الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التربية الوطنية — المقاطعة الأولى: المدية + الجزائر ش+ تندوف + تمنراست

امتحان بكالوريا تجريبي التعليم الثانوي — المقاطعة الرابعة: الجزائر وسط +الجزائر غ + تيبازة + اليزي

الشعبة: تقني رياضي — دورة: ماي 2021

اختبار في مادة: التكنولوجيا (هندسة الطرائق) — المدة: 04 سا و 30 د

على المترشح أن يختار أحد الموضوعين الآتيين

الموضوع الاول

يحتوي الموضوع الأول على 04 صفحات من الصفحة 1 الى الصفحة 4

التمرين الأول:(7نقاط)

إماهة 4g من ألسين (A) في وجود وسيط، تتطلب 1,8g من الماء وينتج مركبا مستقرًا (B) صيغته العامة $C_nH_{2n}O$.

1) أكتب التفاعل الحادث واذكر الوسيط المستعمل.

2) جد الصيغة نصف المفصلة للألسين (A) وللمركب (B).

3) نجري على الألسين (A) سلسلة التفاعلات الكيميائية التالية:

1/ $(A) + H_2 \xrightarrow{Pd} (C)$

2/ $(C) + \bigcirc \xrightarrow{H_2SO_4} (D)$

3/ $(D) + HNO_3 \xrightarrow{?} (E)_{(Para)} + H_2O$

4/ $(E) \xrightarrow[HCl]{Fe} (F) + 2H_2O$

5/ $(F) + Cl_2 \xrightarrow{UV} (G) + HCl$

6/ $(G) + Mg \xrightarrow{R\text{-}O\text{-}R} (H)$

7/ $(H) + CO_2 \xrightarrow{H_2O} (I) + MgCl(OH)$

أ- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (C) , (D) , (E) , (F) , (G) , (H) , (I).

ب- ما هو الوسيط المستعمل في التفاعل رقم 3 .

جـ- بلمرة المركب (I) تعطي البولمير P.

- أعط صيغة البوليمير P.

- أحسب الكتلة المولية المتوسطة للبولمير P علمًا أن درجة البلمرة n = 1442.

تعطى الكتل الذرية بالـ (g/mol): H :1 , O :16 , N :14 , C :12

د- يمكن الحصول على المركب (D) بتعويض المركب (C) بمركب آخر مع تغيير الوسيط.

- اكتب التفاعل الحادث.

3as.ency-education.com

4) اكتب ما يلي:

أ- التفاعلات التي تسمح بتحضير المركب (B) انطلاقًا من المركب (C) و كواشف كيميائية أخرى.

ب- تفاعل واحد يسمح بالحصول على المركب (F) انطلاقًا من المركب(I).

5) إليك سلسلة التفاعلات التالية:

$$(F) + CH_3-C(=O)-Cl \longrightarrow (J)$$

$$(J) \xrightarrow[2/H_2O]{1/LiAlH_4} (K)$$

أ- ما هي الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (J) و (K).

ب- ما طبيعة المركب (J)؟

التمرين الثاني:(6 نقاط)

I- يحتوي ثنائي غليسريد (DG) على 14,134% من الأكسيجين، ويتكون من الحمض الدهني (A) والحمض الدهني (B).

1) جد الكتلة المولية لثنائي الغلسيريد (DG).

2) الحمض الدهني (A) له قرينة حموضة I_a=220.48.

أ- احسب الكتلة المولية للحمض الدهني (A).

ب- استنتج الصيغة نصف مفصلة للحمض الدهني (A) علمًا أن رمزه $Cn : 1\Delta^9$.

3) يمكن لـ (DG) أن يتحلل مائيًا في وسط حمضي أو بفعل انزيم وفق التفاعل الكيميائي التالي:

$$(DG) + ... H_2O \longrightarrow (A) + (B) + (C)$$

أ- وازن التفاعل السابق مبيئًا صيغة المركب (C).

ب- احسب عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها (DG) علمًا أن قرينة يوده I_i =44,88.

جـ- استنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (B).

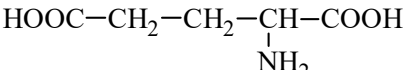
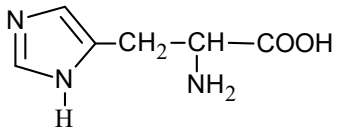
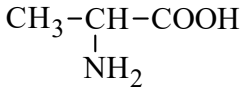
د- اكتب الصيغة نصف المفصلة لـ (DG) حيث (A) في الموضع β.

4) إذا علمت أن عينة من زيت نباتي تحتوي 80% من ثنائي الغليسريد (DG) و10% من الحمض الدهني (A) و10% من الحمض الدهني (B).

- أحسب قرينة تصبن هذه العينة $I_{s(العينة)}$.

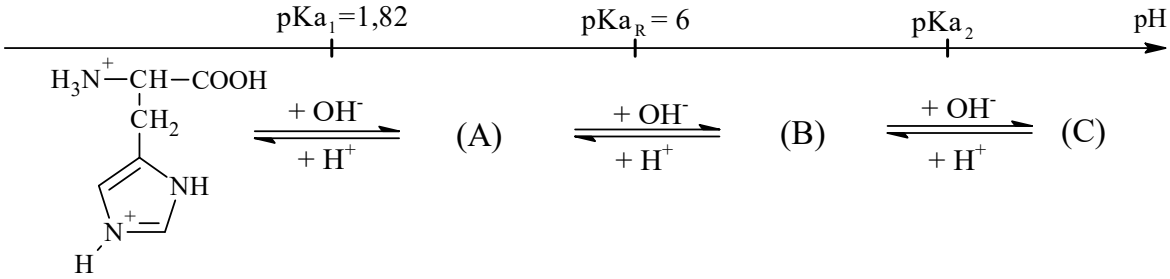
يعطى بالـ (g/mol) $M_O=16$, $M_C=12$, $M_H=1$, $M_K=39$, $M_I=127$

II- لديك الأحماض الأمينية التالية:

 غلوتاميك (Glu) ($pH_i = 3,22$) pKa1=2,19 , pKa2=9,67 pKaR=4,25	 هيستيدين (His) ($pH_i = 7,58$)	 ألانين (Ala) ($pH_i = 6$) pKa1=2,34 , pKa2=9,6

1) صنّف الحمض الاميني الـ (His).

2) يتأيّن الحمض الأميني هيستيدين (His) عند تغير الـ pH من 1 إلى 13 وفق المخطط الآتي:



أ- أكتب الصيغ الأيونية (A) و (B) و (C).

ب- استنتج قيمة pka_2.

3) نضع مزيجا من الأحماض الأمينية (Glu ، His ، Ala) في جهاز الهجرة الكهربائية عند pH = 6.

أ- حدّد بالرسم مواقع هذه الأحماض الأمينية بعد الهجرة.

ب- ما هي الصيغة الأيونية التي يهاجر بها الحمض الأميني هيستيدين (His) عند pH = 6 .

