

امتحان البكالوريا التجريبي
ماي 2019

المادة: تكنولوجيا	الموضوع الأول	المدة: 4 ساعات
التمرين الأول: (08 نقاط)		
-I		
1. (F) استر نسبة الأكسجين فيه % 36.4 . (أ) جد صيغته المجملة . (ب) أعط الصيغ نصف المفصلة الممكنة له .	(1) (A) + SOCl ₂ → (B) + SO ₂ + HCl (2) (B) + Mg \xrightarrow{ROR} (C) (3) (C) + CH ₃ -C(=O)H → (D) (4) (D) + H ₂ O → (E) + MgCl(OH) (5) H-C(=O)OH + (E) $\xrightarrow{H_2SO_4}$ (F) + H ₂ 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 ₂ SO ₄ . ما نوع المركب الناتج ؟		
4. - نزع الماء من المركب (E) عند 170°C بوجود H ₂ SO ₄ 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 ₄ بوجود H ₂ SO ₄ .		
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 % 84,41 R=		
التمرين الثاني: (06 نقاط)		
L'opiorphine-I مادة مسكنة للآلام 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

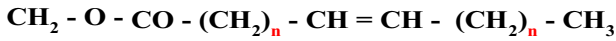
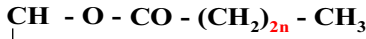
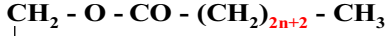
$$PKa_2=9.13 \text{ و } PKa_1= 2.17$$

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 α .

يعطى: $M(\text{KOH}) = 56.1 \text{ g/mol}$, $M(\text{I}_2) = 254 \text{ g/mol}$, $C = 12 \text{ g/mol}$, $H = 1 \text{ g/mol}$, $O = 16 \text{ g/mol}$:

التمرين الثالث: (06 نقاط)

- I- يتفكك حمض النمل عند 25°C حسب التفاعل التالي:



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



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

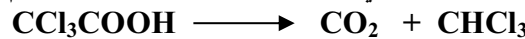
3. احسب أنطالبي تفكك الرابطة H-H

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

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

-II-

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



t (h)	0	1	2	3	4	5
$[\text{CCl}_3\text{COOH}] \text{ (mol/L)}$	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 DNP و لا 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) و مشتق 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 ₁
0,8	(-)	A ₂
0	لا يهاجر	A ₃

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 A₁-A₂-A₃.
 للكشف عن الأحماض الأمينية المكونة لهذا البيبتيد تم تحليله مانيا و المزيج 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 الوثيقتين (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 + $HNO_2 \longrightarrow \dots\dots\dots$
 (2) Tyr + $2 HNO_3 \longrightarrow \dots\dots\dots$
 ♦ ما دور التفاعل (1) ؟

نعتبر الأحماض الدسمة الموضحة في الجدول التالي :

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

1. أحسب الكتلة المولية لكل من الحمضين AG₁ , AG₂ مع إعطاء صيغتها العامة ثم النصف مفصلة .
2. علما أن الغليسريد الثلاثي المتشكل من الحمض AG₁ في الوضعية α ، في الوضعية β ، والحمض AG₃ في الوضعية α' يمتلك قرينة التصبن $I_s = 210,5$ و قرينة اليود $I_i = 127,32$.
 - أ- أحسب الكتلة المولية لهذا الغليسريد M_{TG} .
 - ب- عين عدد الروابط الموجودة فيه .
 - ج- إستنتج الكتلة المولية للحمض AG₃ ، صيغته المجرىة و نصف المفصلة .
 - د- أكتب صيغة الغليسريد الثلاثي TG و اعط اسمه .

