

امتحان البكالوريا التجريبي ماي 2022

المدة : 4 ساعات و 30 د

الموضوع الأول

المادة : تكنولوجيا

التمرين الأول : (5 نقاط)

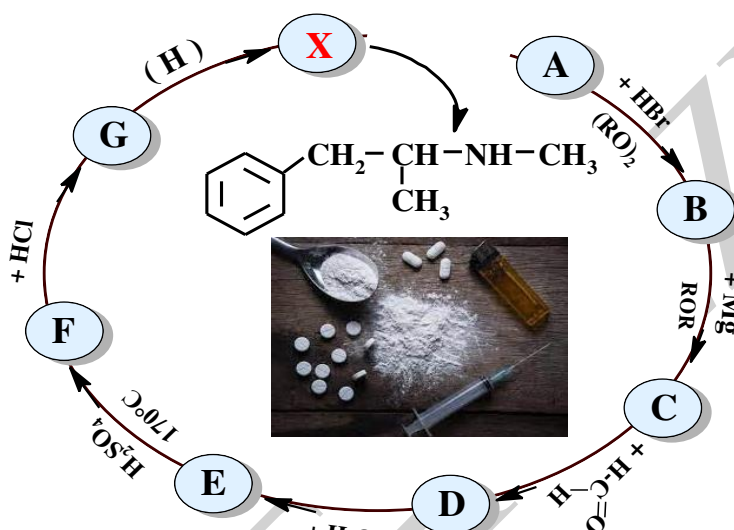
$M_{(O)} = 16 \text{ g/mol}$
 $M_{(N)} = 14 \text{ g/mol}$
 $M_{(C)} = 12 \text{ g/mol}$
 $M_{(H)} = 1 \text{ g/mol}$

I - 1- يؤدي الاحتراق التام لـ 3,1 g من أمين أليفاتي (H) الى انطلاق 1,12 L من غاز الأوت N_2 (حجوم الغازات مقاسة في الشروط النظامية)

(أ)- اكتب معادلة تفاعل الاحتراق الحادث .

(ب)- أوجد الصيغة المجملة و نصف المفصلة للأمين (H)

2- يدخل الأمين (H) في تحضير مركب (X) يدعى بالميثامفيتامين "Methamphétamine" الذي هو مخدر خطير اذ يتسبب في مجموعة من مشاكل صحية مثل انخفاض نبضات القلب ، ارتفاع ضغط الدم ، تشوهات في الوجه و الشيوخة المبكرة .



(أ)- عين الصيغ نصف المفصلة للمركبات :

G , F , E , D , C , B , A

(ب)- أعط الاسم النظامي للمركب (X) ،
ما نوع الوظيفة التي يحتويها و ما صنفها ؟

(ج)- يمتاز المركبين (G) و (F') الذي هو
متماكب موضعي مع المركب (F)
بنوعين من التماكب الفراغي ، ما هما ؟
برر اجابتك و مثل المتماكبات الفراغية
لكل منهما .

(د)- اقترح سلسلة من تفاعلات كيميائية تسمح
بتحضير المركب (A) انطلاقا من حمض
البنزويك C_6H_5COOH

II - بروم الإيثيل CH_3-CH_2-Br له إستعمالات عديدة : كمبيد للحشرات ، كمطهر للخشب من الفطريات كما يستعمل أحيانا كمذيب في عملية إستخلاص الزيوت النباتية من الحبوب

- يتم تحضير بروم الأيتيل C_2H_5-Br في المخبر بتسخين المزيج المتكون من :

✓ 15 ml من C_2H_5-OH ($d = 0.8$, $P = 96\%$)

✓ 40 g من KBr

✓ 50 ml من H_2SO_4 مركز

- تكثف أبخرة بروم الأيتيل الناتج و تستقبل على شكل قطرات زيتية داخل وعاء يحتوي على قطع جليد ،

- بعد فصل طبقة بروم الأيتيل عن الطبقة المائية و تنقيتها قدر حجمها بـ $V = 13 \text{ ml}$.

علمنا أن كثافة بروم الأيتيل $d = 1.46$ و درجة غليانه $39^\circ C$.

1- أكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحادث ؟

2- ما هي العمليات التي سمحت بفصل و تنقية طبقة بروم الأيتيل ؟ برر اجابتك .

3- أحسب عدد مولات كل من الكحول C_2H_5-OH و KBr . استنتج المتفاعل المحد

4- أحسب مردود هذه التجربة (R) . يعطى
K : 39 g / mol , Br : 80 g / mol

التمرين الثاني: (6 نقاط)

I - يشتهر زيت الأركان (L'huile d'argan) بفوائده الصحية و الجمالية إذ يدخل في تركيب العديد من مستحضرات التجميل .
 تجارب أنجزت علي عينة من هذا الزيت أوضحت أن قرينة تصبئه $I_s = 191,82$, وأنه يحتوي أساسا على غليسيريد ثلاثي (TG) كتلته $M_{TG} = 880 \text{ g/mol}$ و أحماض دهنية حرة AG_1 و AG_2 هي نفسها التي تدخل في تركيب TG

1- عرف قرينة التصبن I_s

2- لتعديل 2g من الحمض الدهني AG_1 , لزم حجم قدره $V=14,2 \text{ ml}$ من محلول KOH تركيزه 0.5 mol/l .

أ- أحسب الكتلة المولية M_{AG_1} .

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

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

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

أ- احسب الكتلة المولية M_{AG_2}

ب- احسب عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها

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

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

5- اكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة للغليسيريد الثلاثي TG

6- إذا كان الزيت يحتوي على $X\%$ من الثلاثي غليسيريد TG , $Y\%$ من الحمض AG_1 و 5% من الحمض AG_2 .

أ- احسب النسبة X لـ TG في زيت الأركان علما أن قرينة أسترة

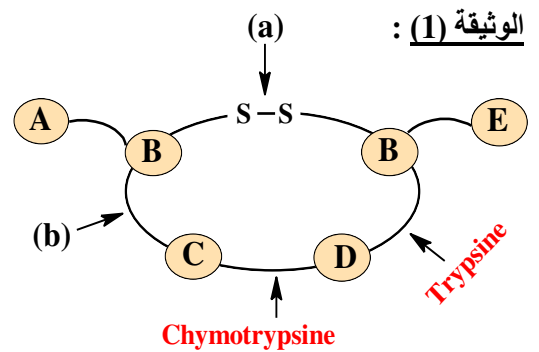
هذا الزيت $I_{e(\text{huile})} = 171,81$

ب- احسب قرينة الحموضة $I_{a(\text{huile})}$ للزيت و استنتج النسبة Y للحمض AG_1

ب - احسب قرينة اليود I_i لهذا الزيت .

