



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التربية الوطنية
مديرية التربية لولاية تلمسان

دورة 2024

امتحان بكالوريا تجريبي التعليم الثانوي

الشعبة : تقني رياضي

المدة : 04 سا و 30 د

اختبار في مادة: التكنولوجيا (هندسة الطرائق)

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: $H : 4,8\%$, $C : 38,4\%$

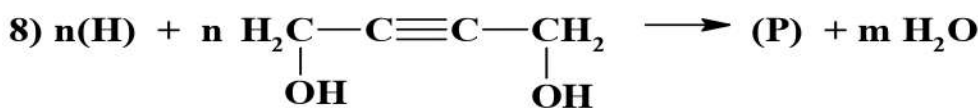
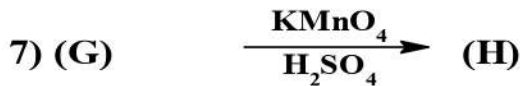
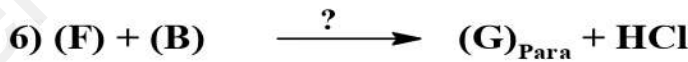
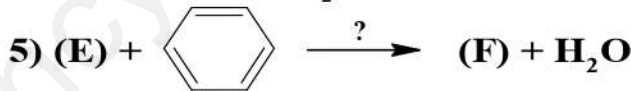
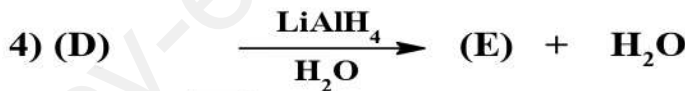
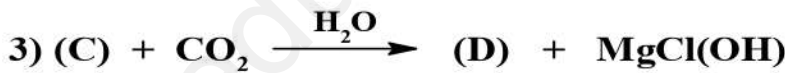
1. جد الصيغة نصف المفصلة للمركب (A).

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

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:

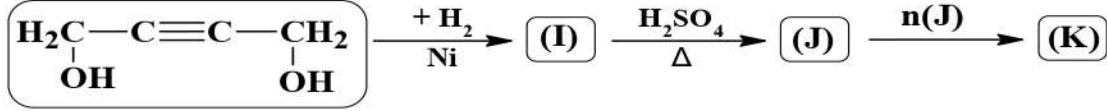


1. أكتب صيغ المركبات من (B) إلى (P).

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. غليسريد ثنائي (DG) قرينة يوده $I_i = 142,69$ 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 الغليسريد (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 الغليسريد (DG).

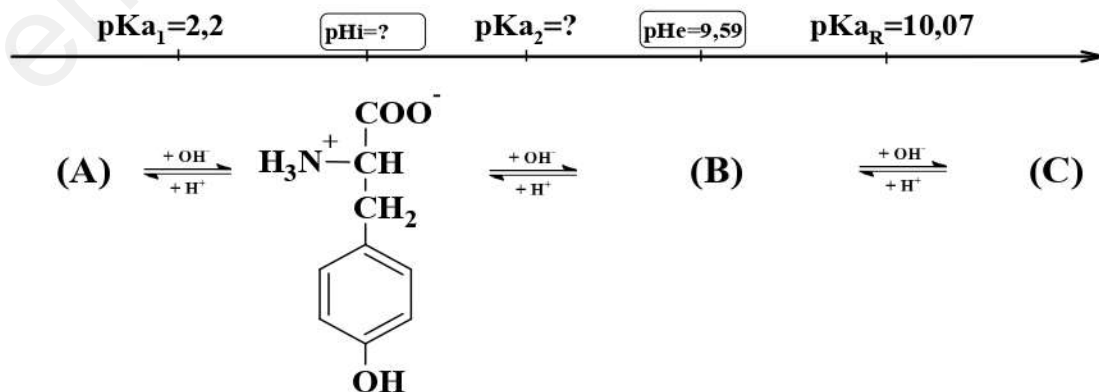
5) زيت نباتي له $I_{e'} = 146,811$ يتكون من 5% من (AG_1) و X% (AG_2) و Y% (AG_3).

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

ب. أحسب قرينة التصبن لعينة الزيت.

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

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



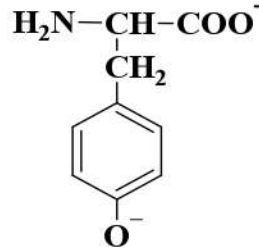
1) أكتب صيغ المركبات (A)، (B) و (C).



(2) أحسب قيمة pK_a و pH

(3) ماهي الصيغ الأيونية للتيروزين Tyr عند $pH = pK_a$

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



(5) رباعي بيبتي (P) متكون من الأحماض التالية:

<i>Phe</i>	<i>Lys</i>	<i>Tyr</i>	<i>Asp</i>	الحمض الأميني
				صيغة الجذر
0,66	0,24	0,70	0,74	معامل السريان R_f

تحليل هذا البيبتي بالكموتريسين أعطى ثلاث نواتج (A)، (B) و (C).

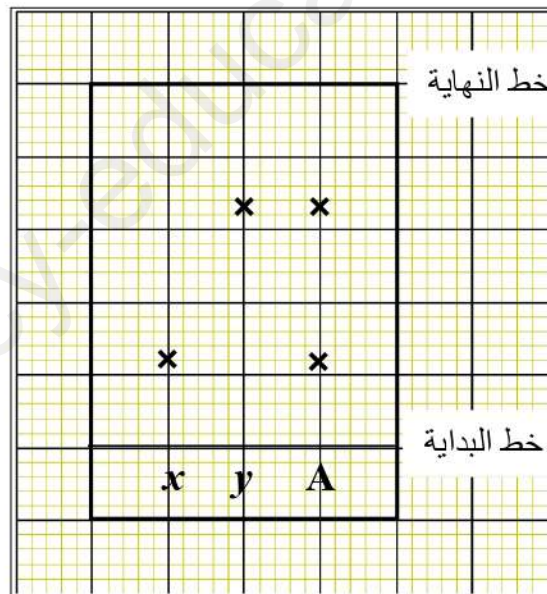
معالجة هذه النواتج بـ HNO_3 مع التسخين ثم بـ NH_4OH أعطى النتائج في الوثيقة ①.

التحليل الكروماتوغرافي للنواتج (A) أعطى النتائج في الوثيقة ②.

