

على المترشح أن يختار أحد الموضوعين التاليين:

الموضوع الأول

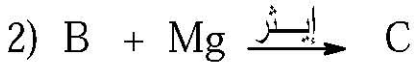
التمرين الأول: (05 نقاط)

I- فحم هيدروجيني أروماتي A، صيغته العامة C_nH_{2n-6} ، وكتلته المولية 78 g/mol.

(1) جد الصيغة نصف المفصلة للمركب A.

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

(2) انطلاقا من المركب A، نجري سلسلة التفاعلات التالية:



- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: B، C، D، E.

(3) اكتب معادلات التفاعلات التي تسمح بالحصول على المركب $H_3C-CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-NH_2$ ، انطلاقا من البنزن والإيثانول وكواشف أخرى.

II- المركبان F و F' عبارة عن كحولين لهما نفس الصيغة المجملة C_3H_8O .

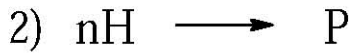
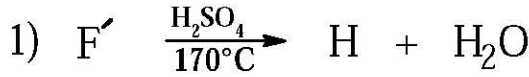
يتفاعل 0,1 mol من الكحول F مع 0,1 mol من المركب E، فينتج عند التوازن 9,84 g من الإستر G ذي الكتلة المولية 164 g/mol.

(1) احسب مردود تفاعل الأسترة، ثم استنتج صنف الكحول F.

(2) استنتج الصيغة نصف المفصلة للكحول F.

(3) اكتب معادلة تفاعل الأسترة.

III- للحصول على البولييمير P، انطلاقاً من الكحول F'، نجري التفاعلين التاليين:



(1) جد الصيغة نصف المفصلة لكل من المركبين F' و H، والصيغة العامة للبولييمير P.

(2) يعالج المركب F' بحمض الكبريت H₂SO₄ عند 140°C.

- اكتب معادلة التفاعل الموافق.

التمرين الثاني: (05 نقاط)

(1) نجري اختباراً لونياً على الببتيد A و B، فكانت النتائج كما هي مبينة في الوثيقة (1).

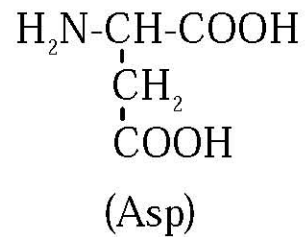
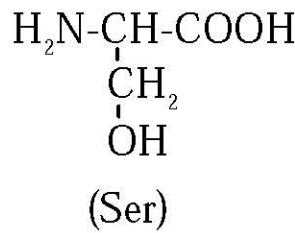
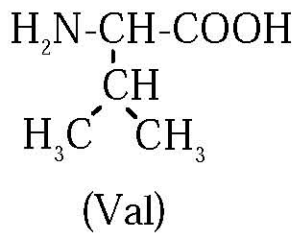
الببتيد	كاشف بيوري	كاشف كزانتوبروتيك
A	يتفاعل	لا يتفاعل
B	يتفاعل	يتفاعل

الوثيقة (1)

أ- ما هي مكونات كاشف بيوري؟

ب- ما هي الاستنتاجات التي تستخلصها من هذا الاختبار اللوني بالنسبة لكل من A و B ؟

(2) أعطى التحليل المائي للببتيد A الأحماض الأمينية التالية:



أ- إذا كانت صيغة الببتيد A هي: Ser-Val-Asp، اكتب صيغته نصف المفصلة.

ب- مثل الصورة L للحمض الأميني (Val) حسب إسقاط فيشر.

ج- احسب pH₁ للحمض الأميني (Asp)، إذا علمت أن:

$$\text{pKa}_1 = 1,88$$

$$\text{pKa}_2 = 9,60$$

$$\text{pKa}_R = 3,66$$

د- اكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني (Asp) عند تغير قيمة pH من 1 إلى 12.

x				x
	x			x
		x		
			x	x
Tyr	Ala	Gly	Lys	المزيج

الوثيقة (2)

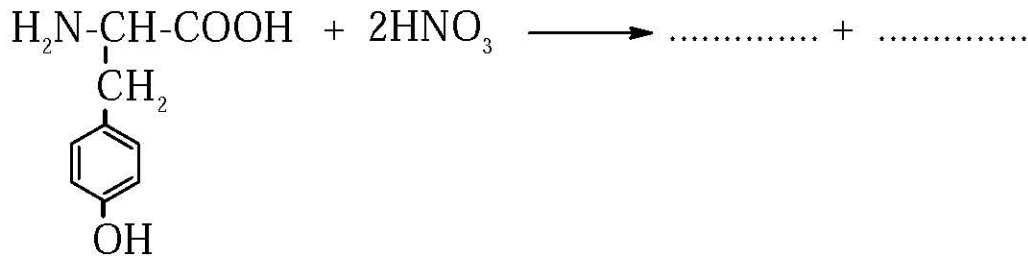
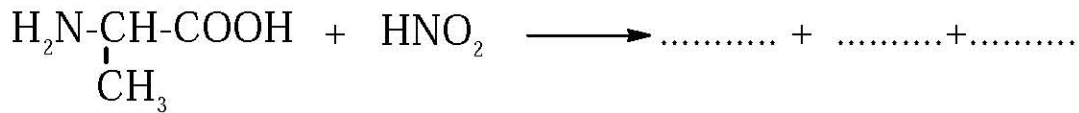
3) أعطى التحليل المائي للبيتيد B مزيجا من عدة أحماض أمينية، تم الكشف عنها بطريقة الكروماتوغرافيا الورقية، فكانت النتائج كما هي مبينة في الوثيقة (2).

