عناصر الإجابة (الموضوع الأول)	العلامة مجزأة	العلامة مجموع

التمرين الأول: (07 نقاط)

I-

1) أ- حساب الكتلة المولية للفحم الهيدروجيني A:

$$d = \frac{M_A}{29} \Rightarrow M_A = 29 \times d = 29 \times 2,414 \qquad \boxed{M_A = 70\ g.mol^{-1}}$$

0,25 — **01,50**

ب- إيجاد الصيغة المجملة للفحم الهيدروجيني A:

$$A : C_xH_y \qquad M_A = 70\ g.mol^{-1}$$

$$C\% = 85,71\%$$

0,25

$$H\% = 100\% - 85,71\% = 14,29\%$$

0,25

$$\frac{12x}{85,71\%} = \frac{y}{14,29\%} = \frac{M_A}{100\%}$$

2 x0,25

$$x = \frac{70 \times 85,71}{12 \times 100} = \boxed{5} \qquad y = \frac{70 \times 14,29}{1 \times 100} = \boxed{10}$$

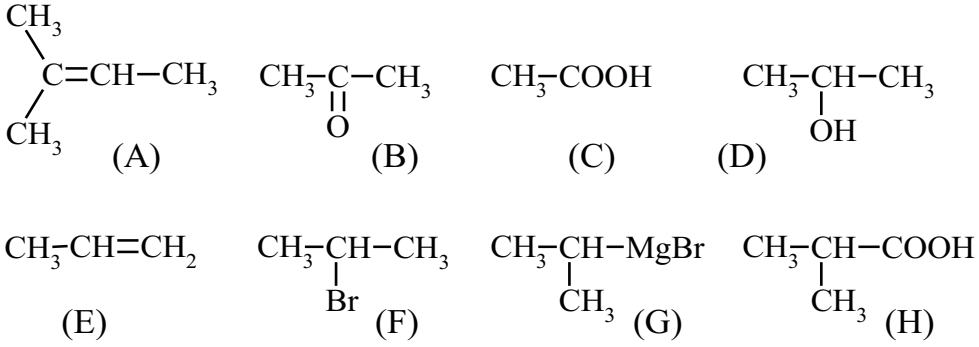
0,25

الصيغة المجملة لـ A: C_5H_{10}

2)

أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات A ، B ، C ، D ، E ، F ، G ، H ، I :

02,50 — **9 x0,25**



(A) (B) (C) (D)

(E) (F) (G) (H)

(I)

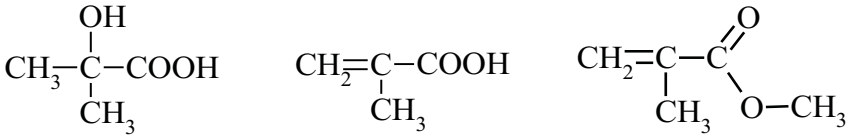
ب- مردود التفاعل(8): هو 67%

0,25

II-

1) المركب (J) لا تتأكسد وظيفته الكحولية لأنه كحول ثالثي (او الكربون الوظيفي لا يحتوي هيدروجين) . **00,50** **0,50**

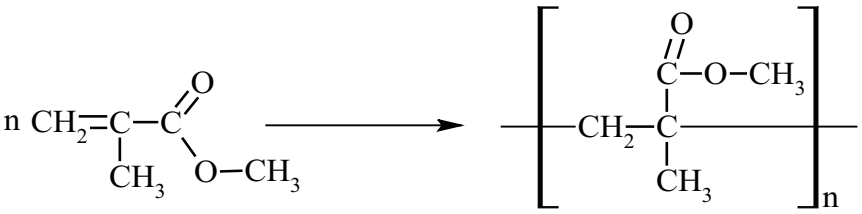
2) الصيغ نصف المفصلة للمركبات K ، L ، M : **01,50** **3 x0,50**



(K) (L) (M)

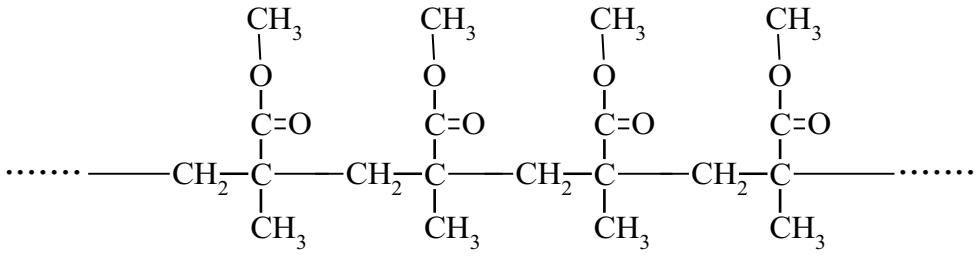
3)

