ولايـــــة بـــجـــايـــة

الشعبة : تقني رياضي | 3 GP | فرع : هندسة الطرائق

امتحان البكالوريا التجريبي
ماي 2022

المـادة : تكنولوجيا	المـوضـوع الأول	المـدة : 4 ساعات و 30 د

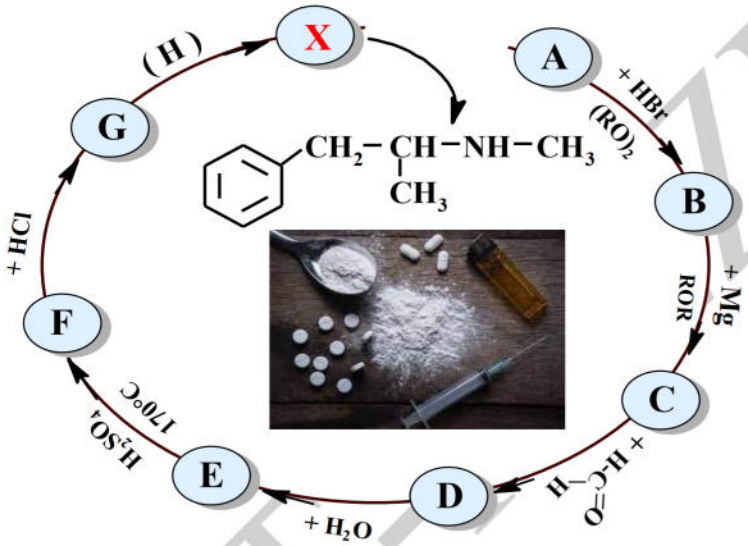
التمرين الأول : (5 نقاط)

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

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

أ)- اكتب معادلة تفاعل الإحتراق الحادث .
ب)- أوجد الصيغة المجملة و نصف المفصلة للأمين (H)

2- يدخل الأمين (H) في تحضير مركب (X) يدعى بـالميثامفيتامين "Methamphétamine" الذي هو مخدر خطير اذ يتسبب في مجموعة من مشاكل صحية مثل انخفاض نبضات القلب ، ارتفاع ضغط الدم ، تشوهات في الوجه و الشيخوخة 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 $V = 13$ ml .
علما أن كثافة بروم الأيتيل $d = 1.46$ و درجة غليانه 39°C .

1- أكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحادث ؟

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

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

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

AIT-MEZIANE
3as.ency-education.com

التمرين الثاني : (6 نقاط)

I - يشتهر زيت الأرغان (L'huile d'argan) بفوائده الصحية و الجمالية اذ يدخل في تركيب العديد من مستحضرات التجميل .

☜ تجارب أنجزت علي عينة من هذا الزيت أوضحت أن قرينة تصبنه Is = 191,82 , وأنه يحتوي أساسا على غليسيريد ثلاثي(TG) كتلته M_{TG}= 880 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 ml من محلول KOH تركيزه 0.5 mol/l .

أ- أحسب الكتلة المولية M_{AG1} .

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 Ia = 201,44 و قرينة اليود Ii = 274 .1 .

أ- احسب الكتلة المولية M_{AG2}

ب- احسب عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها

ج- استنتج صيغته المجملة و صيغته نصف المفصلة علما أن كتابته الرمزية من الشكل $x\Delta^{6,\cdots\cdots}$: Cn.

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

5- اكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة للغليسريد الثلاثي TG

6- اذا كان الزيت يحتوي على X% من الثلاثي غليسريد TG ، Y% من الحمض AG_1 و 5% من الحمض AG_2 .

أ-احسب النسبة X لـ TG في زيت الأرغان علما ان قرينة أسترة هذا الزيت $Ie_{(huile)}$ = 171,81

$M_{(KOH)}$ = 56 g/mol
$M_{(I2)}$ = 254 g/mol

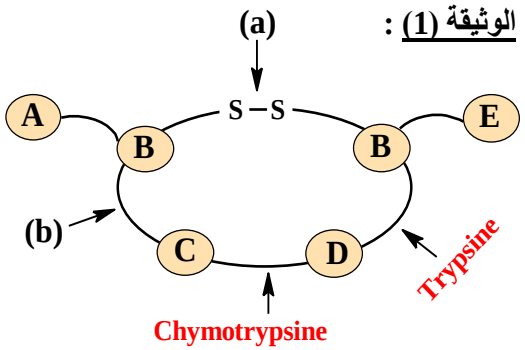
ب- احسب قرينة الحموضة $Ia_{(huile)}$ للزيت و استنتج النسبة Y للحمض AG_1

ب - احسب قرينة اليود Ii لهذا الزيت .

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

الـ ح.أ	الجذر R-	pKa_1	pKa_2	pKa_R	pHi
Pro	HN—COOH (كاملة)	1,95	10,64	/////	6,30
Arg	$H_2N-C(=NH)-NH-(CH_2)_3-$	2,17	9,04	12,48	?
Cys	$HS-CH_2-$	1,96	10,28	?	5,07
Thr	$CH_3-CH(OH)-$	2,09	9,10	/////	5,60
Asp	$HOOC-CH_2-$	1,88	9,60	3,66	2,77
Phe	$C_6H_5-CH_2-$	1,83	9,13	/////	5,48

الوثيقة (1) :



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

2- أحسب pHi الأرجينين Arg و pKa_R السيستئين Cys

3- علما ان تعديل 10 ml من محلول الحمض (A) (0,1 mol/L) يستلزم 20 ml من محلول الصود NaOH(0,1mol/L) و أن الحمض (E) يعطي مع النينهيندرين مركب أصفر. عين الأحماض الأمينية المكونة للببتيد و صنفها .

