الإجابة النموذجية

امتحان شهادة البكالوريا تجريبي — **دورة 2017**

المادة :هندسة الطرائق — **الشعبة :تقني رياضي**

عناصر الإجابة	العلامة م	العلامة م

(الموضوع الأول)

التمرين الأول:

I. إيجاد الصيغة النصف مفصلة للمركب A :

$$M = 29 \times d = 29 \times 2 = 58\,mol.L^{-1}$$

$$\left| \begin{array}{l} M_{(A)} = M_{(C_nH_{2n}O)} = 58\ g/mol \\ 14n + 16 = 58 \Rightarrow n = 3 \end{array} \right| \Rightarrow CH_3 - CO - CH_3$$

I. 1. صيغ المركبات من A الى H مع كتابة جميع التفاعلات:

1) $(A) \xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4} H_3C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

2) $(B) + PCl_5 \longrightarrow H_3C-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + POCl_3 + HCl$

3) $(C) + Mg \xrightarrow{\text{إيثر}} H_3C-\underset{\displaystyle MgCl}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

4) $(D) + HCHO \longrightarrow H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O-MgBr$

5) $(E) + H_2O \longrightarrow H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OH + MgCl(OH)$

6) $(D) + CO_2 \xrightarrow{H_2O} H_3C-\underset{\displaystyle H_3C}{\underset{|}{CH}}-COOH + MgCl(OH)$

7) $(F) + (G) \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} H_3C-\underset{\displaystyle H_3C}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{//}{C}}-O-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\diagup\!\diagdown}}HC + H_2O$

2. كتابة تفاعلات تحضير المركب A انطلاقا من الاسيتيلين:

$$HC \equiv CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{Hg^{+2}} H_3C-\overset{\displaystyle O}{\overset{//}{C}}H$$

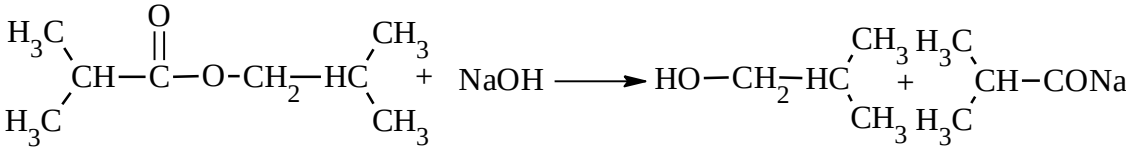
$$H_3C-\overset{\displaystyle O}{\overset{//}{C}}H + H_3C-MgCl \xrightarrow{H_2O} H_3C-\underset{\displaystyle HO}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

$$H_3C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[300\ ^oC]{Cu} H_3C-\overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}}-CH_3$$

3. يسمى التفاعل رقم:(7) تفاعل أسترة ، خصائصه : محدود – لا حراري – عكوس – بطيء مردوده يتعلق بصنف الكحول.

.III

1. كتابة معادلة التفاعل:



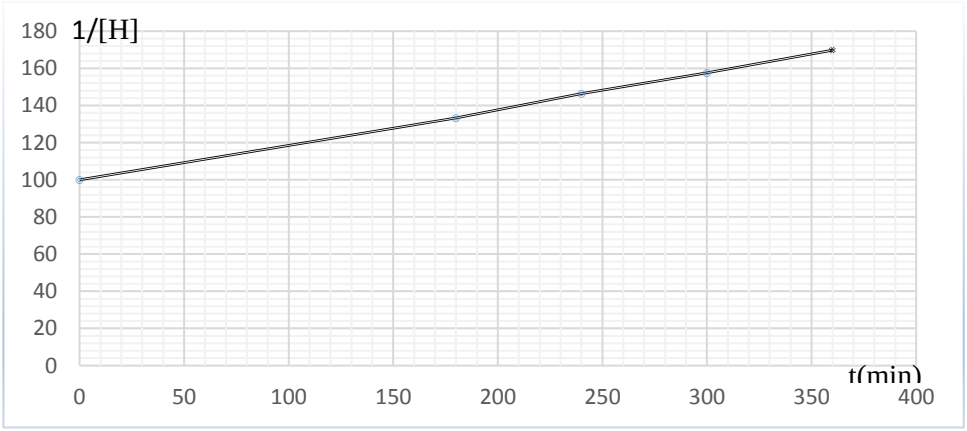
- اسمه: تفاعل التصبن.

2. برهان أن رتبة التفاعل هي 2.

- من العلاقة $\frac{1}{[H]}=kt+\frac{1}{[H]_0}$ نرسم المنحنى: $\frac{1}{[H]}=f(t)$.