أ- معادلة تفاعل البلمرة: **01,00**



0,50

ب- مقطع من البوليمير (P) يتكون من 4 وحدات بنائية:



0,50

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I- 1) أ- حساب الكتلة المولية للحمض الدهني A: **02,75**

$$\left.\begin{array}{l} M_A \longrightarrow M_{KOH}\times 10^3 \\ 1\ g \longrightarrow I_a \end{array}\right\} \Rightarrow M_A = \frac{1\times M_{KOH}\times 10^3}{I_a} \quad \textbf{0,25}$$

$$M_A = \frac{56\times 10^3 \times 1}{184,21} \qquad \boxed{M_A = 304\ g.mol^{-1}} \quad \textbf{0,125}$$

ب- الصيغة المجملة للحمض الدهني A:

$$\left.\begin{array}{l} M_A \longrightarrow n\,M_{I_2} \\ 100\ g \longrightarrow I_i \end{array}\right\} \Rightarrow n = \frac{M_A \times I_i}{M_{I_2}\times 100} \quad \textbf{0,25}$$

$$n = \frac{304\times 334,21}{254\times 100} \Rightarrow \boxed{n=4} \quad \textbf{0,125}$$

عدد الروابط المضاعفة هو 4 ومنه الصيغة العامة للحمض تكون من الشكل: $C_nH_{2n-8}O_2$

0,25 $M_A = 14n - 8 + 32 = 304 \Rightarrow \underline{n = 20}$

0, 25 الصيغة المجملة للحمض الدهني A هي $C_{20}H_{32}O_2$

– الصيغة نصف المفصلة للحمض B :

$$M_B = M(C_nH_{2n}O_2) = 14n + 32 = 116 \text{ g.mol}^{-1}$$

0, 25 $$n = \frac{116-32}{14} = 6$$

ومنه الصيغة نصف المفصلة للحمض B:

0, 25 $CH_3-(CH_2)_4-COOH$

– الصيغة نصف المفصلة للحمض D :

0, 25 $D: HOOC-(CH_2)_x-COOH$

$$\left.\frac{4\times16}{48,48} = \frac{M_D}{100}\right\} \Rightarrow M_D = \frac{4\times16\times100}{48,48} \qquad \boxed{M_D = 132 \text{ g.mol}^{-1}}$$

0,25 $132 = 45 + 14x + 45 \Rightarrow 14x = 42 \Rightarrow \boxed{x=3}$

ملاحظة: تقبل الإجابة $A_{C:20} = B_{C:6} + 3C_{C:3} + D_{C:n}$

$20 = 6 + 9 + n \Rightarrow n = 5$

الصيغة نصف المفصلة للحمض D:

0,25 $HOOC-(CH_2)_3-COOH$

جـ– الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني A :

0,25 A: $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_3-COOH$

$CH_3-(CH_2)_3-(CH_2-CH=CH)_4-(CH_2)_3-COOH$ وأ

2) أ– حساب عدد الروابط المضاعفة الموجودة في TG:

01,00

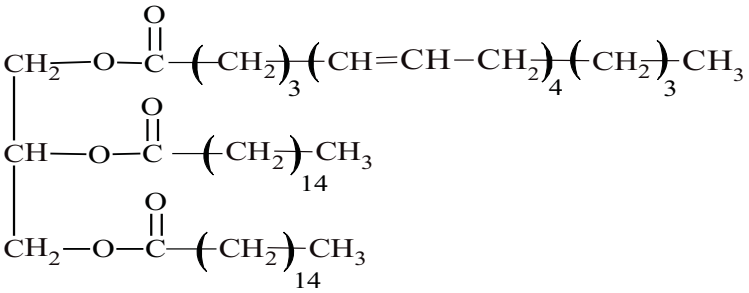
0,25 $M_{TG} \longrightarrow n\, M_{I_2}$

$100g \longrightarrow I_i$

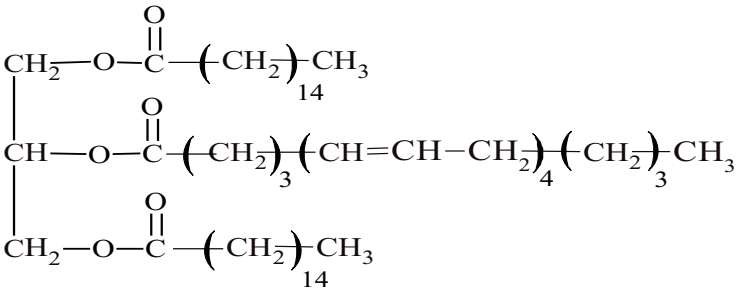
0,25

$$\left.\begin{array}{l} 854 \text{ g.mol}^{-1} \longrightarrow n \times 254 \text{ g.mol}^{-1} \\ 100 \text{ g} \longrightarrow I_i \end{array}\right\} \Rightarrow n = \frac{854\times118,97}{254\times100} \Rightarrow \boxed{n=4}$$

