



الفرض (1) للثلاثي الثاني

التمرين الأول: (5, 11 ن)

يشتهر زيت الأرغان (L'huile d'argan) بفوائده الصحية والجمالية إذ يدخل في تركيب العديد من مستحضرات التجميل .
تجارب أنجزت على عينة من هذا الزيت أوضحت أن قرينة تصبئه $I_s = 194,4$, وأنه يحتوي أساسا على غليسيريد ثلاثي (TG) كتلته $M_{TG} = 880 \text{ g/mol}$ وأن هذا الأخير يدخل في تركيبه نوعين من الأحماض الدهنية : AG_1 و AG_2

1- عرف قرينة التصبن I_s

2- أ- لتعديل 1g من الحمض الدهني AG_1 , لزم حجم قدره $V = 7.09 \text{ ml}$ من محلول KOH تركيزه 0.5 mol/l . أحسب الكتلة المولية M_{AG_1} .
ب- أكسدة AG_1 بمحلول $KMnO_4$ المركز بوجود H_2SO_4 يعطي حمض واحد أحادي كربوكسيلي $RCOOH$ و حمض واحد ثنائي كربوكسيلي $HOOCR'COOH$, استنتج عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها AG_1 .
ج- أعط الصيغة المجملة و الصيغة نصف المفصلة لـ AG_1 إذا علمت أنه من النوع W_9 .

3- الحمض الدهني AG_2 يمتلك قرينة الحموضة $I_a = 201,44$ و قرينة اليود $I_i = 274.1$.

أ- احسب الكتلة المولية M_{AG_2}
ب- احسب عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها
ج- استنتج صيغته المجملة و صيغته نصف المفصلة علما أن كتابته الرمزية من الشكل $C_n : x\Delta^6 \dots$.

4- استنتج عدد كل من الأحماض الدهنية AG_1 و AG_2 التي يحتويها هذا الغليسيريد .

المعطيات :
H : 1 g/mol
C : 12 g/mol
O : 16 g/mol
KOH : 56 g/mol
 I_2 : 254 g/mol

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	$-CH_2-C_6H_4-OH$	Tyr

الوثيقة (3)

pKa _R	pKa ₂	pKa ₁	الـ ح أ
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 : $A_1-A_2-A_3$

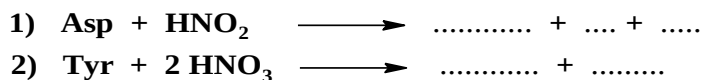
للكشف عن الأحماض الأمينية المكونة لهذا الببتيد تم تحليله مائيا و المزيج الناتج M خضع للهجرة الكهربائية عند $pH = 5$ الجدول الممثل في الوثيقة (1) يوضح نتائج هذه الهجرة

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

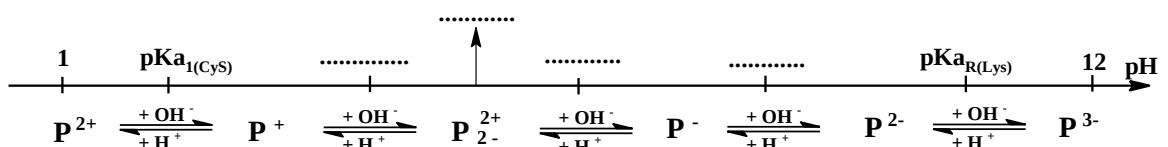
3- أعط الصيغة نصف المفصلة للببتيد (P) عند $pH = 1$ و $pH = 12$

4- أكمل التفاعلين الآتية ، ما دور كل تفاعل ؟



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

ب- احسب pHi الببتيد (P)