النتيجة	النواتج
+	(A)
-	(B)
+	(C)

الوثيقة ①

الوثيقة ②



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

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

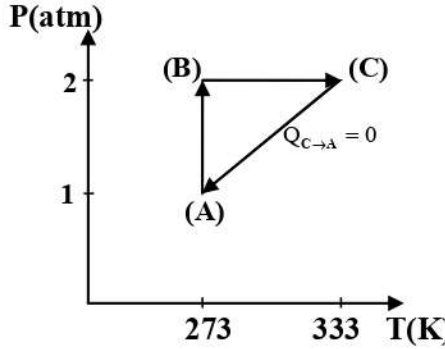
ج. أعط صيغة هذا البيبتي مع إسمه.

د. أكتب صيغة هذا البيبتي 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:

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} , \quad C_p = 29,099 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} , \quad 1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

II. يتأكسدة السيلان الغازي $\text{SiH}_4(\text{g})$ إلى السيلانون الغازي $\text{SiH}_2\text{O}(\text{g})$ عند 25°C وفق التفاعل التالي:



أحسب أنطالبي التفاعل السابق بالاعتماد على أنطالبي التفاعلات التالية:

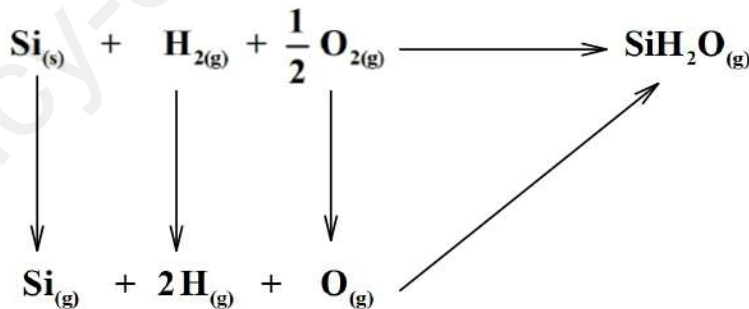


(1) أحسب التغير في الطاقة الداخلية ΔU للتفاعل (I) عند 25°C . ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(2) أحسب أنطالبي تشكل السيلانون الغازي $\text{SiH}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta H_f^\circ(\text{SiH}_4(\text{g})) = 34,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{يعطى:}$$

(3) يتشكل السيلانون الغازي $\text{SiH}_2\text{O}(\text{g})$ وفق المخطط التالي:



أ. أكمل المخطط.

ب. أحسب أنطالبي تصعيد السيليكون الصلب $\Delta H_{\text{Sub}}^\circ(\text{Si}_{(\text{s})})$

الرابط	H-H	O=O	Si-H	Si=O	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{Si}-\text{H} \end{array}$
E (kJ.mol ⁻¹)	436	498	293	647,6	

يعطى:

إنتهى الموضوع الأول

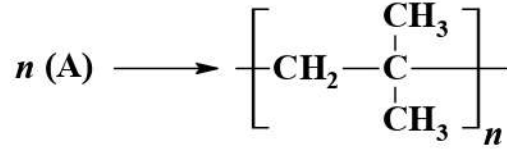


الموضوع الثاني

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) :



(1) إستنتج صيغة المركب (A).

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

يعطى: $M_{\text{H}} = 1 \text{ g/mol}$, $M_{\text{C}} = 12 \text{ g/mol}$

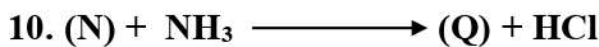
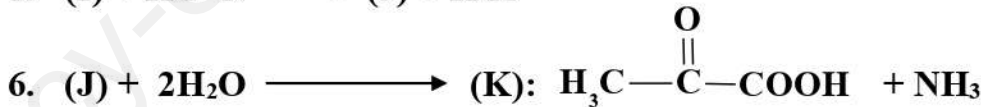
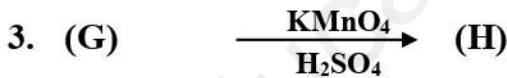
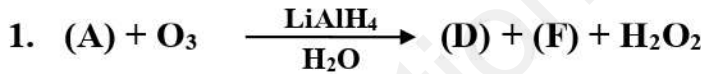
(3) يمكن الحصول على المونومير (A) إنطلاقا من الكحول (B)

أ. ماهي صيغ الكحول الممكنة ؟

ب. مانوع التماكب المستوي بين صيغته؟

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

صناعة الورق.



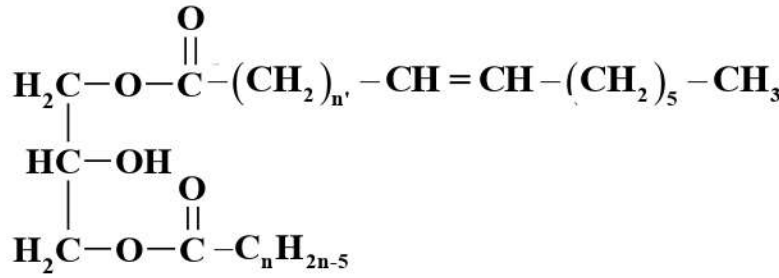
(1) جد صيغ المركبات من (D) إلى (P) علما أن (F) لا يرجع محلول فهلينغ.

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



التمرين الثاني: (07 نقاط)

I. ثنائي الغليسريد (DG) قرينة يوده $Ii = 157,76$ يتشكل من $AG_1(\alpha)$ و $AG_2(\alpha')$



(1) أحسب الكتلة المولية لثنائي الغليسريد (DG) .

(2) الحمض (AG_1) له قرينة الحموضة $Ia = 198,58$

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:



• الحمض (A) أحادي الوظيفة قرينة حموضته هي: $Ia = 482,75$.

• الحمض (B) ثنائي الوظيفة تعديل $8,7 \text{ g}$ منه لزم $0,1 \text{ mol}$ 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 $Ii' = 164,798$ تتشكل من 65% من (DG) و 10% من الحمض

(A) و الباقي أحد الحمضين السابقين.

• إستنتج الحمض المشكل للزيت النباتي.