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

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 ΔH_{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 ΔH_{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 $\Delta H_f^\circ(CO_2)(g) = -393 \text{ kJ/mol}$

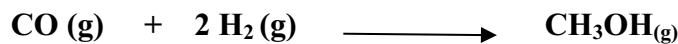
الرابطة	O-H	H-H	O=O	H-C
E (kJ/mol)	464	435	498	414

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 ₂ (g)	CH ₃ OH (g)
C _p (J/mol .K)	28.6	27.8	81.1

بالتوفيق

الصفحة 2/2

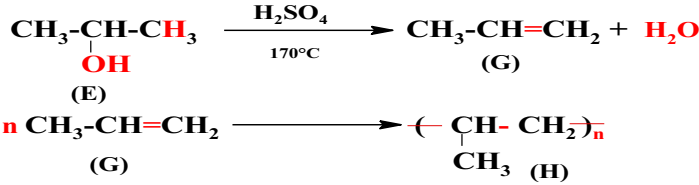
انتهى

تصحيح امتحان البكالوريا التجريبي
ماي 2019 (الموضوع الأول)

التنقيط		الموضوع الاول (ماي 2019)	تصحيح التمرين الأول (8 نقاط)
المجموع	الجزئي		
5.25			
1.75	0.25		<p>I- 1. أ- الصيغة المجملة للاستر (F) $C_nH_{2n}O_2$</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 : $C_4H_8O_2$</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) $\text{CH}_3-\text{OH} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{Cl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$ (A) (B)</p> <p>(2) $\text{CH}_3-\text{Cl} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{ROR}} \text{CH}_3-\text{MgCl}$ (B) (C)</p> <p>(3) $\text{CH}_3-\text{MgCl} + \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OMgCl})-\text{CH}_3$ (C) (D)</p> <p>(4) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OMgCl})-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 + \text{MgCl}(\text{OH})$ (D) (E)</p> <p>(5) $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} + \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (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 140°C :</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)

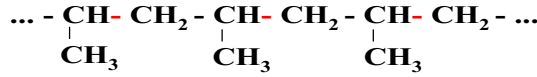
1.75 0.25
0.25



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 .

0.25 0.25

2. التفاعل الإجمالي للأكسدة و الإرجاع الحادث :



0.5 0.25
0.25

3. صنف الكحول المستعمل: أولي

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

0.5 0.25

4. أ- اكمل التفاعل :



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=

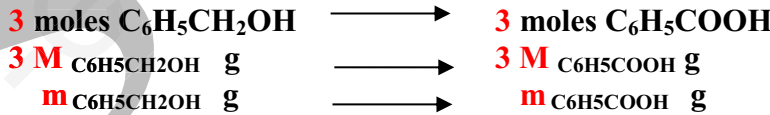
1.5 0.25

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$
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 :



0.25

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

0.25

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

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

◀ حساب كتلة $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ النقية

0.25

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

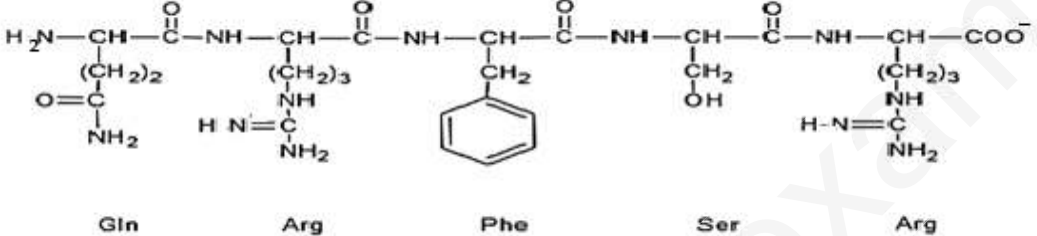

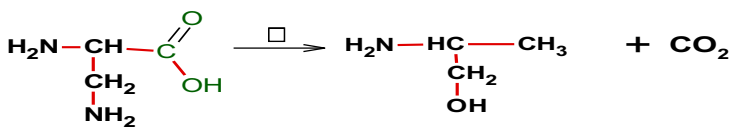
نعوض في العلاقة (2)

0.25

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

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

ب - كتلة حمض البنزويك
نعوض في العلاقة (1)