-

360	300	240	180	0	$t(s)$
169.78	157.73	146.41	133.33	100	$\frac{1}{[A]}$



- البيان : $\frac{1}{[A]}=f(t)$ عبارة عن خط مستقيم مائل لا يمر من المبدأ ومنه رتبة التفاعل هي 2.

3. ايجاد ثابت السرعة وزمن نصف التفاعل.

- ثابت السرعة:

$$k=tg\alpha=\frac{\frac{1}{[H]_2}-\frac{1}{[H]_1}}{t_2-t_1}=-\frac{169,78-100}{360-0}=0,19\,mol^{-1}.L.S^{-1}$$

- زمن نصف التفاعل:

$$t_{1/2}=\frac{1}{k[H]_0}=\frac{1}{0,19\times0,01}=526s$$

4. حساب قيمة سرعة التفاعل عند 45 ثانية:

$$\frac{1}{[A]}-\frac{1}{[A]_0}=Kt\Rightarrow\frac{1}{[A]}=(0.19\times45)+100$$

$$\frac{1}{[A]}=108.55\Rightarrow[A]=0.0092\,mol/L$$

$$\Rightarrow v=k[A]^2=0.19\times(0.0092)^2=1,61\times10^{-5}\,mol/L.s^{-1}$$

التمرين الثاني:

1) أ- حساب الكتلة المولية للغليسيريد الثلاثي:

$$1\,mol_{(TG)} \longrightarrow 3\,mol_{(KOH)}$$

$$\left|\begin{array}{l} M_{(TG)}\,g \longrightarrow 3\,mol_{(KOH)} \\ 2{,}197\,g \longrightarrow C\times V\,mol_{KOH} \end{array}\right| \quad M_{(TG)} = \frac{3\times 2{,}197}{0{,}5\times 0{,}015} \simeq 879\,g.mol^{-1}$$

ب-عدد الروابط المزدوجة:

$$1\,mol_{(TG)} \longrightarrow n\,mol_{(I_2)}$$

$$\left|\begin{array}{l} M_{(TG)}\,g \longrightarrow n\,mol_{(I_2)} \\ 2{,}197\,g \longrightarrow 0{,}015\,mol_{I_2} \end{array}\right| \quad n = \frac{879\times 0{,}015}{2{,}197} = 6\,mol$$

- عدد الروابط المزدوجة فيه هو 6

ج- تعيين صيغة الحمض الدهني:

$$M_{TG} = 3M_A + M_{GL} - 3M_E$$

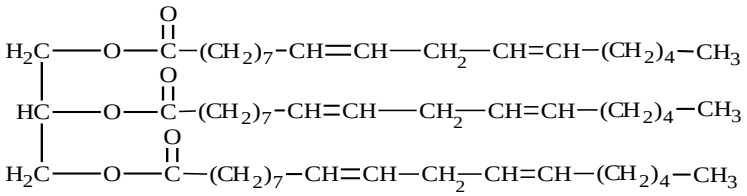
$$M_A = \frac{M_{TG} - M_{GL} + 3M_E}{3} = \frac{879 - 92 + (3\times 18)}{3} = 280\ g/mol$$

- لدينا : صيغة الحمض من الشكل $C_nH_{2n-4}O_2$

$$14n + 28 = 280 \Rightarrow n = 18$$

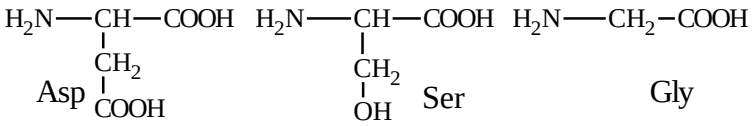
- صيغة الحمض هي: $C_{18} : 2\Delta^{9.12}$

د- كتابة الصيغة نصف مفصلة للغليسريد:



2) أ- اسم الببتيد : Asp-Ser-Gly ثلاثي ببتيد : حمض الأسبارتيل سيريل غليسين

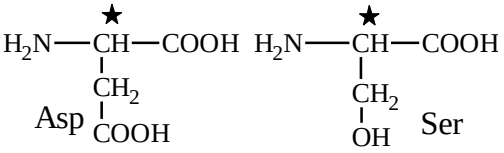
ب- الصيغ الكيميائية للأحماض الامينية المكونة له:



ج- تصنيف هذه الاحماض الامينية:

- Asp حمض اميني خطي حامضي.
- Ser حمض اميني خطي هيدروكسيلي.
- Gly حمض أميني خطي ذو سلسلة جانبية بسيطة.