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

II. لديك الأحماض الأمينية التالية:

Asp	Tyr	Ile	Arg	Cys	الحمض الأميني
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{HC}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}=\text{NH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$	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 البيبتيد (P) التالي: A-B-C-D-E
أخضع الحمضين A, E في جهاز للهجرة الكهربائية عند $pH = 6,02$ أعط ماييلي:

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

- أ. تحليل البيبتيد بالكموتريسين أعطى (A-B) و (C-D-E).
- ب. تعدل كتلة 0,87g من الحمض الأميني (C) بـ 10 ml من HCl تركيزه $C = 1 \text{ mol / L}$
- أ. حدد الأحماض الأمينية: A, B, C, D, E.
- ب. أكتب الصيغة نصف المفصلة لخماسي البيبتيد (P) عند: $pH = 11$

التمرين الثالث: (04 نقاط)

- (1) في معسر حراري مهمل السعة يحتوي على 550 g من الماء، نحرق كتلة $m = 2,56 \text{ g}$ من النفثالين $C_{10}H_{8(s)}$ فارتفعت درجة الحرارة بمقدار $\Delta T = 44,8 \text{ K}$ علما أن $c_{eau} = 4,185 \text{ J / g.K}$.
أ. أحسب كمية حرارة الإحتراق Q_r .

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

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

- (2) أكتب معادلة الإحتراق التام للنفثالين الصلب $C_{10}H_{8(s)}$.
 - (3) جد أنطالبي تشكل النفثالين الصلب $\Delta H_f^\circ(C_{10}H_{8(s)})$.
- يعطى: $\Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)}) = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) = -393 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- (4) أحسب التغير في الطاقة الداخلية ΔU لتفاعل الإحتراق عند $25^\circ C$.

يعطى: $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$

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

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

- $T_{eb}(H_2O_{(l)}) = 100^\circ C$; $T_{fus}(C_{10}H_{8(s)}) = 80^\circ C$

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



التمرين الرابع: (04 نقاط)

لمتابعة حركية التفاعل الآتي ذي التركيز الابتدائي المتساوي للمتفاعلات:



يمثل الجدول قيم تراكيز اختفاء الاستر خلال الزمن

t (s)	180	240	300	360	420
$\text{HCOO-C}_2\text{H}_5 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$7,32 \times 10^{-2}$	$6,75 \times 10^{-2}$	$6,25 \times 10^{-2}$	$5,81 \times 10^{-2}$	$5,43 \times 10^{-2}$

(1) اثبت بيانيا ان التفاعل من الرتبة 2.

(2) استنتج من البيان:

• التركيز الابتدائي للمتفاعلات.

• ثابت السرعة K .

(3) أحسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

(4) أحسب سرعة التفاعل عند 15 دقيقة

لذكر دائما

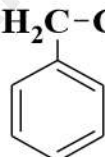
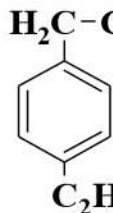
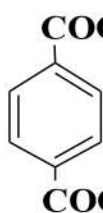
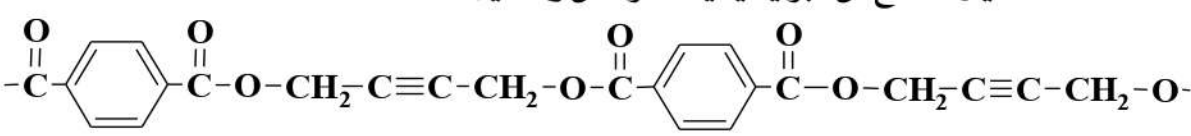
الناجح يقدر على النجاح ببساطة لأنه يعتقد أنه قادر على ذلك

بالعربية و حدة من إثنين إما تنجح أو تنجح

بالتوفيق في إمتحان شهادة البكالوريا

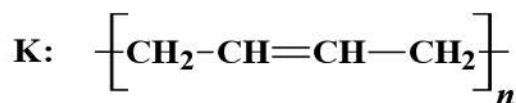
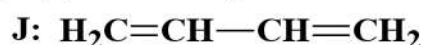
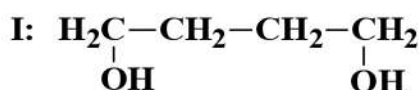
وتذكروا دائما نحن من نصنع النجاح أو الفشل وليست الظروف

إنتهى الموضوع الثاني

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الأول)
مجموع	مجزأة	
		التمرين الأول. (7 نقاط)
		I.
		1- الصيغة نصف المفصلة للمركب A:
0,75	0,25 × 3	$C_xH_yCl \rightarrow \frac{35,5}{56,8} = \frac{12x}{38,4} = \frac{y}{4,8} \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{38,4 \times 35,5}{56,8 \times 12} = \boxed{2} \\ y = \frac{4,8 \times 35,5}{56,8} = \boxed{3} \end{array} \right. \Rightarrow \boxed{C_2H_3Cl}$
		(A): $H_2C=CH-Cl$
		2- تفاعل البلمرة ورمز البوليمير:
0,75	0,25 × 3	$n(A) \longrightarrow \left[CH_2 - \overset{\overset{Cl}{ }}{CH} \right]_n \quad PVC$
		3- ثلاث إستعمالاته:
0,5	0,5	الصفائح، الأدوات الصحية، الأنابيب، الشبابيك، الأبواب المنزلية، العزل الحراري
		II.
		1- إيجاد صيغ المركبات:
		B: H_3C-CH_2-Cl C: H_3C-CH_2-MgCl D: H_3C-CH_2-COOH
2	0,25 × 8	E: $H_3C-CH_2-\overset{\overset{OH}{ }}{CH_2}$ F:  G:  H: 
		P: $\left[\begin{array}{c} O \\ \\ C - \text{C}_6\text{H}_4 - C(=O) - O - CH_2 - C \equiv C - CH_2 - O \end{array} \right]_n$
		2- الوسيط المستعمل في :
0,5	0,25 × 3	التفاعل ⑤: وسط حمضي H_2SO_4 التفاعل ⑥: حمض لويس $AlCl_3$
		3- تمثيل مقطع من البوليمير يتكون من وحدتين:
0,5	0,5	
		4- حساب الكتلة المولية للبوليمير:
0,75	0,25 × 3	$M_{Poly} = M_{Mono} \times n \Rightarrow M_{Mono} = 12 \times 12 + 16 \times 4 + 8 = \boxed{216 \text{ g/mol}}$ $M_{Poly} = 216 \times 2500 \Rightarrow \boxed{M_{Poly} = 540 \text{ Kg/mol}}$

.5

أ. تحديد صيغ المركبات (I)، (J)، و (K).