4- أكتب صيغة هذا الببتيد عند pH=1

5- أ- مثل الأشكال الأيونية للأرجنين Arg عند تغيير الـ pH من 1 الى 13 .
ب- عند اية قيمة من الـ pH يكون عندها الأرجينين 100% على شكل كاتيون A^+ ؟
ج- في اي مجال من الـ pH يهجر على شكل كاتيون A^{2+} ؟

AIT MEZIANE

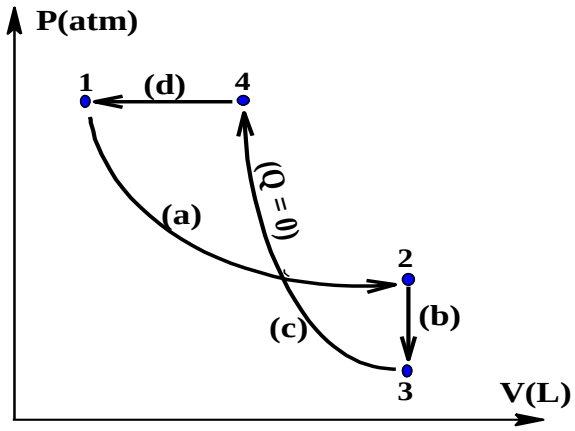
6- نخضع للهجرة الكهربائية مزيج الأحماض الأمينية التالية : Asp ، Cys ، Pro

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 كلابيرون الممثل لسلسلة من تحوّلات عكوسية 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 تحوّل ؟

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 تحوّل .

4- احسب ΔU للدورة كاملة .

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

$1\ atm = 1,013.10^5\ Pa$; $1L = 10^{-3}\ m^3$

II- البنزن C_6H_6 مركب عضوي أروماتي له أهمية كبيرة في المجال الصناعي حيث يدخل في صناعة الكثير من المنتوجات : مواد بلاستيكية ، مذيبات ، منظفات ، مبيدات ، عطور ، ملونات ، مواد حافظة ، أدوية ، متفجرات و غيرها .

احتراق البنزن السائل $C_6H_{6(l)}$ عند 25°C و P = 1atm يحدث وفق المعادلة التالية :

$$C_6H_{6\,(l)} + \frac{15}{2} O_{2\,(g)} \longrightarrow 6\,CO_{2\,(g)} + 3\,H_2O_{(l)} \qquad DH°comb = ?$$

1- أحسب الأنطالبي المولي لاحتراق البنزن السائل $\Delta H°comb$. يعطى :

$\Delta H°_f\ C_6H_{6\,(l)} = +49\ kJ/mol$

$\Delta H°_f\ CO_{2\,(g)} = -393.7\ kJ/mol$, $\Delta H°_f\ H_2O_{(l)} = -285.8\ kJ/mol$

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

أ- أحسب كمية الحرارة المبادلة خلال التجربة Q . يعطى : C : 12 g / mol , H : 1g / mol

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

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

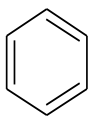
ب- أحسب حرارة تفاعل تشكيل البنزن السائل عند حجم ثابت . يعطى $R = 8,314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

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

المركب	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$O_2(g)$	$C_6H_6\ (l)$
Cp(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
$\Delta Hdiss\ (kJ.mol^{-1})$	413	435	347



$\Delta H°_{vap(C6H6\ (l))} = 32\ kJ/mol$; $\Delta H°_{subC(s)} = 717\ kJ/mol$

AIT-MEZIANE

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 :

$$3\ ClO^-_{(aq)} \longrightarrow ClO_3^-{}_{(aq)} + 2\ Cl^-_{(aq)}$$

☜ دراسة حركية هذا التفاعل أعطت النتائج الأتية :

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

1- ارسم المنحنى البياني $[ClO^-] = f(t)$ باستعمال السلم المناسب .

2- احسب السرعة المتوسطة لتفكك الشوارد ClO^- في المجال الزمني [20-100]

3- احسب السرعة اللحظية لتفكك هذه الشوارد عند اللحظة $t = 60\ min$.

4- استنتج السرعة اللحظية لتشكيل كل من الشولرد ClO_3^- و Cl^- عند نفس اللحظة $t = 60\ min$.

5- علما أن ثابت السرعة لهذا التفاعل $k = 0.2\ mol^{-1}.L.min^{-1}$

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 $t = 2\ h$

ج- عند أية لحظة من الزمن لن يبقى سوى 10 % من التركيز الأبتدائي للشوارد ClO^- ؟

بالتوفيق

AIT-MEZIANE

ولايـــة بـجـــايـــة

الشعبـة : تقني رياضي | اختيار : هندسة الطرائق | الأستاذة : نورة أيت مزيان

تصحيـح امتحان البكالـوريـا التجريبـي
مـــاي 2022 (الموضوع الأول)

/40

الموضوع الأول (ماي 2022)	تصحيح التمـريـن الأول (10 نـقـاط)	التنقيط الجزئي	التنقيط المجموع

I- 1- لدينا الاحتراق التام لآمين أليفاتي (H):

أ)- معادلة تفاعل الإحتراق الحادث :

$$C_nH_{2n+3}N + \left(\frac{6n+3}{4}\right)O_2 \longrightarrow n\,CO_2 + \left(\frac{2n+3}{2}\right)H_2O + \frac{1}{2}N_2$$