II – لدينا الببتيد الممثل في الوثيقة (1) و مجموعة من أحماض أمينية في الوثيقة (2) الممثلة للجدول

الـ ح.أ	الجذر -R	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{aR}	pHi
Pro	$\text{HN}-\text{COOH}$ (كاملة)	1,95	10,64	////	6,30
Arg	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$ NH	2,17	9,04	12,48	?
Cys	$\text{HS}-\text{CH}_2-$	1,96	10,28	?	5,07
Thr	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-$	2,09	9,10	////	5,60
Asp	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-$	1,88	9,60	3,66	2,77
Phe	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	1,83	9,13	////	5,48



1- أعط اسم الرابطة (a) و اسم الرابطة (b)

2- أحسب pHi الأرجينين Arg و pK_{aR} السيستئين Cys

3- علما أن تعديل 10 ml من محلول الحمض (A) $(0,1 \text{ mol/L})$ يستلزم 20 ml من محلول الصود $(0,1 \text{ mol/L}) \text{NaOH}$ و أن الحمض (E) يعطي مع النينهيندين مركب أصفر. عين الأحماض الأمينية المكونة للبيبتيد و صنفها .

4- أكتب صيغة هذا البيبتيد عند $\text{pH}=1$

5- (أ) - مثل الأشكال الأيونية للأرجينين Arg عند تغيير الـ pH من 1 إلى 13 .

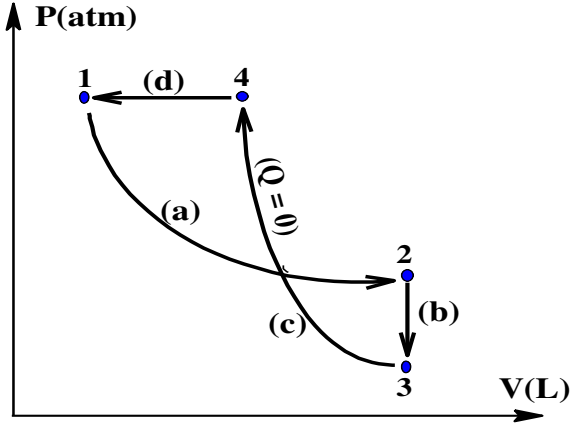
(ب) - عند اية قيمة من الـ pH يكون عندها الأرجينين 100% على شكل كاتيون A^+ ؟

(ج) - في أي مجال من الـ pH يهجر على شكل كاتيون A^{2+} ؟

6- نخضع للهجرة الكهربائية مزيج الأحماض الأمينية التالية : Asp ، Cys ، Pro

- (أ) - عين قيمة الـ pH المثالية لفصل هذه الأحماض فصلا تاما .
 (ب) - مثل على شريط الهجرة مواقع هذه الأحماض مبررا اجابتك .

التمرين الثالث : (6 نقاط)



I - لدينا مخطط كلايرون الممثل لسلسلة من تحولات عكسية لـ 0,2 mol من غاز مثالي مع معطيات اخرى مدونة في الجدول :

الحالة	P(atm)	V(L)	T(K)
①	10	1	610
②	P_2	5	610
③	1	V_3	305
④	P_4	3	T_4

1- ما نوع كل تحول ؟

2- احسب قيم متغيرات الحالة المجهولة T_4, P_4, V_3, P_2

3- احسب العمل W ، كمية الحرارة Q ، الطاقة الداخلية ΔU و الأنطالبي ΔH لكل تحول .

4- احسب ΔU للدورة كاملة .

يعطى : $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 8,314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $C_p/C_v = 5/3$
 $1 \text{ atm} = 1,013.10^5 \text{ Pa}$; $1\text{L} = 10^{-3} \text{ m}^3$

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



1- احسب الأنطالبي المولي لاحتراق البنزن السائل $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$. يعطى : $\Delta H^\circ_f C_6H_6(l) = +49 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H^\circ_f CO_2(g) = -393.7 \text{ kJ/mol}$ ، $\Delta H^\circ_f H_2O(l) = -285.8 \text{ kJ/mol}$

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

أ- احسب كمية الحرارة المبادلة خلال التجربة Q . يعطى : $C : 12 \text{ g/mol}$ ، $H : 1 \text{ g/mol}$

ب- احسب مقدار التغيير في درجة الحرارة ΔT الذي يرافق التفاعل .

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

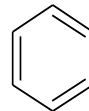
ب- احسب حرارة تفاعل تشكيل البنزن السائل عند حجم ثابت . يعطى $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

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

المركب	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$O_2(g)$	$C_6H_6(l)$
$C_p(\text{J/mol.K})$	37	75,3	29,3	$136,1 + 2,8.10^{-3}T$

5- احسب طاقة الرابطة $C=C$ في البنزن السائل $C_6H_6(l)$ ، يعطى :

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



$$\Delta H^\circ_{\text{vap}}(C_6H_6(l)) = 32 \text{ kJ/mol} ; \quad \Delta H^\circ_{\text{sub}}(C(s)) = 717 \text{ kJ/mol}$$

التمرين الرابع : (3 نقاط)

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



دراسة حركية هذا التفاعل أعطت النتائج الآتية :

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

- 1- ارسم المنحنى البياني $[\text{ClO}^-] = f(t)$ باستعمال السلم المناسب .
- 2- احسب السرعة المتوسطة لتفكك الشوارد ClO^- في المجال الزمني [100-20]
- 3- احسب السرعة اللحظية لتفكك هذه الشوارد عند اللحظة $t = 60 \text{ min}$.
- 4- استنتج السرعة اللحظية لتشكيل كل من الشوارد ClO_3^- و Cl^- عند نفس اللحظة $t = 60 \text{ min}$.
- 5- علما أن ثابت السرعة لهذا التفاعل $k = 0.2 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1}$
 - أ- استنتج رتبة هذا التفاعل ، برر إجابتك ، و احسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$
 - ب- أكتب قانون السرعة لهذا التفاعل و احسب السرعة اللحظية V_t عند اللحظة $t = 2 \text{ h}$
 - ج- عند أية لحظة من الزمن لن يبقى سوى 10 % من التركيز الابتدائي للشوارد ClO^- ؟

بالتوفيق

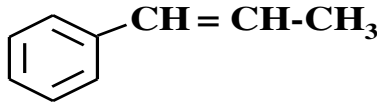
تصحيح امتحان البكالوريا التجريبي
ماي 2022 (الموضوع الأول)

