظيفته الكحولية لأنه كحول ثالثي (أو الكربون الوظيفي لا يحتوي هيدروجين) . (2) الصيغ نصف المفصلة للمركبات K ، L ، M :
01,50	3 x 0,50	(K) $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ (L) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ (M) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3$
01,00	0,50	(3) أ- معادلة تفاعل البلمرة: $n \text{ CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3 \longrightarrow \left[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3 \right]_n$
	0,50	ب- مقطع من البوليمير (P) يتكون من 4 وحدات بنائية: $\cdots \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3 \cdots$
02,75	0,25	التمرين الثاني: (07 نقاط) I - (1) أ- حساب الكتلة المولية للحمض الدهني A: $\left. \begin{array}{l} M_A \longrightarrow M_{\text{KOH}} \times 10^3 \\ 1 \text{ g} \longrightarrow I_a \end{array} \right\} \Rightarrow M_A = \frac{1 \times M_{\text{KOH}} \times 10^3}{I_a}$ 0,125 $M_A = \frac{56 \times 10^3 \times 1}{184,21} \quad \boxed{M_A = 304 \text{ g.mol}^{-1}}$ ب- الصيغة المجملة للحمض الدهني A: $\left. \begin{array}{l} M_A \longrightarrow n M_{I_2} \\ 100 \text{ g} \longrightarrow I_i \end{array} \right\} \Rightarrow n = \frac{M_A \times I_i}{M_{I_2} \times 100}$ 0,125 $n = \frac{304 \times 334,21}{254 \times 100} \Rightarrow \boxed{n = 4}$

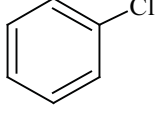
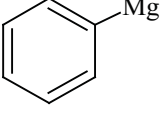
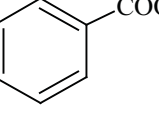
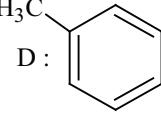
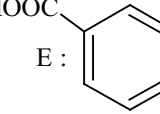
		عدد الروابط المضاعفة هو 4 ومنه الصيغة العامة للحمض تكون من الشكل: $C_nH_{2n-8}O_2$
0,25		$M_A = 14n - 8 + 32 = 304 \Rightarrow n=20$
0, 25		الصيغة المجملة للحمض الدهني A هي $C_{20}H_{32}O_2$ - الصيغة نصف المفصلة للحمض B :
		$M_B = M(C_nH_{2n}O_2) = 14n + 32 = 116 \text{ g.mol}^{-1}$
0, 25		$n = \frac{116-32}{14} = 6$
		ومنه الصيغة نصف المفصلة للحمض B:
0, 25		$CH_3-(CH_2)_4-COOH$
		- الصيغة نصف المفصلة للحمض D :
0, 25		D: $HOOC-(CH_2)_x-COOH$
		$\left. \frac{4 \times 16}{48,48} = \frac{M_D}{100} \right\} \Rightarrow M_D = \frac{4 \times 16 \times 100}{48,48} \quad \boxed{M_D = 132 \text{ g.mol}^{-1}}$
0,25		$132 = 45 + 14x + 45 \Rightarrow 14x=42 \Rightarrow \boxed{x=3}$
		ملاحظة: تقبل الإجابة $A_{C:20} = B_{C:6} + 3C_{C:3} + D_{C:n}$ $20 = 6 + 9 + n \Rightarrow n = 5$ الصيغة نصف المفصلة للحمض D:
0,25		$HOOC-(CH_2)_3-COOH$
		ج- الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني A :
0,25		A: $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_3-COOH$ $CH_3-(CH_2)_3-(CH_2-CH=CH)_4-(CH_2)_3-COOH$ وأ
		(2) أ- حساب عدد الروابط المضاعفة الموجودة في TG:
01,00	0,25	$M_{TG} \longrightarrow n M_{I_2}$ $100g \longrightarrow I_i$
	0,25	$\left. \begin{array}{l} 854 \text{ g.mol}^{-1} \longrightarrow n \times 254 \text{ g.mol}^{-1} \\ 100 \text{ g} \longrightarrow I_i \end{array} \right\} \Rightarrow n = \frac{854 \times 118,97}{254 \times 100} \Rightarrow \boxed{n = 4}$