أ- ماذا يمثل كل من الطور الثابت والطور المتحرك في تقنية الكروماتوغرافيا الورقية؟

ب- ما هو دور كاشف النينهيدرين في طريقة الفصل بالكروماتوغرافيا الورقية؟

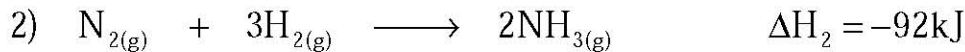
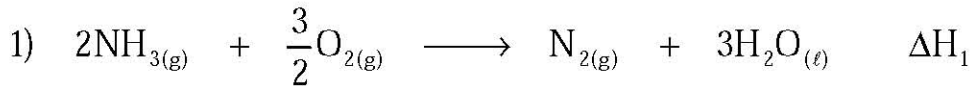
ج- استنتج الأحماض الأمينية المكونة للبيتيد B.

د- أكمل التفاعلين التاليين:



التمرين الثالث: (05 نقاط)

عند 25°C، لدينا التفاعلات التاليين:



1) استنتج أنطالبي تشكل غاز النشادر $\Delta H_f^0(\text{NH}_{3(g)})$.

2) احسب الأنطالبي ΔH_1 للتفاعل (1).

يعطى: $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3) احسب الفرق $(\Delta H - \Delta U)$ بالنسبة للتفاعل (1) في الحالتين:

أ- إذا كان الماء الناتج في الحالة السائلة $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

ب- إذا كان الماء الناتج في الحالة الغازية $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

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

4) احسب طاقة الرابطة (N-H) في $\text{NH}_3(\text{g})$.

يعطى: $\Delta H_{\text{dis}}^0 (\text{N} \equiv \text{N}) = 945 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta H_{\text{dis}}^0 (\text{H} - \text{H}) = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$

5) كم تصبح قيمة ΔH_2 للتفاعل (2) عند 550°C ؟

يعطى: $\text{Cp}(\text{H}_2) = 27,25 + 3,2 \times 10^{-3}\text{T} \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\text{Cp}(\text{N}_2) = 27,84 + 4,2 \times 10^{-3}\text{T} \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\text{Cp}(\text{NH}_3) = 29,72 + 2,5 \times 10^{-3}\text{T} \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

التمرين الرابع: (05 نقاط)

I- يحضر النيلون 6-6 من تفاعل المركبين:

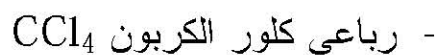
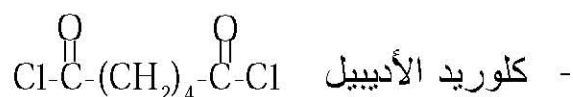


(1) سمّ المجموعتين الوظيفيتين للمركبين.

(2) ما نوع البلمرة التي تؤدي إلى تشكل النيلون 6-6 ؟

(3) اكتب معادلة تفاعل البلمرة.

II- لتحضير النيلون 6-6 في المخبر، استخدمنا المواد التالية:



(1) ما هو دور رباعي كلور الكربون؟

(2) اكتب معادلة تفاعل البلمرة لتحضير النيلون 6-6.

(3) أ- ما هي المجموعة الفعالة في الصيغة العامة للنيلون 6-6؟

ب- مثل مقطعاً من النيلون 6-6 يحتوي على وحدتين بنائيتين.

(4) اكتب معادلة التفاعل الذي يسمح بالحصول على كلوريد الأديبيل انطلاقاً من حمض الأديبيك.

(5) ما هي الكتلة المولية المتوسطة للنيلون 6-6، إذا كانت درجة بلمرته $n = 200$ ؟

يعطى: $\text{C} = 12\text{g/mol}$ $\text{H} = 1\text{g/mol}$ $\text{O} = 16\text{g/mol}$ $\text{N} = 14\text{g/mol}$

(6) برّر تسمية هذا البوليمير بالنيلون 6-6.

الموضوع الثاني

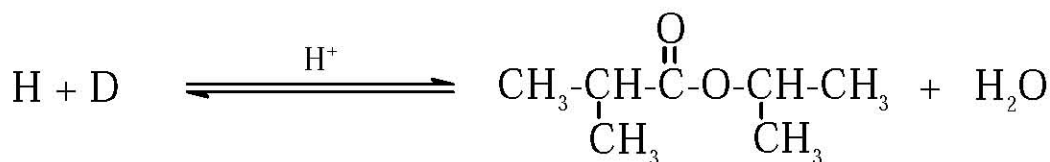
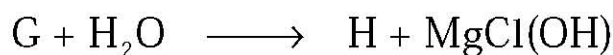
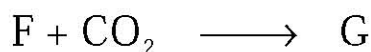
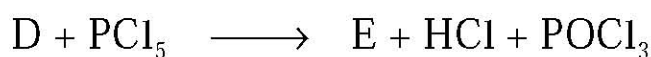
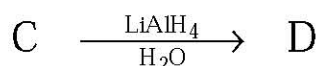
التمرين الأول: (07 نقاط)

I- 1) أكسدة فحم هيدروجيني A بالأوزون والمتبوعة بالإمهاء، أعطت مركبين B (C₂H₄O) و C (C₃H₆O)، حيث أنّ المركب C لا يرجع محلول فهلنغ.