التنقيط		ملاحظات
الكلية	الجزئية	تصحيح التمرين الأول (11,5 ن)
1,0	1,0	1- تعريف قرينة التصبن (Is) : هي كتلة البوتاس KOH بـ (mg) اللازمة لتصبن كل الأستيرات (الثلاثية الغليسريد) و الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في 1g من المادة الدهنية
3,0		2- تعديل 1g من الحمض الدهني AG₁ بـ محلول KOH : (أ) - حساب الكتلة المولية M_{AG1} : $RCOOH + KOH \longrightarrow RCOOK + H_2O$ عند نقطة التكافؤ (او التعديل) : $n_{AG1} = n_{KOH} = C_{KOH} \cdot V_{KOH}$ $n_{AG1} = 0,5 \cdot 7,09 \cdot 10^{-3} \Rightarrow n_{AG1} = 3,545 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $n_{AG1} = \frac{m}{M_{AG1}} \Rightarrow M_{AG1} = \frac{m}{n_{AG1}} = \frac{1}{3,545 \cdot 10^{-3}}$ $\Rightarrow M_{AG1} = 282 \text{ g / mol}$ (ب) - عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها الحمض AG₁ : <u>رابطه واحدة (x=1)</u> (ج) - الصيغة المجملة و نصف المفصلة للحمض AG₁ : الصيغة الجزئية المجملة : صيغته الجزئية العامة هي من النوع : $C_n H_{2n-2x} O_2 ; x = 1 ; C_n H_{2n-2} O_2$ $M_{AG1} = 12n + 2n - 2 + 32 = 14n + 30$ $n = \frac{M_{AG1} - 30}{14} = \frac{282 - 30}{14} \Rightarrow n = 18$ ✓ منه الصيغة المجملة للحمض الدهني AG₁ : $C_{18}H_{34}O_2$ الصيغة نصف المفصلة : علما أنه من النوع O₉ : $CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$
		3- للحمض الدهني AG₂ قرينة حموضة (Ia = 201,44) و قرينة يود (Ii = 274,1) : (أ) - حساب الكتلة المولية M_{AG2} : $1 \text{ mol de } AG_2 \longrightarrow 1 \text{ mol de } KOH$ $\left. \begin{array}{l} M_{AG2} \longrightarrow 56 \cdot 10^3 \text{ mg} \\ 1 \text{ g} \longrightarrow Ia \end{array} \right\} M_{AG2} = \frac{56 \cdot 10^3}{Ia}$ $M_{AG2} = \frac{56 \cdot 10^3}{201,44} \Rightarrow M_{AG2} = 278 \text{ g / mol}$
		لا ننسى أن قرينة الحموضة Ia تحسب بالنسبة لـ 1g من المادة الدهنية

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

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

0,75

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

(ج)- الصيغة المجملة و نصف المفصلة للحمض AG_2 : علما أنه من النوع $3\Delta^{6, \dots} C_{18}$

يجب اعطاء الصيغة العامة أولا

0,25

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

0,25

$$AG_2 \quad \quad \quad 14n + 26$$

0,25

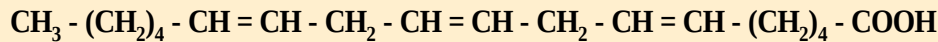
$$n = \frac{M_{AG_2} - 26}{14} = \frac{278 - 26}{14} \Rightarrow n = 18$$

0,25

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

الصيغة نصف المفصلة :

0,5



4- استنتاج عدد الجزيئات من AG_1 و AG_2 التي يحتويها الغليسيريد الثلاثي (TG):

الحمض AG_x يمكن أن يكون AG_2 أو AG_1

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 AG_1 منه فان الغليسيريد الثلاثي يدخل في تركيبه جزيئين من AG_1 و جزيء واحد من AG_2

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

حساب قرينة الأسترة (Ie) :

2,25

0,75

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ mol de TG} & \longrightarrow & 3 \text{ mol de KOH} \\ M_{TG} & \longrightarrow & 3 \cdot 56 \cdot 10^3 \text{ mg} \\ 1 \text{ g} & \longrightarrow & Ie \end{array} \left\{ \begin{array}{l} Ie = \frac{3 \cdot 56 \cdot 10^3}{M_{TG}} \\ Ie = \frac{3 \cdot 56 \cdot 10^3}{880} \Rightarrow Ie = 190,9 \end{array} \right.$$

حساب قرينة اليود (Ii) :

0,75

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ mol de TG} & \longrightarrow & 5 \text{ mol de } I_2 \\ M_{TG} & \longrightarrow & 5 \cdot 254 \text{ g} \\ 100 \text{ g} & \longrightarrow & Ii \end{array} \left\{ \begin{array}{l} Ii = \frac{5 \cdot 254 \cdot 100}{M_{TG}} \\ Ii = \frac{5 \cdot 254 \cdot 100}{880} \Rightarrow Ii = 144,32 \end{array} \right.$$

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

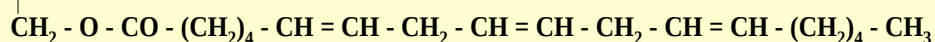
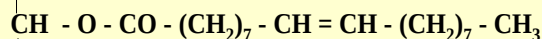
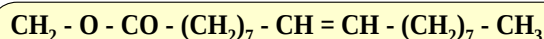
0,75