		ب- كتابة الصيغ نصف المفصلة الممكنة لـ TG: $ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3 \end{array} $ $ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3 \end{array} $
00,50	2 x 0,25	(1) الصيغة نصف المفصلة لكل من Asp و Phe: $ \begin{array}{cc} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} & \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ & \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ & \\ \text{COOH} & \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Asp} & \text{Phe} \end{array} $
00,50	0,50	(2) الأسبارتام يعطي نتيجة إيجابية مع كاشف كزانتو بروتينيك لاحتوائه على حمض أميني عطري Phe .
00,50	2 x 0,25	(3) تمثيل الماكبات الضوئية للحمض الأميني Phe حسب إسقاط فيشر: $ \begin{array}{ccc} \text{COOH} & & \text{COOH} \\ & & \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} & \text{---} & \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ & & \\ \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $
01,75	0,25	(4) أ- استنتاج قيمة $\text{pH}_i(\text{Phe})$: Phe لا يهاجر عند $\text{pH}=5,48$ كونه أيون متعادل كهربائياً و منه $\text{pH}_i(\text{Phe})=5,48$

		ب - حساب قيمة pK_{a2} للفنيل ألانين و pH_i لحمض الأسبارتيك : $pH_i = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} \Rightarrow pK_{a2} = 2pH_i - pK_{a1}$ $pK_{a2} = 2(5,48) - 1,83 \quad \boxed{pK_{a2} = 9,13}$ Asp حمض أميني حامضي $pH_i = \frac{pK_{a1} + pK_{aR}}{2}$ $pH_i = \frac{1,88 + 3,66}{2} \quad \boxed{pH_i = 2,77}$ ج - الصيغتين الأيونيتين للحمض الأميني Asp عند $pH=9,60$: أي عند $pH=pK_{a2}$ $H_3N^+ - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_2 \\ \\ COO^- \end{array}}{CH} - COO^- , \quad H_2N - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_2 \\ \\ COO^- \end{array}}{CH} - COO^-$ التمرين الثالث: (06 نقاط) I - إيجاد قيمة التغير في الطاقة الداخلية ΔU عند $25^\circ C$: $HCl_{(g)} + \frac{1}{4} O_{2(g)} \longrightarrow \frac{1}{2} Cl_{2(g)} + \frac{1}{2} H_2O_{(l)} \quad \Delta H_r^\circ = -51 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta H_r^\circ = \Delta U + \Delta n_g RT \Rightarrow \Delta U = \Delta H_r^\circ - \Delta n_g RT , \quad T = 25 + 273 = 298K$ $\Delta n_g = \frac{1}{2} - \left(1 + \frac{1}{4}\right) = -0,75$ $\Delta U = -51 - [(-0,75) \times 8,314 \times 298 \times 10^{-3}]$ $\boxed{\Delta U = -49,14 \text{ kJ.mol}^{-1}}$ 2) حساب الأنطالبي $\Delta H_f^\circ (HCl_{(g)})$: $HCl_{(g)} + \frac{1}{4} O_{2(g)} \longrightarrow \frac{1}{2} Cl_{2(g)} + \frac{1}{2} H_2O_{(l)} \quad \Delta H_r^\circ = -51 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{réactifs})$ $\Delta H_r^\circ = \left[\frac{1}{2} \Delta H_f^\circ (Cl_{2(g)}) + \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ (H_2O_{(l)}) \right] - \left[\Delta H_f^\circ (HCl_{(g)}) + \frac{1}{4} \Delta H_f^\circ (O_{2(g)}) \right]$ $-51 = \left[\frac{1}{2}(0) + \frac{1}{2}(-286) \right] - \left[\Delta H_f^\circ (HCl_{(g)}) + \frac{1}{4}(0) \right]$ $\Delta H_f^\circ (HCl_{(g)}) = 51 - 143$ $\boxed{\Delta H_f^\circ (HCl_{(g)}) = -92 \text{ kJ.mol}^{-1}}$
0,25		
0,25		
0,25		
0,25		
2x0,25		
01,00		
0,50		
0,25		
0,25		
01,00		
0,50		
0,50		

