الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التربية الوطنية

مديرية التربية لولاية تلمسان

امتحان بكالوريا تجريبي التعليم الثانوي — دورة 2024

الشعبة : تقني رياضي

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

على المترشح أن يختار أحد الموضوعين الآتيين :

الموضوع الأول

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

التمرين الأول: (07 نقاط)

I. (A) مشتق هالوجيني أليفاتي C_xH_yCl تركيبه المئوي: $C:38,4\%\ ,\ H:4,8\%$

1. جد الصيغة نصف المفصلة للمركب (A).

يعطى: $M_{Cl}=35,5\,g/mol,\ M_H=1g/mol\ ,M_C=12g/mol$

2. أكتب تفاعل بلمرة المركب (A) ثم أعط رمزه.

3. أذكر ثلاث إستعمالات لهذا البوليمير.

II. يمكن الحصول على نسيج صناعي (P) ذو خصائص مطاطية إنطلاقا من (A) وفق سلسلة التفاعلات التالية:

1) $(A) + H_2 \xrightarrow{Ni} (B)$

2) $(B) + Mg \xrightarrow{R\text{-}O\text{-}R} (C)$

3) $(C) + CO_2 \xrightarrow{H_2O} (D) + MgCl(OH)$

4) $(D) \xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4} (E) + H_2O$

5) $(E) +$ $\xrightarrow{?} (F) + H_2O$

6) $(F) + (B) \xrightarrow{?} (G)_{Para} + HCl$

7) $(G) \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} (H)$

8) $n(H) + n\ H_2C(OH)-C\equiv C-CH_2(OH) \longrightarrow (P) + m\ H_2O$

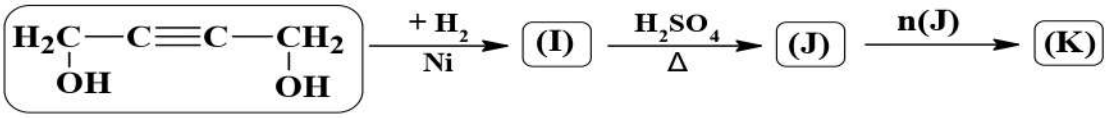
1) أكتب صيغ المركبات من (B) إلى (P) .

2) ماهو الوسيط المستعمل في التفاعلين **5** و **6** .

3) مثل مقطع من البوليمير (P) يتكون من وحدتين بنائيتين.

4) أحسب الكتلة المتوسطة للبوليمير إذا علمت أن $n = 2500$.

5) يمكن تحضير (K) بوليمير آخر مهم صناعيا يستعمل في إطارات السيارات وفق التفاعل التالي:



أ) جد صيغ المركبات (I) ، (J) و (K).

ب) كيف يسمى البوليمير (K) .

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I. غليسيريد ثنائي **(DG)** قرينة يوده $Ii = 142,69$ يدخل في تركيبه الحمضين α (AG_1) و β (AG_2).

- الحمض الدهني (AG_1): لا يتأكسد.
- الحمض الدهني (AG_2): $C_n : 3\Delta^{6,9,12}$.

1) أحسب الكتلة المولية لثنائي الغليسيرد **(DG)**

2) الحمض الدهني (AG_1) تعديل $2g$ منه لزم $0,01mol$ من **KOH** .

أ) أحسب الكتلة المولية للحمض (AG_1) ثم إستنتج صيغته نصف المفصلة.

ب) أحسب قرينة الحموضة **Ia** للحمض (AG_1) .

3) إستنتج صيغة الحمض الدهني (AG_2) ثم أحسب قرينة حموضته **Ia** .

4) أكتب صيغة ثنائي الغليسيرد **(DG)**.

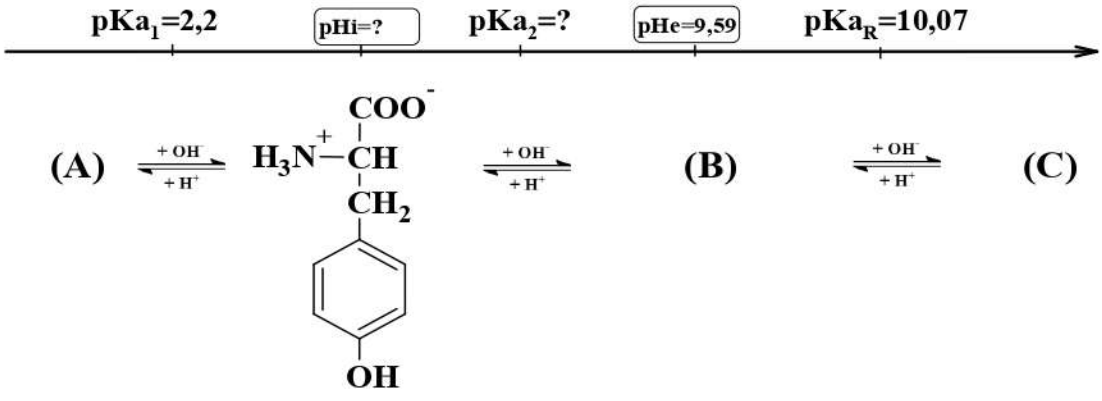
5) زيت نباتي له $Ie' = 146,811$ يتكون من **5%** من (AG_1) و **X%** (AG_2) و **Y%** **(DG)**

أ. أحسب نسب تواجد الحمض (AG_2) و ثنائي الغليسيرد **(DG)** في عينة الزيت.

ب. أحسب قرينة التصبن لعينة الزيت.

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

II. يتأين التيروزين **Tyr** عند تغير الـ **pH** وفق المخطط التالي:

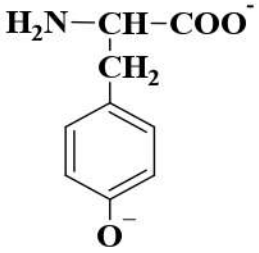


1) أكتب صيغ المركبات (A) ، (B) و (C).

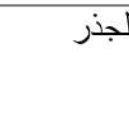
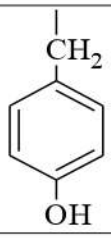
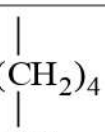
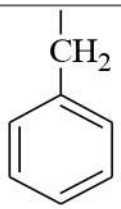
2) أحسب قيمة pKa_2 و pHi

3) ماهي الصيغ الأيونية للتيروزين **Tyr** عند $pH=pKa_R$

4) ماهو مجال **pH** حتى يهاجر الحمض على شكل:



5) رباعي بيبتد **(P)** متكون من الأحماض التالية:

الحمض الأميني	*Asp*	*Tyr*	*Lys*	*Phe*
صيغة الجذر				
معامل السريان R_f	0,74	0,70	0,24	0,66

✍ تحليل هذا البيبتيد بالكيموتريبسين أعطى ثلاث نواتج **(A)**، **(B)** و **(C)**.

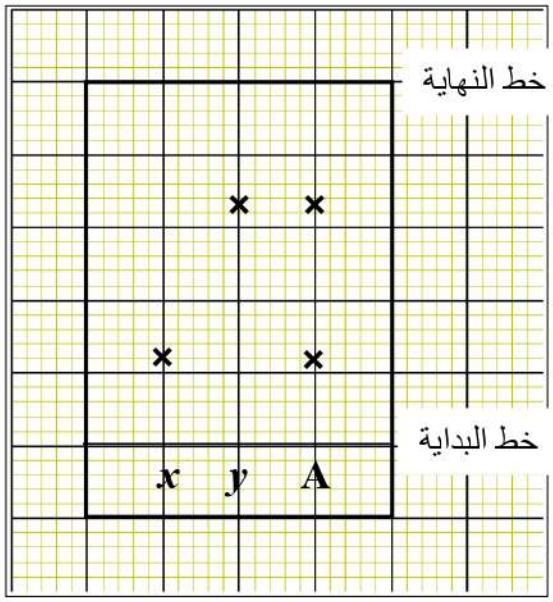
✍ معالجة هذه النواتج بـ HNO_3 مع التسخين ثم بـ NH_4OH أعطى النتائج في **الوثيقة ❶**.

✍ التحليل الكروماتوغرافي للناتج **(A)** أعطى النتائج في الوثيقة **❷**.