40

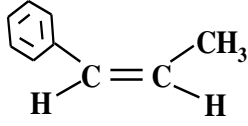
التنقيط		الموضوع الأول (ماي 2022)	تصحيح التمرين الأول (10 نقاط)																
المجموع	الجزئي																		
		<p>I- 1- لدينا الاحتراق التام لأمين أليفاتي (H):</p> <p>(أ) - معادلة تفاعل الاحتراق الحادث :</p> $C_nH_{2n+3}N + \left(\frac{6n+3}{4}\right)O_2 \longrightarrow n CO_2 + \left(\frac{2n+3}{2}\right)H_2O + \frac{1}{2} N_2$ <p>(ب) - تعيين الصيغة المجملة و نصف المفصلة للأمين (H) :</p> <p>حسب تفاعل الإحتراق :</p> $1 \text{ mol de (H)} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{ mol de } N_2$ $M_H \longrightarrow \frac{1}{2} \cdot 22,4 \text{ L de } N_2$ $3,1 \text{ g} \longrightarrow 1,12 \text{ L}$ $M_H = \frac{3,1 \cdot 11,2}{1,12} \Rightarrow M_H = 31 \text{ g/mol}$ $M_H = 14n + 17 \Rightarrow n = \frac{M_H - 17}{14} = \frac{31 - 17}{14} \Rightarrow n = 1$ <p>الصيغة المجملة للأمين (H) : CH_5N صيغته نصف المفصلة : $CH_3 - NH_2$</p> <p>2- يدخل الأمين (H) في تحضير مركب (X) :</p> <p>(أ) - تعيين الصيغ نصف المفصلة للمركبات A , B , C , D , ... , G :</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>E</td> <td></td> </tr> <tr> <td>B</td> <td></td> <td>F</td> <td></td> </tr> <tr> <td>C</td> <td></td> <td>G</td> <td></td> </tr> <tr> <td>D</td> <td></td> <td>X</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>(ب) - الاسم النظامي للمركب (X) :</p> <p></p> <p>N-ميثيل ، 1-فينيل بروبيلان-2-أمين</p> <p>نوع الوظيفة التي يحتويها : وظيفة أمين ، صنفها : ثانوي</p>		A		E		B		F		C		G		D		X	
A		E																	
B		F																	
C		G																	
D		X																	

ج- نوع التماكب الفراغى الذى يمتاز به كل من المركب (G) و المركب (F):

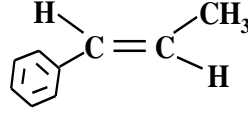
بالنسبة للمركب (F):



هو تماكب هندسى لوجود رابطة مضاعفة (C=C)

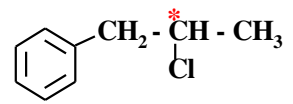


مقرون (Z) Cis

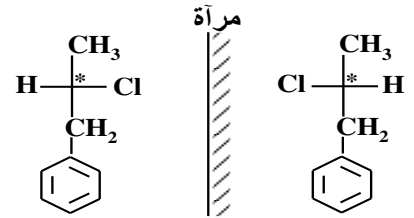


مفروق (E) Trans

بالنسبة للمركب (G):

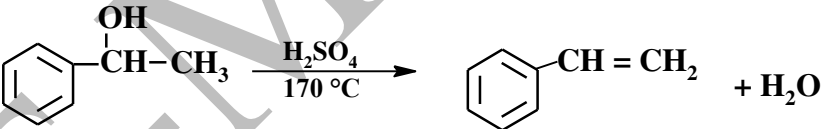
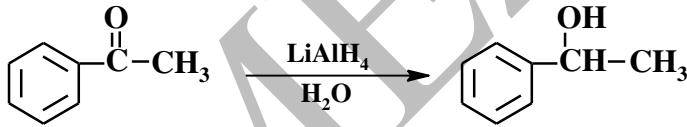
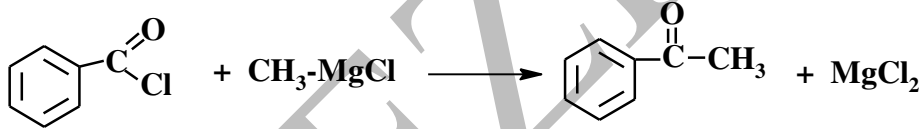
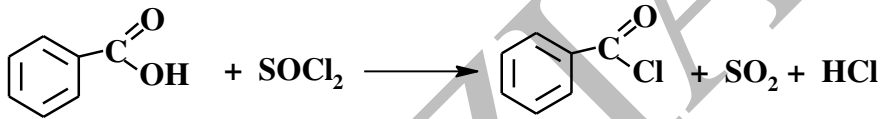


هو تماكب ضوئى (اينونسيوميرى) لاحتوائه على كربون غير متناظر C*



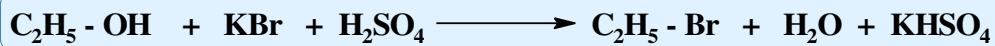
اينونسيوميرين

د- تحضير المركب (A) انطلاقا من حمض البنزويك و كواشف اخرى:



II - تحضير بروم الايتيل $CH_3 - CH_2 - Br$ فى المخبر:

1 - معادلة التفاعل الكيميائى الحادث:



2- العمليات التى سمحت بفصل طبقة بروم الايتيل و تنقيتها:

لفصلها عن الطبقة المائية: استعملت عملية **الإبانة** لإختلاف كثافة بروم الايتيل ($d = 1,46$) و كثافة الماء ($d=1$) لذا يتشكل مزيج غير متجانس (طبقتين).