01,75	4x0,25	(3) أ- إكمال المخطط: $ \begin{array}{ccc} \text{HCl}_{(g)} + \frac{1}{4} \text{O}_{2(g)} & \xrightarrow{\Delta H_r^\circ} & \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \\ \downarrow E_{\text{H-Cl}} & & \uparrow -\frac{1}{2} \Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) \\ \frac{1}{4} E_{\text{O=O}} & & \\ \downarrow & & \\ \text{H}_{(g)} + \text{Cl}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{(g)} & \xrightarrow[-E_{\text{O-H}}]{-\frac{1}{2} E_{\text{Cl-Cl}}} & \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_{(g)} \end{array} $
		ب- حساب أنطالبي التبخر للماء $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)})$ عند 25°C: $\Delta H_r^\circ = E_{\text{H-Cl}} + \frac{1}{4} E_{\text{O=O}} - \frac{1}{2} E_{\text{Cl-Cl}} - E_{\text{O-H}} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)})$ $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 2 \left[E_{\text{H-Cl}} + \frac{1}{4} E_{\text{O=O}} - \frac{1}{2} E_{\text{Cl-Cl}} - E_{\text{O-H}} - \Delta H_r^\circ \right]$ $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 2 \left[431 + \frac{1}{4}(498) - \frac{1}{2}(243) - 463 - (-51) \right]$ $\boxed{\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
		(4) حساب الأنطالبي ΔH_r° عند 120°C: هناك تغير في الحالة الفيزيائية للماء من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية $T_0 = 25 + 273 = 298\text{K}, T_1 = 100 + 273 = 373\text{K}, T_2 = 120 + 273 = 393\text{K}$ $\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_{p1} dT + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p2} dT$ $\Delta C_{p1} = \left[\frac{1}{2} C_p(\text{Cl}_{2(g)}) + \frac{1}{2} C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) \right] - \left[C_p(\text{HCl}_{(g)}) + \frac{1}{4} C_p(\text{O}_{2(g)}) \right]$ $\Delta C_{p1} = \left[\frac{1}{2}(33,91) + \frac{1}{2}(75,29) \right] - \left[(29,12) + \frac{1}{4}(29,36) \right]$ $\boxed{\Delta C_{p1} = 18,14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$ $\Delta C_{p2} = \left[\frac{1}{2} C_p(\text{Cl}_{2(g)}) + \frac{1}{2} C_p(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) \right] - \left[C_p(\text{HCl}_{(g)}) + \frac{1}{4} C_p(\text{O}_{2(g)}) \right]$ $\Delta C_{p2} = \left[\frac{1}{2}(33,91) + \frac{1}{2}(33,58) \right] - \left[(29,12) + \frac{1}{4}(29,36) \right]$ $\boxed{\Delta C_{p2} = -2,715 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$

	0,25	$\Delta H_{393}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{373} \Delta C_{p1} dT + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \int_{373}^{393} \Delta C_{p2} dT$ $\Delta H_{393}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta C_{p1} (T_1 - T_0) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \Delta C_{p2} (T_2 - T_1)$ $\Delta H_{393}^{\circ} = -51000 + 18,14(373 - 298) + \frac{1}{2}(40700) - 2,715(393 - 373)$ $\Delta H_{393}^{\circ} = -51000 + 1360,5 + 20350 - 54,3 = -29343,8 \text{ J.mol}^{-1}$
	0,50	$\Delta H_{393}^{\circ} = -29,34 \text{ kJ.mol}^{-1}$

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)
مجموع	مجزأة	
01,75		التمرين الأول: (07 نقاط) 1 أ- حساب الكتلة المولية للمونومير M_1 : $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH} + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{NaOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COONa} + 2\text{H}_2\text{O}$ $1\text{mol}(M_1) \longrightarrow 2\text{mol}(\text{NaOH})$ $\left. \begin{array}{l} M(M_1) \longrightarrow 2 \times M(\text{NaOH}) \\ 0,73\text{g} \longrightarrow 0,5 \times 20 \times 10^{-3} \times 40 \end{array} \right\} \Rightarrow M(M_1) = \frac{0,73\text{g} \times 2 \times M(\text{NaOH})}{0,5 \times 20 \times 10^{-3} \times 40}$ $M(M_1) = 146\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ طريقة أخرى: $n(\text{NaOH}) = 2n(M_1) \Rightarrow n(M_1) = \frac{n(\text{NaOH})}{2} = \frac{C \times V}{2} = \frac{0,5 \times 20 \times 10^{-3}}{2} = 5 \times 10^{-3} \text{mol}$ $M(M_1) = \frac{m}{n(M_1)} = \frac{0,73}{5 \times 10^{-3}} = 146\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ب- استنتاج الصيغة نصف المفصلة للمونومير M_1: لدينا: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ $M(M_1) = 14n + 90 = 146 \Rightarrow n = \frac{146 - 90}{14} = 4, \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
	0,25	
	0,50	
	0,25	
4,25		2 أ- استنتاج صيغة المونومير M_2 : $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ ب - إيجاد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: A:  B:  C:  D:  E:  ج- نوع البلمرة في التفاعل رقم 6: بلمرة بالتكاثف
	0,50	
	5x0,50	
	0,50	