التمرين الثالث: (7 نقاط)

I- يتفاعل غاز النشادر مع أوكسيد النيتروز عند 25°C وفق التفاعل التالي:

$$NH_{3\,(g)} + \frac{3}{2}N_2O_{(g)} \longrightarrow 2N_{2\,(g)} + \frac{3}{2}H_2O_{(l)} \ldots\ldots\ldots \Delta H^0_r$$

1) أحسب أنطالبي التفاعل ΔH°_r علما أن :

1) $NH_{3\,(g)} + \frac{3}{4}O_{2\,(g)} \longrightarrow \frac{1}{2}N_{2\,(g)} + \frac{3}{2}H_2O_{(l)}$ $\quad \Delta H^0_1 = -382,75\ kJ.mol^{-1}$

2) $N_2O_{\,(g)} + H_{2\,(g)} \longrightarrow N_{2\,(g)} + H_2O_{(l)}$ $\quad \Delta H^0_2 = -367,4\ kJ.mol^{-1}$

3) $H_{2\,(g)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$ $\quad \Delta H^0_3 = -286\ kJ.mol^{-1}$

2) استنتج أنطالبي تشكيل غاز النشادر NH_3 .

3) أحسب الفرق $\Delta H^0_r - \Delta U$ عند 25°C . يعطى: $R = 8,314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

4) أحسب طاقة الرابطة N-H في جزيء $NH_{3(g)}$:

يعطى: $E_{(H-H)} = 436\ kJ.mol^{-1}$; $E_{(N\equiv N)} = 945\ kJ.mol^{-1}$

5) أحسب أنطالبي التفاعل (1) ΔH_1 عند 110°C :

يعطى:

$$\Delta H^0_{vap}(H_2O_{(l)}) = 44\ kJ.mol^{-1}$$

المركب	$NH_{3(g)}$	$N_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$H_2O_{(g)}$
Cp ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	29,72	27,84	34,7	75,2	38,2

II- يحتوي مسعر حراري سعته الحرارية $C_{cal} = 418\ J.K^{-1}$ على $m_1 = 200g$ ماء عند درجة حرارة $T_1 = 20°C$ ، نضيف إلى المسعر قطعة جليد كتلتها $m_2 = 40g$ و درجة حرارتها $T_2 = -5°C$.

درجة حرارة المزيج عند التوازن $T_f = 8°C$.

1)بَيِّن أن عبارة الحرارة النوعية لانصهار الجليد L_{fus} تعطى كما يلي:

$$L_{fus} = -\frac{(C_{cal} + m_1.c_e)(T_f - T_1) + m_2.c_{glace}(273 - T_2) + m_2.c_e(T_f - 273)}{m_2}$$

2) أحسب L_{fus} بـ (J/g) .

3) أحسب ΔH^0_{fus} ثم اكتب تفاعل انصهار الجليد موضحا أمامه قيمة ΔH^0_{fus}

يعطى: $M_{(H)} = 1\ g.mol^{-1}$. $M_{(O)} = 16\ g.mol^{-1}$. $c_{glace} = 2,1\ J.g^{-1}.K^{-1}$. $c_e = 4,18\ J.g^{-1}.K^{-1}$

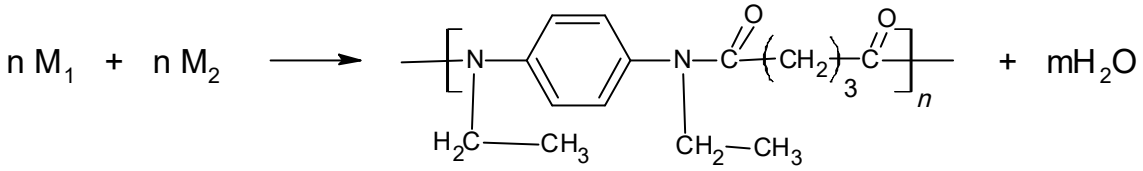
----------انتهى الموضوع الاول

الموضوع الثاني

يحتوي الموضوع الثاني على 04 صفحات من الصفحة 5 الى الصفحة 8

التمرين الأول: (5 نقاط)

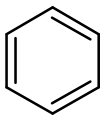
يتكون بوليمير P من مونوميرين M_1 و M_2 حسب التفاعل التالي:



لتحديد الصيغة نصف المفصلة لكل من المونوميرين M_1 و M_2 نقوم بسلسلة التفاعلات التالية:

$$A \xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4} B$$

$$B + PCl_5 \longrightarrow C + POCl_3 + HCl$$



$$+ Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} D + HCl$$

$$D + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} E + H_2O$$

$$E \xrightarrow{Fe/HCl} F$$

$$F + C \longrightarrow G + HCl$$

$$G + C_2H_5-NH_2 \longrightarrow M_1 + HCl$$

1) جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات A، B، C، D، E، F، G، M_1 و M_2 . علما أن A مركب عضوي أكسجيني يتفاعل مع DNPH و يتأثر بكاشف طولنس و كثافته البخارية d=1,517.
2) أكتب مقطعا من البوليمير P يتكون من وحدتين بنائيتين.
3) أحسب درجة البلمرة للبوليمير P اذا كانت الكتلة المولية المتوسطة $M_p = 130000 g/mol$

تعطى الكتل الذرية بالـ (g/mol): H :1 , O :16 , N :14 , C :12

التمرين الثاني: (5 نقاط)

يتكون زيت نباتي من 60% من ثلاثي غليسريد متجانس TG و36% من ثنائي غليسيريد غير متجانس DG و4% من حمض دهني AG_1 حيث TG و DG تتكون من الاحماض الدهنية AG_1، AG_2 و AG_3 لهم نفس عدد ذرات الكربون.

1) AG_1 : حمض دهني مشبع له كتلة مولية $M_{AG_1} = 284 g.mol^{-1}$.

- استنتج صيغته

2) AG_2 : أكسدته ببرمنغنات البوتاسيوم بوجود حمض الكبريت تعطي مول من حمض أحادي الوظيفة يعدل 1.58g منه ب 20mL من NaOH (0.5M)، ومول من حمض كربوكسيلي ثنائي الوظيفة.

- جد صيغته

3) AG_3 : أكسدته ببرمنغنات البوتاسيوم بوجود حمض الكبريت تعطي حمض كربوكسيلي أحادي الوظيفة يتفاعل مع الايثانول C_2H_5-OH فيتشكل مركب كتلته المولية $144g.mol^{-1}$ وحمضين ثنائي الوظيفة أحدهما نسبة الأكسجين فيه 34.04%.

أ- اكتب الصيغتين المحتملتين للحمض الدهني AG_3 .

ب-إذا علمت أن الحمض الدهني AG_3 يحتوي رابطة مضاعفة في ذرة الكربون رقم 9. استنتج رمزه

4) لتعيين الصيغ نصف المفصلة لكل من TG و DG قمنا بحساب قرائن الاستر واليود لها فكانت النتائج مدونة في الجول التالي:

الغليسيريد	قرينةالاستر	قرينة اليود
TG	191,34	86,78
DG	180,06	81,67

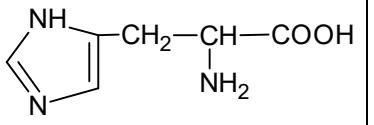
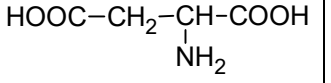
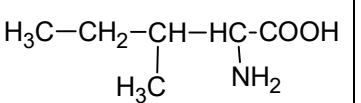
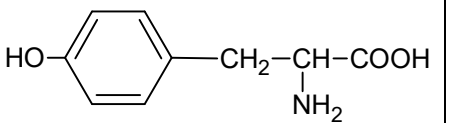
- أكتب الصيغة نصف المفصلة ل TG و الصيغ نصف المفصلة الممكنة لـDG.

5) أحسب قرينة التصبن وقرينة الحموضة للزيت النباتي.

