



الفرض (1) للثلاثي الثاني

التمرين الأول: (5, 11 ن)

يشتهر زيت الأرغان (L'huile d'argan) بفوائده الصحية و الجمالية إذ يدخل في تركيب العديد من مستحضرات التجميل .
تجارب أنجزت على عينة من هذا الزيت أوضحت أن قرينة تصبئه 194,4 Is , وأنه يحتوي أساسا على غليسيريدي ثلاثي (TG) كتلته M_{TG}= 880 g/mol وأن هذا الأخير يدخل في تركيبه نوعين من الأحماض الدهنية : AG₁ و AG₂

1- عرف قرينة التصبن I_S

2- أ- لتعديل 1g من الحمض الدهني AG₁ , لزم حجم قدره V=7.09 ml من محلول KOH تركيزه 0.5 mol/l . أحسب الكتلة المولية M_{AG1} .
ب- اكسدة AG₁ بمحلول KMnO₄ المركز بوجود H₂SO₄ يعطي حمض واحد أحادي كربوكسيلي RCOOH و حمض واحد ثنائي كربوكسيلي HOOCR'COOH , استنتج عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها AG₁ .
ج- أعط الصيغة المجملة و الصيغة نصف المفصلة لـ AG₁ إذا علمت أنه من النوع W₉ .

3- الحمض الدهني AG₂ يمتلك قرينة الحموضة Ia = 201,44 و قرينة اليود Ii = 274 .1

أ- احسب الكتلة المولية M_{AG2}
ب- احسب عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها
ج- استنتج صيغته المجملة و صيغته نصف المفصلة علما أن كتابته الرمزية من الشكل Cn : xΔ⁶.....

4- استنتج عدد كل من الأحماض الدهنية AG₁ و AG₂ التي يحتويها هذا الغليسيريدي .

المعطيات :

H : 1 g / mol

C : 12 g / mol

O : 16 g / mol

KOH : 56 g / mol

I₂ : 254 g / mol

5- أ- احسب قرينة الأسترة Ie و قرينة اليود Ii للغليسيريدي الثلاثي .

ب- استنتج قرينة الحموضة Ia لزيت الأرغان

6- اكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة للغليسيريدي الثلاثي .

الوثيقة (1)

المسافة المقطوعة (cm)	إتجاه الهجرة	الـ ح أ
2,5	(-)	A ₁
0,8	(-)	A ₂
0	لا يهاجر	A ₃

الوثيقة (2)

pHi	الجذر -R	الـ ح أ
9,74	-(CH ₂) ₄ -NH ₂	Lys
3,22	-(CH ₂) ₂ -COOH	Glu
2,77	-CH ₂ -COOH	Asp
5	-CH ₂ -SH	Cys
5,7	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	Tyr

الوثيقة (3)

pKa _R	pKa ₂	pKa ₁	الـ AA
10,53	8,95	2,18	Lys
9,67	4,25	2,19	Glu
9,60	3,66	1,88	Asp
8,18	10,28	1,96	Cys
10,1	9,19	2,20	Tyr

التمرين الثاني : (5, 8 ن)

الكازيين بروتين يتواجد في الحليب ومشتقاته و الببتيد (P) يمثل مقطع منه يتكون من ثلاث أحماض أمينية بالترتيب التالي : A₁-A₂-A₃

للكشف عن الأحماض الأمينية المكونة لهذا الببتيد تم تحليله مائيا و المزيج الناتج M خضع للهجرة الكهربائية عند pH = 5 الجدول الممثل في الوثيقة (1) يوضح نتائج هذه الهجرة

1- مستعينا بمعطيات الوثيقتين (1) و (2) استنتج نوع الأحماض الأمينية المكونة للببتيد مع الشرح .

2- مثل ترتيب الأحماض الأمينية في الببتيد (P) و أعط اسم الببتيد

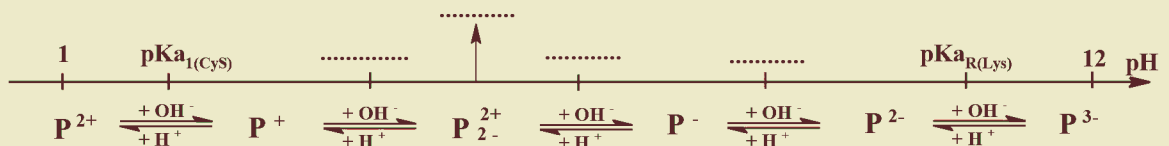
3- اعط الصيغة نصف المفصلة للببتيد (P) عند pH = 1 و pH = 12