أ- ما طبيعة المركبين B و C ؟

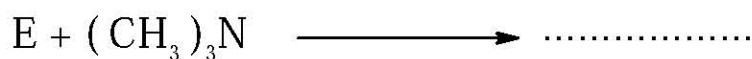
ب- استنتج الصيغ نصف المفصلة للمركبات: A، B، C.

2) انطلاقا من المركب C، نجري التفاعلات التالية:



أ- جدّ الصيغ نصف المفصلة للمركبات: D، E، F، G، H.

ب- أكمل التفاعل التالي:



II- يمكن الحصول على البولييمير PVC (بولي كلوريد الفينيل) انطلاقا من الأسيتيلين.

1) اكتب التفاعلات التي تسمح بذلك.

2) ما نوع البلمرة التي ينتج عنها هذا البولييمير؟

3) احسب الكتلة المولية المتوسطة للبولييمير PVC، إذا علمت أنّ درجة بلمرته $n=1936$.

يعطى: $\text{H} = 1 \text{ g/mol}$ $\text{C} = 12 \text{ g/mol}$ $\text{Cl} = 35,5 \text{ g/mol}$

التمرين الثاني: (06 نقاط)

I- لدراسة سلوك الألانين $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH}$ في المجال الكهربائي عند قيم pH مختلفة،

تمّ وضع محلول من الألانين في منتصف شريط الهجرة الكهربائية، فتحصلنا على النتائج التالية:

نتائج الهجرة	pH
-  +	1
-  +	pH_i
-  +	11

(1) فسّر هجرة الألانين في الحالات الثلاث.

(2) مثل الصورتين D و L للألانين حسب إسقاط فيشر.

II- نعاير 20 mL من محلول حمضي للألانين تركيزه $(0,1 \text{ mol / L})$ بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه $(0,1 \text{ mol / L})$ باستعمال جهاز pH متر والنتائج مدونة في الجدول التالي:

$V_{\text{NaOH}}(\text{mL})$	0	4	8	10	14	16	18	19,5	20,5	21	22	24	30
pH	1,4	1,7	2,1	2,3	2,8	3,1	3,5	4,1	7,6	8	8,6	9,2	9,9

(1) اكتب التفاعلات التي تحدث أثناء المعايرة.

(2) ارسم المنحنى $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$.

(3) استنتج من المنحنى قيمة كل من pH_i و pKa_1 للألانين.

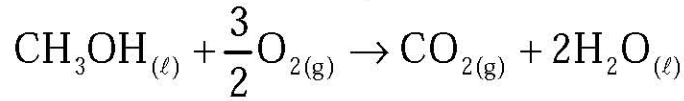
(4) احسب قيمة pKa_2 .

(5) اكتب الصيغ الأيونية للألانين عند قيم pH التالية:

$$\text{pH} = \text{pKa}_2 \quad , \quad \text{pH} = \text{pH}_i \quad , \quad \text{pH} = \text{pKa}_1$$

التمرين الثالث: (07 نقاط)

I- يحترق الميثانول السائل وفق التفاعل التالي:



حيث التغير في الطاقة الداخلية لهذا التفاعل عند 25°C هو: $\Delta U = -724,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$

(1) احسب أنطالبي احتراق الميثانول السائل.

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

(2) احسب أنطالبي التشكل ΔH_f^0 لـ $\text{CH}_3\text{OH}_{(\ell)}$.

يعطى: $\Delta H_f^0(\text{CO}_{2(g)}) = -393 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$

(3) احسب طاقة الرابطة (C-O) في CH_3OH .

يعطى: $\Delta H_{\text{vap}}^0(\text{CH}_3\text{OH}) = 35,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta H_{\text{sub}}^0(\text{C}_{(s)}) = 717 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta H_{\text{dis}}^0(\text{H}-\text{H}) = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta H_{\text{dis}}^0(\text{O}=\text{O}) = 498 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$E_{\text{C-H}} = -413 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$E_{\text{O-H}} = -463 \text{ kJ.mol}^{-1}$

II-1) يتعرض غاز مثالي حجمه ($V_1 = 24,5 \text{ L}$) إلى انضغاط وفق تحول عكوسي

من $P_1 = 1 \text{ atm}$ إلى $P_2 = 10 \text{ atm}$ عند درجة حرارة ثابتة تساوي 25°C.

أ- ما هو عدد مولات هذا الغاز؟

يعطى: $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ، $1 \text{ atm} = 1,013.10^5 \text{ Pa}$

ب- ما هو حجم الغاز بعد انضغاطه؟

ج- احسب العمل (W) المطبق على الغاز.