ب)- تعيين الصيغة المجملة و نصف المفصلة للآمين (H) :

حسب تفاعل الإحتراق :

$$1\ mol\ de\ (H) \longrightarrow \frac{1}{2}\ mol\ de\ N_2$$

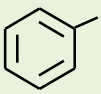
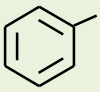
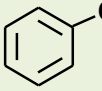
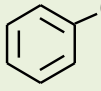
$$\left.\begin{array}{l} M_H \longrightarrow \frac{1}{2} . 22,4\ L\ de\ N_2 \\ 3,1\ g \longrightarrow 1,12\ L \end{array}\right\} M_H = \frac{3,1 . 11,2}{1,12} \Longrightarrow \boxed{M_H = 31\ g/mol}$$

$$M_H = 14\,n + 17 \Longrightarrow n = \frac{M_H - 17}{14} = \frac{31 - 17}{14} \Longrightarrow \boxed{n = 1}$$

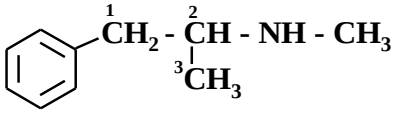
الصيغة المجملة للآمين (H) : $\boxed{CH_5N}$ صيغته نصف المفصلة : $\boxed{CH_3 - NH_2}$

2- يدخل الآمين (H) في تحضير مركب (X) :

أ)- تعيين الصيغ نصف المفصلة للمركبات A , B , C , D , ... G:

A		E	
B		F	
C		G	
D		X	

ب)- الاسم النظامي للمركب (X) :



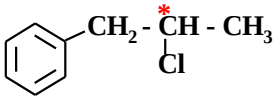
N- ميثيل ، 1- فينيل بروبان-2- أمين

نوع الوظيفة التي يحتويها : وظيفة أمين ، صنفها : ثانوي

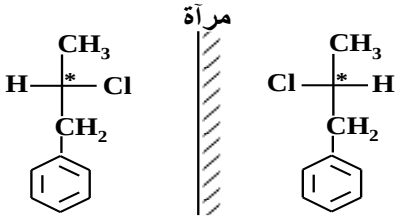
ALMEZIANE

ج)- نوع التماكب الفراغي الذي يمتاز به كل من المركب(G) و المركب ('F):

بالنسبة للمركب(G) :

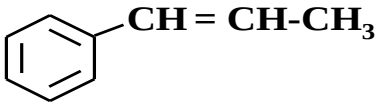


هو تماكب ضوئي (اينونسيوميري)
لأحتوائه على كربون غير متناظر*C

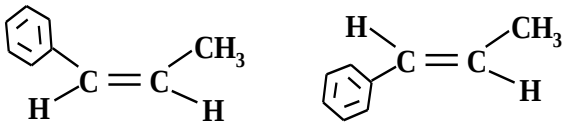


اينونسيومسرين

بالنسبة للمركب(F') :

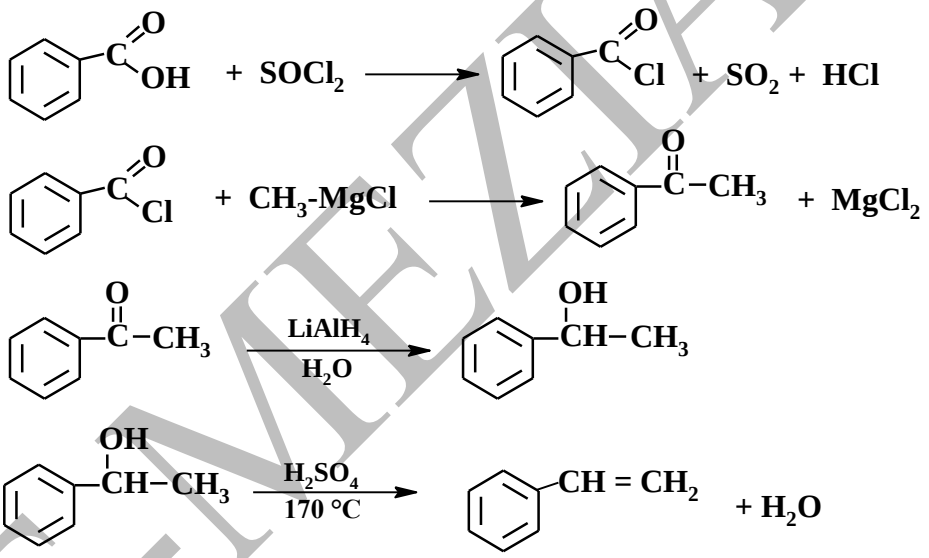


هو تماكب هندسي لوجود
رابطة مضاعفة (C=C)



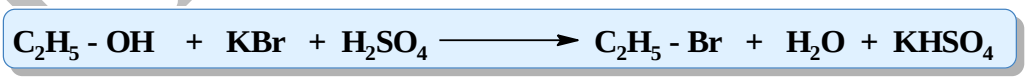
Cis (Z) مقرون Trans (E) مفروق

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



II - تحضير بروم الإيتيل $CH_3 - CH_2 - Br$ في المخبر :

1 - معادلة التفاعل الكيميائي الحادث :



$$C_2H_5 - OH + KBr + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5 - Br + H_2O + KHSO_4$$

2- العمليات التي سمحت بفصل طبقة بروم الأيتيل و تنقيتها :

لفصلها عن الطبق المائية : استعملت عملية الإبانة لإختلاف كثافة بروم الأيتيل (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°C) و الماء (100°C) متباعدة جدا .