		د- حساب درجة البلمرة : $M_{\text{motif}} = 14 \times 12 + 16 + 4 \times 16 = 248 \text{ g.mol}^{-1}$ $n = \frac{M_p}{M_{\text{motif}}} = \frac{248000}{248} = 1000$ (3) كتابة معادلتَي التفاعلين: $\text{Cyclohexanol} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Cyclohexene} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cyclohexene} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
01,00	0,50 0,50	ملاحظة: تقبل الإجابة التالية $\text{Cyclohexanol} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{Cyclohexanone}$ $\text{Cyclohexanone} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
		التمرين الثاني: (06 نقاط) -I 1 أ- إيجاد الصيغة نصف المفصلة للحمض (B) : $\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol B} \longrightarrow 1 \text{ mol KOH} \\ M_B (\text{g / mol}) \longrightarrow 56 (\text{g / mol}) \\ 2,6 \text{ g} \longrightarrow 1,12 \text{ g} \end{array} \right\} \Rightarrow M_B = \frac{2,6 \times 56}{1,12} = 130 \text{ g.mol}^{-1}$ $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ $15 + 14n + 45 = 130 \Rightarrow n = \frac{130 - 60}{14} = 5$ $B : \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{COOH}$
01,25	0,25 0,25 0,25	ب - استنتاج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (A): $A : \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$
01,75	0,50	2 أ- إيجاد عدد الروابط المضاعفة الموجودة في الغليسريد (G): $\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol G} \longrightarrow x \text{ mol I}_2 \\ 0,1 \text{ mol} \longrightarrow \frac{25,4}{254} \text{ mol} \end{array} \right\} \Rightarrow x = 1$ توجد رابطة مزدوجة واحدة في الغليسريد (G).

		ب- بما أن الغليسريد يحتوي على رابطة مزدوجة واحدة فإنه أحادي الغليسريد والصيغ نصف المفصلة الممكنة له هي: $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH-O-C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \end{array} \text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \end{array} \text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3 \\ \\ \text{CH-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$ ج- حساب قرينة اليود للغليسريد (G) : $M_G = 19 \times 12 + 36 + 4 \times 16 = 328 \text{ g.mol}^{-1}$ $\left. \begin{array}{l} M_G \longrightarrow 254 \\ 328 \longrightarrow 254 \\ 100 \text{ g} \longrightarrow I_i \end{array} \right\} \Rightarrow I_i = \frac{254 \times 100}{328} = 77,44$ ملاحظة: طريقة أخرى لحساب M_G : $M_G + M_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{glycérol}} + M_A$ $M_G = 92 + 254 - 18 = 328 \text{ g.mol}^{-1}$ -II (1) صيغة ثلاثي البيبتيد عند $\text{pH} = 13$: $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N-CH-C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \end{array} \text{NH-CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \end{array} \text{NH-CH-COO}^- \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_3 \qquad \qquad \qquad (\text{CH}_2)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH} \qquad \qquad \qquad \text{COO}^- \\ \\ \text{HN=C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
00,50	0,50	