$C:12g.mol^{-1}$; $H:1g.mol^{-1}$; $O:16g.mol^{-1}$; $Na:23g.mol^{-1}$; $K:39g.mol^{-1}$; $I:127g.mol^{-1}$

التمرين الثالث: (5 نقاط)

أعطى التحلل المائي لرباعي الببتيد (X) في وجود انزيم مناسب الأحماض الأمينية الموضحة في الجدول التالي:

الحمض الاميني	صيغته	pKa_1	pKa_2	pKa_R	pH_i
الهستدين		1.82	9.17	6.00	
حمض الاسبارتيك		؟	9.60	3.66	2.77
الايزولوسين		2.36	9.68	///	
التيروزين		2.20	9.11	10.07	

- يتفاعل الحمض الأميني الأول (الذي لديه مجموعة NH_2- حرة) مع كاشف كزانتوبروتييك.
- تعدل كتلة قدرها 13.3g من الحمض الاميني الثاني بـ 8g من $NaOH$
- يحتوي الحمض الأميني الرابع (الذي لديه مجموعة $COOH-$ حرة)على ذرتي كربون لا تناظريتين.

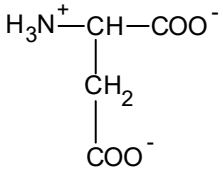
1) استنتج الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد وأذكر اسمه.
2) أكتب صيغة هذا الببتيد عند $pH=1$ و $pH=13$.
3) يتأين حمض الأسبارتيك تبعا لقيم pH الوسط:

أ- أكتب الصيغ الأيونية لحمض الأسبارتيك عند تغير ال pH من 1 إلى 12

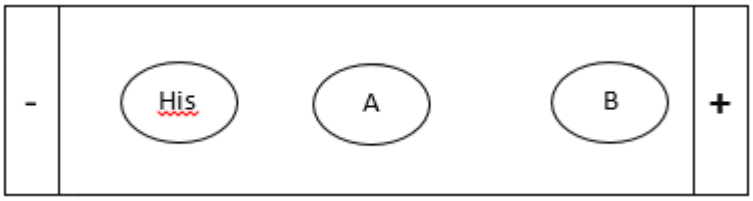
ب- أحسب الـ pKa_1 لحمض الأسبارتيك.

ج-حدد صيغ حمض الأسبارتيك عند $pH=5,66$

د- حدد مجال الـ pH الذي يهجر فيه حمض الأسبارتيك فقط على الشكل التالي:



4) وضع مزيج من ثلاث أحماض أمينية المكونة للببتيد السابق (X) في جهاز الهجرة الكهربائية، أجري بعد ذلك الفصل عند $pH=5,66$ ، نتائج الفصل موضحة على شريط الهجرة الكهربائية التالي:

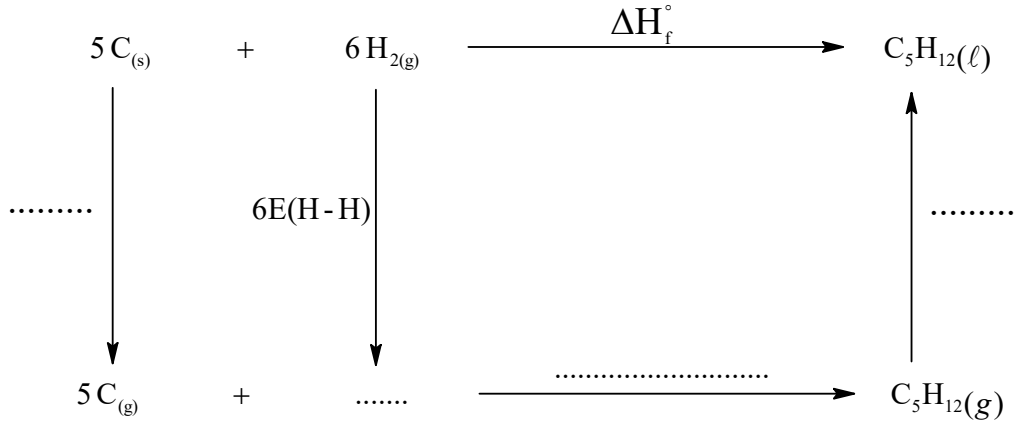


- جد صيغة كل من الحمضين الامينيين A وB مع التعليل.

$C:12g.mol^{-1}$; $H:1g.mol^{-1}$; $O:16g.mol^{-1}$; $Na:23g.mol^{-1}$

التمرين الرابع: (05 نقاط)

لديك مخطط تشكل البنتان السائل التالي:



1) أكمل المخطط السابق.

2) أحسب قيمة أنتالبي تشكل البنتان السائل $\Delta H_f^\circ(C_5H_{12(\ell)})$.

يعطى: $\Delta H_{sub}^\circ(C_{(s)}) = 717\,KJ.mol^{-1}$

$\Delta H_{vap}^\circ(C_5H_{12}) = 26{,}6\,KJ.mol^{-1}$

الرابطة	C-C	C-H	H-H
$E(kJ.mol^{-1})$	348	413	436

3) يحترق البنتان السائل احتراقا تاما عند 25°C:

أ) أكتب معادلة الاحتراق التام للبنتان السائل عند 25°C.

ب) أحسب أنتالبي الاحتراق التام $\Delta H_{comb}^\circ(C_5H_{12(\ell)})$ للبنتان السائل عند 25°C.

يعطى:

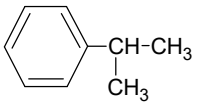
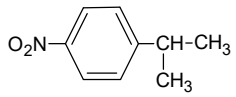
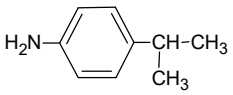
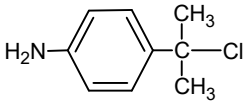
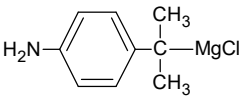
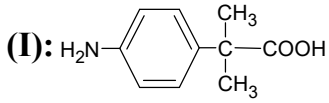
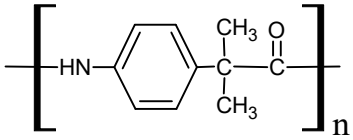
$\Delta H_f^\circ(H_2O_{(\ell)}) = -286\,kJ/mol$; $\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) = -393\,kJ/mol$

ج) أحسب أنتالبي الاحتراق للبنتان عند 80°C.

يعطى: درجة غليان البنتان السائل: T(eb) = 35°C

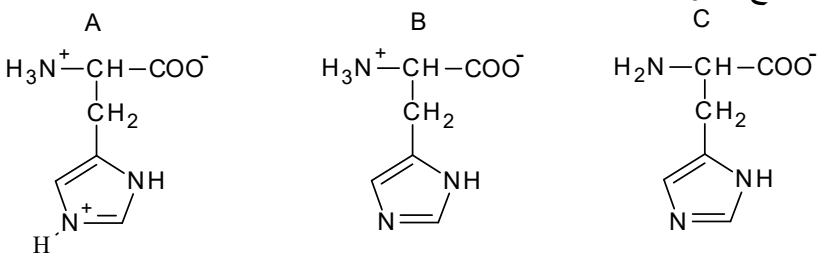
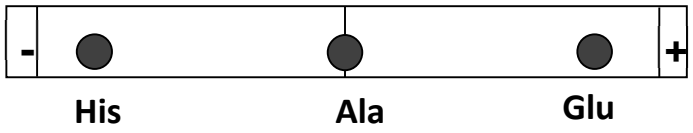
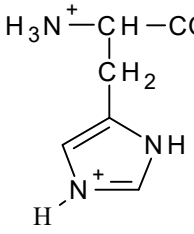
المركب	$C_5H_{12(\ell)}$	$C_5H_{12(g)}$	$O_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(\ell)}$
$Cp(J.K^{-1}.mol^{-1})$	166,91	122,88	29,5	37,20	75,24