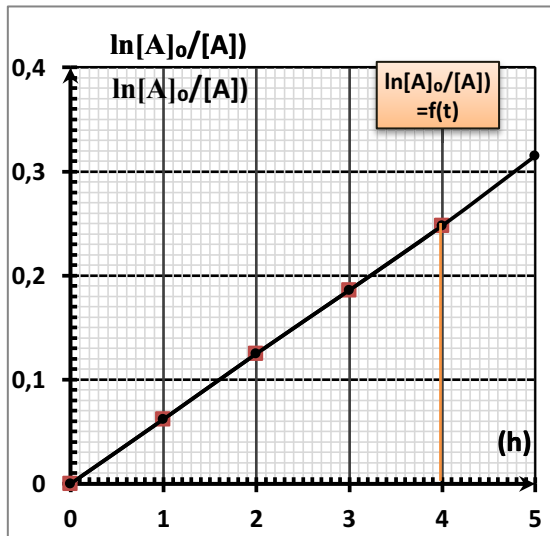
التنقيط		الموضوع الأول (ماي 2019)	تصحيح التمرين الثاني (6 نقاط)									
المجموع	الجزئي											
0.25	0.25	L'opiorphine-I مادة مسكنة للألام موجودة في الأعب:										
0.25	0.25	<p>1. المركب عبارة خماسي بيبتيدي</p> <p>2. الوسط "حامضي" لأن البيبتيدي يتصرف كقاعدة " (شكل كاتيون)</p> <p>3. صيغة البيبتيدي 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. نتائج المركب مع كاشف بيوري و كزانتوبروتيك:</p> <table border="1" style="width: 100%;"> <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 البيبتيدي يحتوي على أكثر من رابطتين بيبتيديتين.</td> </tr> <tr> <td>كزانتوبروتيك</td> <td>إجابية : تكوين راسب اصفر ثم يتحول إلى برتقالي</td> <td>لأن البيبتيدي يحتوي في تركيبه على حمض أميني أروماتي : Phe</td> </tr> </tbody> </table>		الكاشف	النتيجة	التعليل	بيوري	إجابية : يتشكل حلقة بلون بنفسجي	لأن البيبتيدي يحتوي على أكثر من رابطتين بيبتيديتين.	كزانتوبروتيك	إجابية : تكوين راسب اصفر ثم يتحول إلى برتقالي	لأن البيبتيدي يحتوي في تركيبه على حمض أميني أروماتي : Phe
الكاشف	النتيجة	التعليل										
بيوري	إجابية : يتشكل حلقة بلون بنفسجي	لأن البيبتيدي يحتوي على أكثر من رابطتين بيبتيديتين.										
كزانتوبروتيك	إجابية : تكوين راسب اصفر ثم يتحول إلى برتقالي	لأن البيبتيدي يحتوي في تركيبه على حمض أميني أروماتي : Phe										
1,5	0.25	<p>5- أ- <u>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- حساب قيمة الـ pH_i :</p> $pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = \frac{2,17 + 9,13}{2} = 5,65$										
0.5	0.25	<p>5. أ- <u>التفاعل الكيميائي لنزع المجموعة (-COOH)</u> :</p>  <p>ب- يمكن تعويض التسخين : باستعمال أنزيم الديكاربوكسيلاز .</p>										