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

أ) - حساب عدد مولات KBr :

$$n = \frac{m}{M} \quad ; \quad \left.\begin{array}{l} m = 40\ g \\ M = 39 + 80 = 119\ g/mol \end{array}\right\} \quad n = \frac{40}{119} \Longrightarrow \boxed{n_{KBr} = 0,336\ mol}$$

AIT-MEZIAN

ب)- حساب عدد مولات C_2H_5-OH :

▪ حساب حجم الكحول النقي :

$$D° = \frac{V_{pure}}{V_{com}} . 100 \Rightarrow V_{pure} = \frac{D° . V_{com}}{100} \Longrightarrow V_{pure} = \frac{96 . 15}{100} \Rightarrow \boxed{V_{pure} = 14,4 \text{ ml}}$$

▪ حساب كتلة الكحول النقية :

$$\left.\begin{array}{l} d = \frac{\rho}{\rho_{H2O}} \Rightarrow \rho = d . \rho_{H2O} \\ \rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho . V \end{array}\right\} \Rightarrow \boxed{m_{pure} = d . \rho_{H2O} . V_{pure}}$$

$$m_{pure} = 0,8 . 1 . 14,4 \Rightarrow \boxed{m_{pure} = 11,52 \text{ g}}$$

▪ حساب عدد المولات :

$$\boxed{n = \frac{m}{M}} \; ; \; \left.\begin{array}{l} m = 11,52 \text{ g} \\ M_{C2H6O} = (12 \times 2) + (1 \times 6) + (16 \times 1) \\ \quad = 46 \text{ g / mol} \end{array}\right\} \Rightarrow \left.\begin{array}{l} n = \frac{11,52}{46} \\ \boxed{n_{C2H6O} = 0,25 \text{ mol}} \end{array}\right.$$

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

ج) – استنتاج المتفاعل المحد : بما أن المعاملات الستيكيومترية للمواد المتفاعلة C_2H_5OH و KBr متماثلة

$n_{C2H5OH} < n_{KBr}$ ⇦ المتفاعل المحد هو الكحول الأيتيلي C_2H_5OH

4- حساب مردود التجربة :

$$\boxed{R = \frac{m_{C2H5Br\ (exp)}}{m_{C2H5Br\ (theo)}} . 100}$$

أ) حساب $m_{C2H5Br\ (exp)}$:

$$m = d . \rho_{H2O} . V \Rightarrow m = 1,46 . 1 . 13 \Rightarrow \boxed{m = 19 \text{ g}}$$

ب)- حساب $m_{C2H5Br\ (theo)}$:

1 mol de C_2H_5OH ⟶ 1 mol de C_2H_5Br

M_{C2H5OH} ⟶ M_{C2H5Br}

m_{C2H5OH} ⟶ $m_{C2H5Br\ (theo)}$

$$\boxed{m_{C2H5Br\ (theo)} = \frac{m_{C2H5OH} . M_{C2H5Br}}{M_{C2H5OH}}}$$

$$\left.\begin{array}{l} m_{C2H5OH} = 11,52 \text{ g} \\ M_{C2H5OH} = 46 \text{ g / mol} \\ M_{C2H5Br} = (12 . 2) + (1 . 5) + (80 . 1) \\ \quad = 109 \text{ g / mol} \end{array}\right\} \Rightarrow \left.\begin{array}{l} m_{C2H5Br\ (theo)} = \frac{11,52 . 109}{46} \\ \boxed{m_{C2H5Br(theo)} = 27,3 \text{ g}} \end{array}\right.$$

ج)- حساب المردود :

$$R = \frac{19,0}{27,3} . 100 \Longrightarrow \boxed{R = 69,6 \%}$$

AIT-MEZIANE

التنقيط		تصحيح التمرين الثاني (12 نقاط)	الموضوع الأول (ماي 2022)
المجموع	الجزئي		

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

1- تعريف قرينة التصبن (Is) : هي كتلة البوتاس KOH بـ (mg) اللازمة لتصبن كل الأستيرات (الغليسيريدات) و الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في 1g من المادة الدهنية

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

أ) – حساب الكتلة المولية M_{AG1} : $R_1\text{-}COOH + KOH \longrightarrow R_1\text{-}COOK + H_2O$

☜ عند نقطة التكافؤ (او التعديل):

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

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

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

$C_nH_{2n-2x}O_2$; $x = 1$; $C_nH_{2n-2}O_2$

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

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} :

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

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

ب)- حساب عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها الحمض :

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

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

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

☜ الصيغة الجزيئية المجملة : $C_nH_{2n-6}O_2$; $x = 3$; $C_nH_{2n-2x}O_2$

AIT-MEZIANE

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

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

☜ الصيغة نصف المفصلة :

$$CH_3 - (CH_2)_4 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_4 - COOH$$

4 - استنتاج عدد الجزيئات من AG1 و AG2 التي يحتويها الغليسريد الثلاثي (TG) :

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

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

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

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

☜ الغليسريد الثلاثي يدخل في تركيبه اذن جزيئين من AG_1 و جزيء واحد من AG_2

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

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - CO - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_3 \\ | \\ CH - O - CO - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_3 \\ | \\ CH_2 - O - CO - (CH_2)_4 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_4 - CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - CO - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_3 \\ | \\ CH - O - CO - (CH_2)_4 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_4 - CH_3 \\ | \\ CH_2 - O - CO - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_3 \end{array}$$