4- أكمل التفاعلين الآتية ، ما دور كل تفاعل ؟



5- مستعينا بمعطيات الوثيقة (3) : أ- أكمل المخطط التالي :

ب- احسب pHi الببتيد (P)



التنقيط		تصحيح التمرين الأول (11,5 ن)	ملاحظات
الكلية	الجزئية		
1,0	1,0	<p>1- تعريف قرينة التصبن (Is) :</p> <p>هي كتلة البوتاس KOH ب (mg) اللازمة لتصبن كل الأستيرات (الثلاثية الغليسيريد) و الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في 1g من المادة الدهنية</p>	
3,0		<p>2- تعديل 1g من الحمض الدهني AG₁ ب محلول KOH :</p> <p>(أ) - حساب الكتلة المولية M_{AG1} :</p> $\text{RCOOH} + \text{KOH} \longrightarrow \text{RCOOK} + \text{H}_2\text{O}$ <p>عند نقطة التكافؤ (او التعديل) : $n_{\text{AG1}} = n_{\text{KOH}} = C_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}}$</p> <p>$n_{\text{AG1}} = 0,5 \cdot 7,09 \cdot 10^{-3} \implies n_{\text{AG1}} = 3,545 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$</p> <p>$n_{\text{AG1}} = \frac{m}{M_{\text{AG1}}} \implies M_{\text{AG1}} = \frac{m}{n_{\text{AG1}}} = \frac{1}{3,545 \cdot 10^{-3}}$</p> <p>$\implies M_{\text{AG1}} = 282 \text{ g / mol}$</p> <p>(ب) - عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها الحمض AG₁: رابطة واحدة (x=1)</p> <p>(ج) - الصيغة المجملة و نصف المفصلة للحمض AG₁ :</p> <p>صيغة الجزئية المجملة : صيغته الجزئية العامة هي من النوع :</p> <p>$C_n H_{2n-2x} O_2$; $x = 1$; $C_n H_{2n-2} O_2$</p> <p>$M_{\text{AG1}} = 12n + 2n - 2 + 32 = 14n + 30$</p> <p>$n = \frac{M_{\text{AG1}} - 30}{14} = \frac{282 - 30}{14} \implies n = 18$</p> <p>منه الصيغة المجملة للحمض الدهني AG₁ : $C_{18}H_{34}O_2$ ✓</p> <p>صيغة نصف المفصلة : علما أنه من النوع ω₉ :</p> <p>$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$</p>	<p>يمكن استعمال قاعدة ثلاثية بدلا من علاقة كمية المادة لـ n_{AG1}</p> <p>يمثل عدد الأحماض الثنائية الكربوكسيل</p> <p>يجب اعطاء الصيغة العامة أولا</p>
3,0		<p>3- للحمض الدهني AG₂ قرينة حموضة (Ia = 201,44) و قرينة يود (Ii = 274,1) :</p> <p>(أ) - حساب الكتلة المولية M_{AG2} :</p> <p>1 mol de AG₂ \longrightarrow 1 mol de KOH</p> <p>$M_{\text{AG2}} \longrightarrow 56 \cdot 10^3 \text{ mg}$</p> <p>$1 \text{ g} \longrightarrow \text{Ia}$</p> <p>$M_{\text{AG2}} = \frac{56 \cdot 10^3}{\text{Ia}}$</p> <p>$M_{\text{AG2}} = \frac{56 \cdot 10^3}{201,44} \implies M_{\text{AG2}} = 278 \text{ g / mol}$</p>	<p>لا ننسى أن قرينة الحموضة Ia تحسب بالنسبة لـ 1g من المادة الدهنية</p>

(ب) - حساب عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها الحمض :

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ mol de } AG_2 \longrightarrow x \text{ mol de } I_2 \\
 M_{AG_2} \longrightarrow x \cdot 254 \text{ g} \\
 100 \text{ g} \longrightarrow I_i \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \text{ mol de } AG_2 \\ M_{AG_2} \\ 100 \text{ g} \end{array}} \right\} x = \frac{M_{AG_2} \cdot I_i}{100 \cdot 254} \\
 x = \frac{278 \cdot 274,1}{100 \cdot 254} \Rightarrow x = 3
 \end{array}$$

0,75

لا ننسى أن قرينة اليود I_i تحسب بالنسبة لـ 100 g من المادة الدهنية

(ج) - الصيغة المجملة ونصف المفصلة للحمض AG₂ : علما أنه من النوع 3Δ⁶,... C₁₈

$$\text{الصيغة الجزيئية العامة : } \Rightarrow C_n H_{2n-2x} O_2 ; x=3 ; C_n H_{2n-6} O_2$$