د- استنتج قيمة التغير في الطاقة الداخلية (ΔU).

هـ- ما هي قيمة كمية الحرارة (Q) المتبادلة أثناء الانضغاط؟

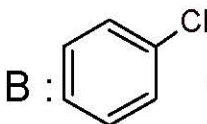
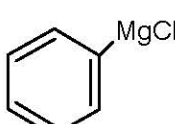
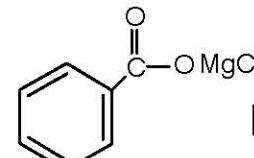
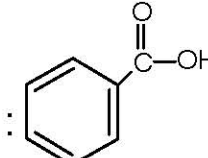
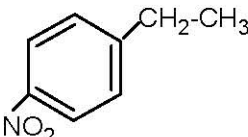
(2) يتمدد غاز مثالي من الحجم $V_1 = 0,9 \text{ L}$ إلى الحجم $V_2 = 1 \text{ L}$ عند ضغط خارجي

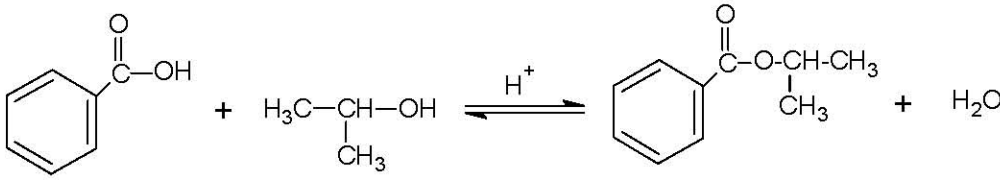
ثابت $P = 30 \text{ atm}$.

- احسب العمل بال جول الذي يقدمه النظام أثناء تمدد الغاز.

الإجابة النموذجية و سلم التنقيط

امتحان شهادة البكالوريا دورة : 2013
المادة : تكنولوجيا (هندسة الطرائق) الشعبة: تقني رياضي

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الأول)	محاور الموضوع
المجموع	مجزأة		
0,5	0,25	التمرين الأول: (05 نقاط) 1- لدينا: $M(C_nH_{2n-6}) = 12n + 2n-6 = 78$ $14n - 6 = 78$ $n = \frac{84}{14} = 6$ و منه الصيغة المجملة للفحم الهيدروجيني الأروماتي A هي: C_6H_6 والصيغة نصف المفصلة هي: 	
	0,25	2) الصيغ نصف المفصلة للمركبات: B:  C:  D:  E:  3) معادلات التفاعلات للحصول على المركب $H_3C-CH_2-C_6H_4-NH_2$  + $CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{H_2SO_4} \text{C}_6\text{H}_5-CH_2-CH_3 + H_2O$  + $HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \text{p-NO}_2-C_6H_4-CH_2-CH_3 + H_2O$  $\xrightarrow{Fe/HCl} \text{p-NH}_2-C_6H_4-CH_2-CH_3 + 2H_2O$ ملاحظة: يمكن استعمال $LiAlH_4/H_2O$ في مكان Fe/HCl	
0,75	0,25x3		

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الأول)	محاور الموضوع
المجموع	مجزأة		
0,75	0,25	II - (1 - عدد مولات الإستر: $n(\text{إستر}) = \frac{m}{M} = \frac{9,84}{164} = 0,06 \text{ mol}$ - مردود تفاعل الأسترة:	
	0,25	$\text{Rend} = \frac{n(\text{ester})}{n(\text{acide})} \times 100 = \frac{0,06}{0,1} \times 100 = 60\%$	
	0,25	- صنف الكحول F هو كحول ثانوي	
0,25	0,25	(2) الصيغة نصف المفصلة للكحول F: $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OH}$	
	0,25	(3) معادلة تفاعل الأسترة:	
0,5	0,5		
	0,25x2	III - (1 - الصيغة نصف المفصلة لكل من الكحولين F' و H: F' : $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ H : $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	
0,75	0,25	- الصيغة العامة للبوليمير P: $\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	
	0,25	(2) معادلة التفاعل:	
0,5	0,5	$2 \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow[140^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	
	0,25	التمرين الثاني: (05 نقاط)	
0,75	0,25	(1) أ- مكونات كاشف بيوري: محلول كبريتات النحاس (II) ومحلول الصود NaOH	
	0,25	ب- الاستنتاجات المستخلصة:	
	0,25	- بالنسبة لـ A: بيتيد لا يحتوي على أي حمض أروماتي	
	0,25	- بالنسبة لـ B: بيتيد يحتوي على حمض أميني أروماتي	
	0,5	(2) أ- صيغة الببتيد Ser - Val - Asp $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{H}_2\text{C}-\text{OH}}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\underset{\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\underset{\text{CH}_2-\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	