00,75	3x0,25	(2) كتابة صيغ الأحماض الأمينية المكونة للبيبتيد: $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{Glu}}{\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}}-\text{COOH}, \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}, \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{Gly}}{\underset{\text{CH}_2}}{\text{CH}}-\text{COOH}, \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{Arg}}{\underset{\text{NH}}{\underset{\text{NH}_2}}{\text{CH}}}-\text{COOH}$
01,75	4x0,25	(3) أ- كتابة الصيغ الأيونية لـ Arg عند تغير قيمة الـ pH من 1 إلى 13: $\begin{array}{ccccccc} 1 & & \text{pKa}_1=2,17 & & \text{pKa}_2=9,04 & & \text{pH}_i & & \text{pKa}_R=12,48 & & 13 \\ \hline \text{H}_3\text{N}^+-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{NH}}{\text{CH}}}-\text{COOH} & \rightleftharpoons & \text{H}_3\text{N}^+-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{NH}}{\text{CH}}}-\text{COO}^- & \rightleftharpoons & \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{NH}}{\text{CH}}}-\text{COO}^- & \rightleftharpoons & \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{NH}}{\text{CH}}}-\text{COO}^- \end{array}$
	2x0,25	ب - حساب قيمة pH_i لـ Arg: $\text{pH}_i(\text{Arg}) = \frac{\text{pKa}_2 + \text{pKa}_R}{2} = \frac{9,04 + 12,48}{2} = 10,76$
	0,25	ج - الصيغة السائدة لـ Arg عند $\text{pH}=12$ هي: $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{NH}}{\text{CH}}}-\text{COO}^-$

التمرين الثالث : (07 نقاط)

(1 - I) حساب كمية الحرارة Q₁ و Q_{fus}:

01,00

0,50

$$Q_1 = m_2 c_g \Delta T = m_2 c_g (273 - T_2) = 10 \times 2,03 (273 - 271) = 40,6 \text{ J}$$

0,25

$$Q_{\text{fus}} = m_2 L_{\text{f(glace)}}$$

0,25

$$Q_{\text{fus}} = 10 \times 334,45 = 3344,5 \text{ J}$$

(2) حساب درجة حرارة التوازن T_{eq}:

01,00

0,25

$$Q_2 = m_2 c_e (T_{\text{eq}} - 273) = 10 \times 4,185 T_{\text{eq}} - 10 \times 4,185 \times 273 = 41,85 T_{\text{eq}} - 11425,05$$

0,25

$$Q_3 = (C_{\text{cal}} + m_1 c_e)(T_{\text{eq}} - T_1) = (200 + 200 \times 4,185) T_{\text{eq}} - (200 + 200 \times 4,185) T_1$$

$$= 1037 T_{\text{eq}} - 1037 \times 303 = 1037 T_{\text{eq}} - 314211$$

0,25

$$\sum Q = 0$$

$$Q_1 + Q_{\text{fus}} + Q_2 + Q_3 = 0$$

$$40,6 + 3344,5 + 41,85 T_{\text{eq}} - 11425,05 + 1037 T_{\text{eq}} - 314211 = 0$$

0,25

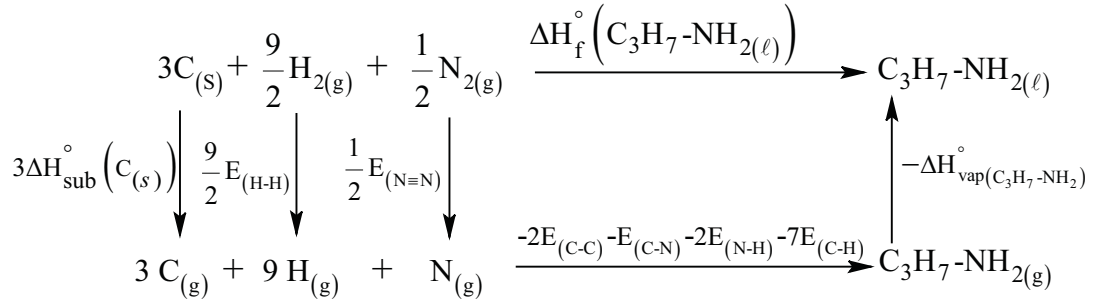
$$1078,85 T_{\text{eq}} - 322250,95 = 0 \Rightarrow T_{\text{eq}} = \frac{322250,95}{1078,85} = 298,7 \text{ K} = 25,7^\circ \text{C}$$

-II

(1) أ- إكمال المخطط:

01,75

1,00



ب - حساب أنطالبي تشكل بروبيل أمين السائل $\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(\ell)})$