الناتج	النتيجة
(A)	+
(B)	-
(C)	+

الوثيقة ❶

الوثيقة ❷



أ. ما إسم التفاعل عند معالجة نواتج التفاعل بـ بـ HNO_3 مع التسخين ثم بـ NH_4OH ؟

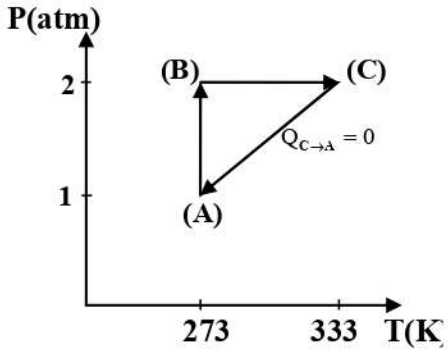
ب. ماهي الأحماض الأمينية المكونة للنواتج **(A)**، **(B)** و **(C)** ثم إستنتج تسلسلها في رباعي البيبتيد **(P)**

ج. أعط صيغة هذا البيبتيد مع إسمه.

د. أكتب صيغة هذا البيتيد عند **pH=12** .

التمرين الثالث: (06 نقاط)

I. نخضع $1\,mol$ من غاز مثالي لجملة من التحولات العكوسة الموضحة بالمخطط (P,T)



1) مانوع التحولات من: (A) إلى (B) و من (B) إلى (C) .
2) أحسب المتغيرات (P,V,T) لكل حالة.
3) مثل التحولات السابقة على مخطط $P=f(V)$
4) أحسب W و Q و ΔU لكل تحول ثم أحسب ΔU الكلي .

يعطى:

$R=8,314\ J.mol^{-1}.k^{-1}$, $Cp=29,099\ J.mol^{-1}.k^{-1}$, $1atm=1,01325.10^{5}\ Pa$

II. يتأكسدة السليان الغازي $SiH_{4(g)}$ إلى السيلانون الغازي $SiH_2O_{(g)}$ عند $25°C$ وفق التفاعل التالي:

$$SiH_{4(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow SiH_2O_{(g)} + H_2O_{(\ell)} \quad \text{..... (I)}$$

أحسب أنطالبي التفاعل السابق بالإعتماد على أنطالبي التفاعلات التالية:

$$2SiH_{4(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2SiH_3OH_{(g)} \qquad \Delta H_1 = -632,8\,kJ.mol^{-1}$$

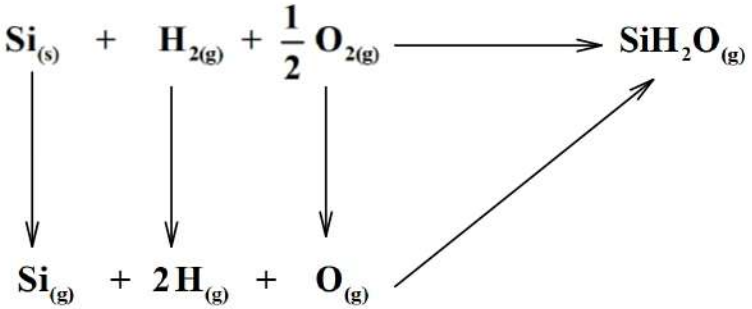
$$H_2O_{(\ell)} \longrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \qquad \Delta H_3 = 286\,kJ.mol^{-1}$$

$$SiH_3OH_{(g)} \longrightarrow SiH_2O_{(g)} + H_{2(g)} \qquad \Delta H_4 = 183,7\ kJ.mol^{-1}$$

1) أحسب التغير في الطاقة الداخلية ΔU للتفاعل (I) عند $25°C$. $(R=8,314 J.mol^{-1}.K^{-1})$
2) أحسب أنطالبي تشكل السيلانون الغازي $SiH_2O_{(g)}$

يعطى: $\Delta H^{o}_{f\,(SiH_{4(g)})} = 34,3\,kJ.mol^{-1}$

3) يتشكل السيلانون الغازي $SiH_2O_{(g)}$ وفق المخطط التالي:



أ. أكمل المخطط.

ب. أحسب أنطالبي تصعيد السيليكون الصلب $\Delta H^{\circ}_{Sub}(Si_{(s)})$

يعطى:

الرابطة	H–H	O=O	Si–H	Si=O	O || H—Si—H
$E(kJ.mol^{-1})$	436	498	293	647,6	

إنتهى الموضوع الأول

الموضوع الثاني

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

التمرين الأول: (07 نقاط)

I. مطاط البوتيل بوليمير يستخدم في صناعة العجلات الهوائية نتحصل عليه من بلمرة المركب (A) :

$$n\,(A) \longrightarrow \left[CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} \right]_n$$

1) إستنتج صيغة المركب (A).

2) أحسب درجة البلمرة إذا علمت أن الكتلة المتوسطة للبوليمير هي: $M_{Poly} = 113344\ g/mol$

يعطى: $M_H = 1g/mol\ ,\ M_C = 12g/mol$

3) يمكن الحصول على المونومير (A) إنطلاقا من الكحول (B)

أ. ماهي صيغ الكحول الممكنة ؟

ب. مانوع التماكب المستوي بين صيغه؟

II. إنطلاقا من المركب (A)يمكن تحضير بوليمير (P) يرمز له بـ **PMA** عالي الذوبان في الماء يستعمل في صناعة الورق.

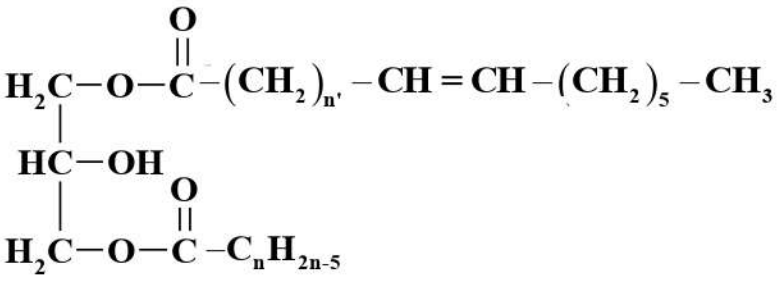
1. $(A) + O_3 \xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4} (D) + (F) + H_2O_2$
2. $(D) + CH_3\text{-}MgCl \xrightarrow{H_2O} (G) + MgCl(OH)$
3. $(G) \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} (H)$
4. $(H) + SOCl_2 \longrightarrow (I) + SO_2 + HCl$
5. $(I) + KC{\equiv}N \longrightarrow (J) + KCl$
6. $(J) + 2H_2O \longrightarrow (K):\ H_3C-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-COOH + NH_3$
7. $(K) + H_2 \xrightarrow{Ni} (L)$
8. $(L) \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} (M) + H_2O$
9. $(M) + PCl_5 \longrightarrow (N) + POCl_3 + HCl$
10. $(N) + NH_3 \longrightarrow (Q) + HCl$
11. $n\,(Q) \longrightarrow (P)\ (PMA)$

1) جد صيغ المركبات من (D) إلى (P) علما أن **(F)** لا يرجع محلول فهلينغ.

2) مثل مقطع من البوليمير (P) يتكون من ثلاث وحدات بنائية

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I. ثنائي الغليسيريد **(DG)** قرينة يوده $\mathbf{Ii = 157,76}$ يتشكل من $AG_1(\alpha)$ و $AG_2(\alpha')$



1) أحسب الكتلة المولية لثنائي الغليسيرد **(DG)** .

2) الحمض (AG_1) له قرينة الحموضة $\mathbf{Ia = 198,58}$

أ. أحسب الكتلته المولية للحمض الدهني (AG_1) ثم إستنتج صيغته نصف المفصلة.

ب. أحسب قرينة اليود **Ii** للحمض (AG_1).

3) أحسب الكتلة المولية للحمض الدهني (AG_2).

4) الحمض الدهني (AG_2) أكسدته بـ $KMnO_4$ في وسط حمضي أعطى على الترتيب:

$$AG_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} (A) + x\,HOOC - CH_2 - COOH + (B)$$

- الحمض **(A)** أحادي الوظيفة قرينة حموضته هي: $\mathbf{Ia = 482,75}$.
- الحمض **(B)** ثنائي الوظيفة تعديل $\mathbf{8,7\ g}$ منه لزم $\mathbf{0,1\ mol}$ من **NaOH** .