انتهى الموضوع الثاني----------

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
التمرين الأول: (7نقاط)		
1) التفاعل الحادث:		**0.50**
$C_nH_{2n-2} + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{Hg^{++}} C_nH_{2n}O$	0.25x2	
2) إيجاد (n):		
$C_nH_{2n-2} \xrightarrow{\text{تتفاعل مع}} H_2O$		**1.25**
$M_{(A)} = (14n-2)\,g \xrightarrow{\text{تتفاعل مع}} 18g$		
$4g \xrightarrow{\text{تتفاعل مع}} 1.8g$		
$M_{(A)} = \frac{18\times 4}{1.8} = 40\ g/mol$		
$14n-2 = 40 \Rightarrow n=3$		
الصيغة المجملة لـ (A): C_3H_4		
الصيغة المجملة لـ (B): C_3H_6O	0.5	
الصيغة نصف المفصلة لـ (A): $CH_3\text{-}C\equiv CH$	0.5	
الصيغة نصف المفصلة لـ (B): $CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3$	0.25	
3) أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (C) , (D) , (E) , (F) , (G) , (H) , (I).		
(C): $CH_3\text{-}CH=CH_2$ **(D):**  **(E):** 		**3.25**
(F):  **(G):**  **(H):** 		
(I): 	0.25x7	
ب- هو الوسيط المستعمل في التفاعل رقم 3/: حمض الكبريت المركز $H_2SO_{4\ conc}$		
جـ- الصيغة العامة لـ P.	0.25	
	0.25	
- حساب الكتلة المولية المتوسطة للبولمير P:		
$n = \frac{M_{Poly}}{M'}$ $M' = M_{C_{10}H_{11}ON} = 161\ g/mol$		
$M_{Poly} = n\times M' = 1442\times 161 = 232162\ g/mol$	0.25x2	
حيث M' الكتلة المولية للوحدة البنائية		

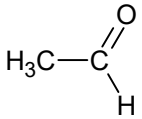
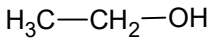
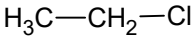
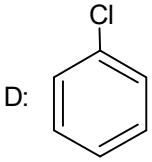
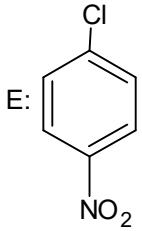
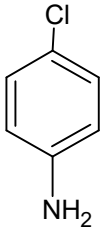
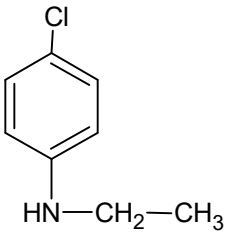
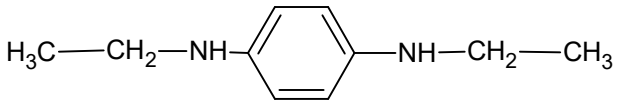
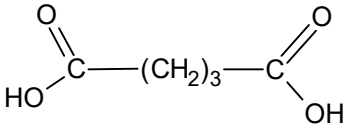
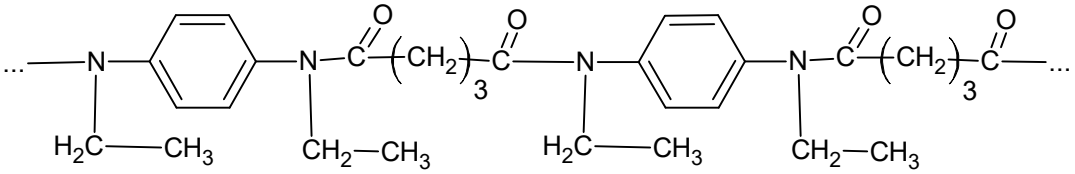
عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
د- الصيغة نصف المفصلة لهذا المركب: $CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3$		
- التفاعل الحادث: $CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3 + \bigcirc \xrightarrow{AlCl_3} \bigcirc-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3 + HCl$	0.5	
4) أ- التفاعلات التي تسمح بتحضير المركب (B) انطلاقًا من المركب (C).		
$(\mathbf{C})\ CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$	0.25x2	**1.25**
$CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} (\mathbf{B})\ CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3$	0.25	
ب- تفاعل يسمح بالحصول على المركب (F) انطلاقًا من المركب(I).		
$H_2N-\bigcirc-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-COOH \xrightarrow[OH^-]{\Delta} H_2N-\bigcirc-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3 + CO_2$ (I) (F)	0.50	
5) أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (J) و (K).		
$C_2H_5-HN-\bigcirc-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$ (K) $\quad H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-HN-\bigcirc-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$ (J)	0.25x2	**0.75**
ب- المركب (J): أميد أحادي الاستبدال.	0.25	
التمرين الثاني:(6 نقاط)		
I- 1) الكتلة المولية لثنائي الغلسيريد (DG).		**0.25**
$M_{(DG)}(g/mol) \longrightarrow 100\%$		
$5M_{(O)}(g/mol) \longrightarrow 14,134\%$		
$M_{(DG)} = \dfrac{100 \times 5M_{(O)}}{14,134} = 566(g/mol)$	0.25	
2) أ- الكتلة المولية لـ (A).		
$M_{(A)}(g/mol) \longrightarrow M_{(KOH)}(g/mol)$		
$1g \longrightarrow I_S.10^{-3}g$		
$M_{(A)} = \dfrac{M_{(KOH)}}{I_S.10^{-3}} = \dfrac{56}{220,48\times10^{-3}} = 254\ g/mol$	0.25	**0.75**
ب- الصيغة نصف مفصلة لـ (A).		
$M_{(A)} = M_{(C_nH_{2n-2}O_2)} = 14n + 30 = 254 \Rightarrow n = \dfrac{254-30}{14} = 16$	0.25	
$CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7COOH$	0.25	

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
3) أ- كتابة التفاعل مبينًا صيغة المركب (C). $(DG) + 2\,H_2O \longrightarrow (A) + (B) + \underset{(C)}{CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)}$	0.25	**1.50**
ب- عدد الروابط التي يحتويها (DG). $M_{(DG)}\,(g/mol) \longrightarrow x M_{(I_2)}\,(g/mol)$ $100g\,(DG) \longrightarrow I_i g$ $x = \frac{I_i \times M_{(DG)}}{100 \times M_{(I_2)}} = \frac{44{,}88 \times 566}{100 \times 254} = 1$	0.25	
جـ- الصيغة العامة لـ (B) و صيغته نصف المفصلة. بما أن (DG) يحتوي على رابطة مزدوجة واحدة فقط والحمض الدهني (A) يحتوي على رابطة مزدوجة واحدة فإن الحمض الدهني (B) مشبع وصيغته العامة من الشكل $C_nH_{2n}O_2$.	0.25	
من تفاعل التحليل المائي لـ (DG) $M_{(DG)} + 2M_{(H_2O)} = M_{(A)} + M_{(B)} + M_{(Glycérol)}$ $M_{(B)} = M_{(C_nH_{2n}O_2)} = M_{(DG)} + 2M_{(H_2O)} - M_{(A)} - M_{(Glycérol)}$ $M_{(C_nH_{2n}O_2)} = 566 + 2\times 18 - 254 - 92$ $14n + 32 = 256 \Rightarrow n = 16$	0.25	
الصيغة نصف مفصلة لـ (B) $B(C_{16}H_{32}O_2) \Rightarrow CH_3\text{-}(CH_2)_{14}\text{-}COOH$	0.25	
د- الصيغة نصف المفصلة لـ (DG). $CH_2(O-C(=O)-(CH_2)_{14}-CH_3)-CH(O-C(=O)-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3)-CH_2(OH)$	0.25	
4) قرينة تصبن هذه العينة $I_{S(\text{العينة})}$ $I_{S(\text{العينة})} = I_{S(DG)}\cdot\frac{80}{100} + I_{S(A)}\cdot\frac{10}{100} + I_{S(B)}\cdot\frac{10}{100}$	0.25	
- حساب قرينة تصبن الحمض الدهني (B) $M_{(B)}\,(g/mol) \longrightarrow M_{(KOH)}\,(g/mol)$ $1g \longrightarrow I_S.10^{-3}\,g$		**1.00**
$I_{S(B)} = I_{a(B)} = \frac{M_{(KOH)}}{M_{(B)}.10^{-3}} = \frac{56}{256\times 10^{-3}} = 218.75$	0.25	