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

3- حساب عدد المولات لكل من C_2H_5-OH و KBr و استنتاج المتفاعل المحد:

أ- حساب عدد مولات KBr :

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

(ب) - حساب عدد مولات C_2H_5-OH :

■ حساب حجم الكحول النقي :

$$D^{\circ} = \frac{V_{\text{pure}}}{V_{\text{com}}} \cdot 100 \Rightarrow V_{\text{pure}} = \frac{D^{\circ} \cdot V_{\text{com}}}{100} \Rightarrow V_{\text{pure}} = \frac{96 \cdot 15}{100} \Rightarrow V_{\text{pure}} = 14,4 \text{ ml}$$

■ حساب كتلة الكحول النقية :

$$\left. \begin{array}{l} d = \frac{\rho}{\rho_{H_2O}} \Rightarrow \rho = d \cdot \rho_{H_2O} \\ \rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} m_{\text{pure}} = d \cdot \rho_{H_2O} \cdot V_{\text{pure}} \\ m_{\text{pure}} = 0,8 \cdot 1 \cdot 14,4 \Rightarrow m_{\text{pure}} = 11,52 \text{ g} \end{array}$$

■ حساب عدد المولات :

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

ملاحظة: يمكن اعتبار الدرجة الكحولية 96° كقنطرة P (نسبة مئوية كتلية) ، نتحصل على نفس النتيجة

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

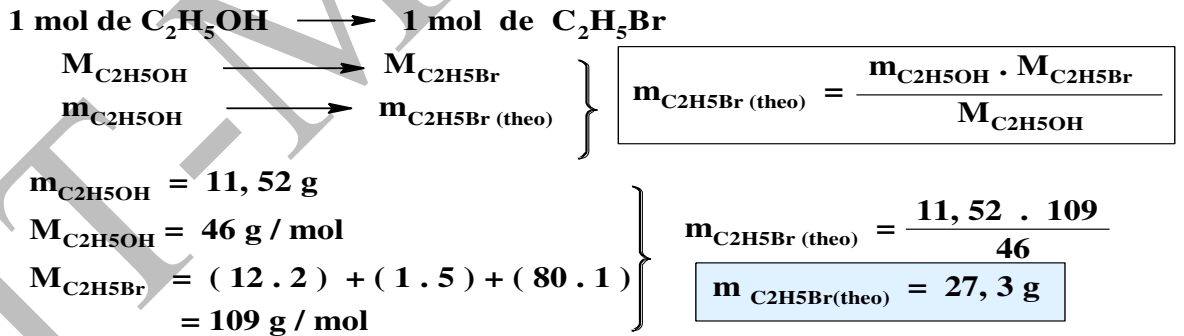
4- حساب مردود التجربة :

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

(أ) حساب $m_{C_2H_5Br} \text{ (exp)}$:

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

(ب) - حساب $m_{C_2H_5Br} \text{ (theo)}$:



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

(ج) - حساب المرودود :

I- لدينا زيت الأرقان المتكون من AG_1 و AG_2 و TG :

1- تعريف قرينة التصين (Is) : هي كتلة البوتاس KOH ب (mg) اللازمة لتصبين كل الأستيرات (الجليسيريدات) و الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في 1g من المادة الدهنية

2- تعديل 2g من الحمض الدهني AG_1 ب 14,2 ml من محلول KOH (0,5 mol / L) :



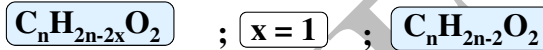
$$n_{AG1} = n_{KOH} \implies \frac{m_{AG1}}{M_{AG1}} = (C \cdot V)_{KOH} \implies M_{AG1} = \frac{m_{AG1}}{(C \cdot V)_{KOH}}$$

$$\implies M_{AG1} = \frac{2}{0,5 \cdot 14,2 \cdot 10^{-3}} \implies M_{AG1} = 281,69 \text{ g / mol}$$

(ب) - عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها الحمض AG_1 : **رابطة واحدة (x=1)** و يمثل عدد الأحماض الثنائية الكربوكسيل

(ج) - الصيغة المجملة و نصف المفصلة للحمض AG_1 : علما أنه من النوع ω_9 :

الصيغة الجزئية المجملة : علما أنه حمض دهني غير مشبع يحتوي على رابطة مضاعفة واحدة ، صيغته من النوع :



$$M_{AG1} = 12n + 2n - 2 + 32 = 14n + 30 \implies n = \frac{M_{AG1} - 30}{14} = \frac{281,69 - 30}{14} \implies n = 18$$

منه الصيغة المجملة للحمض الدهني AG_1 : $C_{18}H_{34}O_2$

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

3- الحمض الدهني AG_2 يمتلك قرينة حموضة (Ia = 201,44) و قرينة يود (Ii = 274,1) :

(أ) - حساب الكتلة المولية M_{AG2} :

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol de } AG_2 \longrightarrow 1 \text{ mol de KOH} \\ M_{AG2} \longrightarrow 56 \cdot 10^3 \text{ mg} \\ 1 \text{ g} \longrightarrow Ia \end{array} \right\} M_{AG2} = \frac{56 \cdot 10^3}{Ia}$$

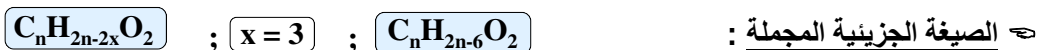
$$M_{AG2} = \frac{56 \cdot 10^3}{201,44} \implies M_{AG2} = 278 \text{ g / mol}$$

(ب) - حساب عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها الحمض :

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol de } AG_2 \longrightarrow x \text{ mol de } I_2 \\ M_{AG2} \longrightarrow x \cdot 254 \text{ g} \\ 100 \text{ g} \longrightarrow Ii \end{array} \right\} x = \frac{M_{AG2} \cdot Ii}{100 \cdot 254}$$

$$x = \frac{278 \cdot 274,1}{100 \cdot 254} \implies x = 3$$

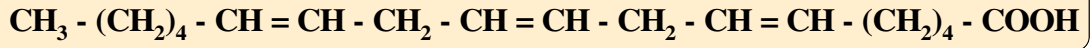
(ج) - الصيغة المجملة و نصف المفصلة للحمض AG_2 : علما أنه من النوع $3\Delta^{6,\dots}$:



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

منه الصيغة المجملة للحمض الدهني AG_2 : $C_{18}H_{30}O_2$

الصيغة نصف المفصلة :



4 - استنتاج عدد الجزينات من AG_1 و AG_2 التي يحتويها الغليسريد الثلاثي (TG) :

$$M_{Gly} + M_{AG1} + M_{AG2} + M_{AGX} = M_{TG} + 3 M_{H2O}$$

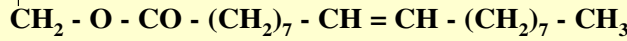
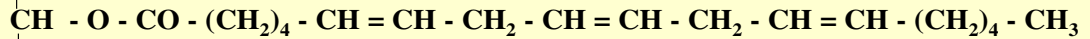
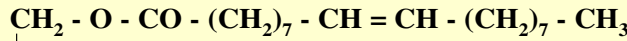
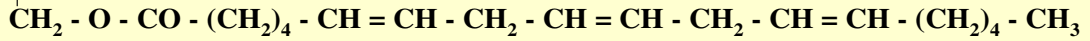
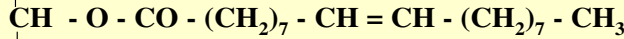
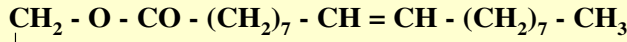
$$M_{AGX} = M_{TG} + 3 M_{H2O} - M_{Gly} - M_{AG1} - M_{AG2}$$

$$M_{Gly} = M_{C3H8O3} = (12 \times 3) + (1 \times 8) + (16 \times 3) = 92 \text{ g/mol}$$