أ. جد صيغ المركبات **(A)** و **(B)** و العدد x .

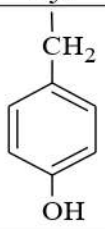
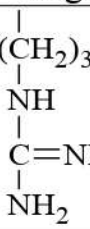
ب. إستنتج صيغة الحمض (AG_2) ثم أحسب قرينة اليود **Ii** له.

5) عينة من زيت نباتي لها $\mathbf{Ii' = 164,798}$ تتشكل من **65%** من **(DG)** و **10%** من الحمض **(A)** و الباقي أحد الحمضين السابقين.

- إستنتج الحمض المشكل للزيت النباتي.

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

II. لديك الأحماض الأمينية التالية:

Asp	Tyr	Ile	Arg	Cys	الحمض الأميني
					صيغة الجذر
1,88	2,2	2,36	2,17	1,96	pKa_1
9,6	9,11	9,68	9,04	10,28	pKa_2
3,66	10,07	//////////////	12,48	8,18	pKa_R
133	181	131	174	121	الكتلة المولية(g/mol)

1) مثل الصورة L للحمضين Cys و Ile.

2) أكتب الصيغ الأيونية للأرجنين Arg عند تغير pH من 1 إلى 13.

3) لدينا خماسي الببتيد (P) التالي: A-B-C-D-E

✍ أخضع الحمضين A, E في جهاز للهجرة الكهربائية عند $pH = 6,02$ أعط مايلي:

الحمض الأميني	المسافة	القطب الهجرة
(A)	3,1cm	+
(E)	0cm	لا يهجر

✍ تحلل الببتيد بالكيموتريبسين أعطى (A-B) و (C-D-E).

✍ تعدل كتلة $0,87g$ من الحمض الأميني (C) بـ $10\,ml$ من HCl تركيزه $C = 1mol/L$

أ) حدد الأحماض الأمينية: E,D,C, B,A.

ب) أكتب الصيغة نصف المفصلة لخماسي الببتيد (P) عند: $pH = 11$

التمرين الثالث: (04 نقاط)

1) في معسر حراري مهمل السعة يحتوي على $550\,g$ من الماء، نحرق كتلة $m = 2,56\,g$ من النفتالين $C_{10}H_{8(s)}$ فإرتفعت درجة الحرارة بمقدار $\Delta T = 44,8K$ علما أن $c_{eau} = 4,185\,J/g.K$.

أ. أحسب كمية حرارة الإحتراق Q_r .

ب. ماهي قيمة أنطالبي الإحتراق النفتالين الصلب $\Delta H^{\circ}_{Comb}(C_{10}H_{8(s)})$ ؟

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

2) أكتب معادلة الإحتراق التام للنفتالين الصلب $C_{10}H_{8(s)}$.

3) جد أنطالبي تشكل النفتاليين الصلب $\Delta H^{\circ}_f(C_{10}H_{8(s)})$.

يعطى: $\Delta H^{o}_{f\,(CO_{2(g)})} = -393\,kJ.mol^{-1}$; $\Delta H^{o}_{f\,(H_2O_{(\ell)})} = -286\,kJ.mol^{-1}$

4) أحسب التغير في الطاقة الداخلية ΔU لتفاعل الإحتراق عند $25°C$.

يعطى: $R = 8,314J.mol^{-1}.K^{-1}$

5) أحسب أنطالبي إنصهار النفتالين الصلب $\Delta H^{\circ}_{fus}(C_{10}H_{8(s)})$

علما أن: - أنطالبي إحتراق النفتالين الصلب عند $95°C$ هي $\Delta H_{95} = -5164,48\ kJ.mol^{-1}$

- $T_{eb(H_2O_{(\ell)})} = 100\,°C$; $T_{fus(C_{10}H_{8(s)})} = 80\,°C$

المركب	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$C_{10}H_{8(s)}$	$C_{10}H_{8(\ell)}$	$O_{2(g)}$
$C_p(J.mol^{-1}.k^{-1})$	37,58	75,29	159,8	196,06	29,37

التمرين الرابع: (04 نقاط)

لمتابعة حركية التفاعل الآتي ذي التركيز الابتدائي المتساوي للمتفاعلات:

$$HCOO-C_2H_5 + NaOH \longrightarrow HCOONa + C_2H_5-OH$$

يمثل الجدول قيم تراكيز اختفاء الاستر خلال الزمن

t (s)	180	240	300	360	420
$HCOO-C_2H_5$ $(mol.L^{-1})$	$7,32\times10^{-2}$	$6,75\times10^{-2}$	$6,25\times10^{-2}$	$5,81\times10^{-2}$	$5,43\times10^{-2}$

1) اثبت بيانيا ان التفاعل من الرتبة **2**.
2) استنتج من البيان:
   - التركيز الابتدائي للمتفاعلات.
   - ثابت السرعة **K** .
3) أحسب زمن نصف التفاعل $t_{½}$.
4) أحسب سرعة التفاعل عند **15** دقيقة

لذكر دائما

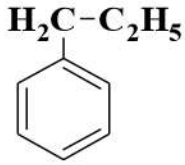
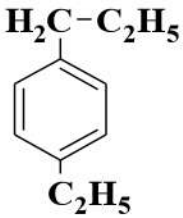
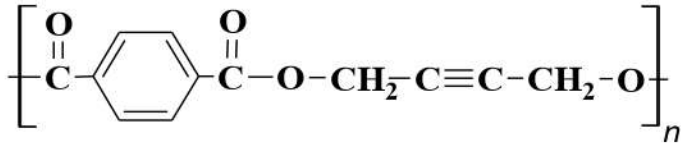
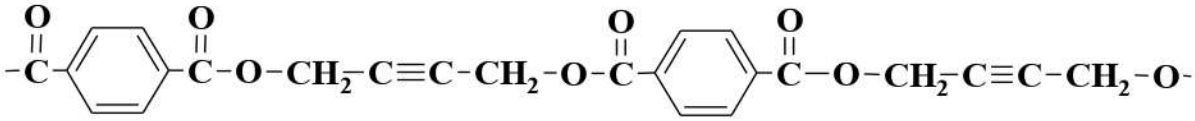
الناجح يقدر على النجاح ببساطة لأنه يعتقد أنه قادر على ذلك

بالعربية وحدة من إثنين إما تنجح أو تنجح

بالتوفيق في إمتحان شهادة الباكالوريـــا

وتذكروا دائما نحن من نصنع النجاح أو الفشل وليست الظروف

إنتهى الموضوع الثاني

عناصر الإجابة (الموضوع الأول)	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
التمرين الأول: (7 نقاط)		
I.		
1- الصيغة نصف المفصلة للمركب A:		
$C_xH_yCl \rightarrow \frac{35,5}{56,8}=\frac{12x}{38,4}=\frac{y}{4,8}$ $\begin{cases} x=\frac{38,4\times35,5}{56,8\times12}=\boxed{2} \\ y=\frac{4,8\times35,5}{56,8}=\boxed{3} \end{cases} \Rightarrow \boxed{C_2H_3Cl}$	0,25 × 3	0,75
(A): $H_2C=CH-Cl$		
2- تفاعل البلمرة و رمز البوليمير:		
n (A) ⟶ $\left[CH_2-\underset{Cl}{CH} \right]_n$ PVC	0,25 × 3	0,75
3- ثلاث إستعمالاته:		
الصفائح، الأدوات الصحية، الأنابيب، الشبابيك، الأبواب المنزلية، العزل الحراري	0,5	0,5
II.		
1- إيجاد صيغ المركبات :		
B: H_3C-CH_2-Cl C: H_3C-CH_2-MgCl D: H_3C-CH_2-COOH		
E: $H_3C-CH_2-\underset{OH}{CH_2}$ F:  G:  H:	0,25 × 8	2
P: 		
2- الوسيط المستعمل في :		
التفاعل ⑤ : وسط حمضي H_2SO_4 التفاعل ⑥ : حمض لويس $AlCl_3$	0,25 × 3	0, 5
3- تمثيل مقطع من البوليمير يتكون من وحدتين:		
	0,5	0,5
4- حساب الكتلة المولية للبوليمير:		
$M_{Poly}=M_{Mono}\times n \Rightarrow M_{Mono}=12\times12+16\times4+8=\boxed{216g/mol}$	0,25 × 3	0,75
$M_{Poly}=216\times2500 \Rightarrow \boxed{M_{Poly}=540\ Kg/mol}$		

5ـ

أ. تحديد صيغ المركبات (I)، (J) و (K).