ب- كتابة الصيغ نصف المفصلة الممكنة لـ TG:



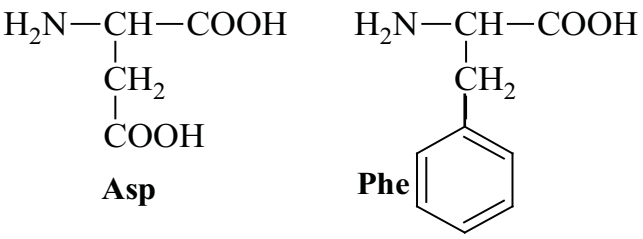
0,25



0,25

II-

1) الصيغة نصف المفصلة لكل من Asp و Phe:

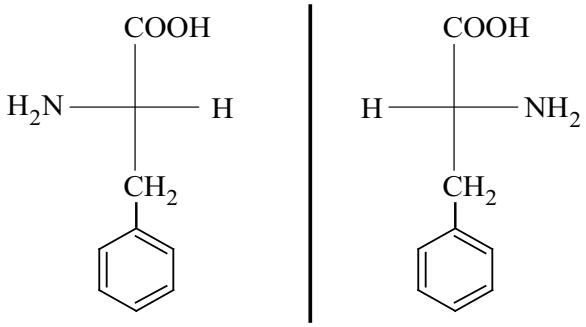


00,50 — 2 x0,25

2) الأسبارتام يعطي نتيجة إيجابية مع كاشف كزانتو بروتييك لاحتوائه على حمض أميني عطري Phe .

00,50 — 0,50

3) تمثيل المماكبات الضوئية للحمض الأميني Phe حسب إسقاط فيشر:



00,50 — 2 x0,25

4)

أ- استنتاج قيمة $pH_{i\,(Phe)}$:

01,75

Phe لا يهاجر عند pH=5,48 كونه أيون متعادل كهربائياً و منه $pH_{i\,(Phe)}$=5,48

0,25

ب - حساب قيمة pka_2 للفنيل ألانين و pH_i لحمض الأسبارتيك :

0,25 $$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} \Rightarrow pKa_2 = 2pH_i - pKa_1$$

0,25 $$pKa_2 = 2(5,48) - 1,83 \qquad \boxed{pKa_2 = 9,13}$$

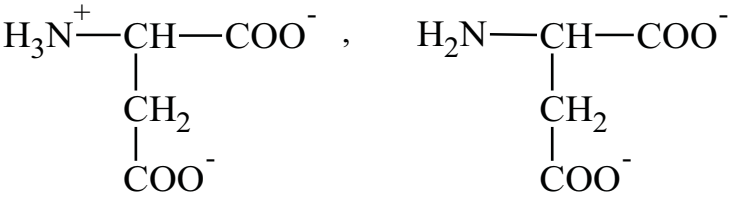
Asp حمض أميني حامضي

0,25 $$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2}$$

0,25 $$pH_i = \frac{1,88 + 3,66}{2} \qquad \boxed{pH_i = 2,77}$$

جـ - الصيغتين الأيونيتين للحمض الأميني Asp عند pH=9,60: أي عند $pH=pKa_2$

2x0,25



التمرين الثالث: (06 نقاط)

I- 1) إيجاد قيمة التغير في الطاقة الداخلية ΔU عند 25°C:

01,00 $$HCl_{(g)} + \frac{1}{4}O_{2(g)} \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_{2(g)} + \frac{1}{2}H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_r^\circ = -51\ kJ.mol^{-1}$$

0,50 $\Delta H_r^\circ = \Delta U + \Delta n_g RT \Rightarrow \Delta U = \Delta H_r^\circ - \Delta n_g RT$, $T = 25+273 = \underline{298K}$

0,25 $$\Delta n_g = \frac{1}{2} - \left(1 + \frac{1}{4}\right) = -0,75$$

$$\Delta U = -51 - \left[(-0,75) \times 8,314 \times 298 \times 10^{-3}\right]$$

0,25 $$\boxed{\Delta U = -49,14\ kJ.mol^{-1}}$$

2) حساب الأنطالبي $\Delta H_f^\circ(HCl_{(g)})$:

$$HCl_{(g)} + \frac{1}{4}O_{2(g)} \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_{2(g)} + \frac{1}{2}H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_r^\circ = -51\ kJ.mol^{-1}$$