0.5	0.25	<p>1-II. <u>حساب الكتلة المولية لثلاثي غليسيريدي</u> :</p> $ \begin{array}{l} 1 \text{ mol de TG} \longrightarrow 1 \text{ mol de I}_2 \\ M_{\text{TG}} \longrightarrow M(\text{I}_2) \\ 100 \text{ g} \longrightarrow I_i \end{array} $ $M_{\text{TG}} = \frac{100 \cdot M(\text{I}_2)}{I_i} = \frac{100 \cdot 254}{29,535}$ <p style="text-align: right; border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px;">$M_{\text{TG}} = 859,99 \text{ g/mol}$</p>
0.75	0.25	<p>2. <u>إيجاد قيمة n</u> :</p> $M_{\text{TG}} = 272 + 84n$ $n = \frac{M_{\text{TG}} - 272}{84} = \frac{859,99 - 272}{84}$ <p style="text-align: right; border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px;">$n =$</p> <p><u>الصيغة النصف المفصلة</u> :</p>
0.75	0.25	<p>3. <u>أ- معادلة التصبن للغليسيريدي الثلاثي</u> :</p> $ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-O-CO-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-CH}_3 \\ \\ \text{CH-O-CO-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-CO-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_3 \end{array} + 3 (\text{K}^+, \text{OH}^-) \longrightarrow $ $ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{C-OH} \\ \\ \text{CH-OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C-OH} \end{array} + \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COO}^-\text{,K}^+ \\ + \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COO}^-\text{,K}^+ \\ + \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COO}^-\text{,K}^+ $ <p>ب- <u>حساب قرينة التصبن I_s</u> :</p> $ \begin{array}{l} 1 \text{ mol de TG} \longrightarrow 3 \text{ mol de KOH} \\ M_{\text{TG}} \longrightarrow M_{\text{KOH}} \cdot 10^3 \text{ (mg)} \\ 1 \text{ g} \longrightarrow I_s \end{array} $ $I_s = \frac{56,1 \cdot 1000}{M_{\text{TG}}} = \frac{56,1 \cdot 1000}{859,99}$ <p style="text-align: right; border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px;">$I_s = 195,69$</p>
0.25	0.25	<p>4. <u>معادلة تفاعل أكسدة الحمض الدهني الموجود في الوضعية α'</u> :</p> $ \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH} + \text{HOOC-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH} $

التنقيط		الموضوع الثاني (ماي 2017)
المجموع	الجزئي	تصحيح التمرين الثالث (6 نقاط)
		I - يتفكك حمض النمل السائل عند 25 °C حسب التفاعل التالي: $\text{HCOOH}_{(l)} \longrightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \quad \Delta H^{\circ r}$ <p>1. أنطالبي تفكك $\text{HCOOH}_{(l)}$ باستعمال أنطالبيات التفاعلات التالية :</p> <p>1) $\text{C}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_{(g)} \quad \square H^{\circ}_1 = -110,6 \text{ kJ/mol}$</p> <p>0.25 2) $\frac{1}{2} \times (2 \text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}) \quad \frac{1}{2} \square H^{\circ}_2 = \frac{1}{2} (-571,6 \text{ kJ/mol})$</p> <p>0.25 3) $\text{HCOOH}_{(l)} \longrightarrow \text{C}_{(s)} + \text{O}_2(g) + \text{H}_2(g) \quad -\square H^{\circ}_3 = 425 \text{ kJ/mol}$</p> <hr/> $\text{HCOOH}_{(l)} \longrightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \quad \square H^{\circ r}$ <p>0.25 $\square H^{\circ r} = \square H^{\circ}_1 + \frac{1}{2} \square H^{\circ}_2 - \square H^{\circ}_3$</p> <p>$= -110,6 + \frac{1}{2} (-571,6) + (425)$</p> <p>0.25 $\square H^{\circ r} = 28,6 \text{ kJ/mol}$</p> <p>0.75 2. حرارة تفاعل الاحتراق عند حجم ثابت :</p> <p>0.25 $\Delta U = \Delta H - \Delta n_{(g)} R T$</p> <p>0.25 $\Delta n_{(g)} = \Delta n_{(g)} = \sum n_f - \sum n_i = \frac{1}{2}$</p> <p>0.25 $\Rightarrow \Delta U = -28,6 - 8,314 \times 10^{-3} \times 298 \Rightarrow \Delta U = 26,122 \text{ kJ/mol}$</p> <p>1 3. حساب أنطالبي تفكك الرابطة H-H :</p> <p>0.25 $\text{C}_{(s)} + \text{O}_2(g) + \text{H}_2(g) \xrightarrow{\square H^{\circ}_3} \text{HCOOH}_{(l)}$ <p>0.25 $\text{C}_{(g)} + 2\text{O}_{(g)} + 2\text{H}_{(g)} \xrightarrow{\begin{matrix} - E_{(C=O)} \\ - E_{(C-H)} \\ - E_{(C-O)} \\ - E_{(O-H)} \end{matrix}} \text{HCOOH}_{(g)}$ <p>0.25 $\Delta H^{\circ}_3 = \Delta H^{\circ}_{\text{sub}C(s)} + E_{(O=O)} + E_{(H-H)} - E_{(C=O)} - E_{(C-H)} - E_{(C-O)} - E_{(O-H)} - \Delta H_{\text{vap}}$ <p>0.25 $E_{(H-H)} = \Delta H^{\circ}_3 - \Delta H^{\circ}_{\text{sub}C(s)} - E_{(O=O)} + E_{(C=O)} + E_{(C-H)} + E_{(C-O)} + E_{(O-H)} + \Delta H_{\text{vap}}$ <p>$E_{(H-H)} = -425 - (717) - (502) + (730) + (414) + (351) + (464) + (46,4)$</p> <p>0.25 $E_{(H-H)} = 361,4 \text{ kJ/mol}$</p> </p></p></p></p>
		II - حمض ثلاثي كلور أسيتيك CCl_3COOH يستعمل في المخابر لترسيب البروتينات . نقوم بدراسة حركية تفاعل تفككه عند 70°C <p>$\text{CCl}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{CHCl}_3$ حسب معادلة التفاعل التالي :</p> <p>0.25 1. التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لـ CCl_3COOH :</p> <p>نقول عن تفاعل كيميائي أنه من الرتبة الأولى بالنسبة لـ A إذا كان المنحنى البياني $\text{Ln}[A]=f(t)$ مستقيم سالب الميل -k ، أو كان المنحنى البياني $\text{Ln}([A]/[A]_0)=f(t)$ مستقيم موجب الميل (k)</p>