0,75 — 0,25 × 3

I: $H_2C(OH)-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$ J: $H_2C=CH-CH=CH_2$

K: $-\left[CH_2-CH=CH-CH_2\right]_n-$

0,5 — 0,5

ب. يسمى البوليمير: بولي بوتاديين Polybutadiene

التمرين الثاني: (7 نقاط)

I.

1) حساب الكتلة المولية لـ DG

0,5 — 0,25 × 2

$$\left.\begin{array}{l} M_{(DG)} \longrightarrow 3\times 254 \\ 100 \longrightarrow Ii=142,69 \end{array}\right\} \Rightarrow M_{(DG)}=\frac{3\times 254\times 100}{142,69}=\boxed{534\ g/mol}$$

2) أ- حساب الكتلة المولية للحمض (AG_1)

0,75 — 0,25 × 2

$$n_{AG_1}=n_{KOH} \Rightarrow \frac{m_{AG_1}}{M_{AG_1}}=n_{KOH} \Rightarrow M_{AG_1}=\frac{m_{AG_1}}{n_{KOH}}=\frac{2}{0,01} \Rightarrow \boxed{M_{AG_1}=200\,g.mol^{-1}}$$

- صيغة الحمض (AG_1) :

0,25

$$M_{AG_1}=200\ g/mol=C_nH_{2n}O_2 \Rightarrow 14n+32=200 \Rightarrow \boxed{n=12}$$

$$AG_1: \boxed{CH_3-(CH_2)_{10}-COOH}$$

ب- حساب Ia للحمض (AG_1).

0,25 — 0,25

$$\left.\begin{array}{l} M_{(AG_1)}=200 \longrightarrow 56\times 10^3 \\ 1 \longrightarrow Ia \end{array}\right\} \Rightarrow Ia=\frac{56\times 10^3\times 1}{200} \Rightarrow \boxed{Ia=280}$$

3) إستنتاج صيغة الحمض (AG_2)

0,25

$$M_{AG_1}+M_{AG_2}+M_{Gly}=M_{DG}+2M_{H_2O} \Rightarrow \begin{cases} M_{AG_2}=M_{DG}+2M_{H_2O}-M_A-M_{Gly} \\ M_{AG_2}=534+36-200-92=\boxed{278\ g/mol} \end{cases}$$

1 — 0,25

$$M_B=278\ g/mol=C_nH_{2n-6}O_2 \Rightarrow 14n+26=278 \Rightarrow \boxed{n=18}$$

0,25

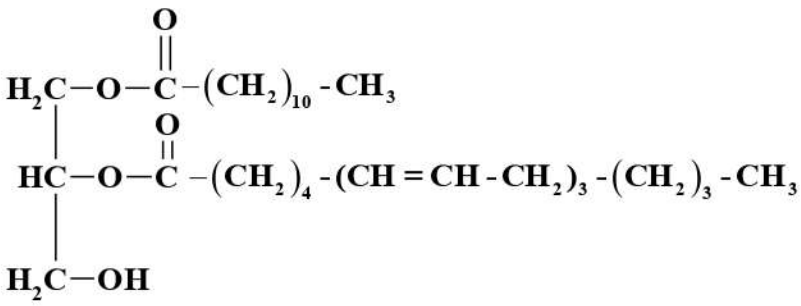
$$(AG_2): \boxed{CH_3-(CH_2)_3-(CH_2-CH=CH)_3-(CH_2)_4-COOH}$$

- حساب Ia للحمض (AG_2).

0,25

$$\left.\begin{array}{l} M_{(AG_2)}=278 \longrightarrow 56\times 10^3 \\ 1 \longrightarrow Ia \end{array}\right\} \Rightarrow Ia=\frac{56\times 10^3\times 1}{278} \Rightarrow \boxed{Ia=201,43}$$

4) صيغة الغليسيريد الثلاثي (DG)



0,25 | 0,25

5) أ- حساب نسب تواجد (AG_2) و (DG) في عينة الزيت.

$$Ie'_{(huile)} = \frac{Is_{(DG)} \times Y}{100}$$

$$Is_{(DG)} = \frac{2 \times 56 \times 10^3}{534} \Rightarrow \mathbf{Is_{(DG)} = 209,73}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} Y = \dfrac{Ie'_{(huile)} \times 100}{Is_{(DG)}} \\ Y = \dfrac{146,811 \times 100}{209,73} \Rightarrow \boxed{\mathbf{Y\% = 70\%}} \end{cases}$$

0,25 × 2 | 0,75

$X+70+5=100 \Rightarrow X=100-75 \Rightarrow \boxed{\mathbf{X\% = 25\%}}$

ب- حساب قرينة التصبن **Is'** في عينة الزيت.

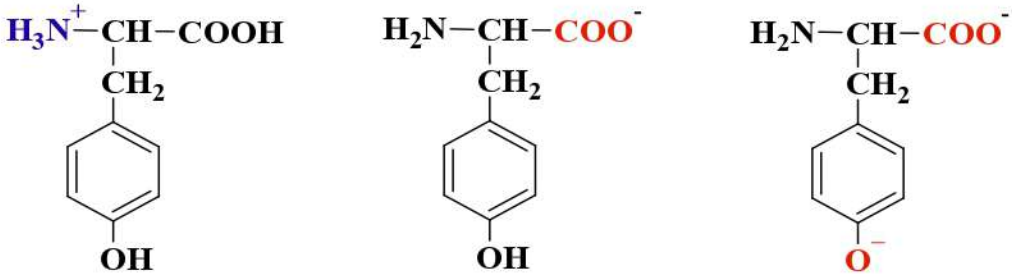
$$\underline{\mathbf{DG:70\%\ ;\ AG_1:5\%\ ;\ AG_2:25\%}} \Rightarrow Is'_{(huile)} = \frac{Ia_{(AG_1)} \times 5 + Ia_{(AG_2)} \times 25 + Is_{(DG)} \times 70}{100}$$

0,25

$$Is'_{(huile)} = \frac{280 \times 5 + 201,43 \times 25}{100} + 146,811 \Rightarrow \boxed{\mathbf{Is'_{(huile)} = 211,168}}$$

II.

1) كتابة صيغ المركبات (A)، (B) و (C)



(A) (B) (C)

0,375 | 0,125 × 3

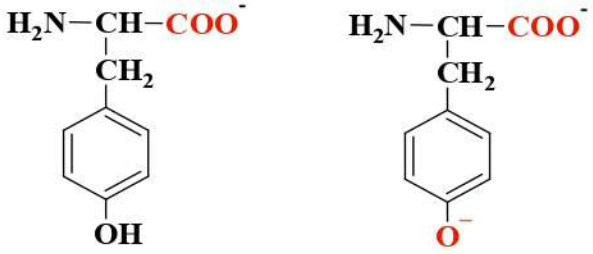
2) حساب قيمة pKa_2 و **pHi**

$$pHe = \frac{pKa_2 + pKa_R}{2} \Rightarrow \begin{cases} pKa_2 = 2 \times pHe - pKa_R \\ pKa_2 = 2 \times 9,59 - 10,07 \Rightarrow \boxed{\mathbf{pKa_2 = 9,11}} \end{cases}$$

$$pHi = \frac{pKa_2 + pKa_1}{2} \Rightarrow \begin{cases} pHi = \dfrac{9,11+2,2}{2} \Rightarrow \boxed{\mathbf{pHi = 5,65}} \end{cases}$$

0,5 | 0,25 × 2

3) الصيغ الأيونية للتيروزين Tyr عند $pH=pKa_R$: هي B و C .