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

الغليسريد الثلاثي يدخل في تركيبه أذن جزئين من AG_1 و جزء واحد من AG_2

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



6 - يحتوي زيت الأركان على $X\%$ من TG ، $Y\%$ من AG_1 و 5% من AG_2 :

(أ) حساب نسبة TG (X) :

حساب قرينة الأسترة لـ TG (Ie) :

$$1 \text{ mol de TG} \longrightarrow 3 \text{ mol de KOH}$$

$$M_{TG} \longrightarrow 3.56 \cdot 10^3 \text{ mg}$$

$$1 \text{ g} \longrightarrow Ie_{(TG)}$$

$$Ie_{(TG)} = \frac{3.56 \cdot 10^3}{M_{TG}}$$

$$Ie_{(TG)} = \frac{3.56 \cdot 10^3}{880} \Rightarrow Ie_{(TG)} = 190,91$$

حساب X :

$$Ie_{(huile)} = \frac{Ie_{(TG)} \cdot X}{100} \Rightarrow X = \frac{Ie_{(huile)} \cdot 100}{Ie_{(TG)}} \Rightarrow X = \frac{171,82 \cdot 100}{190,91} \Rightarrow X = 90\%$$

(ب) حساب قرينة الحموضة (Ia) لزيت الأركان و نسبة الحمض AG_1 (Y) :

$$I_s = I_e + I_a \Rightarrow I_a = I_s - I_e \Rightarrow I_a = 191,82 - 171,82 \Rightarrow I_a = 20$$

$$X + Y + 5 = 100 \Rightarrow Y = 100 - X - 5 \Rightarrow Y = 100 - 90 - 5 \Rightarrow Y = 5$$

ملاحظة : يمكن حساب Ia(huile) بالطريقة التالية :

$$Ia_{(huile)} = \frac{Ia_{(AG1)} \cdot 5}{100} + \frac{Ia_{(AG2)} \cdot 5}{100} = (198,8 + 201,44) \cdot 0,05 = 20$$

II - لدينا سداسي بيتيد الموضح في الوثيقة (1) :

1- اسم الرابطة (a) : **رابطة كبريتية** و اسم الرابطة (b) : **رابطة بيتيدية**

2- حساب pHi الأرجينين Arg و pKa_R السيستئين Cys :

$$pHi_{(Arg)} = \frac{pKa_2 + pKa_R}{2} \Rightarrow pHi_{(Arg)} = \frac{9,04 + 12,48}{2} \Rightarrow \boxed{pHi_{(Arg)} = 10,76}$$

$$pHi_{(Cys)} = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} \Rightarrow pKa_{R(Cys)} = 2 pHi - pKa_1$$

$$\Rightarrow pKa_{R(Cys)} = 2 (5,07) - 1,96 \Rightarrow \boxed{pKa_{R(Cys)} = 8,18}$$

3- تعيين الأحماض الأمينية المكونة للبيتيد و تصنيفها :

☞ بالنسبة للحمض A :

$$1 \text{ mol de A} \longrightarrow x \text{ mol de NaOH}$$

$$n_A \longrightarrow n_{NaOH}$$

$$x = \frac{n_{NaOH}}{n_A} \Rightarrow x = \frac{(C.V)_{NaOH}}{(C.V)_A}$$

$$x = \frac{0,1 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{0,1 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow \boxed{x = 2}$$

☞ الحمض A يحتوي على مجموعتين -COOH فهو اذن حمض الأسبارتيك Asp

☞ الحمض B ما هو الا السيستئين Cys لأنه يشكل رابطة كبريتية S-S

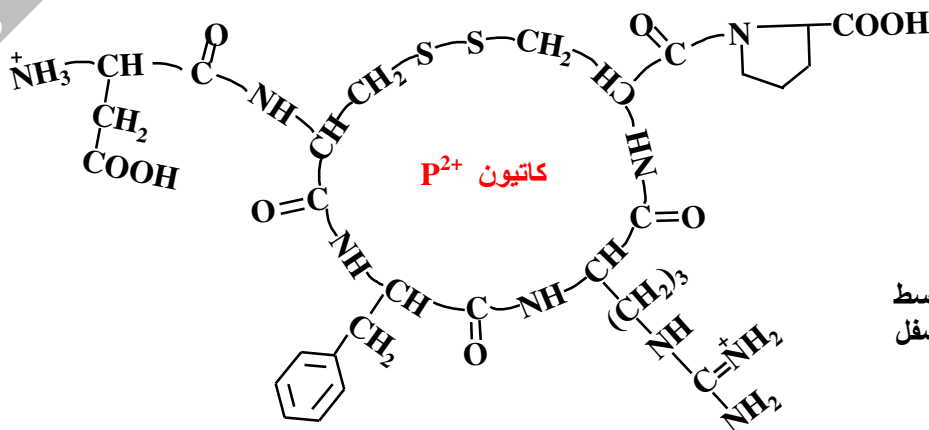
☞ الحمض C هو الفينيل ألانين Phe لأن أنزيم الكيموتريبسين كسر الرابطة البيتيدية التي تأتي بعده

☞ الحمض D هو الأرجينين Arg لأن أنزيم التربسين كسر الرابطة البيتيدية التي تأتي بعده