د- الأحماض الامينية النشطة ضوئيا هي: Asp,Ser لوجود ذرة كربون كيرالية.



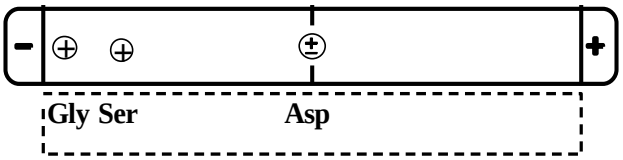
3) أ- حساب pH_i لكل حمض أميني:

$$pH_{i(Ser)} = \frac{pka_1 + pka_2}{2} = 5.68$$

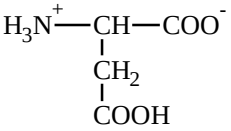
$$pH_{i(Gly)} = \frac{pka_1 + pka_2}{2} = 5.97$$

$$pH_{i(Asp)} = \frac{pka_1 + pka_R}{2} = 2.77$$

ب- القطب الذي يهاجر اليه كل حمض:



ج- صيغة Asp عند pH=2.77 :



التمرين الثالث: (06 نقاط)

-1

أ) كتابة معادلة احتراق الإيثانول السائل:

$$C_2H_5OH_{(\ell)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(\ell)}$$

ب) حساب الأنطالبي المعياري لتشكل الإيثانول السائل $\Delta H_f^\circ(C_2H_5OH_{(\ell)})$:

- بتطبيق قانون هس:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_{comb}^\circ = 2\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) + 3\Delta H_f^\circ(H_2O_{(\ell)}) - \Delta H_f^\circ(C_2H_5OH_{(\ell)})$$

$$\Delta H_f^\circ(C_2H_5OH_{(\ell)}) = 2\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) + 3\Delta H_f^\circ(H_2O_{(\ell)}) - \Delta H_{comb}^\circ$$

$$= 2(-393) + 3(-242) - (-1368)$$

$$= -276\,kJ.mol^{-1}$$

-2 حساب أنطالبي احتراق الإيثانول عند 60°C:

- ___ بتطبيق علاقة كيرشوف

$$\Delta H_{373}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int \Delta C_p dT$$

$$= \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

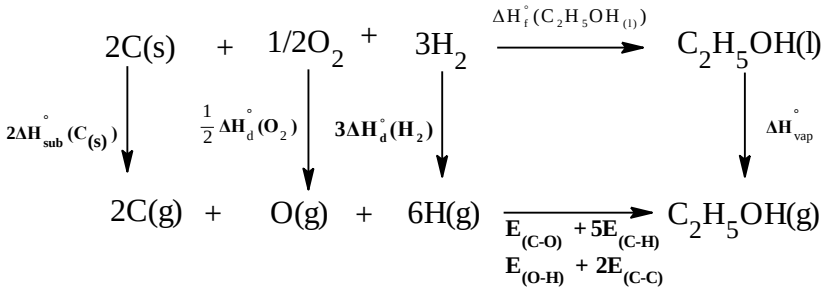
$$\Delta C_p = 2C_p(CO_{2(g)}) + 3C_p(H_2O_{(l)}) - C_p(C_2H_5OH_{(l)}) - 3C_p(O_{2(g)})$$

$$= 2\times 37,20 + 2\times(75,3) - 111,46 - 3\times 29,5 = 100,34\ J.mol^{-1}K^{-1}$$

$$\Delta H_{373}^\circ = -1364 + (100,34)\times(333-298)\times 10^{-3}$$

$$= -1364,49\,kJ.mol^{-1}$$

3- أ) حساب أنطالبي تبخر الإيثانول السائل ΔH°_{vap} :



$$\Delta H^{\circ}_{f}(C_2H_5OH_{(l)}) = 2\Delta H^{\circ}_{sub}(C_{(s)}) + 3\Delta H^{\circ}_{diss}(H_{2(g)}) + \frac{1}{2}\Delta H^{\circ}_{diss}(O_{2(g)}) + E_{C-C} + 5E_{C-H} + E_{C-O} + E_{O-H} - \Delta H^{\circ}_{vap}$$

$$\Delta H^{\circ}_{vap} = 2\Delta H^{\circ}_{sub}(C_{(s)}) + 3\Delta H^{\circ}_{diss}(H_{2(g)}) + \frac{1}{2}\Delta H^{\circ}_{diss}(O_{2(g)}) + E_{C-C} + 5E_{C-H} + E_{C-O} + E_{O-H} - \Delta H^{\circ}_{f}(C_2H_5OH_{(l)})$$

$$= 2\times 717 + 3\times 436 + \frac{1}{2}\times 498 - 345 + 5(-413) - 351 - 463 - (-276) = 43\,kJ.mol^{-1}$$