t (h)	0	1	2	3	4	5
[CCl ₃ 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 CCl₃COOH هو تفاعل من الرتبة الأولى.

2. تعيين بيانياً ثابت السرعة k :

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

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

3. الزمن t الذي يتفكك فيه 50% من التركيز الابتدائي لـ CCl₃COOH

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

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

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 (50%)

4. تركيز CCl₃COOH 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 :

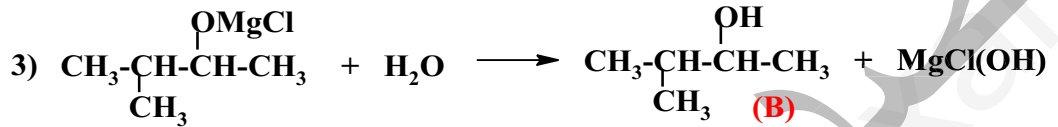
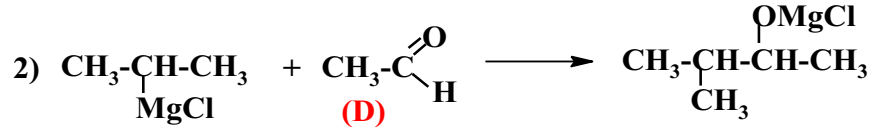
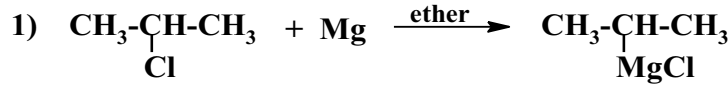
$$V = k[CCl_3COOH] \Rightarrow V = 0,062(0,088)$$

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

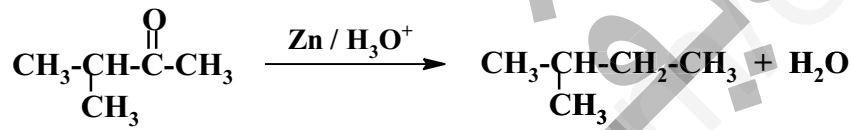
تصحيح امتحان البكالوريا التجريبي
ماي 2019 (الموضوع الثاني)