(B) (C)

0,25 — 0,125 × 2

4) مجال pH حتى يهاجر الحمض على شكل A^{-2} : $pH > pHe$ — 0,12 5 — 0,125

5) أ – إسم التفاعل HNO_3 مع التسخين هو تفاعل كزانتوبروتيك. — 0,25 — 0,25

ب – الأحماض المشكلة للنواتج.

- الناتج A يحتوي على : x و y لظهورهم في التحليل الكروماتوغرافي و معامل السريان يوافق الحمضين Lys و Phe على الترتيب ويكون: A : Lys - Phe

$$R_f(x) = \frac{1,2}{5} = 0,24 \Rightarrow x : \text{Lys} \qquad R_f(y) = \frac{3,3}{5} = 0,66 \Rightarrow y : \text{Phe}$$

0,25 × 2 — 1,25

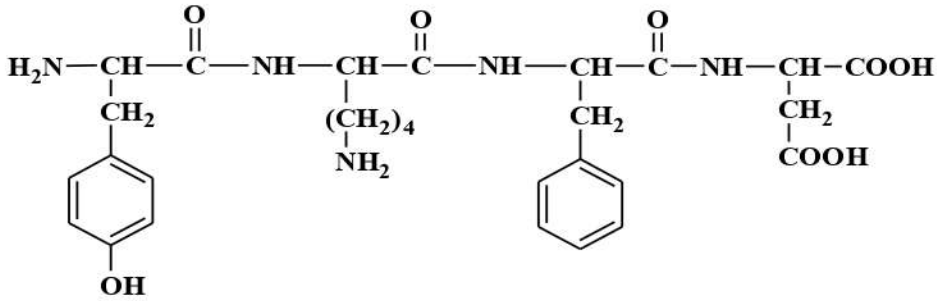
- الناتج C هو Tyr لتفاعله مع كزانتوبروتيك و عدم ظهوره في التحليل الكروماتوغرافي . — 0,25
- الناتج B هو Asp عدم تفاعله مع كزانتوبروتيك و عدم ظهوره في التحليل الكروماتوغرافي — 0,25

البيبتيد الرباعي P هو : C - A - B : Tyr - Lys - Phe - Asp — 0,25

تقبل الإجابة : A - C - B : Lys - Phe - Tyr - Asp

ج – صيغة البيبتيد:

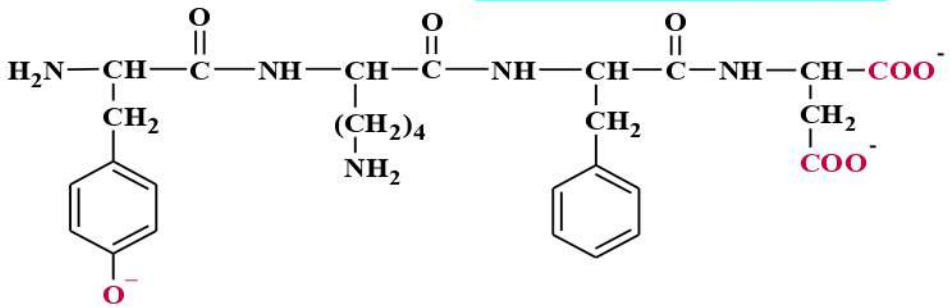
C - A - B : Tyr - Lys - Phe - Asp — 0,25



0,5 — 0,25

إسمه: ليزيل فنيل ألانيل تيروزيل حمض الأسبارتيك

د – صيغة البيبتيد عند pH=12:



0,25 — 0,25

التمرين الثالث: (6 نقاط)

I. 1) – نوع التحولات :

- التحول A ⟵ B تحول عند درجة حرارة ثابتة.
- التحول B ⟵ C تحول عند ضغط ثابت.

0,5 — 0,25 × 2

2) – حساب المتغيرات :

0,75 — 0,25 × 3

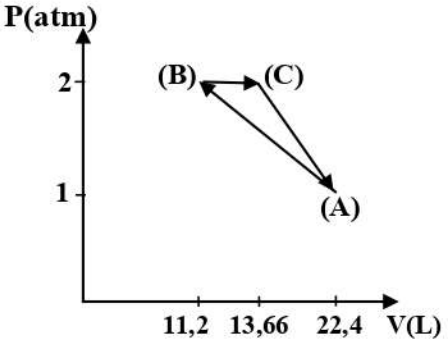
	(A)	(B)	(C)
P (atm)	1	2	2
T (K°)	273	273	333
V (L)	22,4	11,2	13,66

0,75 — 0,25 × 3

$$P.V = nRT \Rightarrow V = \frac{n.R.T}{P} \Rightarrow \begin{cases} V_1 = \dfrac{1\times 8,314\times 273}{1,01325\times 10^5} = \boxed{22,4\ L} \\ V_2 = \dfrac{1\times 8,314\times 273}{2\times 1,01325\times 10^5} = \boxed{11,2\ L} \\ V_3 = \dfrac{1\times 8,314\times 333}{2\times 1,01325\times 10^5} = \boxed{13,66\ L} \end{cases}$$

3) – تمثيل التحولات السابقة :

0,5 — 0,5



4) – حساب العمل W وكمية الحرارة Q و الطاقة الداخلية ΔU لكل تحول :

1,75 — 0,25 × 7

التحول A ⟵ B	التحول C ⟵ B	التحول A ⟵ C
$W_{A\to B} = n.R.T.\ln\left(\dfrac{P_B}{P_A}\right)$	$W_{B\to C} = -n.R.(T_C - T_B)$	$Q_{C\to A} = 0$
$W_{A\to B} = 1.8,314.273.\ln\left(\dfrac{2}{1}\right)$	$W_{B\to C} = -1.8,314.(333-273)$	$\Delta U = W = n.c_v.\Delta T$
$W_{A\to B} = 1573,25\ J$	$W_{B\to C} = -498,84\ J$	$c_p - c_v = R \Rightarrow c_v = c_p - R$
$Q_P = -W = -1573,25\ J$	$Q_P = n.c_p.\Delta T$	$c_v = 29,099 - 8,314$
$\Delta U = 0$	$Q_P = 1745,94\ J$	$c_v = 20,785\ J/mol.K$
	$\Delta U = W + Q_P$	$\Delta U = W = 1\times 20,785\times(273-333)$
	$\Delta U = -498,84 + 1745,94$	$\Delta U = W = -1247,1\ J$
	$\Delta U = 1247,1\ J$	

1,5

II. حساب أنطالبي التفاعل (I) :

$$SiH_{4(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow \cancel{SiH_3OH_{(g)}} \qquad \frac{1}{2}\Delta H_1$$

$$\cancel{H_{2(g)}} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(\ell)} \qquad -\Delta H_3$$

$$\cancel{SiH_3OH_{(g)}} \longrightarrow SiH_2O_{(g)} + \cancel{H_{2(g)}} \qquad \Delta H_4$$

$$SiH_{4(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow SiH_2O_{(g)} + H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_r^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = \frac{1}{2}\Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ + \Delta H_4^\circ = 0,5\times(-632,8) - 286 + 183,7$$

$$\boxed{\Delta H_r^\circ = -418,7\ kJ.mol^{-1}}$$

0,75 — 0,25 × 3

1) حساب التغير في الطاقة الداخلية ΔU :

$$\Delta H_r = \Delta U + \Delta n_g.R.T \quad \Rightarrow \quad \Delta U = \Delta H_r - \Delta n_g.R.T$$

$$\Delta n_g = 1-2 = -1$$

$$\Delta U = -418,7 - \left(-1\times 8,314\times 298\times 10^{-3}\right) \Rightarrow \boxed{\Delta U = -416,22\ kJ.mol^{-1}}$$

0,5 — 0,25 × 2

2) حساب أنطالبي تشكل السيلانون الغازي $SiH_2O_{(g)}$

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_{(produits)} - \sum \Delta H_{(reactif)}$$

$$\Delta H_r = \Delta H_f^\circ(SiH_2O_{(g)}) + \Delta H_f^\circ(H_2O_{(\ell)}) - \Delta H_f^\circ(SiH_{4(g)})$$

$$\Delta H_f^\circ(SiH_2O_{(g)}) = \Delta H_r - \Delta H_f^\circ(H_2O_{(\ell)}) + \Delta H_f^\circ(SiH_{4(g)})$$

$$\Delta H_f^\circ(SiH_2O_{(g)}) = -418,7 - (-286) + 34,3 = \boxed{-98,4\ kJ/mol}$$