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

أ)- حساب نسبة TG (X) :

☜ حساب قرينة الأسترة لـ TG (Ie) :

$$\left.\begin{array}{rcl} 1\text{ mol de TG} & \longrightarrow & 3\text{ mol de KOH} \\ M_{TG} & \longrightarrow & 3 \cdot 56 \cdot 10^3\text{ mg} \\ 1\text{ g} & \longrightarrow & Ie_{(TG)} \end{array}\right\} \quad \boxed{Ie_{(TG)} = \frac{3 \cdot 56 \cdot 10^3}{M_{TG}}}$$

$$Ie_{(TG)} = \frac{3 \cdot 56 \cdot 10^3}{880} \longrightarrow \boxed{Ie_{(TG)} = 190{,}91}$$

☜ حساب X :

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

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

$$\boxed{Is = Ie + Ia} \longrightarrow \boxed{Ia = Is - Ie} \longrightarrow Ia = 191{,}82 - 171{,}82 \longrightarrow \boxed{Ia = 20}$$

$$\boxed{X + Y + 5 = 100} \longrightarrow Y = 100 - X - 5 \longrightarrow Y = 100 - 90 - 5 \longrightarrow \boxed{Y = 5}$$

AIT-MANE

ملاحظة : يمكن حساب Ia(huile) بالطريقة التالية :

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

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

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

2- حساب pHi الأرجينين Arg و pKa_R السيستئين Cys :

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

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

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

3- تعيين الأحماض الأمينية المكونة للببتيد و تصنيفها :

☜ **بالنسبة للحمض A :**

$$\left.\begin{array}{l} 1\ mol\ de\ A \longrightarrow x\ mol\ de\ NaOH \\ n_A \longrightarrow n_{NaOH} \end{array}\right\} x = \frac{n_{NaOH}}{n_A} \Longrightarrow x = \frac{(C.V)_{NaOH}}{(C.V)_A}$$

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

☜ الحمض A يحتوي على مجموعتين COOH– فهو اذن حمض الأسبارتيك Asp

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

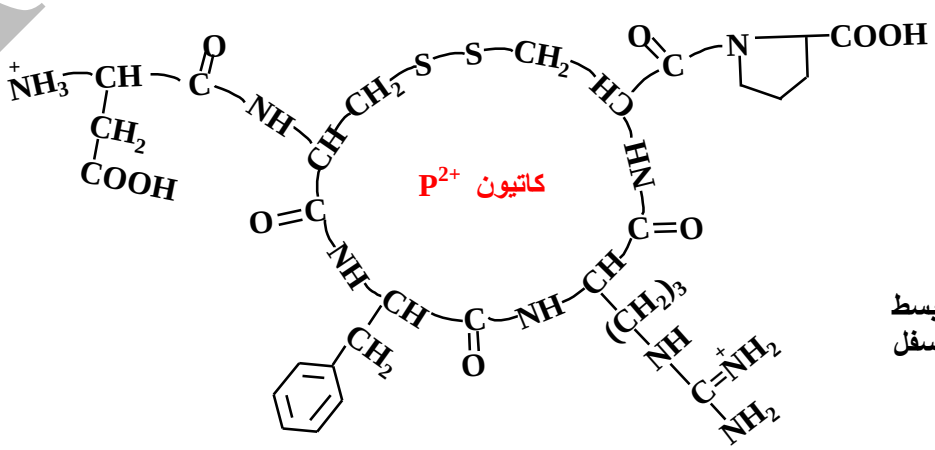
☜ الحمض C هو الفينيل ألانين Phe لأن أنزيم الكيموتريبسين كسر الرابطة الببتيدية التي تأتي بعده

☜ الحمض D هو الأرجينين Arg لأن أنزين التريبسين كسر الرابطة الببتيدية التي تأتي بعده

☜ الحمض E هو البرولين Pro لأنه يعطي مع النينهيندرين مركب أصفر

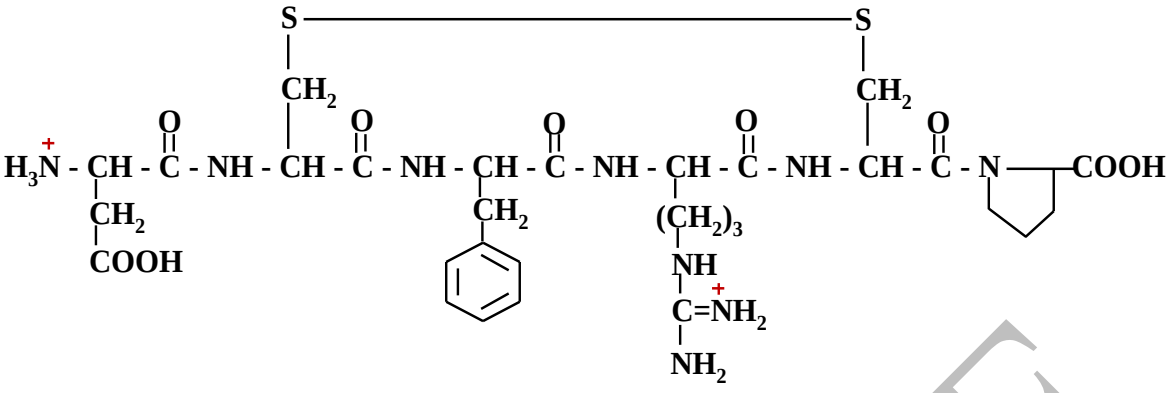
AA الـ	نوعه	صنفه
A	Asp	حمض اميني خطي حامضي
B	Cys	حمض أميني خطي كبريتي
C	Phe	حمض أميني حلقي عطري
D	Arg	حمض أميني خطي قاعدي
E	Pro	حمض أميني حلقي غير عطري (ايميني)