التنقيط		الموضوع الثاني (ماي 2019)			
المجموع	الجزئي				
		<p>1- أ) <u>طبيعة للمركب (A) و صيغته الجزيئية المجدلة :</u></p> <p>المركب (A) سيتون لأنه لا يرجع محلول فهلنج ⇒ علما أن الصيغة العامة للسيتونات $C_nH_{2n}O$</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) : $C_5H_{10}O$</p> <p>ب) <u>الصيغ نصف المفصلة الممكنة :</u></p> <table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>$CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - \text{CH}_3$</td> <td>$CH_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$</td> <td>$CH_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - \text{CH}_3$</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;"> $CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - \text{CH}_3$ </div> <p>1) $CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - \text{CH}_3 \xrightarrow[\text{Ni}]{\text{H}_2} CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$ (A) (B)</p> <p>2) $CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \xrightarrow[170^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4} CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (B) (C)</p> <p>3) $CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{O}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} CH_3 - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \overset{\text{O}}{\parallel} + CH_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (C) (D) (E)</p> <p>4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (B) (F') (F)</p> <p>5) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \text{COOH} + 4 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ (F) (F)</p>	$CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - \text{CH}_3$	$CH_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	$CH_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - \text{CH}_3$
$CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - \text{CH}_3$	$CH_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	$CH_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{C} - \text{CH}_3$			

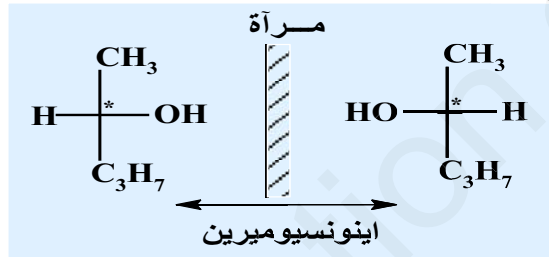
(ب) - تحضير المركب (B) انطلاقاً من المركب (D) و مشتق هالوجيني R-Cl :



(ج) - تفاعل كليمينسن للمركب (A) :

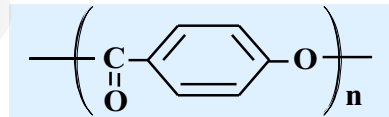


(د) - نوع التماكب الفراغي الذي يتميز به المركب (B) و تمثيل تماكباته الفراغية :



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

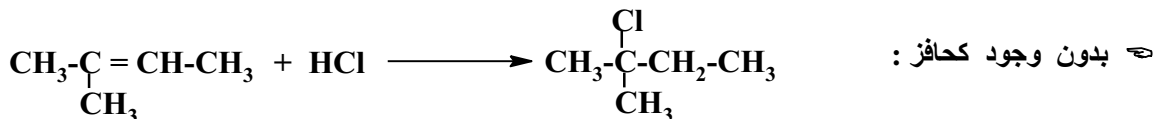
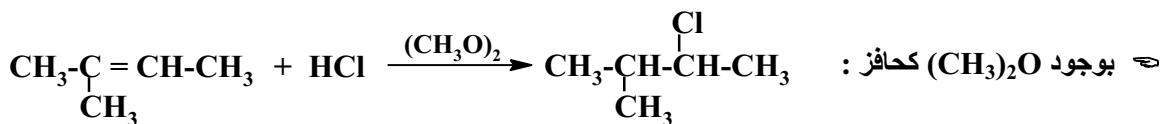


(ب) - الصيغة العامة للبوليمير :

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

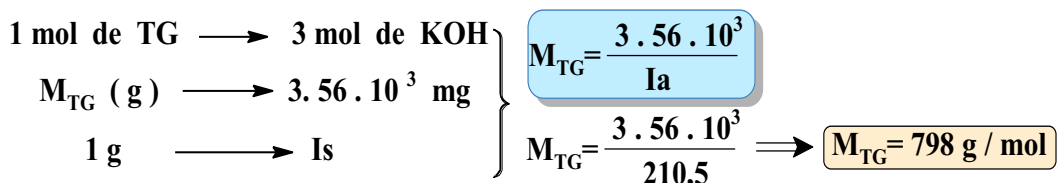
$$\left. \begin{array}{l} n = \frac{M_{\text{poly}}}{M_{\text{motif}}} \\ M_{\text{poly}} = 12000 \text{ g/mol} \\ M_{\text{motif}} = (12 \times 7) + (1 \times 4) + (16 \times 2) = 120 \text{ g/mol} \end{array} \right\} n = \frac{12000}{120} \Rightarrow n = 100$$