ب. یسمی البولیمیر: بولی بوتادین Polybutadiene



التمرين الثاني: (7 نقاط)

I

1) حساب الكتلة المولية لـ DG

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

2, أ- حساب الكتلة المولية للحمض (AG_1)

$$n_{\text{AG}_1} = n_{\text{KOH}} \Rightarrow \frac{m_{\text{AG}_1}}{M_{\text{AG}_1}} = n_{\text{KOH}} \Rightarrow M_{\text{AG}_1} = \frac{m_{\text{AG}_1}}{n_{\text{KOH}}} = \frac{2}{0,01} \Rightarrow \boxed{M_{\text{AG}_1} = 200 \text{ g.mol}^{-1}}$$

● صيغة الحمض (AG_1):

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



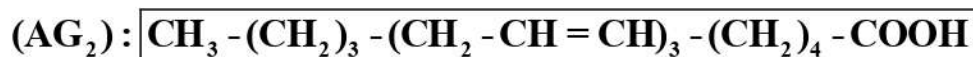
ب- حساب Ia للحمض (AG_1).

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

(3) إستنتاج صيغة الحمض (AG_2)

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

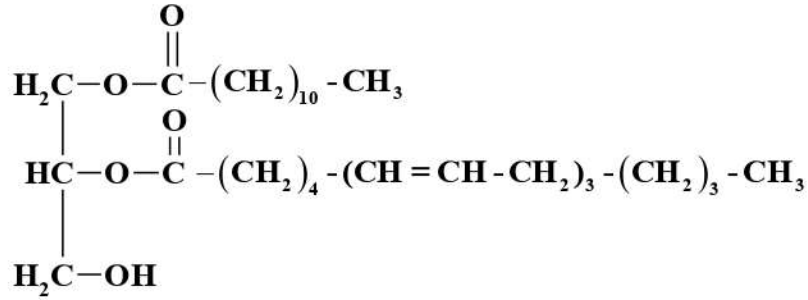
$$M_B = 278 \text{ g/mol} = C_n H_{2n-6} O_2 \Rightarrow 14n + 26 = 278 \Rightarrow \boxed{n = 18}$$



● حساب Ia للحمض (AG₁).

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

(4) صيغة الغليسريد الثلاثي (DG)



(5) أ - حساب نسب تواجد (AG₂) و (DG) في عينة الزيت.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ie}'_{(\text{huile})} = \frac{\text{Is}_{(\text{DG})} \times Y}{100} \\ \text{Is}_{(\text{DG})} = \frac{2 \times 56 \times 10^3}{534} \Rightarrow \text{Is}_{(\text{DG})} = 209,73 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} Y = \frac{\text{Ie}'_{(\text{huile})} \times 100}{\text{Is}_{(\text{DG})}} \\ Y = \frac{146,811 \times 100}{209,73} \Rightarrow \boxed{Y\% = 70\%} \end{array} \right.$$

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

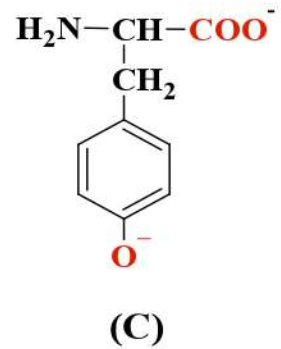
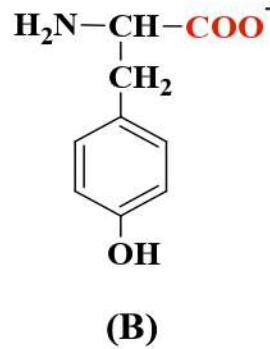
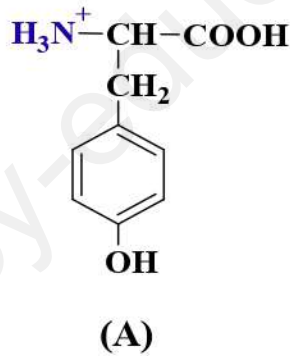
ب - حساب قرينة التصبن Is' في عينة الزيت.

$$\text{DG : 70\% ; AG}_1 : 5\% ; \text{AG}_2 : 25\% \Rightarrow \text{Is}'_{(\text{huile})} = \frac{\text{Ia}_{(\text{AG}_1)} \times 5 + \text{Ia}_{(\text{AG}_2)} \times 25 + \text{Is}_{(\text{DG})} \times 70}{100}$$

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

.II

(1) كتابة صيغ المركبات (A)، (B) و (C)

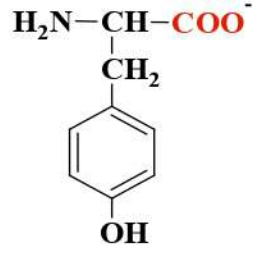


(2) حساب قيمة pKa₂ و pHi

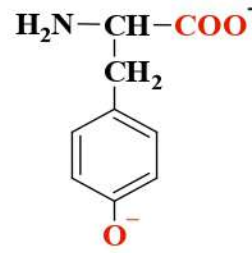
$$\text{pHe} = \frac{\text{pKa}_2 + \text{pKa}_R}{2} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{pKa}_2 = 2 \times \text{pHe} - \text{pKa}_R \\ \text{pKa}_2 = 2 \times 9,59 - 10,07 \Rightarrow \boxed{\text{pKa}_2 = 9,11} \end{array} \right.$$

$$\text{pHi} = \frac{\text{pKa}_2 + \text{pKa}_1}{2} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{pHi} = \frac{9,11 + 2,2}{2} \Rightarrow \boxed{\text{pHi} = 5,65} \end{array} \right.$$

(3) الصيغ الأيونية للتيروزين Tyr عند $\text{pH} = \text{pK}_a$ هي B و C .



(B)



(C)

(4) مجال pH حتى يهاجر الحمض على شكل A^{2-} : $\text{pH} > \text{pH}_e$

(5) أ - إسم التفاعل HNO_3 مع التسخين هو تفاعل كزانتوبروتيك .

ب - الأحماض المشككة 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

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

• الناتج C هو Tyr لتفاعله مع كزانتوبروتيك و عدم ظهوره في التحليل الكروماتوغرافي .