ب) استنتاج الحرارة اللازمة لتبخر 7,8 g من الإيثانول السائل.

$$\Delta H^{\circ}_{vap} = \frac{Q}{n} \Rightarrow Q = \Delta H^{\circ}_{vap} \times n = \Delta H^{\circ}_{vap} \times \frac{m}{M}$$

$$Q = 43 \times \frac{7,8}{46} = 7,29\,kJ$$

4- أ) ما هي كمية الحرارة التي يجب تقديمها:

النظام معزول أي: $\sum Q = 0 \Rightarrow Q + Q' = 0$

- ✓ Q': هي كمية الحرارة التي يجب تقديمها من طرف المسعر ومحتواه.
- ✓ Q: هي كمية الحرارة المستعملة لانصهار الجليد عند 0°C و رفع درجة حرارة الماء المنصهر.

$$Q' = -Q$$
$$= -m_g L_{fus} - m_g c_e (T_f - 273)$$
$$= -100\times 334 - 100\times 4,185\times 20$$
$$= -41,7\,kJ$$

ب) استنتاج أنطالبي المولي لإنصهار الجليد ΔH°_{fus} :

$$\Delta H^{\circ}_{fus} = L_{fus} M_e = 334\times 18 =$$
$$= 6012\ J.mol^{-1} \simeq 6\,kJ.mol^{-1}$$

الموضوع الثاني

التمرين الأول:

1- استنتاج الكتلة المولية للأمين **A** .

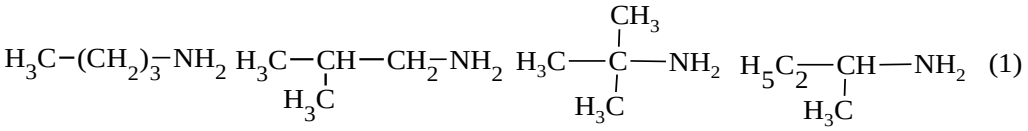
$$C_1V_1 = C_2V_2 \Rightarrow C_1 = \frac{C_2V_2}{V_1} = \frac{0,2\times 20}{40} = 0.1\,mol/L$$

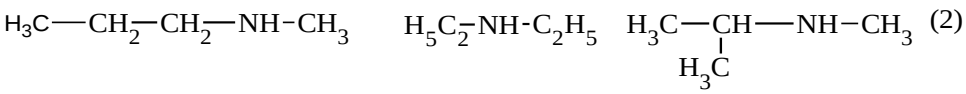
$$C_m = \frac{m}{V} = \frac{7,3}{1} = 7,3\,g/L$$

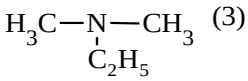
$$M = \frac{C_m}{C_1} = \frac{7,3}{0,1} = 73\,g/mol$$

$$\left|\begin{array}{l} M_{(A)} = M_{(C_nH_{2n+1}NH_2)} = 73\ g/mol \\ 14n+17 = 73 \Rightarrow n = 4 \end{array}\right| \Rightarrow C_4H_9NH_2$$

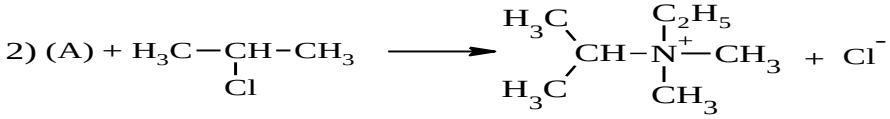
2- كتابة الصيغ نصف مفصلة الممكنة لـ **A** و تتصنيفها .







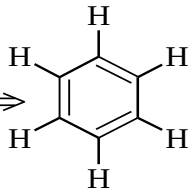
3- باعتبار ان **A** أمين ثالثي أكمل التفاعلات التالية:



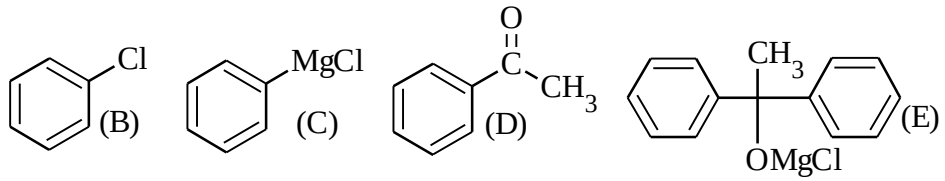
.II

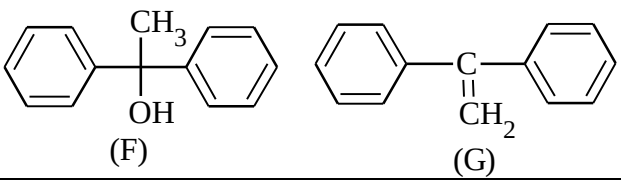
1) استنتاج الصيغة العامة للمركب (A):

$$\left|\begin{array}{l} M_{(A)} = M_{(C_nH_{2n-6})} = 78\ g/mol \\ 14n-6 = 78 \Rightarrow n = 6 \end{array}\right| \Rightarrow C_6H_6 \Longrightarrow$$