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

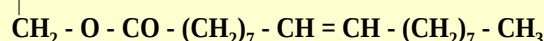
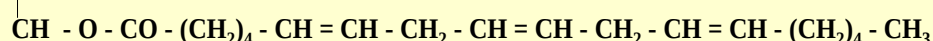
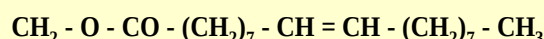
6- الصيغ نصف المفصلة الممكنة للجليسيريد الثلاثي (TG) :

1,0

0,5



0,5



ملاحظات

تصحيح التمرين الثاني (8,5 ن)

التنقيط

الكلية الجزئية

2,25

0,75

0,75

0,75

نوع الحمض الأميني	المقارنة	الشكل الأيوني	اتجاه الهجرة	
الليزين (Lys) هو اسرع	$pH << pHi$	كاتيون A^+	نحو القطب (-)	A1
التيروسين (Tyr) هو أبطء	$pH < pHi$	كاتيون A^+	نحو القطب (-)	A2
السيستئين (Cys)	$pH = pHi$	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

0,5

Lys – Tyr – Cys

2- ترتيب الأحماض في الببتيد (P):

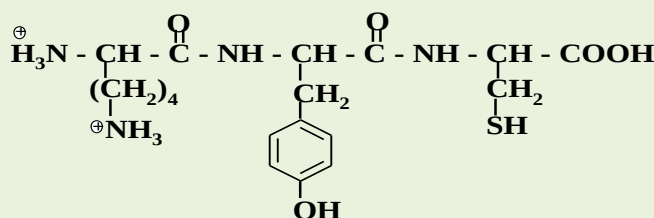
ليزيل – تروزيل – سيستئين

تسميته :

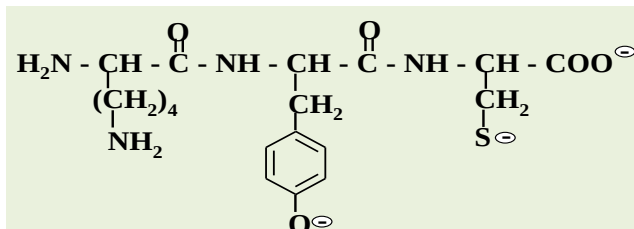
التسمية تكون من اليسار الى اليمين

3- الصيغ نصف المفصلة للببتيد (P) :

عند $pH=1$: كاتيون P^{2+}



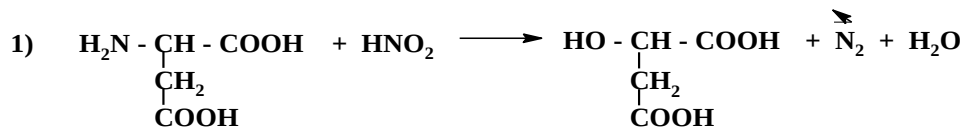
عند $pH=1$: أنيون P^{3-}



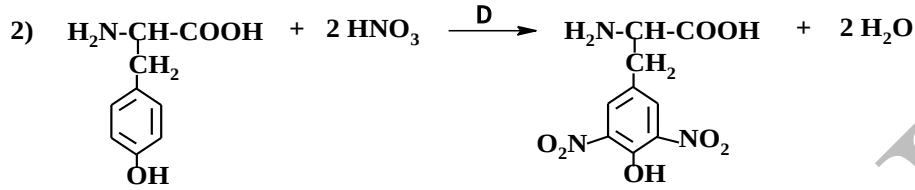
لا ننسى تأين المجموعتين -SH و -OH لأنها تمتلك ثوابت pKa_R

0,5

4- اكمال التفاعلات :



انتزاع المجموعة
الأمينية -NH₂

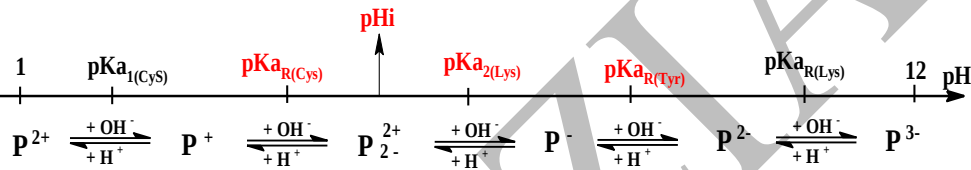


نتيجة النواة البنزينية
في الوضعيتين أرتو
بالنسبة للمجموعة
-OH

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

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

5- (أ) اكمال المخطط :



نحترم تزايد قيمة
الـ pH عند ترتيب
مختلف الثوابت pKa

(ب)- حساب الـ pHi للببتيد P :

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

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