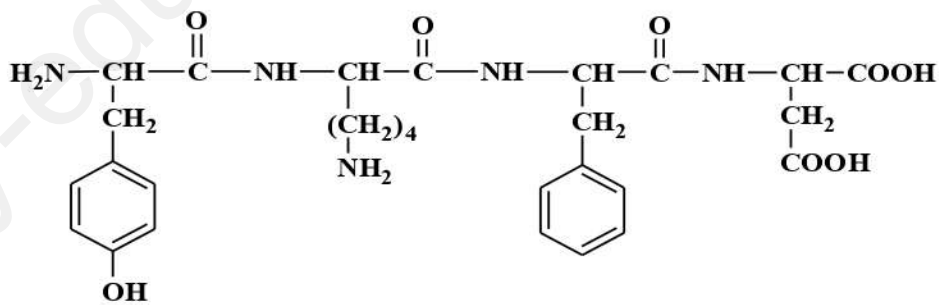
• الناتج B هو Asp عدم تفاعله مع كزانتوبروتيك و عدم ظهوره في التحليل الكروماتوغرافي

الببتيد الرباعي P هو : C - A - B : Tyr - Lys - Phe - Asp

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

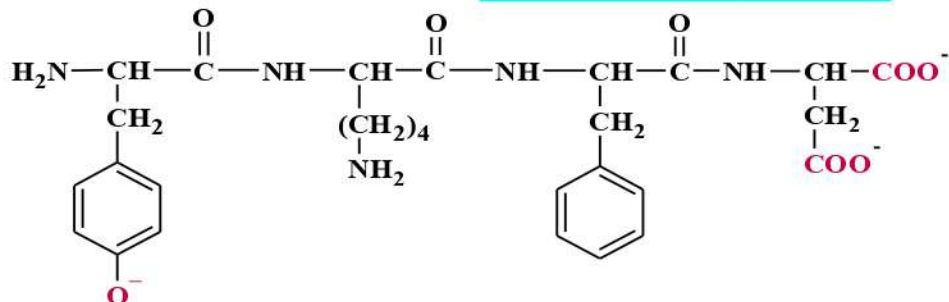
ج - صيغة الببتيد :

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



إسمه : ليزيل فيل ألانيل تيروزيل حمض الأسبارتيك

د - صيغة الببتيد عند $\text{pH} = 12$:



التمرين الثالث، (6 نقاط)

I. - نوع التحولات :

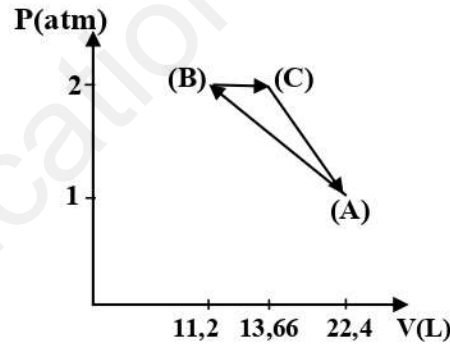
- التحول A ← B تحول عند درجة حرارة ثابتة.
- التحول B ← C تحول عند ضغط ثابت.

(2) - حساب المتغيرات :

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

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

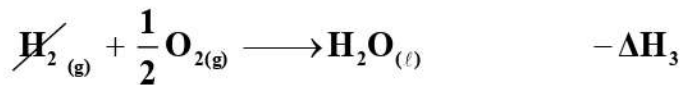
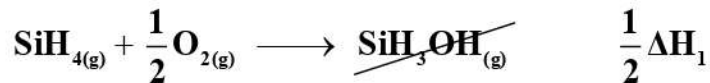
(3) - تمثيل التحولات السابقة :



(4) - حساب العمل W وكمية الحرارة Q والطاقة الداخلية ΔU لكل تحول :

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

II. حساب أنطالبي التفاعل (I):



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

$$\Delta H_r^0 = -418,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

1) حساب التغير في الطاقة الداخلية ΔU :

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

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

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

(2) حساب أنطالبي تشكل السيلانون الغازي $\text{SiH}_2\text{O}_{(g)}$

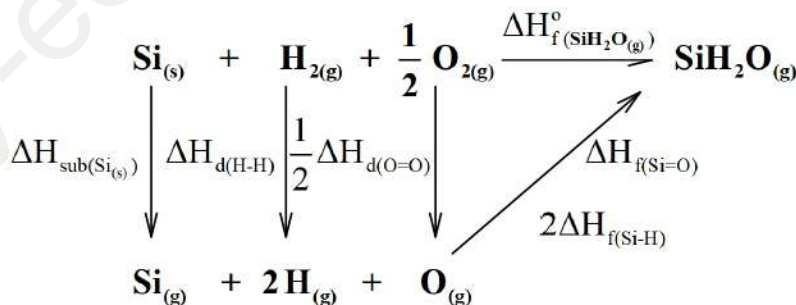
$$\Delta H_r = \sum \Delta H_{(\text{products})} - \sum \Delta H_{(\text{reactif})}$$

$$\Delta H_r = \Delta H_f^0(\text{SiH}_2\text{O}_{(g)}) + \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - \Delta H_f^0(\text{SiH}_{4(g)})$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{SiH}_2\text{O}_{(g)}) = \Delta H_r - \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + \Delta H_f^{\circ}(\text{SiH}_{4(g)})$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{SiH}_2\text{O}_{(g)}) = -418,7 - (-286) + 34,3 = \boxed{-98,4 \text{ kJ/mol}}$$

3) أ. إكمال المخطط.



ب۔ حساب $\Delta H_{\text{Sub}}^{\circ}(\text{Si}_{(s)})$

$$\Delta H_f^\circ(\text{SiH}_2\text{O}_{(g)}) = \Delta H_{\text{Sub}(\text{Si}_{(s)})}^\circ + \Delta H_{\text{d}(\text{H-H})}^\circ + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{d}(\text{O=O})}^\circ + \Delta H_{\text{f}(\text{Si=O})}^\circ + 2 \Delta H_{\text{f}(\text{Si-H})}^\circ$$

$$\Delta H_{\text{Sub}(\text{Si}_{(g)})}^{\circ} = \Delta H_{\text{f}(\text{SiH}_2\text{O}_{(g)})}^{\circ} - \Delta H_{\text{d}(\text{H-H})}^{\circ} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{d}(\text{O=O})}^{\circ} - \Delta H_{\text{f}(\text{Si=O})}^{\circ} - 2 \Delta H_{\text{f}(\text{Si-H})}^{\circ}$$