01,00 $$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

0,50 $$\Delta H_r^\circ = \left[\frac{1}{2}\Delta H_f^\circ\left(Cl_{2(g)}\right) + \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ\left(H_2O_{(\ell)}\right)\right] - \left[\Delta H_f^\circ\left(HCl_{(g)}\right) + \frac{1}{4}\Delta H_f^\circ\left(O_{2(g)}\right)\right]$$

$$-51 = \left[\frac{1}{2}(0) + \frac{1}{2}(-286)\right] - \left[\Delta H_f^\circ\left(HCl_{(g)}\right) + \frac{1}{4}(0)\right]$$

$$\Delta H_f^\circ\left(HCl_{(g)}\right) = 51 - 143$$

0,50 $$\boxed{\Delta H_f^\circ\left(HCl_{(g)}\right) = -92\ kJ.mol^{-1}}$$

3) أ- إكمال المخطط:

$$HCl_{(g)} + \frac{1}{4}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_r^\circ} \frac{1}{2}Cl_{2(g)} + \frac{1}{2}H_2O_{(\ell)}$$

$$E_{H-Cl} \downarrow \qquad \frac{1}{4}E_{O=O} \downarrow \qquad \uparrow -\frac{1}{2}\Delta H_{Vap}^\circ(H_2O_{(\ell)})$$

$$H_{(g)} + Cl_{(g)} + \frac{1}{2}O_{(g)} \xrightarrow[-E_{O-H}]{-\frac{1}{2}E_{Cl-Cl}} \frac{1}{2}Cl_{2(g)} + \frac{1}{2}H_2O_{(g)}$$

4x0,25

01,75

ب- حساب أنطالبي التبخر للماء $\Delta H_{Vap}^\circ(H_2O_{(\ell)})$ عند 25°C:

0,25 $$\Delta H_r^\circ = E_{H-Cl} + \frac{1}{4}E_{O=O} - \frac{1}{2}E_{Cl-Cl} - E_{O-H} - \frac{1}{2}\Delta H_{vap}^\circ\left(H_2O_{(\ell)}\right)$$

$$\Delta H_{vap}^\circ\left(H_2O_{(\ell)}\right) = 2\left[E_{H-Cl} + \frac{1}{4}E_{O=O} - \frac{1}{2}E_{Cl-Cl} - E_{O-H} - \Delta H_r^\circ\right]$$

0,25 $$\Delta H_{vap}^\circ\left(H_2O_{(\ell)}\right) = 2\left[431 + \frac{1}{4}(498) - \frac{1}{2}(243) - 463 - (-51)\right]$$

0,25 $$\boxed{\Delta H_{vap}^\circ\left(H_2O_{(\ell)}\right) = 44 kJ.mol^{-1}}$$

4) حساب الأنطالبي ΔH_r° عند 120°C:

02,25 هناك تغير في الحالة الفيزيائية للماء من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية

$$T_0 = 25 + 273 = 298K \ , \ T_1 = 100 + 273 = 373K \ , \ T_2 = 120 + 273 = 393K$$

0,50 $$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^{T_1} \Delta Cp_1 dT + \frac{1}{2}\Delta H_{vap}^\circ\left(H_2O_{(\ell)}\right) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta Cp_2 dT$$

0,25 $$\Delta Cp_1 = \left[\frac{1}{2}Cp\left(Cl_{2(g)}\right) + \frac{1}{2}Cp\left(H_2O_{(\ell)}\right)\right] - \left[Cp\left(HCl_{(g)}\right) + \frac{1}{4}Cp\left(O_{2(g)}\right)\right]$$

$$\Delta Cp_1 = \left[\frac{1}{2}(33,91) + \frac{1}{2}(75,29)\right] - \left[(29,12) + \frac{1}{4}(29,36)\right]$$

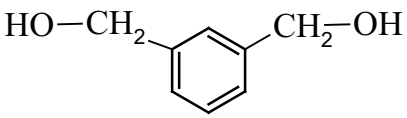
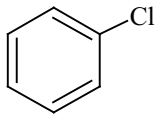
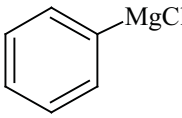
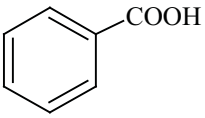
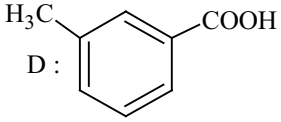
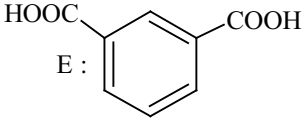
0,25 $$\underline{\Delta Cp_1 = 18,14 \ J.mol^{-1}.K^{-1}}$$