☞ الحمض E هو البرولين Pro لأنه يعطي مع النينهيندين مركب أصفر

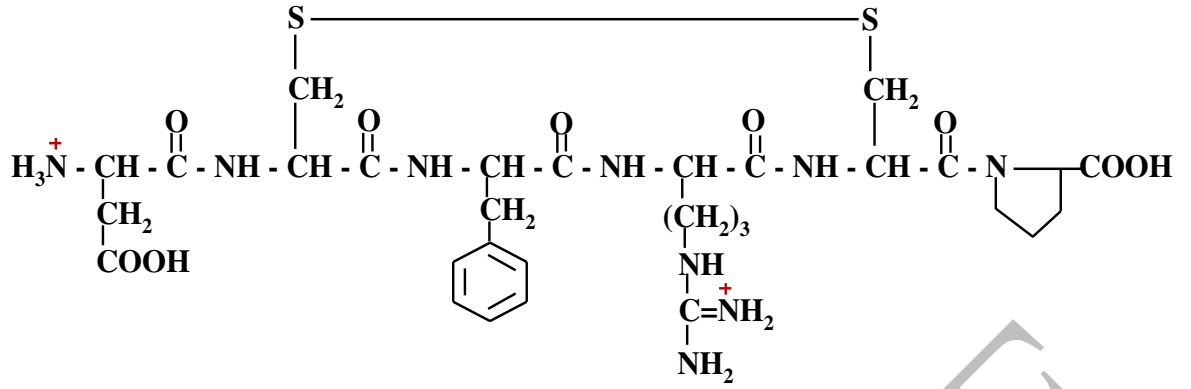
الـ AA	نوعه	صفه
A	Asp	حمض اميني خطي حامضي
B	Cys	حمض أميني خطي كبريتي
C	Phe	حمض أميني حلقي عطري
D	Arg	حمض أميني خطي قاعدي
E	Pro	حمض أميني حلقي غير عطري (ايميني)

4- صيغة البيتيد عند pH=1 :

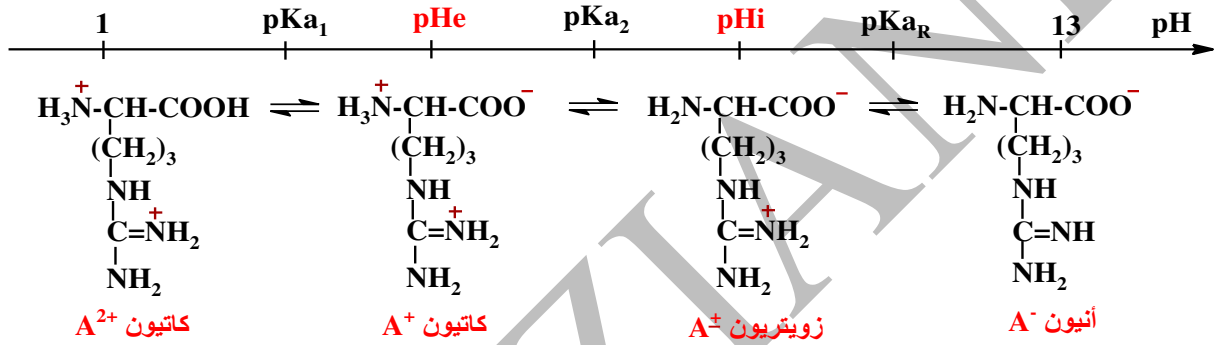


يمكن تمثيله بشكل مبسط
كما هو ممثل في الأسفل

☞



5- (أ) الأشكال الأيونية للأرجينين Arg عند تغيير الـ pH من 1 إلى 13 :



(ب) يكون الأرجينين Arg 100% على شكل كاتيون A+ عند : $\text{pH} = \text{pHe}$

$$\text{pHe} = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2}{2} = \frac{2,17 + 9,04}{2} \Rightarrow \text{pHe} = 5,6$$

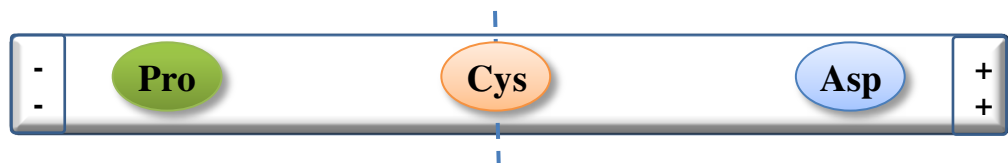
(ج) - مجال هجرة الأرجينين Arg على شكل كاتيون A²⁺ : $1 \leq \text{pH} \leq \text{pHe}$

6- نخضع المزيج Arg , Cys , Asp الى الهجرة الكهربائية :

(أ) - قيمة الـ pH المثالية : هي قيمة الـ pHi الأوسط أي $\text{pH}_{\text{idéal}} = \text{pHi}(\text{Cys}) = 5,07$

(ب) - رسم شريط الهجرة الكهربائية عند $\text{pH} = 5,07$:

الاتجاه الهجرة	شكل الحمض الأميني	المقارنة	pHi	الـ AA
نحو القطب (-)	كاتيون A+	$\text{pH} < \text{pHi}$	6,30	Pro
لن يهجر	زويتريون A+-	$\text{pH} = \text{pHi}$	5,07	Cys
نحو القطب (+)	أنيون A-	$\text{pH} > \text{pHi}$	2,77	Asp



I- يخضع غاز مثالي لأربعة تحولات عكوسية :

التحول (d)	التحول (c)	التحول (b)	التحول (a)
التحول (d) ايزوبار (P=Cste)	التحول (c) اديباتيكي (Q=0)	التحول (b) ايزوكور (V=Cste)	التحول (a) ايزوترمي (T=Cste)

1- نوع كل تحول :

2- حساب قيم T_4, P_4, V_3, P_2 :(أ) حساب P_2 :

$$P_2 V_2 = n \cdot R \cdot T_2 \Rightarrow P_2 = \frac{n \cdot R \cdot T_2}{V_2} \Rightarrow P_2 = \frac{0,2 \cdot 0,082 \cdot 610}{5} \Rightarrow P_2 = 2 \text{ atm}$$

$$\text{ou bien } P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \Rightarrow P_2 = \frac{P_1 \cdot V_1}{V_2} \Rightarrow P_2 = \frac{10 \cdot 1}{5} \Rightarrow P_2 = 2 \text{ atm}$$

(ب) حساب V_3 :

$$V_3 = V_2 = 5 \text{ L}$$

(ت) حساب P_4 :

$$P_4 = P_1 = 10 \text{ atm}$$

(ث) حساب T_4 :

$$P_4 V_4 = n \cdot R \cdot T_4 \Rightarrow T_4 = \frac{P_4 \cdot V_4}{n \cdot R} \Rightarrow T_4 = \frac{10 \cdot 3}{0,2 \cdot 0,082} \Rightarrow T_4 = 1829,3 \text{ K}$$

$$\text{ou bien } \frac{V_4}{T_4} = \frac{V_1}{T_1} \Rightarrow T_4 = \frac{T_1 \cdot V_4}{V_1} \Rightarrow T_4 = \frac{610 \cdot 3}{1} \Rightarrow T_4 = 1830 \text{ K}$$

3- حساب $\Delta H, \Delta U, Q, W$ لكل تحول :