0,5 — 0,25 × 2

3) أ- إكمال المخطط.

$$Si_{(s)} + H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_{f(SiH_2O_{(g)})}^\circ} SiH_2O_{(g)}$$

$$\Delta H_{sub(Si_{(s)})} \downarrow \quad \Delta H_{d(H-H)} \downarrow \quad \frac{1}{2}\Delta H_{d(O=O)} \downarrow \quad \nearrow \Delta H_{f(Si=O)} \quad 2\Delta H_{f(Si-H)}$$

$$Si_{(g)} + 2H_{(g)} + O_{(g)}$$

0,5 — 0,125 × 4

ب- حساب $\Delta H_{Sub}^\circ(Si_{(s)})$.

$$\Delta H_f^\circ(SiH_2O_{(g)}) = \Delta H_{Sub(Si_{(s)})}^\circ + \Delta H_{d(H-H)}^\circ + \frac{1}{2}\Delta H_{d(O=O)}^\circ + \Delta H_{f(Si=O)}^\circ + 2\Delta H_{f(Si-H)}^\circ$$

$$\Delta H_{Sub(Si_{(s)})}^\circ = \Delta H_f^\circ(SiH_2O_{(g)}) - \Delta H_{d(H-H)}^\circ - \frac{1}{2}\Delta H_{d(O=O)}^\circ - \Delta H_{f(Si=O)}^\circ - 2\Delta H_{f(Si-H)}^\circ$$

$$\Delta H_{Sub(Si_{(s)})}^\circ = -98,4 - 436 - (0,5\times 498) + 647,6 + (2\times 293) \Rightarrow \boxed{\Delta H_{Sub(Si_{(s)})}^\circ = 450,2\ kJ.mol^{-1}}$$

0,75 — 0,25 × 3

إنتهى الموضوع الأول

عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
التمرين الأول: (5 نقاط)		
I.		
1. صيغة المركب A : $H_2C=C(CH_3)-CH_3$	0,25	0,25
2. حساب الكتلة المولية للبوليمير: $n=\frac{M_{Poly}}{M_{Mono}} \Rightarrow \{M_{Mono}=12\times4+8=\boxed{56\,g/mol} \Rightarrow n=\frac{113344}{56}=\boxed{2024}$	0,25 × 3	0,75
3. أ – صيغ الكحول الممكنة: $HO-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$; $H_3C-C(OH)(CH_3)-CH_3$	0,25 × 2	0,5
ب – نوع التماكب بين صيغه هو تماكب موضعي.	0,25	0,25
II. 1) - إيجاد صيغ المركبات:		
(F): $H_3C-C(=O)-CH_3$ (D): $H-C(=O)-H$ (G): H_3C-CH_2-OH		
(H): $H_3C-COOH$ (I): $H_3C-C(=O)-Cl$ (J): $H_3C-C(=O)-C\equiv N$		
(L): $H_3C-CH(OH)-COOH$ (M): $H_2C=CH-COOH$ (N): $H_2C=CH-C(=O)-Cl$	0,25 × 11	2,75
(Q): $H_2C=CH-C(=O)-NH_2$ (P): $-[CH_2-CH(C=O(NH_2))]_n-$		
2) – مقطع من البوليمير يتكون من ثلاث وحدات بنائية: $-CH_2-CH(C=O(NH_2))-CH_2-CH(C=O(NH_2))-CH_2-CH(C=O(NH_2))-$	0,5	0,5
التمرين الثاني: (7 نقاط)		
I. 1)- حساب الكتلة المولية لـ DG : $\left.\begin{matrix}M_{(DG)} \longrightarrow 4\times254 \\ 100 \longrightarrow Ii=157,76\end{matrix}\right\} \Rightarrow M_{(DG)}=\frac{4\times254\times100}{157,76}=\boxed{644\ g/mol}$	0,25 × 2	0,5

2) أ – حساب الكتلة المولية لـ (AG_1)

$$\left.\begin{array}{l} M_{(AG_1)} \longrightarrow 56\times10^3 \\ 1 \longrightarrow Ia=198,58 \end{array}\right\} \Rightarrow M_{(AG_1)}=\frac{56\times10^3\times1}{198,58} \Rightarrow \boxed{M_{(AG_1)}=282\ g/mol}$$

0,5 — 0,25 × 2

$$(AG_1): CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_{n'}-COOH$$

$$\Updownarrow$$

$$15+(14\times5)+26+14n'+45=282 \Rightarrow \boxed{n'=9}$$

$$(AG_1): \boxed{CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_9-COOH}$$

ب – حساب قرينة اليود لـ (AG_1) :

$$\left.\begin{array}{l} M_{(AG_1)}=282 \longrightarrow 254 \\ 100 \longrightarrow Ii \end{array}\right\} \Rightarrow Ii=\frac{254\times100}{282} \Rightarrow \boxed{Ii=90,07}$$

0,25 — 0,25

3) حساب الكتلة المولية لـ (AG_2)

$$M_{AG_1}+M_{AG_2}+M_{Gly}=M_{DG}+2M_{H_2O} \Rightarrow \begin{cases} M_{AG_2}=M_{DG}+2M_{H_2O}-M_{AG_1}-M_{Gly} \\ M_{AG_2}=644+36-282-92=\boxed{306\ g/mol} \end{cases}$$

$$M_{AG_2}=306\,g/mol=C_nH_{2n-6}O_2 \Rightarrow 14n+26=306 \Rightarrow \boxed{n=20}: \boxed{C_{20}H_{34}O_2}$$

0,5 — 0,25 × 2

أ و

$$M_{AG_2}=306\,g/mol=C_nH_{2n-5}COOH \Rightarrow 14n-5+45=306 \Rightarrow \boxed{n=19}: \boxed{C_{19}H_{33}COOH}$$

4) أ – إيجاد صيغة المركبات (A) و (B) و العدد x .

$$\left.\begin{array}{l} M_{(A)} \longrightarrow 56\times10^3 \\ 1 \longrightarrow 482,75 \end{array}\right\} \Rightarrow M_{(A)}=\frac{56\times10^3}{482,75}=\boxed{116\ g/mol}$$

0,25

$$C_nH_{2n}O_2 \Rightarrow 14n+32=116 \Rightarrow \boxed{n=6} \Rightarrow \boxed{A: CH_3-(CH_2)_4-COOH}$$

$$n_B=\frac{n_{NaOH}}{2} \Rightarrow \frac{m_B}{M_B}=\frac{n_{NaOH}}{2} \Rightarrow M_B=\frac{2\times m_B}{n_{NaOH}}=\frac{2\times8,7}{0,1} \Rightarrow \boxed{M_B=174\,g.mol^{-1}}$$

$$HOOC-(CH_2)_\alpha-COOH \Rightarrow 90+14\alpha=174$$

$$\alpha=\frac{174-90}{14}=6 \Rightarrow \boxed{B: HOOC-(CH_2)_6-COOH}$$

1,25 — 0,25

$$(AG_2)\xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} A:\ CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH + x\ HOOC\text{-}CH_2\text{-}COOH + B: HOOC\text{-}(CH_2)_6\text{-}COOH$$

0,25

$$C_{20}=C_6+x.C_3+C_8 \Rightarrow x=\frac{20-(6+8)}{3} \Rightarrow \boxed{x=2}$$

ب – صيغة الحمض (AG_2) .