0,25

يجب اعطاء الصيغة العامة أولا

0,25

$$\begin{array}{l}
 AG_2 \\
 14n + 26
 \end{array}$$

0,25

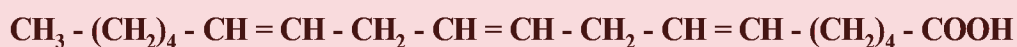
$$n = \frac{M_{AG_2} - 26}{14} = \frac{278 - 26}{14} \Rightarrow n = 18$$

0,25

$$\text{الصيغة المجملة للحمض الدهني } AG_2 : C_{18}H_{30}O_2$$

⇒ الصيغة نصف المفصلة :

0,5



4- استنتاج عدد الجزيئات من AG₁ و AG₂ التي يحتويها الغليسريد الثلاثي (TG):

الحمض AG_x يمكن أن يكون AG₂ أو AG₁

1,25

0,25

$$M_{Gly} + M_{AG_1} + M_{AG_2} + M_{AG_x} = M_{TG} + 3 M_{H_2O}$$

0,25

$$M_{AG_x} = M_{TG} + 3 M_{H_2O} - M_{Gly} - M_{AG_1} - M_{AG_2}$$

0,25

$$M_{Gly} = M_{C_3H_8O_3} = (12 \times 3) + (1 \times 8) + (16 \times 3) = 92 \text{ g/mol}$$

0,25

$$M_{AG_x} = 880 + 3(18) - 92 - 282 - 278 = 282 \text{ g/mol}$$

0,25

⇒ الحمض AG_x ما هو إلا الحمض AG₁ منه فإن الغليسريد الثلاثي يدخل في تركيبه جزيئين من AG₁ و جزيء واحد من AG₂

5- (أ) حساب قرينة الأسترة (Ie) و قرينة اليود (Ii) للغليسريد الثلاثي (TG) :

⇒ حساب قرينة الأسترة (Ie) :

2,25

0,75

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ mol de } TG \longrightarrow 3 \text{ mol de } KOH \\
 M_{TG} \longrightarrow 3 \cdot 56 \cdot 10^3 \text{ mg} \\
 1 \text{ g} \longrightarrow I_e \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \text{ mol de } TG \\ M_{TG} \\ 1 \text{ g} \end{array}} \right\} I_e = \frac{3 \cdot 56 \cdot 10^3}{M_{TG}}
 \end{array}$$

$$I_e = \frac{3 \cdot 56 \cdot 10^3}{880} \Rightarrow I_e = 190,9$$

⇒ حساب قرينة اليود (Ii) :

0,75

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ mol de } TG \longrightarrow 5 \text{ mol de } I_2 \\
 M_{TG} \longrightarrow 5 \cdot 254 \text{ g} \\
 100 \text{ g} \longrightarrow I_i \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \text{ mol de } TG \\ M_{TG} \\ 100 \text{ g} \end{array}} \right\} I_i = \frac{5 \cdot 254 \cdot 100}{M_{TG}}
 \end{array}$$

$$I_i = \frac{5 \cdot 254 \cdot 100}{880} \Rightarrow I_i = 144,32$$

(ب) - حساب قرينة الحموضة (Ia) لزيت الأرغان :

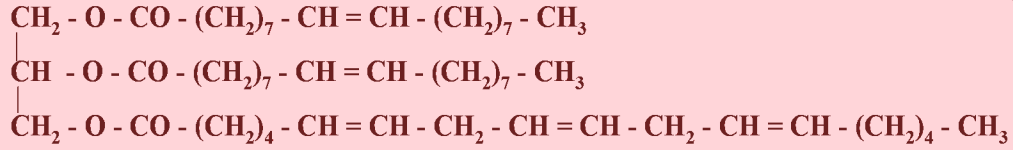
0,75

$$I_s = I_e + I_a \Rightarrow I_a = I_s - I_e \Rightarrow I_a = 194,4 - 190,9 \Rightarrow I_a = 3,5$$

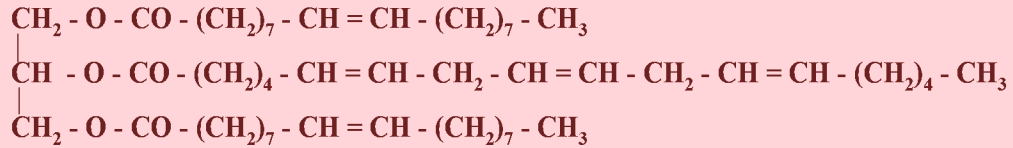
6- الصيغ نصف المفصلة الممكنة للجليسرید الثلاثي (TG) :

1,0

0,5



0,5



التقطيط

الكلبي الجزئي

تصحيح التمرين الثاني (8,5 ن)