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
- حساب قرينة تصبن (DG). $M_{(DG)}(g/mol) \longrightarrow 2M_{(KOH)}(g/mol)$ $1g \longrightarrow I_S.10^{-3}g$ $I_{S(DG)} = \frac{2M_{(KOH)}}{M_{(DG)}.10^{-3}} = \frac{2\times 56}{566\times 10^{-3}} = 197.88$	0.25	
علمًا أن : $I_{S(A)} = I_{a(A)} = 220.48$ $I_{S(\text{العينة})} = \frac{80}{100}\times 197.88 + \frac{10}{100}\times 220.48 + \frac{10}{100}\times 218.75$ $I_{S(\text{العينة})} = 202,22$	0.25	
II- 1) تصنيف الحمض الأميني His: حمض أميني قاعدي (يصنف كذلك حلقي غير عطري)	0.25	**0.25**
2) أ- الصيغ الأيونية: A B C 	0.25x3	**1.25**
ب- استنتاج قيمة pka_2: $pH_i = \frac{pKa_2 + pKa_R}{2}$ $pKa_2 = 2pH_i - pKa_R = 9,16$	0.25x2	
3) أ- نتائج الهجرة الكهربائية عند pH = 6:  	0.25x3	**1.00**
ب- الصيغة الأيونية التي يهاجر بها الحمض الأميني هيستيدين (His) عند pH = 6 : A: 	0.25	

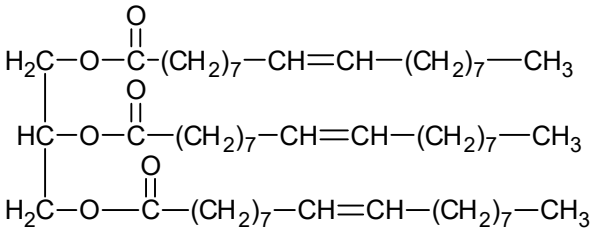
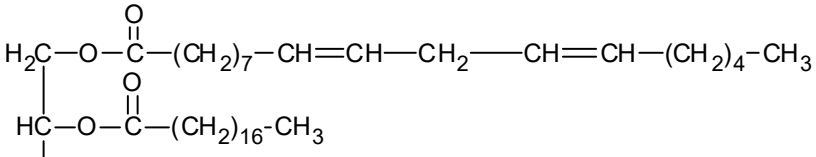
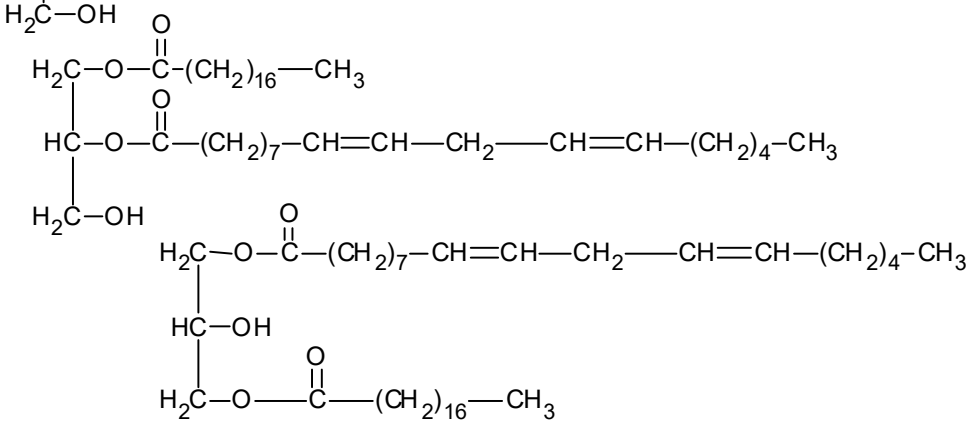
عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
التمرين الثالث:(07 نقاط)		
1) حساب ΔH_r° :		
$\Delta H_r^\circ = \Delta H_1^\circ + \frac{3}{2}\Delta H_2^\circ - \frac{3}{2}\Delta H_3^\circ$	0.25	**0.75**
$\Delta H_r^\circ = -382,75 + \left[\frac{3}{2}\times(-367,4) - \frac{3}{2}\times(-286)\right]$		
$\Delta H_r^\circ = -504,85\ kJ/mol$	0.50	
2) حساب $\Delta H_f^\circ(NH_{3(g)})$ من التفاعل (1)		
$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_{f(Produits)}^\circ - \sum \Delta H_{f(Réactifs)}^\circ$		
$\Delta H_1^\circ = \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ(N_{2(g)}) + \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ(H_2O_{(\ell)}) - \Delta H_f^\circ(NH_{3(g)}) - \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ(O_{2(g)})$	0.25	**0.75**
$\Delta H_f^\circ(NH_{3(g)}) = \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ(H_2O_{(\ell)}) - \Delta H_1^\circ$		
$\Delta H_f^\circ(NH_{3(g)}) = \frac{3}{2}\times(-286) - (-382) = -46,25 KJ/mol$	0.50	
3) حساب الفرق $\Delta H - \Delta U$:		
$\Delta H_r^0 - \Delta U = \Delta n_g \times R \times T$	0.25	**0.75**
$\Delta n_g = 2 - (1 + \frac{3}{2}) = -0,5\ mol$	0.25	
$\Delta H_r^0 - \Delta U = -0,5 \times 8,314 \times 298 = -1,239\ kJ/mol$	0.25	
4) حساب أنطالبي تشكل الرابطة $\Delta H_{f(N-H)}^0$:		
$\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^0(NH_{3(g)})} NH_{3(g)}$ $\frac{1}{2}E_{(N\equiv N)}$ ↓ , $\frac{3}{2}E_{(H-H)}$ ↓ , $-3E_{(N-H)}$ ↗ $N_{(g)} + 3H_{(g)}$	0.75	**1.25**
حيث : $\Delta H_{f(N-H)}^\circ = -\Delta H_{d(N-H)}^\circ$		
$\Delta H_{f(NH_{3(g)})}^\circ = \frac{1}{2}E_{(N\equiv N)} + \frac{3}{2}E_{(H-H)} - 3E_{(N-H)}$	0.25	
$E_{(N-H)} = \frac{\frac{1}{2}E_{(N\equiv N)} + \frac{3}{2}E_{(H-H)} - \Delta H_{f(NH_{3(g)})}^\circ}{3}$		
$E_{(N-H)} = \frac{\frac{1}{2}(945) + \frac{3}{2}(436) - (-46,25)}{3}$		
$E_{(N-H)} = 390,91 kJ.mol^{-1}$	0.25	