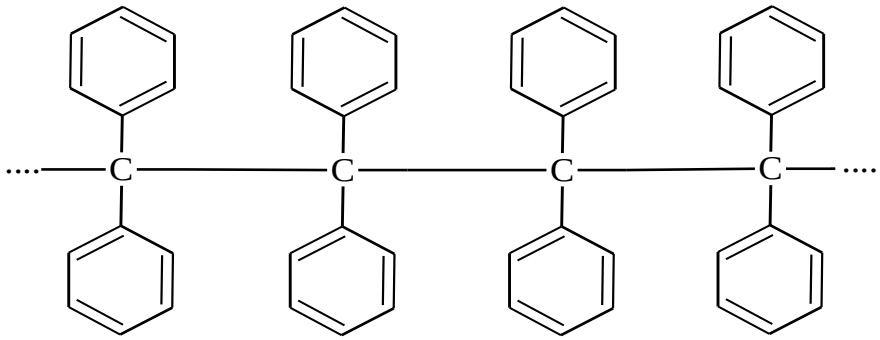
أ- استنتاج صيغ المركبات.



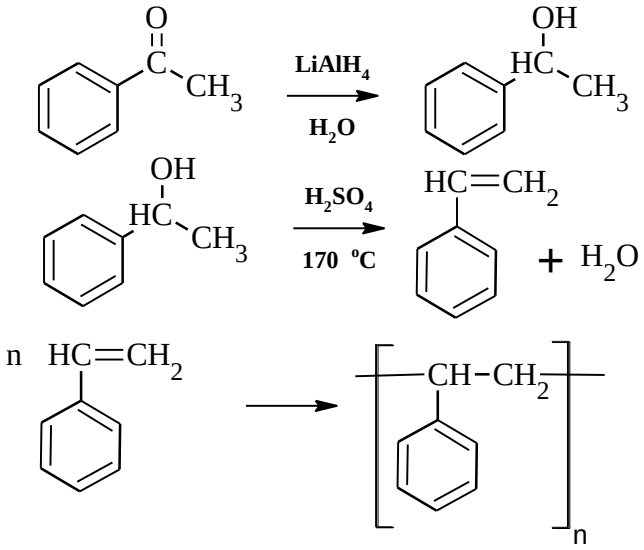


ب- نوع البلمرة : بلمرة بالضم.

- المقطع



2) تحضير البولي ستيران انطلاقا من المركب (D) :

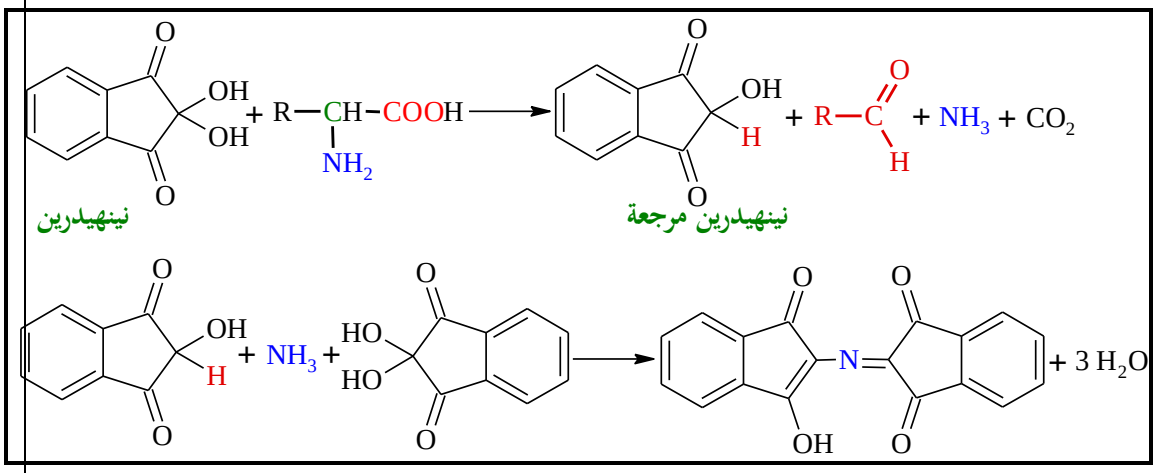


التمرين الثاني: (06 نقاط)

1) تمثل الوثيقة 01:الكشف عن مكونات مزيج من الأحماض الأمينية بالفصل الكروماتوغرافي.