العلامة	مجزأة	عناصر الإجابة (الموضوع الأول)	محاو الموضوع
		ب- تمثيل الصورة L للحمض الأميني Val حسب إسقاط فيشر: $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ ج- حساب pH_i للحمض الأميني Asp: $\text{pH}_i = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_R}{2} = \frac{1,88 + 3,66}{2} = 2,77$ د- الصيغ الأيونية للحمض الأميني Asp: $\text{pH}=1 \quad \text{pKa}_1=1,88 \quad \text{pH}_i=2,77 \quad \text{pKa}_R=3,66 \quad \text{pKa}_2=9,6 \quad \text{pH}=12$ $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH}) - \text{COOH} \xrightleftharpoons{\text{OH}^-} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH}) - \text{COO}^- \xrightleftharpoons{\text{OH}^-} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{CH}_2\text{COO}^-) - \text{COO}^- \xrightleftharpoons{\text{OH}^-} \text{H}_2\text{N} - \text{CH}(\text{CH}_2\text{COO}^-) - \text{COO}^-$ (3) أ- يمثل الطور الثابت ورق الكروماتوغرافيا أما الطور المتحرك فيمثله المذيب. ب- دور كاشف النينهيدرين في طريقة الفصل بالكروماتوغرافيا الورقية هو إظهار مواقع الأحماض الأمينية بتلوينها بالأزرق البنفسجي. ج- الأحماض الأمينية المكونة للبيتيد B هي : Tyr ، Ala ، Lys د- كتابة معادلات التفاعلات: $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}(\text{H}_3\text{C}) - \text{COOH} + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{HO} - \text{CH}(\text{H}_3\text{C}) - \text{COOH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}(\text{H}_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}) - \text{COOH} + 2\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{N} - \text{CH}(\text{H}_2\text{C} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 - \text{OH}) - \text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الأول)	محاور الموضوع
المجموع	مجزأة		
0,5	0,25	التمرين الثالث: (05 نقاط) (1) استنتاج $\Delta H_f^0(NH_{3(g)})$ بتطبيق قانون Hess : $\Delta H_2 = \sum \Delta H_f^0(Pr oduits) - \sum \Delta H_f^0(Re actifs)$ $\Delta H_2 = 2\Delta H_f^0(NH_{3(g)}) - [\Delta H_f^0(N_{2(g)}) + 3\Delta H_f^0(H_{2(g)})]$ $-92 = 2\Delta H_f^0(NH_{3(g)}) - (0 + 3 \times 0)$ $\Delta H_f^0(NH_{3(g)}) = -\frac{92}{2} = -46 \text{ kJ / mol}$	
		$\Delta H_f^0(NH_{3(g)}) = -46 \text{ kJ / mol}$	
	0,25	(2) حساب ΔH_1 : $\Delta H_1 = [\Delta H_f^0(N_{2(g)}) + 3\Delta H_f^0(H_2O_{(l)})] - [2\Delta H_f^0(NH_{3(g)}) + \frac{3}{2}\Delta H_f^0(O_{2(g)})]$ $\Delta H_1 = 0 + 3(-286) - 2(-46) - \frac{3}{2}(0)$ $\Delta H_1 = -858 + 92 = -766 \text{ kJ}$ $\Delta H_1 = -766 \text{ kJ}$	
	0,25	(3) لدينا: أ- في الحالة السائلة $H_2O_{(l)}$: $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$ $2NH_{3(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$ $\Delta n = 1 - \left(2 + \frac{3}{2}\right) = -2,5 \text{ mol}$ $T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$ $\Delta H - \Delta U = \Delta nRT = -2,5 \times 8,314 \times 298$ $\Delta H - \Delta U = -6193,93 \text{ J} = -6,194 \text{ kJ}$	
1,5	0,25	ب- في الحالة الغازية $H_2O_{(g)}$: $2NH_{3(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$ $\Delta n = (1 + 3) - \left(2 + \frac{3}{2}\right) = 0,5 \text{ mol}$ $\Delta H - \Delta U = \Delta nRT = 0,5 \times 8,314 \times 298$ $\Delta H - \Delta U = 1238,786 \text{ J} = 1,239 \text{ kJ}$	
	0,25		
	0,25		