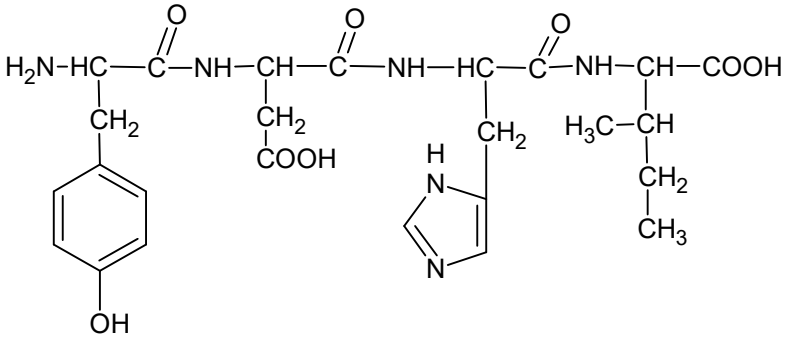
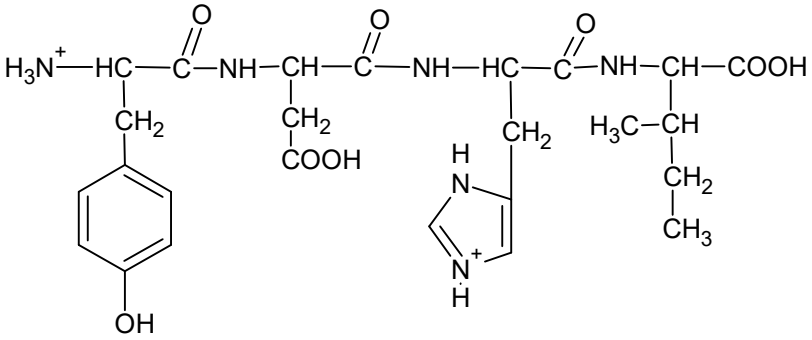
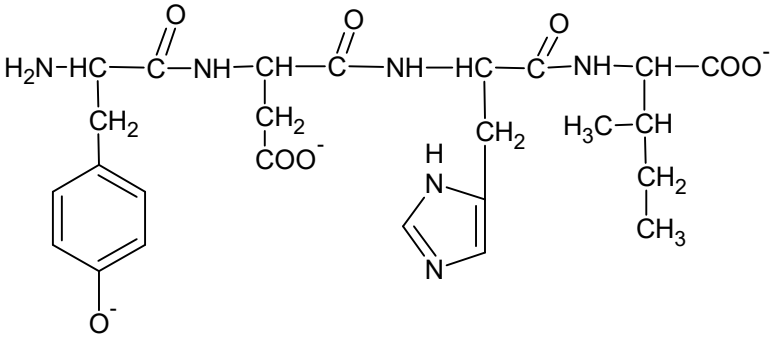
عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
5- حساب ΔH_r° عند 110°C:		
$\Delta H_{383} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{373} \Delta Cp \times dT + \frac{3}{2}\Delta H_{vap(H_2O_{(\ell)})} + \int_{373}^{383} \Delta Cp' \times dT$		
$= \Delta H^\circ_{298} + \Delta Cp(373-298) + \frac{3}{2}\Delta H_{vap(H_2O_{(\ell)})} + \Delta Cp'(383-373)$	0.25	**1.50**
$\Delta Cp = \sum Cp(Produits) - \sum Cp(Réactifs)$	0.25	
$= \left[\frac{1}{2}Cp(N_{2(g)}) + \frac{3}{2}Cp(H_2O_{(\ell)})\right] - \left[Cp(NH_{3(g)}) + \frac{3}{4}Cp(O_{2(g)})\right]$	0.25	
$= \left[\left(\frac{1}{2}\times 27,84\right) + \left(\frac{3}{2}\times 75,2\right)\right] - \left[29,72 + \left(\frac{3}{4}\times 34,7\right)\right] = 70,97 J/mol.K$	0.25	
$\Delta Cp' = \left[\frac{1}{2}Cp(N_{2(g)}) + \frac{3}{2}Cp(H_2O_{(g)})\right] - \left[Cp(NH_{3(g)}) + \frac{3}{4}Cp(O_{2(g)})\right]$		
$= \left[\left(\frac{1}{2}\times 27,84\right) + \left(\frac{3}{2}\times 38,2\right)\right] - \left[29,72 + \left(\frac{3}{4}\times 34,7\right)\right] = 15,47 J/mol.K$	0.25	
$\Delta H_{373} = -382,75 + 70,97\times(373-298)\times 10^{-3} + \frac{3}{2}\times 44 + 15,47\times(383-373)\times 10^{-3}$		
$\Delta H_{373} = -311,27 kJ/mol$	0.25	
II- 1- إثبات علاقة L_{fus}:		
$\sum Q_i = 0 \qquad Q_{cal} + Q_1 + Q_{fus} + Q_2 + Q_3 = 0$	0.25	**0.50**
$Q_{cal} = C_{cal}(T_f - T_1) \qquad Q_1 = m_1 \times c_{eau} \times (T_f - T_1) \qquad Q_{fus} = m_{glace} L_{fus}$		
$Q_2 = m_2 \times c_{glace} \times (273 - T_2) \qquad Q_3 = m_2 \times c_{eau} \times (T_f - 273)$		
$(C_{cal} + m_1 \times c_{eau}) \times (T_f - T_1) + m_{glace} L_{fus} + m_2 \times c_{glace} \times (273 - T_2) + m_2 \times c_{eau} \times (T_f - 273) = 0$		
$L_{fus} = -\frac{(C_{cal} + m_1 \times c_{eau}) \times (T_f - T_1) + m_2 \times c_{glace} \times (273 - T_2) + m_2 \times c_{eau} \times (T_f - 273)}{m_{glace}}$	0.25	
2- حساب L_{fus}:		
$L_{fus} = -\frac{(418 + 200\times 4,18)\times(281-293) + 40\times 2,1\times(273-268) + 40\times 4,18\times(281-273)}{40}$		**0.25**
$L_{fus} = 332,26 J/g$	0.25	
3- حساب ΔH^0_{fus}		
$\Delta H^0_{fus} = \frac{Q_{fus}}{n} = \frac{m_{glace}.L_{fus}}{n}$, $n_{glace} = \frac{m_{glace}}{M_{H_2O}}$		
$\Delta H^0_{fus} = \frac{M_{H_2O}.m_{glace}.L_{fus}}{m_{glace}} = M_{H_2O}.L_{fus} = 18\times 332.26$	0.25	**0.75**
$\Delta H^0_{fus} = 5.98 kJ.mol^{-1} \simeq 6 kJ.mol^{-1}$	0.25	
- كتاب تفاعل انصهار الجليد		
$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$ ..... $\Delta H_{fus} = 6 kJ.mol^{-1}$	0.25	