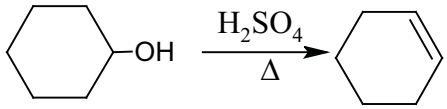
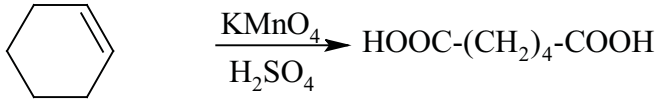
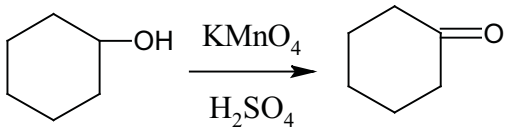
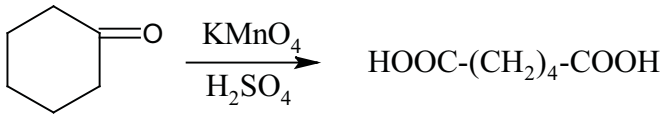
0,25 $$\Delta Cp_2 = \left[\frac{1}{2}Cp\left(Cl_{2(g)}\right) + \frac{1}{2}Cp\left(H_2O_{(g)}\right)\right] - \left[Cp\left(HCl_{(g)}\right) + \frac{1}{4}Cp\left(O_{2(g)}\right)\right]$$

$$\Delta Cp_2 = \left[\frac{1}{2}(33,91) + \frac{1}{2}(33,58)\right] - \left[(29,12) + \frac{1}{4}(29,36)\right]$$

0,25 $$\underline{\Delta Cp_2 = -2,715 \ J.mol^{-1}.K^{-1}}$$

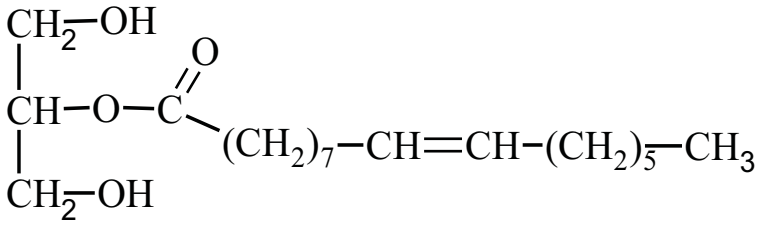
		$\Delta H^{\circ}_{393} = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{373} \Delta Cp_1 dT + \frac{1}{2}\Delta H^{\circ}_{vap}\left(H_2O_{(\ell)}\right) + \int_{373}^{393} \Delta Cp_2 dT$
	0,25	$\Delta H^{\circ}_{393} = \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta Cp_1\left(T_1 - T_0\right) + \frac{1}{2}\Delta H^{\circ}_{vap}\left(H_2O_{(\ell)}\right) + \Delta Cp_2\left(T_2 - T_1\right)$
		$\Delta H^{\circ}_{393} = -51000 + 18,14(373-298) + \frac{1}{2}(40700) - 2,715(393-373)$
		$\Delta H^{\circ}_{393} = -51000 + 1360,5 + 20350 - 54,3 = \underline{-29343,8\ J.mol^{-1}}$
	0,50	$\boxed{\Delta H^{\circ}_{393} = -29,34\ kJ.mol^{-1}}$

عناصر الإجابة (الموضوع الثاني)	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
التمرين الأول:(07 نقاط)		
1) أ- حساب الكتلة المولية للمونومير M_1 :		
$HOOC\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOH + 2NaOH \longrightarrow NaOOC\text{-}(CH_2)_n\text{-}COONa + 2H_2O$	0.25	**01,75**
$1mol(M_1) \longrightarrow 2mol(NaOH)$	0,50	
$\left.\begin{array}{l} M(M_1) \longrightarrow 2\times M(NaOH) \\ 0,73g \longrightarrow 0,5\times 20\times 10^{-3}\times 40 \end{array}\right\} \Rightarrow M(M_1)=\dfrac{0,73g\times 2\times M(NaOH)}{0,5\times 20\times 10^{-3}\times 40}$		
$M(M_1)=146g.mol^{-1}$	0,25	
طريقة أخرى:		
$n(NaOH)=2n(M_1) \Rightarrow n(M_1)=\dfrac{n(NaOH)}{2}=\dfrac{C\times V}{2}=\dfrac{0,5\times 20\times 10^{-3}}{2}=5\times 10^{-3}mol$		
$M(M_1)=\dfrac{m}{n(M_1)}=\dfrac{0,73}{5\times 10^{-3}}=146g.mol^{-1}$		
ب- استنتاج الصيغة نصف المفصلة للمونومير M_1:		
لدينا:		
$HOOC\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOH$	0,25	
$M(M_1)=14n+90=146 \Rightarrow n=\dfrac{146-90}{14}=4$, $HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH$	0,50	
2) أ- استنتاج صيغة المونومير M_2 :		
	0,50	**4,25**
ب - إيجاد الصيغ نصف المفصلة للمركبات:		
A:  B:  C: 	5x0,50	
D:  E: 		
جـ- نوع البلمرة في التفاعل رقم 6: بلمرة بالتكاثف	0,50	