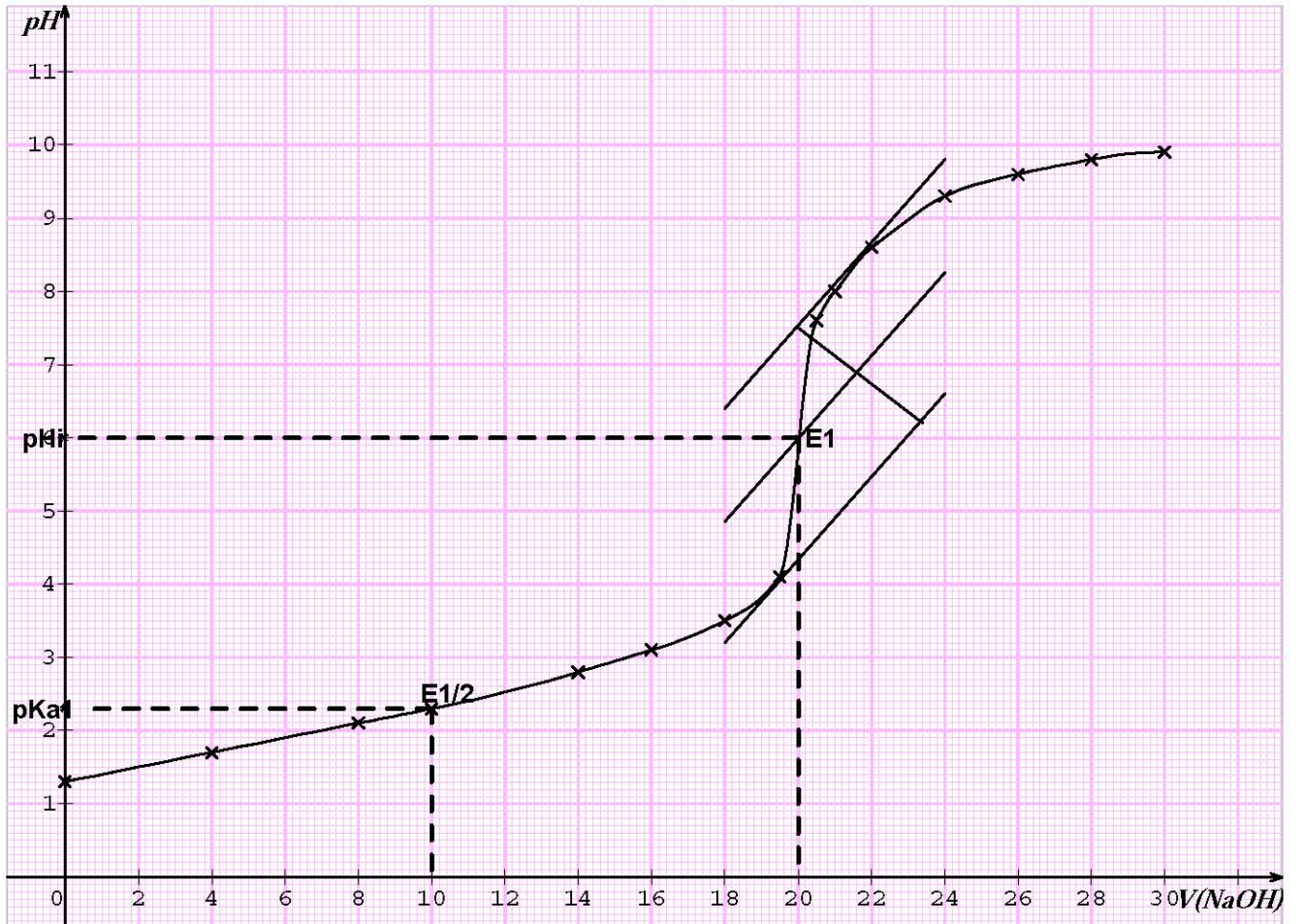
العلامة	مجزأة	عناصر الإجابة (الموضوع الأول)	محاو الموضوع
1	0,5	(4) حساب طاقة الرابطة (N-H): $\frac{1}{2} N_{2(g)} + \frac{3}{2} H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^0(NH_{3(g)})} NH_{3(g)}$	
	0,25	$\Delta H_f^0(NH_{3(g)}) = \frac{1}{2} \Delta H_{dis}^0(N \equiv N) + \frac{3}{2} \Delta H_{dis}^0(H - H) + 3E_{N-H}$	
	0,25	$-46 = \frac{1}{2}(945) + \frac{3}{2}(436) + 3E_{N-H}$ $E_{N-H} = -\frac{1172,5}{3} = -390,83 kJ.mol^{-1}$	
1,5		(5) حساب قيمة ΔH_2 للتفاعل (2) عند $550^\circ C$: بتطبيق قانون كرشوف حيث:	
	0,25	$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$ $\Delta C_p = \sum C_p(Pr oduits) - \sum C_p(Re actifs)$	
	0,25	$\Delta C_p = 2C_p(NH_3) - [C_p(N_2) + 3C_p(H_2)]$ $\Delta C_p = 2(29,72 + 2,5 \times 10^{-3}T) - (27,84 + 4,2 \times 10^{-3}T) - 3(27,25 + 3,2 \times 10^{-3}T)$	
	0,25	$\Delta C_p = -50,15 - 8,8 \times 10^{-3}T$ $T = 550 + 273 = 823K$ $T_0 = 25 + 273 = 298K$	
	0,25	$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T (-50,15 - 8,8 \times 10^{-3}T) dT$	
	0,25	$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} - 50,15(T - T_0) - 8,8 \times 10^{-3} \left(\frac{T^2}{2} - \frac{T_0^2}{2} \right)$ $\Delta H_{823} = -92 \times 10^3 - 50,15(823 - 298) - 8,8 \times 10^{-3} \left(\frac{(823)^2}{2} - \frac{(298)^2}{2} \right)$ $\Delta H_{823} = -120918,26 J = -120,92 kJ$	