(أ) بالنسبة للتحول (a) : ① ← ② (T=Cste)

$$W_a = nRT \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow W_a = 0,2 \cdot 8,314 \cdot 610 \ln \frac{1}{5} \Rightarrow W_a = -1,63 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_a = n \cdot C_v \cdot (T_2 - T_1) \quad T_1 = T_2 \Rightarrow \Delta U_a = 0$$

$$\Delta H_a = n \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1) \quad T_1 = T_2 \Rightarrow \Delta H_a = 0$$

$$\Delta U_a = Q_a + W_a \quad \Delta U = 0 \Rightarrow Q_a = -W_a \Rightarrow Q_a = 1,63 \text{ kJ}$$

(ب) بالنسبة للتحول (b) : ② ← ③ (V=Cste)

$$dW = -PdV \quad dV = 0 \Rightarrow dW = 0 \Rightarrow W_b = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} C_p = \frac{5}{3} C_v \\ C_p - C_v = R \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{5}{3} C_v - C_v = R \Rightarrow \frac{2}{3} C_v = R \Rightarrow \begin{cases} C_v = \frac{3}{2} R \\ C_p = \frac{5}{2} R \end{cases}$$

$$Q_b = Q_v = n \cdot C_v \cdot (T_3 - T_2) \Rightarrow Q_b = 0,2 \cdot 1,5 \cdot 8,314 (305 - 610) \Rightarrow Q_b = -0,76 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_b = Q_b + W_b \quad W = 0 \Rightarrow \Delta U_b = Q_b \Rightarrow \Delta U_b = -0,76 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_b = n \cdot C_p \cdot (T_3 - T_2) \Rightarrow \Delta H_b = 0,2 \cdot 2,5 \cdot 8,314 (305 - 610) \Rightarrow \Delta H_b = -1,27 \text{ kJ}$$

ت- بالنسبة للتحوّل (c) : ③ ← ④ (Q=0)

$$Q_c = 0$$

$$U_c = n.C_v . (T_4 - T_3) \implies U_c = 0,2 . 1,5 . 8,314 (1830 - 305) \implies U_c = +3,80 \text{ kJ}$$

$$U_c = Q_c + W_c \quad Q_c = 0 \implies W_c = U_c \implies W_c = + 3,80 \text{ kJ}$$

$$c = n.C_p . (T_4 - T_3) \implies c = 0,2 . 2,5 . 8,314 (1830 - 305) \implies H_c = + 6,34 \text{ kJ}$$

ب- بالنسبة للتحوّل (d) : ④ ← ① (P = Cste)

$$W_d = - P(V_1 - V_4) \implies W_d = - 10.1,013.10^5 (1-3)10^{-3} \implies W_d = + 2,03 \text{ kJ}$$

$$Q_d = Q_p = n.C_p . (T_1 - T_4) \implies Q_d = 0,2 . 2,5 . 8,314 (610-1830) \implies Q_d = - 5,07 \text{ kJ}$$

$$U_d = Q_d + W_d \implies U_d = -5,07 + 2,03 \implies U_d = -3,04 \text{ kJ}$$

$$d = n.C_p . (T_1 - T_4) \implies d = Q_d \implies H_d = - 5,07 \text{ kJ}$$

4- حساب ΔU لدورة التحوّلات :

$$\Delta U_{\text{Cycle}} = \Delta U_a + \Delta U_b + \Delta U_c + \Delta U_d \implies \Delta U_{\text{Cycle}} = 0 - 0,76 + 3,80 - 3,04 \implies \Delta U_{\text{Cycle}} = 0$$

II- لدينا احتراق البنزن السائل $C_6H_6(l)$ في الشروط النموذجية :



1- حساب الأنطالبي المولي للاحتراق $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$: بتطبيق قانون هس (Hess)

$$H^\circ_r = \sum_i H^\circ_{f(\text{prod})} - \sum_i H^\circ_{f(\text{react})}$$

$$H^\circ_{\text{comb}} = [6 H^\circ_{f(CO_2(g))} + 3 H^\circ_{f(H_2O(l))}] - [H^\circ_{f(C_6H_6(l))} + \frac{15}{2} H^\circ_{f(O_2(g))}]$$

$$H^\circ_{\text{comb}} = [6 (-393,7) + 3 (-285,8)] - [49] \implies H^\circ_{\text{comb}} = - 3268,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2- احتراق 10 g من البنزن السائل في مسعر حراري :

أ- حساب كمية الحرارة Q المبادلة خلال التجربة :

$$H^\circ_{\text{comb}} = Q_p = \frac{Q}{n} = \frac{Q \cdot M}{m} \implies Q = \frac{m \cdot H^\circ_{\text{comb}}}{M}$$

$$M_{C_6H_6} = (12 \times 6) + (1 \times 6) \cdot 6 = 78 \text{ g/mol}$$

$$Q = \frac{10 \cdot (-3268,6)}{78} \implies Q = - 419,05 \text{ kJ}$$

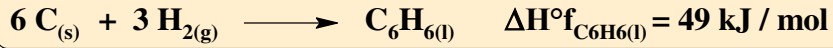
ب- حساب مقدار التغيير في درجة الحرارة ΔT الذي يرافق التفاعل :

Q : كمية الحرارة الناتجة عن التفاعل . Q' : كمية الحرارة المبادلة من طرف المسعر

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

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

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



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

$$Q_v = \Delta U$$

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

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

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

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

$$H^{\circ}_T = H^{\circ}_{T_0} + \int_{T_0}^T C_p \cdot dT \quad \Rightarrow \text{ لدينا علاقة كيرشوف (Kirchoff) :}$$

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

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

$$C_p = [6(37) + 3(75,3)] - (136,1 + 2,8 \cdot 10^{-3} \cdot T) - 7,5(29,3) \Rightarrow$$

$$C_p = (92,05 - 2,8 \cdot 10^{-3} \cdot T) \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \Rightarrow C_p = (92,05 - 2,8 \cdot 10^{-3} \cdot T) 10^{-3} \text{ kJ. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$H^{\circ}_T = H^{\circ}_{T_0} + \int_{T_0}^T (92,05 - 2,8 \cdot 10^{-3} \cdot T) 10^{-3} \cdot dT \Rightarrow$$

$$H^{\circ}_T = H^{\circ}_{T_0} + \int_{T_0}^T 92,05 \cdot 10^{-3} \cdot dT - \int_{T_0}^T 2,8 \cdot 10^{-6} \cdot T \cdot dT \Rightarrow$$

$$H^{\circ}_T = H^{\circ}_{T_0} + 92,05 \cdot 10^{-3} (T - T_0) - \frac{2,8}{2} \cdot 10^{-6} \cdot (T^2 - T_0^2)$$

$$-3266,3 = -3268,6 + 92,05 \cdot 10^{-3} (T - 298) - 1,4 \cdot 10^{-6} \cdot (T^2 - 298^2) \Rightarrow$$

$$1,4 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 92,05 \cdot 10^{-3} \cdot T + 29,6 = 0$$