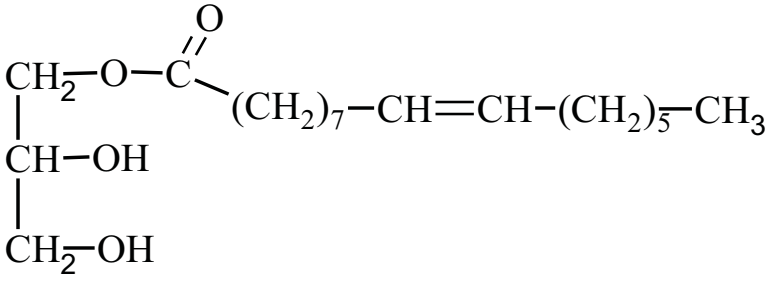
	0,25	**د-** حساب درجة البلمرة : $M_{motif}=14\times12+16+4\times16=248g.mol^{-1}$
	0,50	$n=\frac{M_p}{M_{motif}}=\frac{248000}{248}=1000$
		3) كتابة معادلتي التفاعلين:
	0,50	
	0,50	
01,00		ملاحظة: تقبل الإجابة التالية
		
		
		التمرين الثاني :(06 نقاط)
		-I
		1) **أ-** إيجاد الصيغة نصف المفصلة للحمض (B) :
01,25	0,25	$\left.\begin{array}{l}1mol\ B\longrightarrow 1mol\ KOH\\ M_B(g/mol)\longrightarrow 56\ (g/mol)\\ 2,6\ g\longrightarrow 1,12g\end{array}\right\}\Rightarrow M_B=\frac{2,6\times56}{1,12}=130g.mol^{-1}$
	0,25	$CH_3-(CH_2)_n-COOH$
	0,25	$15+14n+45=130\Rightarrow n=\frac{130-60}{14}=5$
	0,25	$B:\ CH_3-(CH_2)_5-COOH$
		ب - استنتاج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (A):
	0,25	$A:\ CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
		2) **أ-** إيجاد عدد الروابط المضاعفة الموجودة في الغليسريد (G):
01,75	0,50	$\left.\begin{array}{l}1mol\ G\longrightarrow x\ mol\ I_2\\ 0,1\ mol\longrightarrow\frac{25,4}{254}\ mol\end{array}\right\}\Rightarrow x=1$
		توجد رابطة مزدوجة واحدة في الغليسريد (G).

ب- بما أن الغليسريد يحتوي على رابطة مزدوجة واحدة فإنه أحادي الغليسريد والصيغ نصف المفصلة الممكنة له هي:

0,25



0,25



ج- حساب قرينة اليود للغليسريد (G) :

0,25

$$M_G = 19\times12+36+4\times16 = 328 g.mol^{-1}$$

0,50

$$\left.\begin{array}{l} M_G \longrightarrow 254 \\ 328 \longrightarrow 254 \\ 100\ g \longrightarrow I_i \end{array}\right\} \Rightarrow I_i = \frac{254\times100}{328} = 77,44$$

ملاحظة: طريقة أخرى لحساب M_G:

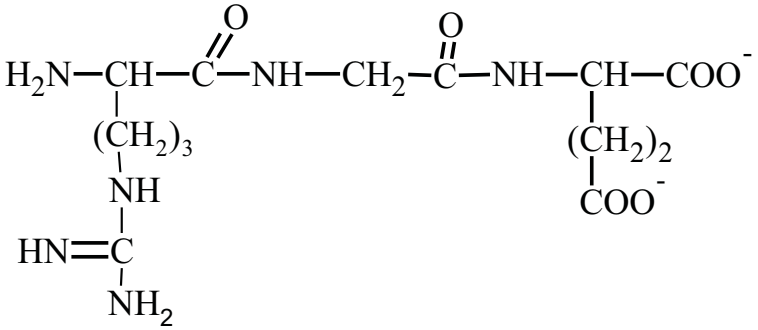
$$M_G + M_{H_2O} = M_{glycérol} + M_A$$

$$M_G = 92 + 254 - 18 = 328\ g.mol^{-1}$$

-II

1) صيغة ثلاثي الببتيد عند $pH = 13$:

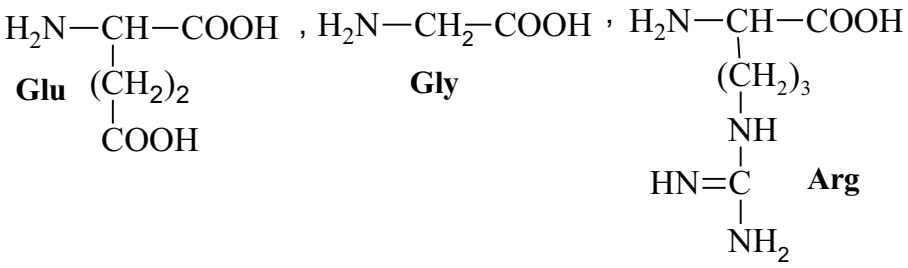
0,50



00,50

2) كتابة صيغ الأحماض الأمينية المكونة للبيبتيد:

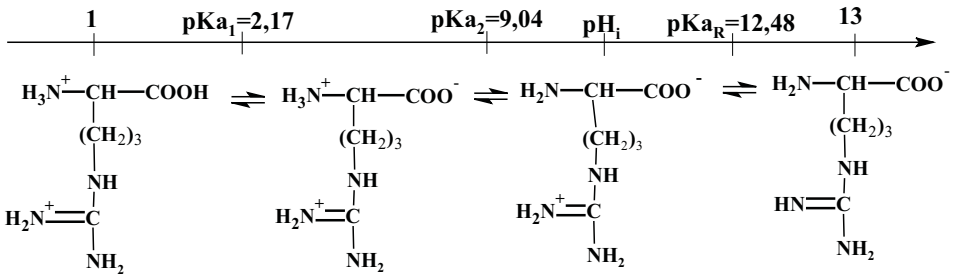
3x0,25



00,75

3) أ- كتابة الصيغ الأيونية لـ Arg عند تغير قيمة الـ pH من1 إلى 13:

01,75



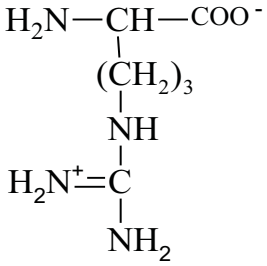
4x0,25

ب - حساب قيمة pH_i لـ Arg:

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

2x0,25

جـ - الصيغة السائدة لـ Arg عند pH=12 هي:



0,25

التمرين الثالث : (07 نقاط)

I – 1) حساب كمية الحرارة Q1 و Q_{fus}:

01,00

0,50 $Q_1 = m_2 c_g \Delta T = m_2 c_g (273 - T_2) = 10X2,03(273 - 271) = 40,6\ J$

0,25 $Q_{fus} = m_2 L_{f(glace)}$

0,25 $Q_{fus} = 10 \times 334,45 = 3344,5\ J$

2) حساب درجة حرارة التوازن T_{eq} :

01,00

0,25 $Q_2 = m_2 c_e (T_{eq} - 273) = 10 \times 4,185\ T_{eq} - 10 \times 4,185 \times 273 = 41,85\ T_{eq} - 11425,05$

0,25 $Q_3 = (C_{cal} + m_1 c_e)(T_{eq} - T_1) = (200 + 200 \times 4,185)T_{eq} - (200 + 200 \times 4,185)T_1$

$= 1037\ T_{eq} - 1037 \times 303 = 1037\ T_{eq} - 314211$

$\sum Q = 0$

0,25 $Q_1 + Q_{fus} + Q_2 + Q_3 = 0$

$40,6 + 3344,5 + 41,85\ T_{eq} - 11425,05 + 1037\ T_{eq} - 314211 = 0$

0,25 $1078.85\ T_{eq} - 322250,95 = 0 \Rightarrow T_{eq} = \dfrac{322250,95}{1078,85} = 298,7K = 25,7°C$

-II

1) أ- إكمال المخطط:

01,75

1,00

$$3C_{(S)} + \frac{9}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}N_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^\circ\left(C_3H_7\text{-}NH_{2(\ell)}\right)} C_3H_7\text{-}NH_{2(\ell)}$$

$$\downarrow 3\Delta H_{sub}^\circ\left(C_{(s)}\right) \quad \downarrow \frac{9}{2}E_{(H\text{-}H)} \quad \downarrow \frac{1}{2}E_{(N\equiv N)} \qquad \uparrow -\Delta H_{vap(C_3H_7\text{-}NH_2)}^\circ$$

$$3\,C_{(g)} + 9\,H_{(g)} + N_{(g)} \xrightarrow{-2E_{(C\text{-}C)} - E_{(C\text{-}N)} - 2E_{(N\text{-}H)} - 7E_{(C\text{-}H)}} C_3H_7\text{-}NH_{2(g)}$$

ب - حساب أنطالبي تشكل بروبيل أمين السائل $\Delta H_f^0\left(C_3H_7\text{-}NH_{2(\ell)}\right)$

0,50 $\Delta H_f^\circ\left(C_3H_7\text{-}NH_{2(\ell)}\right) = 3\Delta H_{sub(C)}^0 + \frac{9}{2}E_{(H\text{-}H)} + \frac{1}{2}E_{(N\equiv N)} - 2E_{(C\text{-}C)} - E_{(C\text{-}N)}$

$- 2E_{(N\text{-}H)} - 7E_{(C\text{-}H)} - \Delta H_{vap(C_3H_7\text{-}NH_2)}^0$

$\Delta H_f^0\left(C_3H_7\text{-}NH_{2(\ell)}\right) = 3(717) + \frac{9}{2}(436) + \frac{1}{2}(945) - 2(348) - 292 - 2(390) - 7(413) - 29,2$