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الأول)	محاو الموضوع
المجموع	مجزأة		
		التمرين الرابع: (05 نقاط)	
0,5	0,25	I-1) تسمية المجموعتين الوظيفيتين:	
	0,25	- المركب $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$: المجموعة الأمينية	
0,25	0,25	- المركب $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$: المجموعة الحمضية الكربوكسيلية	
0,75	0,25	(2) نوع البلمرة: بلمرة بالتكاثف	
	0,75	(3) معادلة تفاعل البلمرة:	
		$n \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} + n \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 \rightarrow \left[\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH} \right]_n + m \text{H}_2\text{O}$	
0,25	0,25	II-1) يلعب CCl_4 دور المذيب	
0,5	0,25	(2) معادلة تفاعل البلمرة:	
	0,5	$n \text{ClOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COCl} + n \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 \rightarrow \left[\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH} \right]_n + m \text{HCl}$	
0,75	0,25	(3) أ- المجموعة الفعالة في الصيغة العامة للنيلون 6-6 : هي المجموعة الأميدية	
	0,75	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	
0,5	0,25	ب- تمثيل مقطع من النيلون 6-6 يحتوي على وحدتين بنائيتين:	
	0,5	$\dots -\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\dots$	
1	4×0,25	(4) كتابة معادلة التفاعل الذي يسمح بالحصول على كلوريد الأديبيل:	
	4×0,25	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} + 2\text{PCl}_5 \longrightarrow \text{ClOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COCl} + 2\text{POCl}_3 + 2\text{HCl}$ أو $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} + 2\text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{ClOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COCl} + 2\text{SO}_2 + 2\text{HCl}$	
0,75	0,25	(5) الكتلة المولية المتوسطة للنيلون 6-6:	
	0,25	$n = \frac{M(\text{Polymère})}{M(\text{Monomère})} \implies M(\text{Polymère}) = n M(\text{Monomère})$	
0,25	0,25	$M(\text{Monomère}) = (12 \times 12) + (22 \times 1) + (2 \times 16) + (2 \times 14) = 226 \text{ g/mol}$	
	0,25	$M(\text{Poly}) = 200 \times 226 = 45200 \text{ g/mol}$	
0,25	0,25	(6) تبرير تسمية النيلون 6-6: يدخل في تركيب النيلون 6-6 حمض الأديبيك والهكسامثيلين ثنائي أمين الذين كل منهما يحتوي على ستة ذرات كربون.	

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)	محاور الموضوع
المجموع	مجزأة		
2	2 x 0,25	التمرين الأول: (07 نقاط) 1-I) أ - طبيعة B: ألدهيد وطبيعة C : سيتون ب - الصيغ نصف المفصلة للمركبات: A : $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ B: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$ C: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ (2) أ - الصيغ نصف المفصلة للمركبات: D: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \end{matrix}-\text{CH}_3$ E: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}\begin{matrix} \text{Cl} \\ \end{matrix}-\text{CH}_3$ F: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}\begin{matrix} \text{MgCl} \\ \end{matrix}-\text{CH}_3$	
	3 x 0,5		
3	5 x 0,5	G: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{matrix}-\text{OMgCl}$ H: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{matrix}-\text{OH}$ ب - إكمال التفاعل: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}\begin{matrix} \text{Cl} \\ \end{matrix}-\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{N} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \end{matrix}-\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \end{matrix}-\text{CH}_3 + \text{Cl}^-$ (1) II) التفاعلات التي تسمح بالحصول على البوليمير PVC : $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$ $n \text{ H}_2\text{C}=\text{CH}\begin{matrix} \text{Cl} \\ \end{matrix} \longrightarrow \left[\text{CH}_2-\text{CH}\begin{matrix} \text{Cl} \\ \end{matrix} \right]_n$ (2) نوع البلمرة: بلمرة بالضم. (3) حساب الكتلة المولية المتوسطة لـ PVC: $M_{\text{monomère}} = 2 \times 12 + 3 \times 1 + 35,5 = 62,5 \text{ g/mol}$ $n = \frac{M_{\text{polymère}}}{M_{\text{monomère}}} \Rightarrow M_{\text{polymère}} = n \times M_{\text{monomère}}$ $M_{\text{polymère}} = 1936 \times 62,5 = 121000 \text{ g/mol}$	
	0,5		
1	0,5		
	0,25		
0,25	0,25		
	0,25		
0,75	0,25		
	0,25		
	0,25		

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)	محاور الموضوع
المجموع	مجزأة		
0,75	0,25	التمرين الثاني: (06 نقاط) I-1) تفسير هجرة الألائين في الحالات التالية: - عند $pH=1$ (وسط حمضي) يكون الألائين على شكل أيون موجب يهاجر نحو القطب السالب $\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH}$	
	0,25	- عند $pH=pH_i$ يكون الألائين على شكل أيون متعادل كهربائيا لا يهاجر $\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	
	0,25	- عند $pH=11$ (وسط قاعدي) يكون الألائين على شكل أيون سالب يهاجر نحو القطب الموجب $\text{H}_2\text{N} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	
0,5	2 x 0,25	(2) تمثيل صورتين D و L للألائين حسب إسقاط فيشر: $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ D $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ L	
		II 1- التفاعلات التي تحدث أثناء المعايرة: * تعديل الحموضة الأولى: $\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ * تعديل الحموضة الثانية: $\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COO}^- + \text{HO}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{N} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)	محاور الموضوع
المجموع	مجزأة		
1	1	(2) رسم المنحنى: $pH = f(V_{NaOH})$	
1	2 x 0,5	(3) تعيين قيمة كل من pH_i و pKa_1 بيانياً:	
0,5	0,25	من البيان نجد: $pH_i = 6$ و $pKa_1 = 2,3$	
0,5	0,25	(4) حساب قيمة pKa_2 للألانين:	
1,25	0,25	$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} \Rightarrow pKa_2 = 2pH_i - pKa_1$ $pKa_2 = 2 \times 6 - 2,3 = 9,7$	
1,25	2 x 0,25	(5) الصيغ الأيونية للألانين: - عند $pH = pKa_1$ لدينا مزيجاً من: $H_3N^+ - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - COO^- \quad \text{و} \quad H_3N^+ - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - COOH$ - عند $pH = pH_i$ لدينا: $H_3N^+ - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - COO^-$ - عند $pH = pKa_2$ لدينا مزيجاً من: $H_3N^+ - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - COO^- \quad \text{و} \quad H_2N - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - COO^-$	
	2 x 0,25		



العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)	محاور الموضوع
المجموع	مجزأة		
1	0,25	التمرين الثالث: (07 نقاط) 1-1) حساب أنطالبي احتراق الميثانول السائل: $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$ $\Delta n = 1 - \frac{3}{2} = -0,5 \text{ mol}$ $T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$ $\Delta H = -724,76 \times 10^3 - 0,5 \times 8,314 \times 298$ $\Delta H = -724760 - 1238,786 = -725998,786 \text{ J.mol}^{-1}$ $\Delta H = -726 \text{ kJ.mol}^{-1}$	
	0,25		
	0,5		
	0,5		
0,75	0,5	2) حساب $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(l)})$ بتطبيق قانون Hess: $\Delta H = \sum \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactifs})$ $\Delta H = [\Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)})] - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}) + \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ(\text{O}_{2(g)})]$ $-726 = -393 + 2(-286) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}) - \frac{3}{2}(0)$ $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}) = 726 - 393 - 572$ $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}) = -239 \text{ kJ.mol}^{-1}$	
	0,25		
	0,75		
	0,25		
1,5	0,5	3) حساب طاقة الرابطة C-O: $\text{C}_{(s)} + 2 \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(l)})} \text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$ $\begin{array}{ccc} \Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}_{(s)}) & 2\Delta H_{\text{dis}}^\circ(\text{H-H}) & \frac{1}{2}\Delta H_{\text{dis}}^\circ(\text{O=O}) \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \text{C}_{(g)} + 4 \text{H}_{(g)} + \text{O}_{(g)} & \xrightarrow{3E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-O}} + E_{\text{O-H}}} & \text{CH}_3\text{OH}_{(g)} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OH}_{(g)} \xrightarrow{-\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{CH}_3\text{OH})} \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} \end{array}$ $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}) = \Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}_{(s)}) + 2\Delta H_{\text{dis}}^\circ(\text{H-H}) + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{dis}}^\circ(\text{O=O}) + 3E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-O}} + E_{\text{O-H}} - \Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{CH}_3\text{OH})$ $-239 = 717 + 2(436) + \frac{1}{2}(498) + 3(-413) + E_{\text{C-O}} - 463 - 35,4$ $E_{\text{C-O}} = -239 - 717 - 872 - 249 + 1239 + 463 + 35,4$ $E_{\text{C-O}} = -339,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$	
	0,25		
	0,75		
	0,25		
		ملاحظة: تقبل إجابة أخرى باستعمال مخطط تشكل $\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	

العلامة		عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)	محاور الموضوع
المجموع	مجزأة		
3	0,25	II - 1) أ- حساب عدد مولات الغاز:	
		$P_1 V_1 = nRT \Rightarrow n = \frac{P_1 V_1}{RT}$	
		$P_1 = 1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$	
		$V_1 = 24,5 \text{ L} = 24,5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$	
		$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$	
	0,5	$n = \frac{1,013 \times 10^5 \times 24,5 \times 10^{-3}}{8,314 \times 298} = 1 \text{ mol}$	
		ب- حجم الغاز بعد انضغاطه:	
	0,5	$P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2}$	
	0,25	$V_2 = \frac{1 \times 24,5}{10} = 2,45 \text{ L}$	
		ج- حساب العمل W:	
0,75		$dW = -PdV$	
		$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$	
		$W = \int_{V_1}^{V_2} -nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$	
	0,5	$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	
		$W = -1 \times 8,314 \times 298 \ln \frac{2,45}{24,5} = 5704,82 \text{ J}$	
	0,25	$W = 5,705 \text{ kJ}$	
		د- استنتاج قيمة التغير في الطاقة الداخلية ΔU :	
	0,25	عند درجة حرارة ثابتة يكون $\Delta U = 0$	
		هـ- كمية الحرارة المتبادلة أثناء الانضغاط:	
	0,25	$\Delta U = Q + W$ لدينا	
	0,25	$0 = Q + W \Rightarrow Q = -W = -5,705 \text{ kJ}$	
		2) حساب العمل W بالجول:	
	0,5	عند ضغط ثابت يكون $W = -P_{\text{ext}} \Delta V = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$	
	0,25	$W = -30 \times 1,013 \times 10^5 (10^{-3} - 0,9 \times 10^{-3})$ $W = -303,9 \text{ J}$	