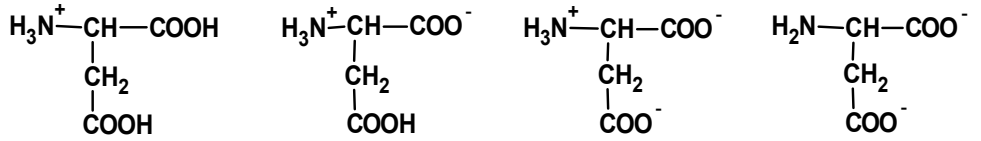
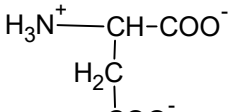
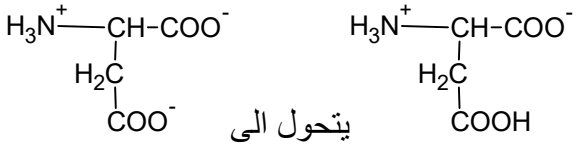
عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجزأة
التمرين الأول:(05 نقاط)		
1- ايجاد الصيغ نصف المفصلة للمركبات A، B، C، D، E، F، G، M_1 و M_2 :		
A مركب عضوي أكسجيني يتفاعل مع DNPH و يتأثر بكاشف طولنس اذن هو **ألدهيد**	0,25	
و كثافته البخارية d=1.517		
$\left.\begin{array}{l} M = d \times 29 \\ M = 1.517 \times 29 \end{array}\right\} \Rightarrow \boxed{M = 44 g/mol}$	0,25	
$\left.\begin{array}{l} M = 44 g/mol \\ M = 14n + 16 \end{array}\right\} \Rightarrow n = 2$	0,25	**3,75**
الصيغة نصف المفصلة لـ A هي: 	0,50	
و منه:		
B:  C: 		
D:  E:  F:  G: 	0,25 x 6	
M_1 	0,50	
M_2: 	0,50	
2- مقطع من البوليمير P يتكون من وحدتين بنائيتين: 	0,50	**0,50**
3- حساب درجة البلمرة :		
$n = \frac{M_p}{M_m}$	0,25	
$M_m = (14 \times 2) + (12 \times 15) + (1 \times 20) + (16 \times 2)$		**0,75**
$\boxed{M_m = 260 g / mol}$	0,25	
$n = \frac{130000}{260} = 500$	0,25	

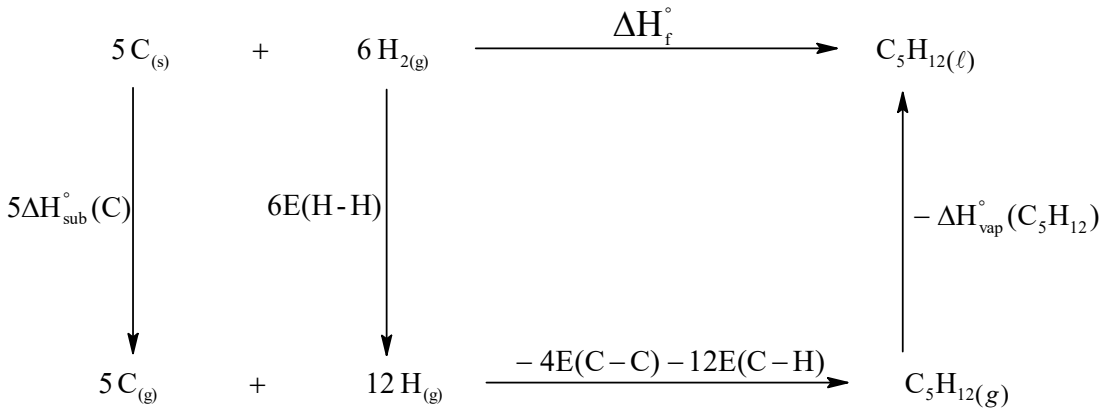
عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
التمرين الثاني:(05 نقاط)		
1) استنتاج صيغة الحمض الدهني AG_1 :		
$M_{AG_1} = 284\ g/mol$		**0,50**
$: C_nH_{2n}O_2$		
$14n+32=284$	0,25	
$n=\frac{284-32}{14}=18$		
الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني AG_1 : $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	0,25	
يمكن استعمال طريقة ثانية:		
$M_{AG_1} = 284\ g/mol$		
$CH_3-(CH_2)_X-COOH$		
$15+14x+45=284$		
$x=\frac{284-60}{14}=16$		
الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني AG_1 :		
$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$		
2) إيجاد صيغة الحمض الدهني AG_2 :		
أكسدة الحمض الدهني AG_2 ببرمنغنات البوتاسيوم بوجود حمض الكبريت المركز تعطي مول من حمض أحادي الوظيفة ومول من حمض ثنائي الوظيفة فهو يحتوي على رابطة مضاعفة واحدة ويمكن كتابة صيغته على الشكل التالي:		**1,00**
$CH_3-(CH_2)_X-CH=CH-(CH_2)_y-COOH$		
تحديد صيغة الحمض الأحادي الوظيفة:		
$1mol\ d'acide \longrightarrow 1\ mol\ de\ NaOH$	0,25	
$M_{acide} \longrightarrow 40g$		
$1,58\ g \longrightarrow 20\times10^{-3}\times0,5\times40$		
$M_{acide}=\frac{1.58}{0.5\times20\times10^{-3}}=158\ g/mol$		
$CH_3-(CH_2)_X-COOH$		
$15+14x+45=158$	0,25	
$x=\frac{158-60}{14}=7$		

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
بما أن الحمض الدهني AG_1 والحمض الدهني AG_2 والحمض الدهني AG_3 لهم نفس عدد ذرات الكربون أي 18 ذرة كربون		
$CH_3-(CH_2)_7-CH=\mathbf{C}H-(CH_2)_y-COOH$		
$y=7$	0,25	
الصيغة النصف المفصلة للحمض الدهني AG_2 هي:		
$CH_3-(CH_2)_7-CH=\mathbf{C}H-(CH_2)_7-COOH$	0,25	
3) أ-الصيغتين المحتملتين للحمض الدهني AG_3		
إيجاد صيغة الحمض أحادي الوظيفة		**1,00**
حساب كتلته :		
$M_{AG}+M_{alcool}=M_{ester}+M_{eau}$		
$M_{AG}=144-46+18=116gmol^{-1}$	0,25	
$14n+32=116\Rightarrow n=6$		
H_3C——$(CH_2)_4$—$COOH$		
$\frac{64}{34.04}=\frac{M_{AG'}}{100}\Rightarrow M_{AG'}=188gmol^{-1}$		
$HOOC$——$(CH_2)x$—$COOH$		
$x=\frac{188-90}{14}=7$		
و منه صيغته هي: $HOOC$——$(CH_2)_7$—$COOH$		
الصيغتين المحتملتين للحمض الدهني AG_3 :		
H_3C—$(CH_2)_4$—CH═CH——CH_2——CH═CH—$(CH_2)_7$—$COOH$	0,25	
H_3C—$(CH_2)_4$—CH═CH—$(CH_2)_7$—CH═CH——CH_2——$COOH$	0,25	
ب – رمز الحمض الدهني AG_3 هو: $C18:2\Delta^{9,12}$	0,25	
4) تعيين الصيغة نصف مفصلة ل TG		
حساب الكتلة المولية الجزئية		
$\left.\begin{matrix}M_{TG}\longrightarrow 3\times 56\\ 1g\longrightarrow I_e\times 10^{-3}\end{matrix}\right\}\Rightarrow M_{TG}=\frac{3\times 56}{191,34\times 10^{-3}}$	0,25	**2,50**
$M_{TG}=878g/mol$		
حساب عدد الروابط المضاعفة :		
$\left.\begin{matrix}M_{TG}\longrightarrow n\times 254\\ 100g\longrightarrow I_i\end{matrix}\right\}\Rightarrow n=\frac{878\times 86,78}{254\times 100}$	0,25	
$n=3$		