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

انتهى الموضوع الأول

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)
مجموع	مجزأة	
0,25	0,25	التمرين الأول. (5 نقاط) I. 1. صيغة المركب A : $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$
		2. حساب الكتلة المولية للبوليمير: $n = \frac{M_{\text{Poly}}}{M_{\text{Mono}}} \Rightarrow \left\{ M_{\text{Mono}} = 12 \times 4 + 8 = \boxed{56 \text{ g/mol}} \Rightarrow n = \frac{113344}{56} = \boxed{2024} \right.$
0,75	0,25 × 3	3. أ - صيغ الكحول الممكنة: $\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \quad \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
		ب - نوع التماكب بين صيغته هو تماكب موضعي. II. (1) - إيجاد صيغ المركبات: (F): $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ (D): $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ (G): $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (H): $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$ (I): $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ (J): $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$ (L): $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$ (M): $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$ (N): $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ (Q): $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ (P): $\left[\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}}} \right]_n$ (2) - مقطع من البوليمير يتكون من ثلاث وحدات بنائية: $-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}}}-$
0,5	0,25 × 2	التمرين الثاني. (7 نقاط) I. (1) - حساب الكتلة المولية لـ DG : $\left. \begin{array}{l} M_{(\text{DG})} \longrightarrow 4 \times 254 \\ 100 \longrightarrow I_i = 157,76 \end{array} \right\} \Rightarrow M_{(\text{DG})} = \frac{4 \times 254 \times 100}{157,76} = \boxed{644 \text{ g/mol}}$

0,5	0,25 × 2	(2) أ - حساب الكتلة المولية لـ (AG₁) $\left. \begin{array}{l} M_{(AG_1)} \longrightarrow 56 \times 10^3 \\ 1 \longrightarrow I_a = 198,58 \end{array} \right\} \Rightarrow M_{(AG_1)} = \frac{56 \times 10^3 \times 1}{198,58} \Rightarrow \boxed{M_{(AG_1)} = 282 \text{ g/mol}}$ (AG₁): CH₃ - (CH₂)₅ - CH = CH - (CH₂)_{n'} - COOH $\updownarrow$ $15 + (14 \times 5) + 26 + 14n' + 45 = 282 \Rightarrow \boxed{n' = 9}$ (AG₁): CH₃ - (CH₂)₅ - CH = CH - (CH₂)₉ - COOH
0,25	0,25	ب - حساب قرينة اليود لـ (AG₁) $\left. \begin{array}{l} M_{(AG_1)} = 282 \longrightarrow 254 \\ 100 \longrightarrow I_i \end{array} \right\} \Rightarrow I_i = \frac{254 \times 100}{282} \Rightarrow \boxed{I_i = 90,07}$
0,5	0,25 × 2	(3) حساب الكتلة المولية لـ (AG₂) $M_{AG_1} + M_{AG_2} + M_{Gly} = M_{DG} + 2M_{H_2O} \Rightarrow \begin{cases} M_{AG_2} = M_{DG} + 2M_{H_2O} - M_{AG_1} - M_{Gly} \\ M_{AG_2} = 644 + 36 - 282 - 92 = \boxed{306 \text{ g/mol}} \end{cases}$ $M_{AG_2} = 306 \text{ g/mol} = C_n H_{2n-6} O_2 \Rightarrow 14n + 26 = 306 \Rightarrow \boxed{n = 20}: C_{20} H_{34} O_2$ و $M_{AG_2} = 306 \text{ g/mol} = C_n H_{2n-5} COOH \Rightarrow 14n - 5 + 45 = 306 \Rightarrow \boxed{n = 19}: C_{19} H_{33} COOH$
0,25	0,25	(4) أ - إيجاد صيغة المركبات (A) و (B) و العدد x $\left. \begin{array}{l} M_{(A)} \longrightarrow 56 \times 10^3 \\ 1 \longrightarrow 482,75 \end{array} \right\} \Rightarrow M_{(A)} = \frac{56 \times 10^3}{482,75} = \boxed{116 \text{ g/mol}}$ $C_n H_{2n} O_2 \Rightarrow 14n + 32 = 116 \Rightarrow \boxed{n = 6} \Rightarrow \boxed{A: CH_3 - (CH_2)_4 - COOH}$
1,25	0,25	$n_B = \frac{n_{NaOH}}{2} \Rightarrow \frac{m_B}{M_B} = \frac{n_{NaOH}}{2} \Rightarrow M_B = \frac{2 \times m_B}{n_{NaOH}} = \frac{2 \times 8,7}{0,1} \Rightarrow \boxed{M_B = 174 \text{ g.mol}^{-1}}$ $HOOC - (CH_2)_\alpha - COOH \Rightarrow 90 + 14\alpha = 174$ $\alpha = \frac{174 - 90}{14} = 6 \Rightarrow \boxed{B: HOOC - (CH_2)_6 - COOH}$
0,25	0,25	(AG₂) $\xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4}$ A: CH₃ - (CH₂)₄ - COOH + x HOOC - CH₂ - COOH + B: HOOC - (CH₂)₆ - COOH
	0,25	$C_{20} = C_6 + x.C_3 + C_8 \Rightarrow x = \frac{20 - (6 + 8)}{3} \Rightarrow \boxed{x = 2}$
	0,5	ب - صيغة الحمض (AG₂) (AG₂) CH₃ - (CH₂)₄ - CH = CH - CH₂ - CH = CH - CH₂ - CH = CH - (CH₂)₆ - COOH

حساب قرينة اليود لـ (AG₂):

0,25 0,25

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

(5) إستنتاج الحمض المشكل للزيت النباتي:

0,25

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

0,5

0,25

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

• الحمض المشكل للزيت النباتي هو الحمض (AG₂)

II

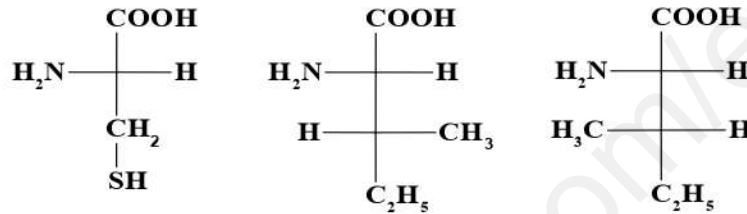
1 تمثيل الصورة L للحمضين Cys و Ile:

0,75

0,25

×

3



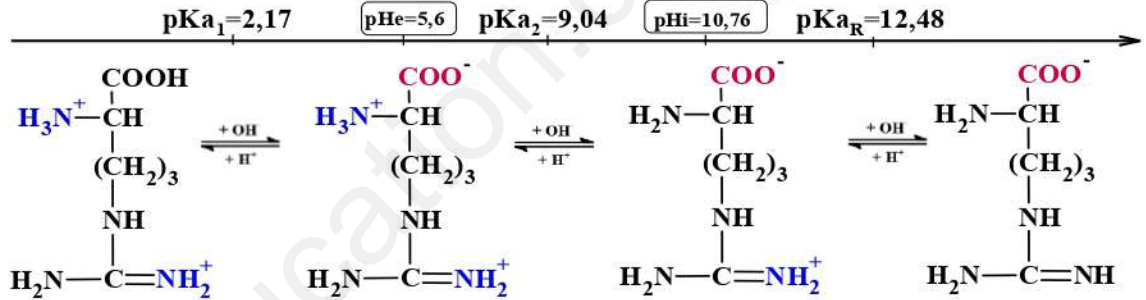
2 كتابة الصيغ الأيونية لـ Arg:

0,5

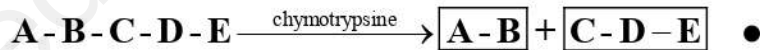
0,125

×

4



3 أ- تحديد الأحماض المشكلة للبيبتيدي:



0,25

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

1,5

0,25

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

0,25

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

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

ولأن مسافة الهجرة كانت كبيرة إذن الحمض A هو **Asp**

0,25

×

2

• الحمض الأميني C يعدل بـ HCl :

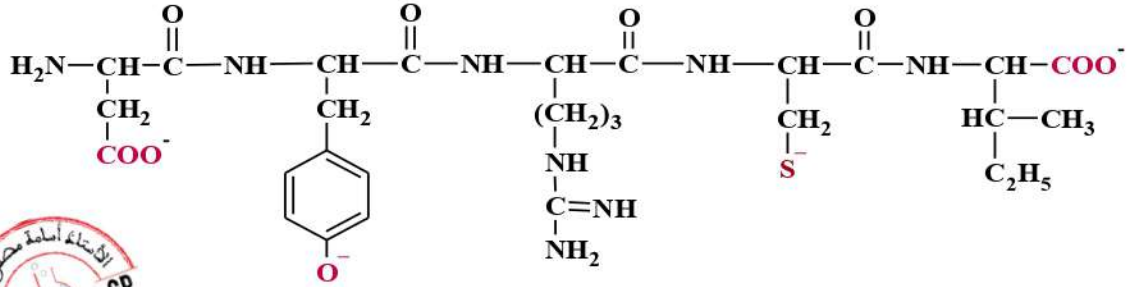
$$n_C = \frac{n_{HCl}}{2} \Rightarrow \frac{m_C}{M_C} = \frac{C_{HCl} \times V_{HCl}}{2} \Rightarrow M_C = \frac{2 \times m_C}{C_{HCl} \times V_{HCl}} = \frac{2 \times 0,87}{1 \times 10 \times 10^{-3}} \Rightarrow \boxed{M_C = 174 \text{ g.mol}^{-1}}$$

• إذن الحمض C هو **Arg**.

0,25

• الحمض الأميني المتبقي D هو **Cys**

ب - صيغة البيبتيد عند $pH = 11$:



التمرين الثالث، (4 نقاط)

(1) أ - حساب كمية حرارة الاحتراق:

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

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

ب - قيمة أنطالي الاحتراق:

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{\text{Comb}}^\circ &= \frac{Q}{n} \quad ; \quad n = \frac{m}{M} \\ M_{\text{C}_{10}\text{H}_8} &= 128 \text{ g/mol} \Rightarrow n = \frac{2,56}{128} = \boxed{0,02 \text{ mol}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \Delta H_{\text{Comb}}^\circ &= \frac{-103118,4}{0,02} \\ \Delta H_{\text{Comb}}^\circ &= \boxed{-5155,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \end{aligned} \right.$$

(2) كتابة معادلة الاحتراق:



(3) حساب أنطالي تشكل النفطالين الصلب $\Delta H_f^\circ(\text{C}_{10}\text{H}_{8(s)})$

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

$$\Delta H_{\text{Comb}} = 10 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 4 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_{10}\text{H}_{8(s)})$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_{10}\text{H}_{8(s)}) = 10 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 4 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - \Delta H_{\text{Comb}}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_{10}\text{H}_{8(s)}) = 10 \times (-393) + 4 \times (-286) - (-5155,92) = \boxed{81,92 \text{ kJ/mol}}$$

(4) حساب التغير في الطاقة الداخلية ΔU :

$$\Delta H_r = \Delta U + \Delta n_g \cdot R \cdot T \Rightarrow \Delta U = \Delta H_r - \Delta n_g \cdot R \cdot T \quad \Delta n_g = 10 - 12 = \boxed{-2}$$

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

(5) حساب أنطالي إنصهار النفطالين $\Delta H_{\text{fus}}^\circ(\text{C}_{10}\text{H}_{8(s)})$

$$\Delta H_{368} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{353} \Delta C_{p1} \cdot dT - \Delta H_{\text{fus}(\text{C}_{10}\text{H}_{8(s)})} + \int_{353}^{368} \Delta C_{p2} \cdot dT$$

$$\Delta H_{368} = \Delta H_{298} + \Delta C_{p1} (T_{353} - T_{298}) - \Delta H_{\text{fus}(\text{C}_{10}\text{H}_{8(s)})} + \Delta C_{p2} (T_{368} - T_{353})$$

$$\Delta H_{\text{fus}(\text{C}_{10}\text{H}_{8(s)})} = \Delta H_{298} + \Delta C_{p1} (T_{353} - T_{298}) + \Delta C_{p2} (T_{368} - T_{353}) - \Delta H_{368}$$

$$\Delta C_{p1} = 10 C_{p(\text{CO}_{2(g)})} + 4 C_{p(\text{H}_2\text{O}_{(l)})} - C_{p\Delta H_{\text{fus}(\text{C}_{10}\text{H}_{8(s)})}} - 12 C_{p(\text{O}_{2(g)})}$$

$$\Delta C_{p1} = (10 \times 37,58) + (4 \times 75,29) - 159,8 - (12 \times 29,37)$$

$$\boxed{\Delta C_{p1} = 164,72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \quad \Delta T_1 = 55 \text{ K}$$

0,25

$$\Delta C_{p2} = 10C_{p(\text{CO}_{2(g)})} + 4C_{p(\text{H}_2\text{O}_{(l)})} - C_{p\Delta H_{\text{fus}(\text{C}_{10}\text{H}_{8(l)})}} - 12C_{p(\text{O}_{2(g)})}$$

$$\Delta C_{p2} = (10 \times 37,58) + (4 \times 75,29) - 196,06 - (12 \times 29,37)$$

$$\Delta C_{p2} = 128,46 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad \Delta T_2 = 15 \text{ K}$$

0,25

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

$$\Delta H_{\text{fus}(\text{C}_{10}\text{H}_{8(l)})} = 19,54 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

التمرين الرابع، (4 نقاط)

1. إثبات أن التفاعل من الرتبة 2.