4- صيغة الببتيد عند pH=1 :

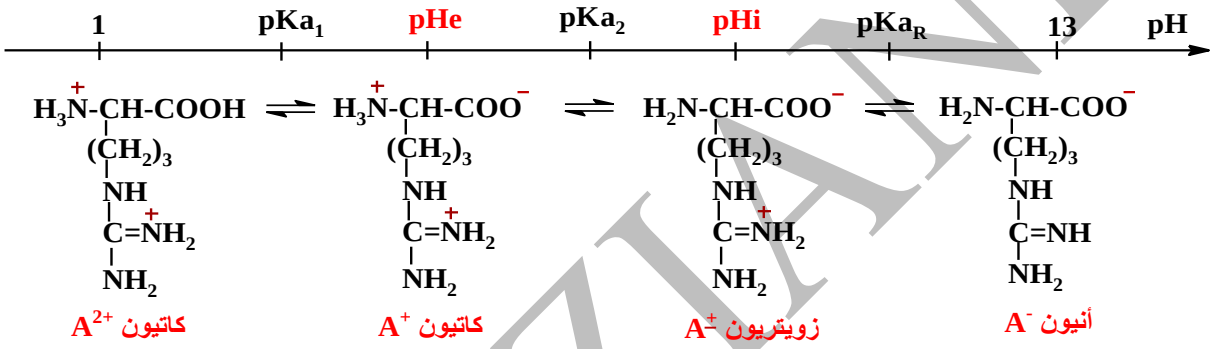


يمكن تمثيله بشكل مبسط
كما هو ممثل في الأسفل

AIT-MEZIANE



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



ب) يكون الأرجينين Arg 100% على شكل كاتيون A+ عند : pH = pHe

$$pHe = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = \frac{2,17 + 9,04}{2} \longrightarrow pHe = 5,6$$

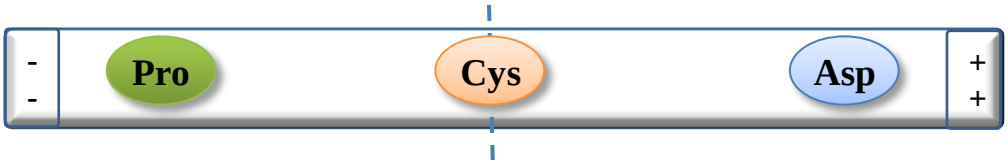
ج)- مجال هجرة الأرجينين Arg على شكل كاتيون A^{2+} : $1 \leq pH \leq pHe$

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

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

ب)- رسم شريط الهجرة الكهربائية عند pH=5,07 :

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



AIT-MEZIANE

التنقيط		تصحيح التمرين الثالث (12 نقاط)	الموضوع الأول (ماي 2022)
المجموع	الجزئي		

I- يخضع غاز مثالي لأربعة تحوّلات عكوسية :

1- نوع كل تحوّل :

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

2- حساب قيم T_4 , P_4 , V_3 , P_2 :

أ)- **حساب P_2 :**

$$P_2V_2 = n \cdot R \cdot T_2 \Longrightarrow P_2 = \frac{n.R.T_2}{V_2} \Longrightarrow P_2 = \frac{0,2 \cdot 0,082 \cdot 610}{5} \Longrightarrow P_2 = 2 \text{ atm}$$

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

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 :**

$$P_4V_4 = n \cdot R \cdot T_4 \Longrightarrow T_4 = \frac{P_4.V_4}{n.R} \Longrightarrow T_4 = \frac{10 \cdot 3}{0,2 \cdot 0,082} \Longrightarrow T_4 = 1829,3 \text{ K}$$

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

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

أ)- **بالنسبة للتحوّل (a) :** ① ← ② (T=Cste)

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

$$\Delta Ua = n.Cv \cdot (T_2 - T_1) \quad T_1 = T_2 \Longrightarrow \Delta Ua = 0$$

$$\Delta Ha = n.Cp \cdot (T_2 - T_1) \quad T_1 = T_2 \Longrightarrow \Delta Ha = 0$$

$$\Delta Ua = Qa + Wa \quad \Delta U = 0 \Longrightarrow Qa = -Wa \Longrightarrow Qa = 1,63 \text{ kJ}$$

ب)- **بالنسبة للتحوّل (b) :** ② ← ③ (V=Cste)

$$dW = -PdV \quad dV = 0 \Longrightarrow dW = 0 \Longrightarrow Wb = 0$$

$$\left.\begin{array}{l} Cp = \frac{5}{3}Cv \\ Cp - Cv = R \end{array}\right\} \Longrightarrow \frac{5}{3}Cv - Cv = R \Longrightarrow \frac{2}{3}Cv = R \Longrightarrow \left\{\begin{array}{l} Cv = \frac{3}{2}R \\ Cp = \frac{5}{2}R \end{array}\right.$$

$$Qb = Qv = n.Cv \cdot (T_3 - T_2) \Longrightarrow Qb = 0,2 \cdot 1,5 \cdot 8,314 \,(305 - 610) \Longrightarrow Qb = -0,76 \text{ kJ}$$

$$\Delta Ub = Qb + Wb \quad W = 0 \Longrightarrow \Delta Ub = Qb \Longrightarrow \Delta Ub = -0,76 \text{ kJ}$$

$$\Delta Hb = n.Cp \cdot (T_3 - T_2) \Longrightarrow \Delta Hb = 0,2 \cdot 2,5 \cdot 8,314 \,(305 - 610) \Longrightarrow \Delta Hb = -1,27 \text{ kJ}$$