0,50

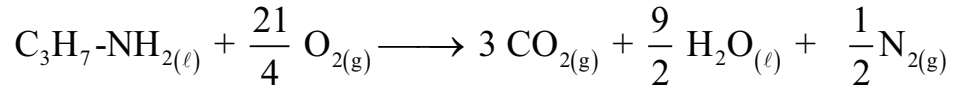
$$\begin{aligned}
 \Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(\ell)}) &= 3\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) + \frac{9}{2}E_{(\text{H-H})} + \frac{1}{2}E_{(\text{N}\equiv\text{N})} - 2E_{(\text{C-C})} - E_{(\text{C-N})} \\
 &\quad - 2E_{(\text{N-H})} - 7E_{(\text{C-H})} - \Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_2)
 \end{aligned}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(\ell)}) = 3(717) + \frac{9}{2}(436) + \frac{1}{2}(945) - 2(348) - 292 - 2(390) - 7(413) - 29,2$$

0,25

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(\ell)}) = -102,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(2) أ- موازنة معادلة الاحتراق:



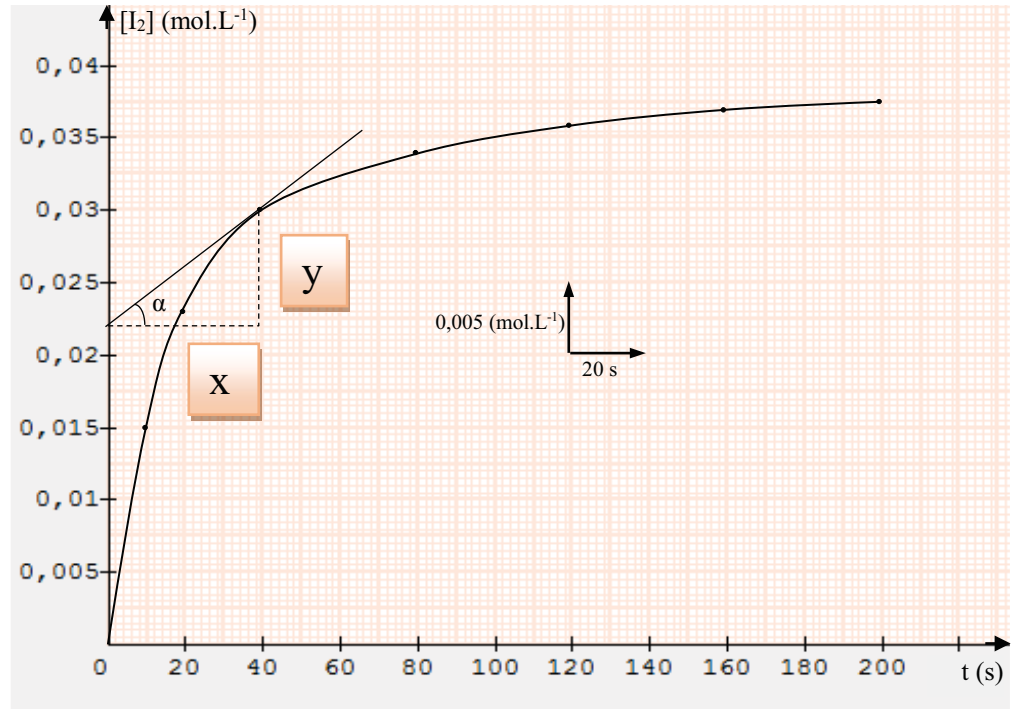
ب - حساب انطالبي احتراق بروبييل أمين السائل $\Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(\ell)})$:

$$\Delta H_{\text{comb}}^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(\ell)}) = \sum \Delta H_f^0(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{reactifs})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{comb}}^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(\ell)}) &= 3\Delta H_f^0(\text{CO}_{2(\text{g})}) + \frac{9}{2}\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) - \Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_{2(\ell)}) \\ &\quad - \frac{21}{4}\Delta H_f^0(\text{O}_{2(\text{g})}) \\ &= 3(-393) + \frac{9}{2}(-286) - (-102,7) - \frac{21}{4}(0) \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{comb}}^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_2)_{(\ell)} = -2363,3 \text{ kJ/mol}$$

III- (1) رسم المنحنى $[I_2]=f(t)$:



(2) حساب السرعة المتوسطة V_{moy} :

$$V_{\text{moy}} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{[I_2]_2 - [I_2]_1}{t_2 - t_1} = \frac{0,030 - 0,023}{40 - 20} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(3) إيجاد قيمة السرعة اللحظية V_t عند $t=40\text{s}$:

$$\text{tg} \alpha = \frac{y \times 0,005}{x \times 20} = \frac{1,6 \times 0,005}{2 \times 20}$$

$$V_t = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$