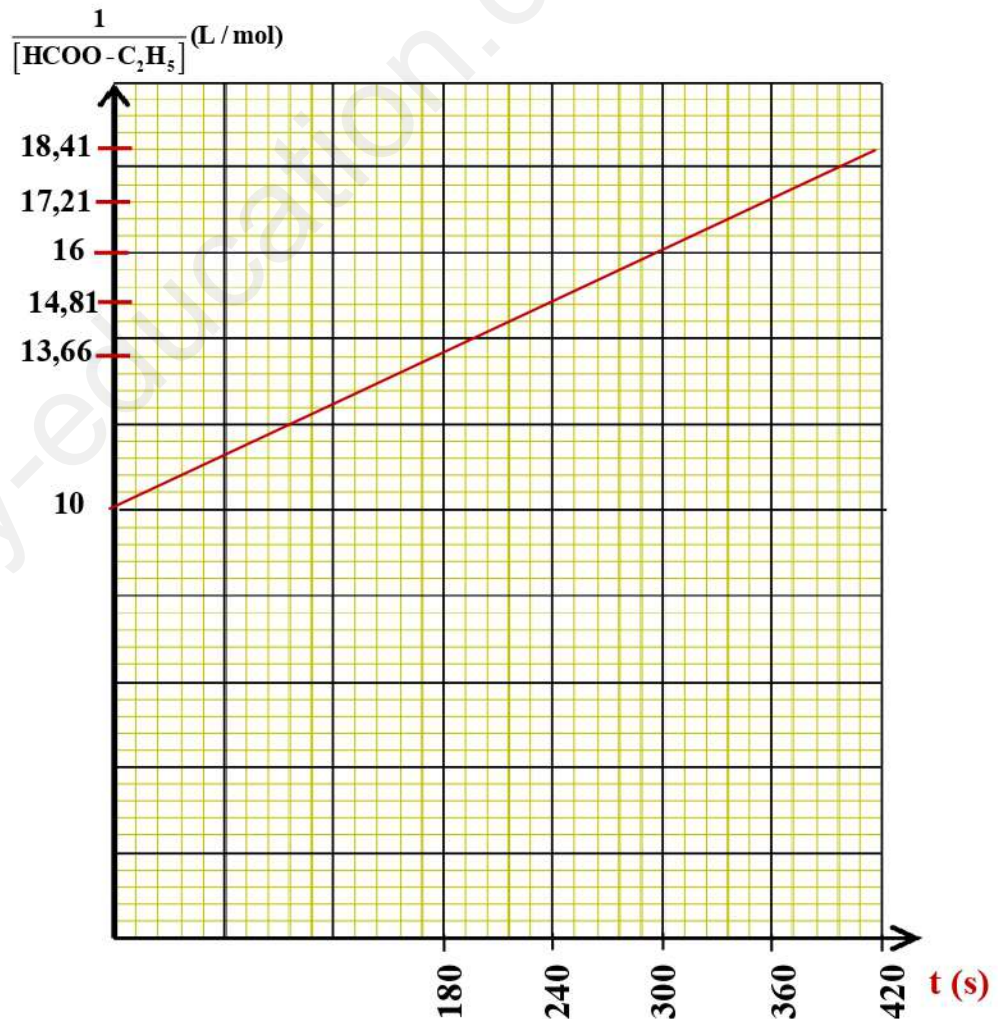
t (s)	180	240	300	360	420
$\text{HCOO-C}_2\text{H}_5 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$7,32 \times 10^{-2}$	$6,75 \times 10^{-2}$	$6,25 \times 10^{-2}$	$5,81 \times 10^{-2}$	$5,43 \times 10^{-2}$
$\frac{1}{[\text{HCOO-C}_2\text{H}_5]}$ سلطان	13,66	14,81	16	17,21	18,41

1cm $\longrightarrow$ 2 L.mol⁻¹
1cm $\longrightarrow$ 60 s

سلم الرسم:

نرسم المنحنى: $\frac{1}{[\text{HCOO-C}_2\text{H}_5]} = f(t)$

0,5



1	0,5	بما أن المنحنى البياني $\frac{1}{[\text{HCOO-C}_2\text{H}_5]} = f(t)$ عبارة عن خط مستقيم تصاعدي لا يشمل المبدأ إذن التفاعل من الرتبة 2 . 2. إستنتاج من البيان . • التركيز الابتدائي: $\frac{1}{[\text{HCOO-C}_2\text{H}_5]_0} = 10 \Rightarrow [\text{HCOO-C}_2\text{H}_5]_0 = \frac{1}{10} = \boxed{0,1 \text{ mol / L}}$ • ثابت السرعة k: $K = \tan \alpha = \frac{\Delta \left(\frac{1}{[\text{HCOO-C}_2\text{H}_5]} \right)}{\Delta T} \Rightarrow K = \frac{18,41 - 14,81}{420 - 240} \Rightarrow \boxed{k = 0,02 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}}$ 3. حساب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$. $t_{1/2} = \frac{1}{[\text{HCOO-C}_2\text{H}_5]_0 \cdot K} = \frac{1}{0,1 \times 0,002} = \boxed{500 \text{ s}}$ 4. قيمة السرعة عند : $t = 15 \text{ min}$ $t = 15 \text{ min} = 15 \times 60 = \boxed{900 \text{ s}}$ $\frac{1}{[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]} = kt + \frac{1}{[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]_0} \Rightarrow \frac{1}{[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]} = 0,02 \times 900 + \frac{1}{0,1} = \boxed{28 \text{ L / mol}}$ $[\text{HCOOC}_2\text{H}_5] = \boxed{3,57 \times 10^{-2} \text{ mol / L}}$ $V = k[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]^2 \Rightarrow V = 0,02 \times (3,57 \times 10^{-2})^2 = \boxed{2,54 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}}$ إنتهى الموضوع الثاني
---	-----	---