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
بما ان ثلا ثي الغليسريد متجانس اذن الصيغة نصف المفصلة لـ TG		
	0,25	
الصيغ نصف المفصلة لـ DG		
حساب الكتلة المولية الجزيئية ل DG		
$\left\{\begin{array}{l} M_{DG} \longrightarrow 2\times 56 \\ 1g \longrightarrow I_e \times 10^{-3} \end{array}\right\} \Rightarrow M_{DG} = \dfrac{2\times 56}{180,06\times 10^{-3}}$	0,25	
$M_{DG} = 622g/mol$		
حساب عدد الروابط المضاعفة		
$\left\{\begin{array}{l} M_{DG} \longrightarrow n\times 254 \\ 100g \longrightarrow I_i \end{array}\right\} \Rightarrow n = \dfrac{622\times 81,67}{254\times 100}$	0,25	
$n = 2$		
الصيغ نصف المفصلة الممكنة ل DG		
	0,25	
	0,25	
	0,25	
حساب قرينة الحموضة I_a للحمض الدهني AG_1		
$I_a = \dfrac{56\times 10^3}{284} = 197,18$		
حساب قرينة تصبن الزيت		
$I_S = \dfrac{191,34\times 60}{100} + \dfrac{180,06}{100}\times 36 + \dfrac{197,18}{100}\times 4 = 187,51$	0,25	
قرينة الحموضة للزيت : $I_a = \dfrac{197,18}{100}\times 4 = 7,88$	0,25	

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
التمرين الثالث:(05 نقاط)		
1) استنتاج الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد وذكر اسمه: - الحمض الأميني الأول (NH_2–حرة): بما أنه يتفاعل مع كاشف كزانتوبروتييك فهو حمض أميني حلقي عطري وبالتالي هو التيروزين. - الحمض الأميني الثاني: $\left.\begin{matrix} M & \longrightarrow & 2\times M_{NaOH} \\ 13.3g & \longrightarrow & 8g \end{matrix}\right\} \Rightarrow M = 133g.mol^{-1}$ وهي الكتلة المولية لحمض الأسبارتيك. - الحمض الأميني الرابع: بما أنه يحتوي على ذرتي كربون لا تناظريتين فهو الايزولوسين. - ومنه فالحمض الأميني الثالث هو: الهستيدين وبالتالي الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد هي: 	0,25 x 4	**1,25**
اسمه: تيروزيل أسبارتيل هيستيديل ايزولوسين.	0,25	
2) كتابة صيغة الببتيد : - عند $pH = 1$: 	0,50	**1,00**
- عند $pH = 13$: 	0,50	

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
3) يتأين حمض الاسبارتيك تبعا لقيم pH الوسط:		**2,25**
أ- كتاب الصيغ الأيونية لحمض الأسبارتيك عند تغير ال pH من 1 إلى 12:		
$pKa_1 = 1,88$ $pKa_R = 3,66$ $pKa_2 = 9,60$	0,25 x 4	
		
ب- حساب الـ pKa_1 لحمض الأسبارتيك:		
$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} \Rightarrow pKa_1 = 2pH_i - pKa_R$	0,25	
$pKa_1 = (2 \times 2,77) - 3,66$		
$pKa_1 = 1,88$	0,25	
ج- تحدد صيغ حمض الاسبارتيك عند $pH = 5.66$:		
	0,25 x 2	
		
د- تحديد مجال ال pH الذي يهجر عنده حمض الأسبارتيك على شكل فقط.		
$pH_i \prec pH \leq pH_e = 6.63$	0,25	
4) أوجد صيغة كل من الحمضين الامينيين A وB مع التعليل:		
- ايجاد A: بما أنه بقي في خط الوسط عند $pH = 5.66$ فإن $pH = \mathrm{pH}_{i_A}$ وبالتالي A هو التيروزين لأن:	0,25	**0,50**
$pH_{i_{Tyr}} = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} \Rightarrow pH_{i_{Tyr}} = \frac{2.20 + 9.11}{2}$		
$pH_{i_{Tyr}} = 5.66$		
- ايجاد B:		
عند $pH = 5.66$ يوجد حمض الأسبارتيك في حالة توازن بين صيغتين:		
	0,25	
• يتحول الى يهاجر نحو القطب الموجب.		
وبالتالي B هو حمض الأسبارتيك (لأن الايزولوسين يهاجر الى القطب السالب).		

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
التمرين الرابع:(05 نقاط)		
1) إكمال المخطط:		
	0,25 x 4	1,00
2) حساب قيمة أنتالبي تشكل البنتان السائل:		
$\Delta H_f^\circ(C_5H_{12(\ell)}) = 5\Delta H_{sub}^\circ(C) + 6E(H-H) - 4E(C-C) - 12E(C-H) - \Delta H_{vap}^\circ(C_5H_{12})$	0,25	1,00
$\Delta H_f^\circ(C_5H_{12(\ell)}) = 5\times(717) + 6\times(436) - 4\times(348) - 12\times(413) - 26,6$	0,25	
$\Delta H_f^\circ(C_5H_{12(\ell)}) = -173,6\ \text{Kj.mol}^{-1}$	0,50	
3) أ) معادلة الاحتراق التام للبنتان السائل عند 25°C:		
$C_5H_{12(\ell)} + 8\,O_{2(g)} \longrightarrow 5CO_{2(g)} + 6\,H_2O_{(\ell)}$	0,50	
ب) حساب أنتالبي الاحتراق للبنتان السائل عند 25°C:		
نطبق قانون Hess:		
$\Delta H_{comb}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Reactifs})$		3,00
$\Delta H_{comb}^\circ = \left[5\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) + 6\Delta H_f^\circ(H_2O_{(\ell)})\right] - \left[\Delta H_f^\circ(C_5H_{12(\ell)}) + 8\Delta H_f^\circ(O_{2(g)})\right]$	0,25	
$\Delta H_{comb}^\circ = \left[5\times(-393) + 6\times(-286)\right] - \left[(-173,6) + 8\times(0)\right]$		
$\Delta H_{comb}^\circ = -3507,4\ \text{kJ.mol}^{-1}$	0,50	
ج) حساب أنتالبي الاحتراق للبنتان عند 80°C. نطبق علاقة كيرشوف:		
$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^{T} \Delta C_P \times dT$		
$\Delta H_{353}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_P \times \Delta T - \Delta H_{vap}^\circ(C_5H_{12}) + \Delta C'_P \times \Delta T'$	0,25	
$\Delta C_P = \left[5C_P(CO_{2(g)}) + 6C_P(H_2O_{(\ell)})\right] - \left[C_P(C_5H_{12(\ell)}) + 8C_P(O_{2(g)})\right]$		
$\Delta C_P = \left[5\times(37,20) + 6\times(75,24)\right] - \left[(166,91) + 8\times(29,5)\right]$		
$\Delta C_P = 234,53\,\text{j.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0,25	

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
$\Delta T = 35 - 25$		
$\Delta T = 10\ K$	0,25	
$\Delta C'_P = \left[5C_P(CO_{2(g)}) + 6C_P(H_2O_{(\ell)})\right] - \left[C_P(C_5H_{12(g)}) + 8C_P(O_{2(g)})\right]$		
$\Delta C'_P = \left[5\times(37,20) + 6\times(75,24)\right] - \left[(122,88) + 8\times(29,5)\right]$		
$\Delta C'_P = 278,56\ j.mol^{-1}.K^{-1}$	0,25	
$\Delta T' = 80 - 35$		
$\Delta T' = 45\ K$	0,25	
$\Delta H^\circ_{353} = -3507,4 + 234,53\times10^{-3}\times10 - 26,6 + 278,56\times10^{-3}\times45$		
$\Delta H^\circ_{353} = -3519,12\ kJ.mol^{-1}$	0,50	