0,5

$$(AG_2)\ \boxed{CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH=CH\text{-}CH_2\text{-}CH=CH\text{-}CH_2\text{-}CH=CH\text{-}(CH_2)_6\text{-}COOH}$$

حساب قرينة اليود لـ (AG_2) :

$$\left.\begin{array}{l} M_{(AG_2)} = 306 \longrightarrow 3\times 254 \\ 100 \longrightarrow Ii \end{array}\right\} \Rightarrow Ii = \frac{3\times 254\times 100}{306} \Rightarrow \boxed{Ii = 249,019}$$

0,25 | 0,25

5) إستنتاج الحمض المشكل للزيت النباتي:

$$\underline{DG:65\% \ ; \ A:10\% \ ; \ AG:25\%} \Rightarrow Ii' = \frac{Ii_{(DG)}\times 65 + Ii_{(AG)}\times 25}{100}$$

0,25

0,5

$$Ii_{(AG)} = \frac{Ii'\times 100 - Ii_{(DG)}\times 65}{25} = \frac{164,798\times 100 - 157,76\times 65}{25} \Rightarrow \boxed{Ii_{(AG)} = 249,016}$$

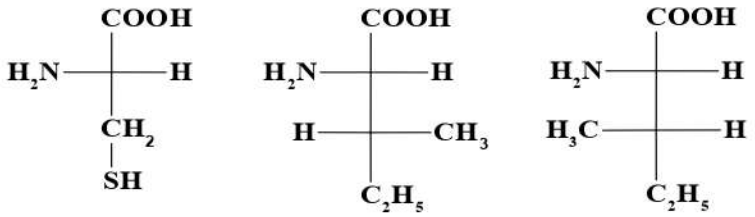
0,25

- الحمض المشكل للزيت النباتي هو الحمض (AG_2)

II.

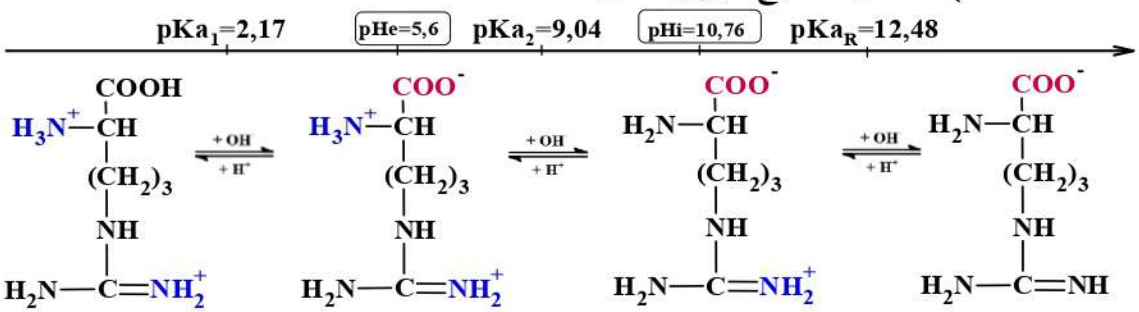
1) تمثيل الصورة L للحمضين Cys و Ile:

0,75 | 0,25 × 3



2) كتابة الصيغ الأيونية لـ Arg:

0,5 | 0,125 × 4



3) أ- تحديد الأحماض المشكلة للبيبتيد:

- $A-B-C-D-E \xrightarrow{\text{chymotrypsine}} \boxed{A-B} + \boxed{C-D-E}$

إذن الحمض B حمض أميني عطري هو **Tyr** لأن الكيموتربسين يحفز التحلل المائي للروابط التي تأتي بعد الأحماض العطرية.

0,25

- من خلال نتائج الهجرة الحمض E هو **Ile** لأن **pH = pHi** الحمض لم يهجر.

1,5 | 0,25

✍ Asp: pHi < pH : أيون سالب (أنيون) يهجر نحو القطب (+).

0,25

✍ Cys: pHi < pH : أيون **سالب** (أنيون) يهجر نحو القطب (+).

و لأن مسافة الهجرة كانت كبيرة إذن الحمض A هو **Asp**

- الحمض الأميني C يعدل بـ HCl :

0,25 × 2

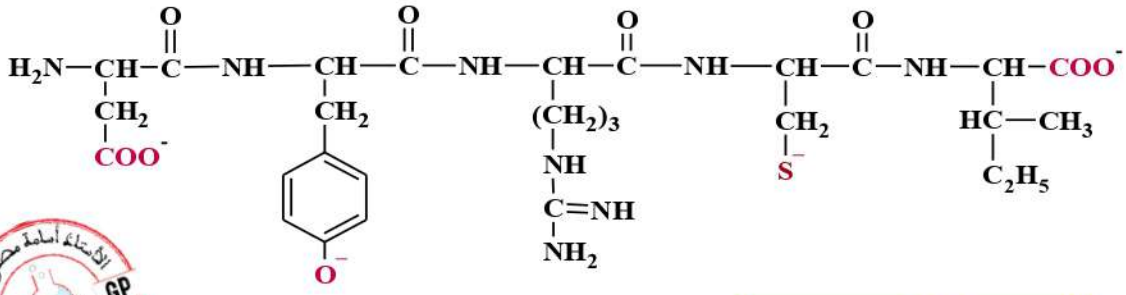
$$n_C = \frac{n_{HCl}}{2} \Rightarrow \frac{m_C}{M_C} = \frac{C_{HCl}\times V_{HCl}}{2} \Rightarrow M_C = \frac{2\times m_C}{C_{HCl}\times V_{HCl}} = \frac{2\times 0,87}{1\times 10\times 10^{-3}} \Rightarrow \boxed{M_C = 174\,g.mol^{-1}}$$

إذن الحمض C هو **Arg** .

0,25

- الحمض الأميني المتبقي D هو **Cys**

ب – صيغة البيبتيد عند $pH = 11$:



0,5 | 0,5

التمرين الثالث: (4 نقاط)

1) أ – حساب كمية حرارة الإحتراق:

$$\sum Q = 0 \Rightarrow Q + Q_r = 0$$

0,25 × 2 | 0,5

$$Q_r = -Q = -m_e.c_e.\Delta T_1 = -550 \times 4,185 \times 44,8 = \boxed{-103118,4\ J}$$

ب – قيمة أنطالبي الإحتراق:

0,25 × 3 | 0,75

$$\left.\begin{array}{l} \Delta H^\circ_{Comb} = \dfrac{Q}{n} \quad ; \quad n = \dfrac{m}{M} \\ M_{C_{10}H_8} = \underline{128\ g/mol} \Rightarrow n = \dfrac{2,56}{128} = \boxed{0,02\ mol} \end{array}\right\} \Rightarrow \begin{cases} \Delta H^\circ_{Comb} = \dfrac{-103118,4}{0.02} \\ \Delta H^\circ_{Comb} = \boxed{-5155,92\ kJ.mol^{-1}} \end{cases}$$

2) كتابة معادلة الإحتراق:

$$C_{10}H_{8(s)} + 12O_{2(s)} \longrightarrow 10CO_{2(g)} + 4H_2O_{(\ell)}$$

0,5 | 0,5

3) حساب أنطالبي تشكل النفتاليين الصلب $\Delta H^\circ_f(C_{10}H_{8(s)})$

$$\Delta H_{Comb} = \sum \Delta H_{(produits)} - \sum \Delta H_{(reactif)}$$

$$\Delta H_{Comb} = 10\Delta H^\circ_f(CO_{2_{(g)}}) + 4\Delta H^\circ_f(H_2O_{(\ell)}) - \Delta H^\circ_f(C_{10}H_{8(s)})$$

0,25 × 3 | 0,75

$$\Delta H^\circ_f(C_{10}H_{8(s)}) = 10\Delta H^\circ_f(CO_{2_{(g)}}) + 4\Delta H^\circ_f(H_2O_{(\ell)}) - \Delta H_{Comb}$$

$$\Delta H^\circ_f(C_{10}H_{8(s)}) = 10 \times (-393) + 4 \times (-286) - (-5155,92) = \boxed{81,92\ kJ/mol}$$

4) حساب التغير في الطاقة الداخلية ΔU :

$$\Delta H_r = \Delta U + \Delta n_g.R.T \Rightarrow \Delta U = \Delta H_r - \Delta n_g.R.T \qquad \Delta n_g = 10-12 = \underline{-2}$$

0,25 × 2 | 0,5

$$\Delta U = -5155,92 - \left(-2 \times 8,314 \times 298 \times 10^{-3}\right) \Rightarrow \boxed{\Delta U = -5150,96\ kJ.mol^{-1}}$$