4- نواتج تفاعل المركب (C) مع HCl :

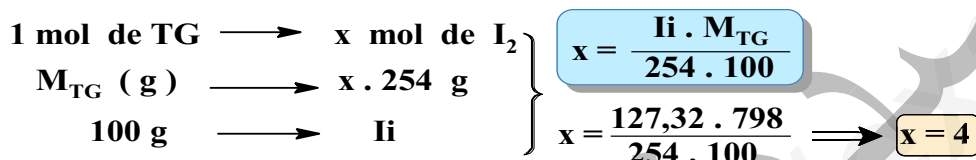


التنقيط		الموضوع الثاني (ماي 2019)	تصحيح التمرين الثاني (07 نقاط)																
المجموع	الجزئي																		
		(I) -1- استنتاج أنواع الأحماض الأمينية مع التبرير :																	
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>اتجاه الهجرة</th> <th>الشكل الأيوني</th> <th>pHi</th> <th>نوع الحمض الأميني</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A1</td> <td>كатиون A⁺ (-) نحو القطب (-)</td> <td>pH < pHi</td> <td>الليزين (Lys) هو اسرع له pHi أكبر بكثير من pH الوسط</td> </tr> <tr> <td>A2</td> <td>كاتيون A⁺ (-) نحو القطب (-)</td> <td>pH < pHi</td> <td>التيروسين (Tyr) هو أبطء له pHi قريب من pH الوسط</td> </tr> <tr> <td>A3</td> <td>لا يهاجر</td> <td>pH = pHi</td> <td>السيستين (Cys)</td> </tr> </tbody> </table>	اتجاه الهجرة	الشكل الأيوني	pHi	نوع الحمض الأميني	A1	كатиون A ⁺ (-) نحو القطب (-)	pH < pHi	الليزين (Lys) هو اسرع له pHi أكبر بكثير من pH الوسط	A2	كاتيون A ⁺ (-) نحو القطب (-)	pH < pHi	التيروسين (Tyr) هو أبطء له pHi قريب من pH الوسط	A3	لا يهاجر	pH = pHi	السيستين (Cys)	
اتجاه الهجرة	الشكل الأيوني	pHi	نوع الحمض الأميني																
A1	كатиون A ⁺ (-) نحو القطب (-)	pH < pHi	الليزين (Lys) هو اسرع له pHi أكبر بكثير من pH الوسط																
A2	كاتيون A ⁺ (-) نحو القطب (-)	pH < pHi	التيروسين (Tyr) هو أبطء له pHi قريب من pH الوسط																
A3	لا يهاجر	pH = pHi	السيستين (Cys)																
		(P) -2- اسم الببتيد : ليزيل - تروزيل - سيستين																	
		<p>- صيغته نصف المفصلة عند pH=1 :</p> $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{CH}_2)_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}(\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}) - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}(\text{CH}_2 - \text{SH}) - \text{COOH}$																	
		<p>- صيغته نصف المفصلة عند pH=12 :</p> $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}(\text{CH}_2)_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}(\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}) - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}(\text{CH}_2 - \text{S}^-) - \text{COOH}$																	
		(3) اكمال التفاعلات :																	
		<p>1) $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}(\text{CH}_2)_2 - \text{COOH} + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{HO} - \text{CH}(\text{CH}_2)_2 - \text{COOH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$</p>																	
		<p>2) $\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH} + 2 \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH} + 2 \text{H}_2\text{O}$</p>																	
		⊖ دور التفاعل (1) : هو تحديد عدد المجاميع الأمينية في الببتيد او البروتين																	
		(II) -1- بالنسبة للحمض الدهني AG ₁ :																	
		⊖ هو حمض مشبع صيغته العامة من النوع C_nH_{2n}O₂																	
		⊖ كتلته المولية M _{AG1} : M_{AG1} = (12x12) + (1x24) + (16x2) = 200 g / mol																	
		⊖ صيغته نصف المفصلة : CH₃ - (CH₂)₁₀ - COOH																	
		- بالنسبة للحمض الدهني AG ₂ :																	
		⊖ هو حمض غير مشبع صيغته العامة من النوع C_nH_{2n-2x}O₂ مع n=18 و x=3 أي C₁₈H₃₀O₂																	
		⊖ كتلته المولية M _{AG2} : M_{AG2} = (12x18) + (1x30) + (16x2) = 278 g / mol																	
		⊖ صيغته نصف المفصلة : CH₃-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)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 $C_nH_{2n-2}O_2$