ملاحظات

2,25

0,75

1- استنتاج نوع الأحماض الأمينية مع التبرير :

نوع الحمض الأميني	المقارنة	الشكل الأيوني	اتجاه الهجرة	
الليزين (Lys) هو اسرع	$\text{pH} \ll \text{pHi}$	كاتيون A^+	نحو القطب (-)	A1
التيروسين (Tyr) هو أبطء	$\text{pH} < \text{pHi}$	كاتيون A^+	نحو القطب (-)	A2
السيستين (Cys)	$\text{pH} = \text{pHi}$	زويتريون A^+	لا يهاجر	A3

كلما كان pH الوسط قريب من الـ pHi كلما كانت سرعة الهجرة بطيئة و كانت المسافة المقطوعة صغيرة و العكس صحيح

0,75

0,25

2- ترتيب الأحماض في الببتيد (P) : Lys – Tyr – Cys

ليزيل – تروزيل – سيستين : تسميته :

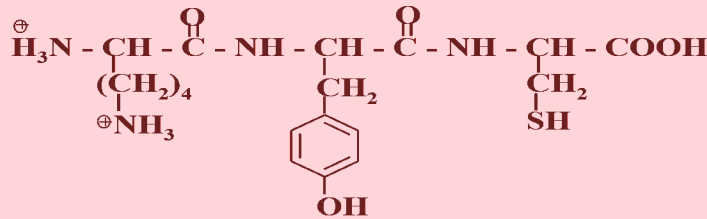
التسمية تكون من اليسار الى اليمين

1,0

0,5

3- الصيغ نصف المفصلة للببتيد (P) :

عند $\text{pH}=1$: كاتيون P^{2+}



عند $\text{pH}=1$: أنيون P^{3-}

0,5

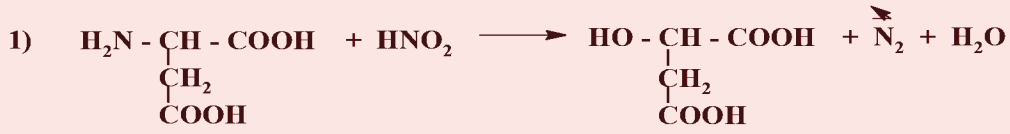


لا ننسى تأين المجموعتين -OH و -SH لأنها تمتلك ثوابت pKaR

4- اكمال التفاعلات :

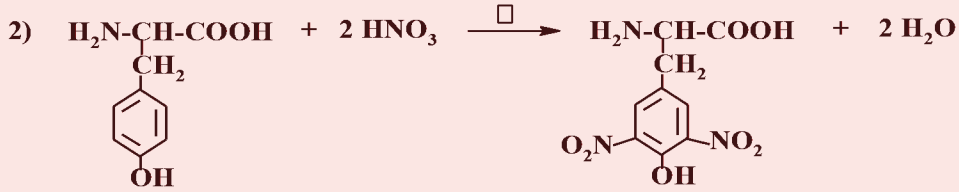
2,5

0,75



انتزاع المجموعة
الأمينية -NH₂

0,75



نترجة النواة البنزينية
في الوضعتين أرتو
بالنسبة للمجموعة
-OH

0,5

دور التفاعل (1) : هو تحديد عدد المجاميع الامينية في الببتيد او البروتين

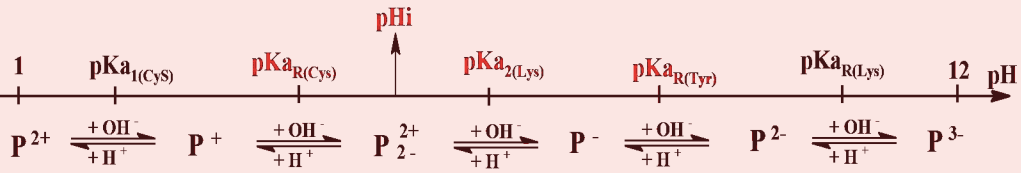
0,5

دور التفاعل (2) : هو الكشف عن الأحماض الامينية العطرية التي تدخل في تركيب الببتيدات و البروتينات

5- (أ) اكمال المخطط :

2,0

1,0



نحترم تزايد قيمة
الـ pH عند ترتيب
مختلف الثوابت pKa

(ب) حساب الـ pHi للببتيد P :

1,0

$$\text{pHi} = \frac{\text{pKa}_{\text{R(Cys)}} + \text{pKa}_{2(\text{Lys})}}{2} \Rightarrow \text{pHi} = \frac{8,18 + 8,95}{2}$$

$$\text{pHi} = 8,56$$