AIT-MEZIANE

ت)- بالنسبة للتحوّل (c) : ③ ← ④ (Q=0)

$Q_c = 0$

$DU_c = n.C_v . (T_4 - T_3)$ ⟹ $DU_c = 0,2 . 1,5 . 8,314 (1830 - 305)$ ⟹ $DU_c = +3,80\ kJ$

$DU_c = Q_c + W_c$ $\quad Q_c = 0$ ⟹ $W_c = DU_c$ ⟹ $W_c = + 3,80\ kJ$

$DH_c = n.C_p . (T_4 - T_3)$ ⟹ $DH_c = 0,2 . 2,5 . 8,314 (1830 - 305)$ ⟹ $DH_c = + 6,34\ kJ$

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

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

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

$DU_d = Q_d + W_d$ ⟹ $DU_d = -5,07 + 2,03$ ⟹ $DU_d = -3,04\ kJ$

$DH_d = n.C_p . (T_1 - T_4)$ ⟹ $DH_d = Q_d$ ⟹ $DH_d = - 5,07\ kJ$

4- حساب ΔU لدورة التحوّلات :

$\Delta U_{Cycle} = \Delta Ua + \Delta Ub + \Delta Uc + \Delta Ud$ ⟹ $\Delta U_{Cycle} = 0 - 0,76 + 3,80 - 3,04$ ⟹ $\Delta U_{Cycle} = 0$

II- لدينا احتراق البنزن السائل $C_6H_{6(l)}$ في الشرو ط النموذجية :

$$C_6H_{6\,(l)} + \frac{15}{2} O_{2\,(g)} \longrightarrow 6\,CO_{2\,(g)} + 3\,H_2O_{(l)} \qquad DH°comb = ?$$

1- حساب الأنطالبي المولي للإحتراق $\Delta H°_{comb}$: بتطبيق قانون هس (Hess)

$DH°r = Sbi\ DH°_{f\,(prod)} - Sai\ DH°_{f\,(react)}$

$DH°_{comb} = [6\ DH°_{f\,(CO2(g))} + 3\ DH°_{f\,(H2O(l))}] - [DH°_{f\,(C6H6(l))} + \frac{15}{2} \overset{0}{DH°_{f\,(O2(g))}}]$

$DH°_{comb} = [6\,(-393,7) + 3\,(-285,8)] - [49]$ ⟹ $DH°_{comb} = - 3268,6\ kJ . mol^{-1}$

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

أ)- حساب كمية الحرارة Q المبادلة خلال التجربة :

$$DH°_{comb} = Q_p = \frac{Q}{n} = \frac{Q . M}{m} \Longrightarrow Q = \frac{m . DH°_{comb}}{M}$$

$M_{C6H6} = (12x6) + (1x6)\ 6 = 78\ g/mol$

$$Q = \frac{10 . (-3268,6)}{78} \Longrightarrow Q = - 419,05\ kJ$$

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

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

AIT-MEZIANE

$SQi = 0 \longrightarrow Q + Q' = 0 \longrightarrow Q = - Q'$: المسعر نظام أديباتيكي

$Q = - C_{cal} . DT \longrightarrow DT = \frac{- Q}{C_{cal}} \longrightarrow DT = \frac{- (- 419,05)}{9,73} \longrightarrow DT = 43\ K = 43\ °C$

3- أ)- معادلة تفاعل تشكيل البنزن السائل $C_6H_{6(l)}$ في الشروط النموذجية :

$$6\ C_{(s)} + 3\ H_{2(g)} \longrightarrow C_6H_{6(l)} \quad \Delta H°f_{C6H6(l)} = 49\ kJ / mol$$

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

$Qv = \Delta U$

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

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

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

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

$$DH°_T = DH°_{T0} + \int_{T_0}^{T} DCp.dT$$

لدينا علاقة كيرشوف (Kirchoff) :

$DCp = S\ bi\ Cp(prod) - S\ ai\ Cp\ (réact)$

$DCp = [6Cp_{(CO2)(g)} + 3\ Cp_{H2O(l)}] - [Cp_{C6H6(l)} + 7,5\ Cp_{(O2)(g)}$

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

$DCp = (92,05 - 2,8 . 10^{-3}.T) J .mol^{-1}. K^{-1} \longrightarrow DCp = (92,05 - 2,8 . 10^{-3}.T) 10^{-3}\ kJ .mol^{-1}. K^{-1}$

$$DH°_T = DH°_{T0} + \int_{T_0}^{T} (92,05 - 2,8 . 10^{-3}.T) 10^{-3} .dT \longrightarrow$$

$$DH°_T = DH°_{T0} + \int_{T_0}^{T} 92,05 . 10^{-3} .dT - \int_{T_0}^{T} 2,8 . 10^{-6}.T.dT \longrightarrow$$

$$DH°_T = DH°_{T0} + 92,05 . 10^{-3} (T-T_0) - \frac{2,8}{2} . 10^{-6}.(T^2 - T_0^2)$$