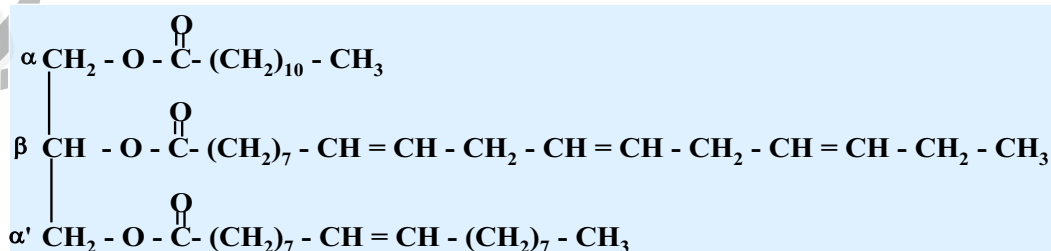
$$M_{AG3} = 12n + 2n - 2 + 32 = 14n + 30 \Rightarrow n = \frac{M_{AG3} - 30}{14} = \frac{282 - 30}{14} \Rightarrow n = 18$$



اذن الصيغة الجزيئية المجملة للحمض AG_3 هي :



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



α - لوريل - β - لينولينيل - α' - أوليل غليسرول

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

$$Q_1 = \overset{\text{مهمل}}{(C_{cal} + m_e c_e)(T_f - T_i)} \quad : Q_1 \text{ : كمية الحرارة المتبادلة من طرف المسعر و محتواه :}$$

$$Q_2 = m_g \cdot L_{fus} \quad : Q_2 \text{ : كمية الحرارة اللازمة لأنصهار الجليد :}$$

$$Q_3 = m_g \cdot c_e (T_f - 273) \quad : Q_3 \text{ : كمية الحرارة المكتسبة من طرف الماء الناتج من الجليد :}$$

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Sigma Q_i = 0 \quad : \text{المسعر الحراري نظام أديباتيكي منه :}$$

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

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

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

II - 2- حساب الأنطالبي المولي لانصهار الجليد ΔH_{fus}° :

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

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

II - (أ) - حساب الأنطالبي المولي لأحتراق الميثانول السائل ΔH_{comb}° :

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

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

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

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

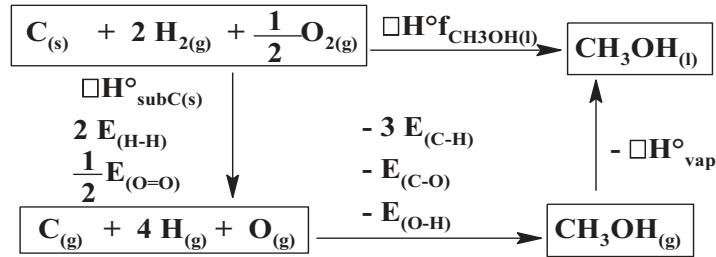
$$\Delta H^\circ_{comb} = [\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(g)) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(l))] - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(l)) + \frac{3}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O}_2(g))]$$

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

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

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

(ج) - حساب طاقة الرابطة C-O :



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

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

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

(أ) - 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 ΔC_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 :

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