2) دور كاشف النينهيدرين: الكشف عن الاحماض الامينية

- معادلات التفاعل:

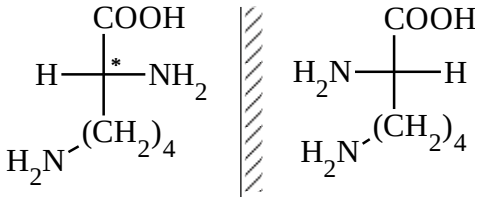


3) معامل سريان الحمض الاميني Tyr:

$$R_f = \frac{\ell}{d} = \frac{2,7}{4,9} = 0,55$$

4) الأحماض الامينية المكونة للمزيج هي:Tyr، Ala، Lys .

5) تمثّيل المماكبات الضوئية للحمض الأميني Tyr حسب إسقاط فيشر.

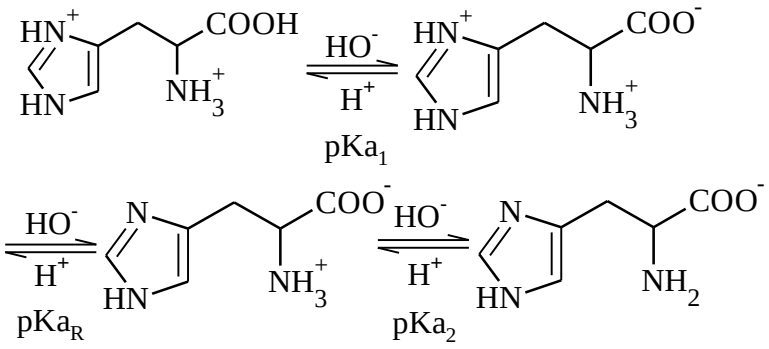


D-Tyr L-Tyr

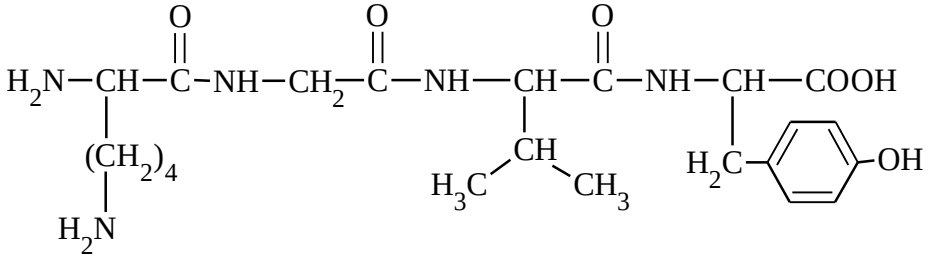
6) أ- حساب pHi للهستيدين:

$$pH_{i(His)} = \frac{pKa_2 + pKa_R}{2} = \frac{6 + 9,2}{2} = 9,6$$

ب- كتابة الصيغة الأيونية للهستيدين عند: $pH = pKa_1$ $pH = pKa_2$ $pH = pKa_R$

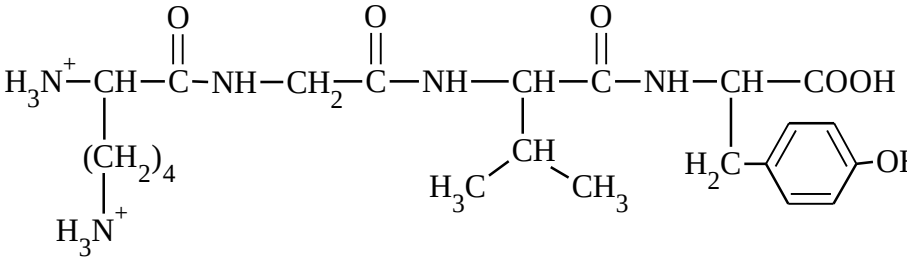


7) كتابة الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد: Lys-Gly-Val-Tyr و اسمه.