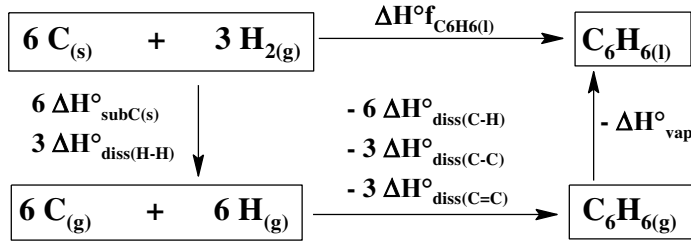
$$= b^2 - 4a \cdot c \Rightarrow = (-92,05 \cdot 10^{-3})^2 - 4(1,4 \cdot 10^{-6} \cdot 29,6) \Rightarrow = 8,3 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \sqrt{\quad} = 0,091$$

$$T_1 = \frac{-b - \sqrt{\quad}}{2a} \Rightarrow T_1 = \frac{0,092 - 0,091}{2 \cdot 1,4 \cdot 10^{-6}} \Rightarrow T_1 = 357,14 \text{ K} = 84,14^\circ\text{C}$$

$$T_2 = \frac{-b + \sqrt{\quad}}{2a} \Rightarrow T_2 = \frac{0,092 + 0,091}{2 \cdot 1,4 \cdot 10^{-6}} \Rightarrow T_2 = 65357,14 \text{ K}$$

مرفوضة لكونها مرتفعة جدا
لا يمكن تحقيقها

5- حساب طاقة الرابطة (C=C) في جزيء البنزين السائل (C₆H₆(l)) :



$$\Delta H^{\circ}f_{\text{C}_6\text{H}_6(l)} = 6 \Delta H^{\circ}_{\text{subC}(s)} + 3 \Delta H^{\circ}_{\text{diss}(H-H)} - 6 \Delta H^{\circ}_{\text{diss}(C-H)} - 3 \Delta H^{\circ}_{\text{diss}(C-C)} - 3 \Delta H^{\circ}_{\text{diss}(C=C)} - \Delta H^{\circ}_{\text{vap}}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{diss}(C=C)} = \frac{1}{3} [6 \Delta H^{\circ}_{\text{subC}(s)} + 3 \Delta H^{\circ}_{\text{diss}(H-H)} - 6 \Delta H^{\circ}_{\text{diss}(C-H)} - 3 \Delta H^{\circ}_{\text{diss}(C-C)} - \Delta H^{\circ}_{\text{vap}} - \Delta H^{\circ}f_{\text{C}_6\text{H}_6(l)}]$$

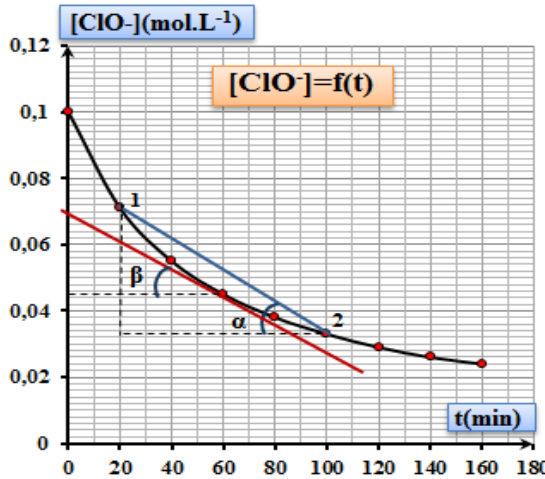
$$\Delta H^{\circ}_{\text{diss}(C=C)} = \frac{1}{3} [6 (717) + 3 (435) - 6 (413) - 3 (347) - 32 - 49] \implies \Delta H^{\circ}_{\text{diss}(C=C)} = 669 \text{ kJ / mol}$$

التنقيط		الموضوع الأول (ماي 2022)	تصحيح التمرين الرابع (6 نقاط)
المجموع	الجزئي		

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



1- رسم المنحنى البياني [ClO⁻] = f(t) باستعمال السلم المناسب :



2- حساب السرعة المتوسطة لتفكك الشوارد ClO⁻ في المجال الزمني [100-20] :

نحسب ميل المستقيم الذي يقطع المنحنى [ClO⁻] = f(t) في النقطتين الموافقتين للحظتين t₁ و t₂

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

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

3- حساب السرعة اللحظية لتفكك الشوارد ClO⁻ عند اللحظة t = 60 min :

نحسب ميل المماس للمنحنى [ClO⁻] = f(t) عند النقطة الموافقة للحظة t = 60 min

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

$$V_{t(\text{ClO}^-)} = - \frac{0,045 - 0,069}{60 - 0} \implies V_{t(\text{ClO}^-)} = 0,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L min}$$

4- استنتاج السرعة اللحظية لتشكيل كل من الشوارد Cl⁻ و ClO₃⁻ عند اللحظة t = 60 min :

$$\frac{1}{3} V_{t(\text{ClO}^-)} = V_{t(\text{ClO}_3^-)} \implies V_{t(\text{ClO}_3^-)} = \frac{0,40 \cdot 10^{-3}}{3} \implies V_{t(\text{ClO}_3^-)} = 0,133 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.min}$$

$$\frac{1}{3} V_{t(\text{ClO}^-)} = \frac{1}{2} V_{t(\text{Cl}^-)} \implies V_{t(\text{Cl}^-)} = \frac{2}{3} V_{t(\text{ClO}^-)} \implies V_{t(\text{Cl}^-)} = \frac{2 \cdot 0,40 \cdot 10^{-3}}{3}$$

$$\implies V_{t(\text{Cl}^-)} = 0,266 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.min}$$

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

(أ) - استنتاج رتبة التفاعل : هي **الرتبة الثانية** و ذلك من خلال وحدة k
- حساب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية

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

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

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

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

\Rightarrow حساب $V_{t=2\text{h}}$

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

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

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

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

\Rightarrow من المعادلة الزمنية لتفاعل من الرتبة الثانية :

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

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