$- 3266,3 = - 3268,6 + 92,05.10^{-3} (T - 298) - 1,4 . 10^{-6}.(T^2 - 298^2) \longrightarrow$

$1,4.10^{-6}.T^2 - 92,05.10^{-3}.T + 29,6 = 0$

$D = b^2 - 4\ a . c \longrightarrow D = (-92,05.10^{-3})^2 - 4(1,4.10^{-6}. 29,6) \longrightarrow D = 8,3 . 10^{-3} \longrightarrow \sqrt{D} = 0,091$

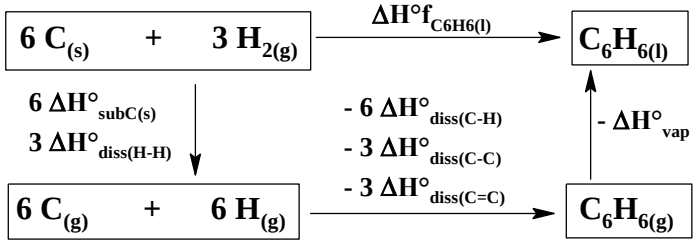
$T_1 = \frac{- b- \sqrt{D}}{2a} \longrightarrow T_1 = \frac{0,092-0,091}{2. 1,4.10^{-6}} \longrightarrow T_1 = 357,14\ K = 84,14°C$

$T_2 = \frac{- b+ \sqrt{D}}{2a} \longrightarrow T_2 = \frac{0,092+0,091}{2. 1,4.10^{-6}} \longrightarrow T2 = 65357,14\ K$

مرفوضة لكونها مرتفعة جدا
لا يمكن تحقيقها

AIT-MEZIANE

5- حساب طاقة الرابطة (C=C) في جزيء البنزن السائل $C_6H_{6(l)}$:



$$\Delta H°f_{C6H6(l)} = 6\,\Delta H°_{subC(s)} + 3\,\Delta H°_{diss(H-H)} - 6\,\Delta H°diss_{(C-H)} - 3\,\Delta H°diss_{(C-C)} - 3\,\Delta H°diss_{(C=C)} - \Delta H°_{vap}$$

$$\Delta H°diss_{(C=C)} = \frac{1}{3}[\,6\,\Delta H°_{subC(s)} + 3\,\Delta H°_{diss(H-H)} - 6\,\Delta H°diss(C-H) - 3\,\Delta H°diss(C-C) - \Delta H°vap - \Delta H°f_{C6H6(l)}\,]$$

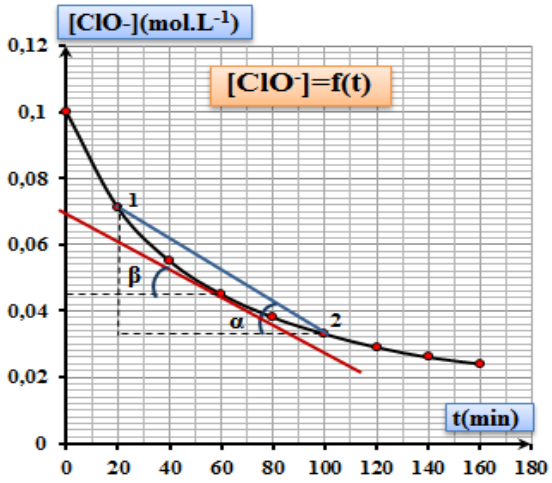
$$\Delta H°diss_{(C=C)} = \frac{1}{3}[\,6\,(717) + 3\,(435) - 6\,(413) - 3\,(347) - 32 - 49\,] \longrightarrow \Delta H°diss_{(C=C)} = 669\ kJ/mol$$

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

نقوم بدراسة حركية تفاعل تفكك شوارد الهيبوكلوريت ClO^- وفق المعادلة التالية :

$$3\,ClO^-_{(aq)} \longrightarrow ClO_3^-{}_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)}$$

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 t_1 و t_2

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

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

3- حساب السرعة اللحظية لتفكك الشوارد ClO^- عند اللحظة $t = 60\ min$:

نحسب ميل المماس للمنحنى $[ClO^-] = f(t)$ عند النقطة الموافقة للحظة $t = 60\ min$

$$V_{t(ClO-)} = -\,tg\,b = -\frac{D[ClO^-]}{Dt} = -\frac{[ClO^-]_t - [ClO^-]_0}{t - 0}$$

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

4- استنتاج السرعة اللحظية لتشكيل كل من الشوارد ClO_3^- و Cl^- عند اللحظة $t = 60\ min$:

$$\frac{1}{3}V_{t(ClO^-)} = V_{t(ClO3^-)} \longrightarrow V_{t(ClO3^-)} = \frac{0,40\,.\,10^{-3}}{3} \longrightarrow V_{t(ClO3^-)} = 0,133.10^{-3}\ mol/L.min$$

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

$$\longrightarrow V_{t(Cl^-)} = 0,266.10^{-3}\ mol/L.min$$

Ajzani

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

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

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

ب)- كتابة عبارة قانون السرعة و حساب السرعة اللحظية عند $t = 2h$:

☜ عبارة قانون السرعة : $Vt = k.[ClO^-]^2$

☜ حساب $V_{t=2h}$:

$t = 2h = 2(60) = 120\ min$

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

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

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

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

☜ من المعادلة الزمنية لتفاعل من الرتبة الثانية :

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

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

AIT-MEZIANE