5) حساب أنطالبي إنصهار النفتالين $\Delta H^\circ_{fus}(C_{10}H_{8(s)})$:

$$\Delta H_{368} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{353} \Delta Cp_1.dT - \Delta H_{fus(C_{10}H_{8(s)})} + \int_{353}^{368} \Delta Cp_2.dT$$

$$\Delta H_{368} = \Delta H_{298} + \Delta Cp_1(T_{353} - T_{298}) - \Delta H_{fus(C_{10}H_{8(s)})} + \Delta Cp_2(T_{368} - T_{353})$$

0,25 | 1

$$\Delta H_{fus(C_{10}H_{8(s)})} = \Delta H_{298} + \Delta Cp_1(T_{353} - T_{298}) + \Delta Cp_2(T_{368} - T_{353}) - \Delta H_{368}$$

$$\Delta Cp_1 = 10Cp_{(CO_{2(g)})} + 4Cp_{(H_2O_{(\ell)})} - Cp_{\Delta H_{fus(C_{10}H_{8(s)})}} - 12Cp_{(O_{2(g)})}$$

0,25

$$\Delta Cp_1 = (10 \times 37,58) + (4 \times 75,29) - 159,8 - (12 \times 29,37)$$

$$\boxed{\Delta Cp_1 = 164,72\ J.mol^{-1}.K^{-1}} \qquad \Delta T_1 = 55\ K$$

0,25

$$\Delta Cp_2 = 10Cp_{(CO_{2(g)})} + 4Cp_{(H_2O_{(\ell)})} - Cp_{\Delta H_{fus(C_{10}H_{8(\ell)})}} - 12\,Cp_{(O_{2(g)})}$$

$$\Delta Cp_2 = (10\times 37,58) + (4\times 75,29) - 196,06 - (12\times 29,37)$$

$$\boxed{\Delta Cp_2 = 128,46\ J.mol^{-1}.K^{-1}} \qquad \Delta T_2 = 15\ K$$

0,25

$$\Delta H_{fus(C_{10}H_{8(s)})} = -5155,92 + (164,72\times 55\times 10^{-3}) + (128,46\times 15\times 10^{-3}) + 5164,48$$

$$\boxed{\Delta H_{fus(C_{10}H_{8(s)})} = 19,54\ kJ.mol^{-1}}$$

التمرين الرابع (4 نقاط)

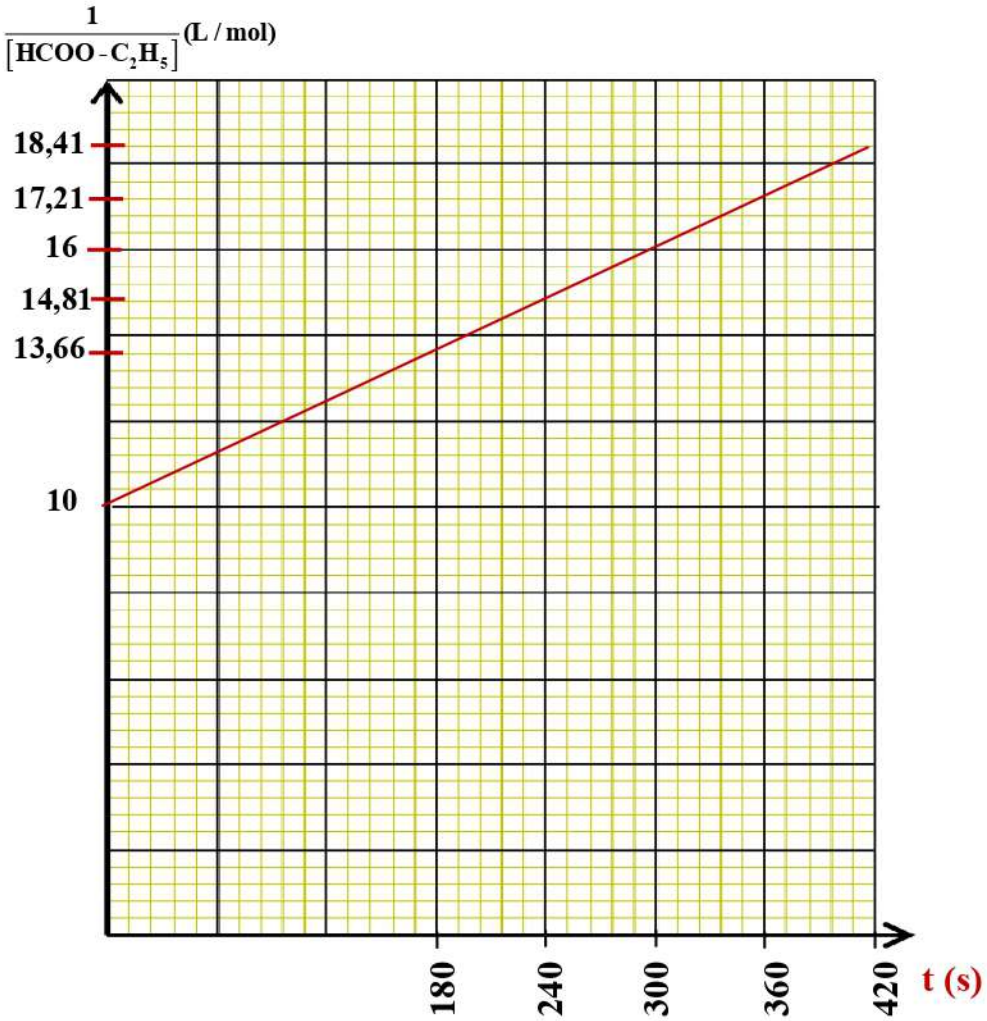
1

1. إثبات أن التفاعل من الرتبة 2 .

t (s)	180	240	300	360	420
$HCOO\text{-}C_2H_5$ (mol.L^{-1})	$7,32\times10^{-2}$	$6,75\times10^{-2}$	$6,25\times10^{-2}$	$5,81\times10^{-2}$	$5,43\times10^{-2}$
$\frac{1}{[HCOO\text{-}C_2H_5]}$ سلطان	13,66	14,81	16	17,21	18,41

نرسم المنحى: $\frac{1}{[HCOO\text{-}C_2H_5]} = f(t)$ سلم الرسم: 1cm ⟶ 2 L.mol^{-1} ; 1cm ⟶ 60 s

0,5



بما أن المنحنى البياني $\frac{1}{[HCOO\text{-}C_2H_5]} = f(t)$ عبارة عن خط مستقيم تصاعدي لا يشمل المبدأ إذن 0,5

التفاعل من الرتبة ❷ .

2. إستنتاج من البيان .

1

• التركيز الأبتدائي:

0,5 $$\frac{1}{[HCOO\text{-}C_2H_5]_0} = 10 \Rightarrow [HCOO\text{-}C_2H_5]_0 = \frac{1}{10} = \boxed{\mathbf{0,1\ mol/L}}$$

• ثابت السرعة **k**:

0,5 $$K=\tan\alpha = \frac{\Delta\left(\frac{1}{[HCOO\text{-}C_2H_5]}\right)}{\Delta T} \Rightarrow K=\frac{18,41-14,81}{420-240} \Rightarrow \boxed{\mathbf{k = 0,02\ L.mol^{-1}.s^{-1}}}$$

3. حساب زمن نصف التفاعل $t_{½}$.

1 $$t_{½} = \frac{1}{[HCOO\text{-}C_2H_5]_0 .K} = \frac{1}{0,1\times 0,002} = \boxed{\mathbf{500\,s}}$$

0,5 **4.** قيمة السرعة عند: $\mathbf{t = 15\ min}$:

$$t=15\ min=15\times 60 = \boxed{\mathbf{900\,s}}$$

1 $$\frac{1}{[HCOOC_2H_5]} = kt + \frac{1}{[HCOOC_2H_5]_0} \Rightarrow \frac{1}{[HCOOC_2H_5]} = 0,02\times 900 + \frac{1}{0,1} = \boxed{\mathbf{28L/mol}}$$

$$[HCOOC_2H_5] = \boxed{\mathbf{3,57\times 10^{-2}\,mol/L}}$$

0,5 $$\mathbf{V = k[HCOOC_2H_5]^2 \Rightarrow V = 0,02\times\left(3,57\times 10^{-2}\right)^2 = \boxed{2,54\times 10^{-5}\ mol.L^{-1}.s^{-1}}}$$

إنتهى الموضوع الثاني