0,25 $\boxed{\Delta H_f^0\left(C_3H_7\text{-}NH_{2(\ell)}\right) = -102,7\ kJ.mol^{-1}}$

2) أ- موازنة معادلة الاحتراق:

0,50

$$C_3H_7\text{-}NH_{2(\ell)} + \frac{21}{4}\,O_{2(g)} \longrightarrow 3\,CO_{2(g)} + \frac{9}{2}\,H_2O_{(\ell)} + \frac{1}{2}N_{2(g)}$$

01,25

ب - حساب انطالبي احتراق بروبيل أمين السائل $\Delta H_f^0\left(C_3H_7\text{-}NH_{2(\ell)}\right)$:

$$\Delta H^\circ_{comb}\left(C_3H_7\text{-}NH_{2(\ell)}\right) = \sum \Delta H^\circ_f(\text{produits}) - \sum \Delta H^\circ_f(\text{reactifs})$$

0,50

$$\Delta H^\circ_{comb}\left(C_3H_7\text{-}NH_{2(\ell)}\right) = 3\Delta H^\circ_f\left(CO_{2(g)}\right) + \frac{9}{2}\Delta H^\circ_f\left(H_2O_{(\ell)}\right) - \Delta H^\circ_f\left(C_3H_7\text{-}NH_{2(\ell)}\right) - \frac{21}{4}\Delta H^\circ_f\left(O_{2(g)}\right)$$

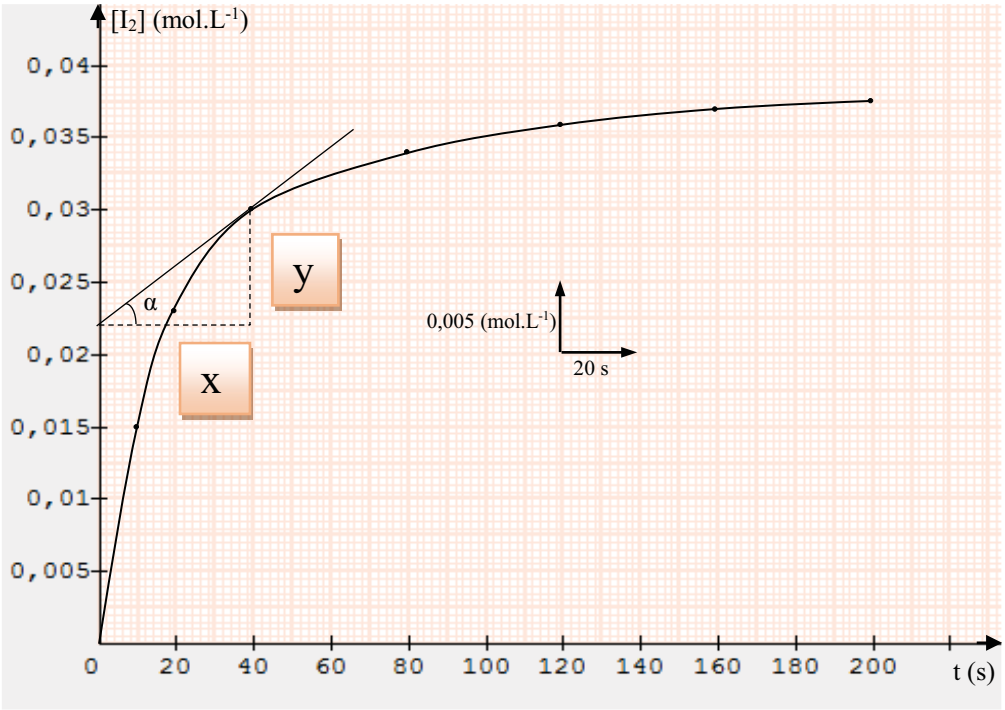
$$= 3(-393) + \frac{9}{2}(-286) - (-102,7) - \frac{21}{4}(0)$$

0,25

$$\boxed{\Delta H^\circ_{comb}\left(C_3H_7\text{-}NH_2\right)_{(\ell)} = -2363,3\ \text{kJ/mol}}$$

III- 1) رسم المنحنى $[I_2]=f(t)$:

01,00 01,00



2) حساب السرعة المتوسطة V_{moy}:

00,50 2x0,25

$$V_{moy} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{[I_2]_2 - [I_2]_1}{t_2 - t_1} = \frac{0,030 - 0,023}{40 - 20} = 3,5.10^{-4}\,mol.L^{-1}.s^{-1}$$

3) إيجاد قيمة السرعة اللحظية V_t عند $t=40s$:

00,50 0,25

$$tg\alpha = \frac{y \times 0.005}{x \times 20} = \frac{1.6 \times 0.005}{2 \times 20}$$

0,25

$$V_t = 2.10^{-4}\,mol.L^{-1}.s^{-1}$$