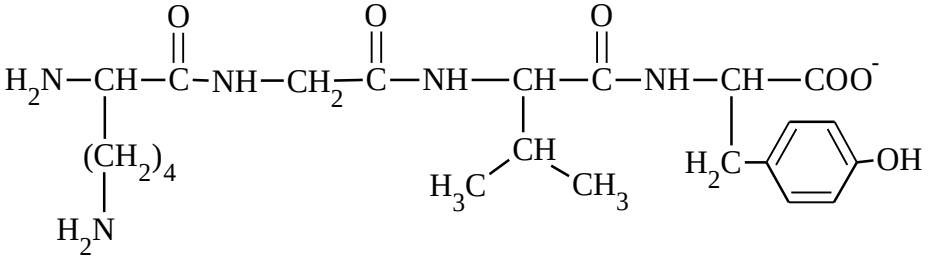


- ليزيل غليسيل فاليل التيروزين.

- كتاب الصيغ الأيونية للببتيد عند: $pH = 2$, $pH = 11$



pH=2



pH=11

8) يعامل الببتيد السابق باستعمال كاشف بيوري و كزانتوبروتيك.

- مكونات كل من بيوري وكزانثوبروتييك.

- **بيوري:** محلول كبريتات النحاس + وسط قاعدي مركز
- **كزانثوبروتييك:** حمض الأزوت المركز + تسخين.
- النتيجة المنتظر الحصول عليها:
- بيوري: نتيجة إيجابية لوجود ثلاث روابط ببتيدية.
- كزانثوبروتييك: نتيجة إيجابية لوجود حمض اميني عطري.

التمرين الثالث: (08 نقاط)

إليك تفاعل تشكيل الهكسن الغازي انطلاقا من عناصره النقية :

$$\mathbf{6C_{(s)} + 6H_{2(g)} \longrightarrow C_6H_{12\,(g)}}$$

1- حساب الأنطالبي المعياري لتشكيل الهكسن الغازي $\Delta H_f^\circ(C_6H_{12(g)})$ عند 298 K.

$$6C_{(s)} + 6H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^\circ(C_6H_{12})_{(g)}} CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_{3(g)}$$

$$6C_{(s)} \xrightarrow{6\Delta H_{sub}^\circ(C_{(s)})} 6C_{(g)} \qquad 6H_{2(g)} \xrightarrow{6\Delta H_{diss}^\circ(H_2)} 12H_{(g)} \qquad 6C_{(g)} + 12H_{(g)} \xrightarrow{E_{(C=C)} + 12E_{(C-H)} + 4E_{(C-C)}} CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_{3(g)}$$

$$\Delta H_f^\circ(C_6H_{12(g)}) = 6\Delta H_{sub}^\circ(C_{(s)}) + 6\Delta H_{diss}^\circ(H_{2(g)}) + E_{C=C} + 12E_{C-H} + 4E_{C-C}$$
$$= 6\times 717 + 6\times 432 - 590 - (12\times 415) - (4\times 345)$$
$$= -56\,\text{kJ.mol}^{-1}$$

2- إيجاد الأنطالبي المعياري لتشكيل الهكسن الغازي عند 150 °C:

- بتطبيق علاقة كيرشوف

$$\Delta H_{423}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int \Delta C_p dT$$
$$= \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$
$$\Delta C_p = C_p(C_6H_{12(g)}) - 6C_p(C_{(s)}) - 6C_p(H_{2(g)})$$
$$= 84,4 - 6\times 11,3 - 6\times 28,8 = -156,2\ \text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$
$$\Delta H_{423}^\circ = -56 + (-156,2)\times(423-298)\times 10^{-3}$$
$$= -75,52\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

3- تعيين الأنطالبي المعياري لاحتراق الهكسن الغازي $(C_6H_{12(g)})$ عن 298 K.

$$C_6H_{12(g)} + 9O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(g)} \quad \Delta H_r^\circ = ?$$

– بتطبيق قانون هس:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Réactifs})$$
$$\Delta H_r^\circ = 6\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) + 6\Delta H_f^\circ(H_2O_{(g)}) - \Delta H_f^\circ(C_6H_{12(g)})$$
$$= 6(-393,5) + 6(-242) - (-56)$$
$$= -3757\,\text{kJ.mol}^{-1}$$

4- أحسب التغير في الطاقة الداخلية ΔU لتفاعل الاحتراق عند 298 K:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta U + \Delta n_{(g)} RT \Rightarrow \Delta U = \Delta H_r^\circ - \Delta n_{(g)} RT$$

$$\Delta n_{(g)} = (1-6) = -5\,\text{mol}$$

$$\Delta U = -3757 - (-5) \times 8,314 \times 298 \times 10^{-3}$$

$$\Delta U = -3744,6\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

5- حساب أنطالبي تشكل الهكسن السائل $\Delta H_f^\circ (C_6H_{12(\ell)})$

$$\mathbf{C_6H_{12\,(g)}} \longrightarrow \mathbf{C_6H_{12\,(\ell)}} \quad \Delta H_{liq}^\circ = ?$$

$$\Delta H_{liq}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_{liq}^\circ = \Delta H_f^\circ (C_6H_{12(\ell)}) - \Delta H_f^\circ (C_6H_{12(g)})$$

$$\Delta H_f^\circ (C_6H_{12(\ell)}) = \Delta H_{liq}^\circ + \Delta H_f^\circ (C_6H_{12(g)})$$

$$= -11,4 + (-56)$$

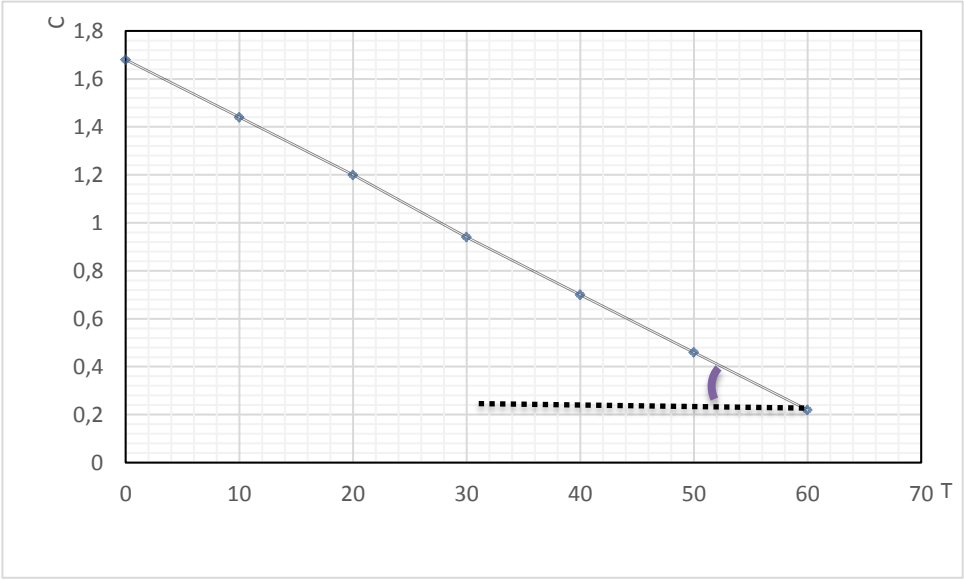
$$= -67,4\,\text{kJ.mol}^{-1}$$

II. نتابع تغير تركيز تفكك الهكسن C_6H_{12} فأعطت التجربة النتائج التالية:

t(min)	0	10	20	30	40	50	60
$[C_6H_{12}](\text{mol/L})$	1,68	1,44	1,20	0,94	0,70	0,46	0,22

1- إثبات أن التفاعل من الرتبة المعدومة:

- رسم المنحنى $[C_6H_{12}] = f(t)$



– البيان $[C_6H_{12}] = f(t)$ عبارة عن خط مستقيم مائل لا يمر من المبدأ فالتفاعل من الرتبة المعدومة.

2- أيجاد قيمة ثابت سرعة التفاعل بيانيا.

$$k = -\text{tg}\alpha = -\frac{[C_6H_6]_2 - [C_6H_6]_1}{t_2 - t_1} = -\frac{0.22 - 1.68}{60 - 0} = 0,024\,\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

3- حساب زمن نصف التفاعل.

$$t_{1/2} = \frac{[C_6H_6]_0}{2K} = \frac{1.68}{2 \times 0.024} = 35\,\text{min}$$

4- الزمن اللازم لتفكك 75% من C_6H_{12}:

$$\begin{bmatrix} [C_6H_6]_0 \longrightarrow 100\% \\ [C_6H_6] \longrightarrow 35\% \end{bmatrix} \Rightarrow [C_6H_6] = \frac{1.68 \times 35}{100} = 0,588\,\text{mol/L}$$

		– من معادلة الرتبة المعدومة: $[C_6H_6] = -kt + [C_6H_6]_0 \Rightarrow t = \frac{[C_6H_6]_0 - [C_6H_6]}{k}$ $= \frac{1.68 - 0.588}{0.024} = 45,5\,min$ 5- استنتاج سرعة التفاعل عند الزمن 1 ساعة. $V = k[C_6H_6] = 0.024 \times 0.22 = 5,28 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}.min^{-1}$