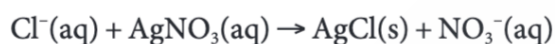


3. La reacció en cadena de la polimerasa (coneguda com a PCR) és una tècnica de biologia molecular que consisteix a sintetitzar moltes vegades un fragment de DNA utilitzant una polimerasa (enzim) que pot treballar a temperatures elevades. Quan fem una reacció de PCR, barregem en un tub d'assaig diferents ingredients, com per exemple la polimerasa i el DNA de l'organisme que volem estudiar, i, a més, fixem un pH i una concentració d'ions Mg^{2+} perquè l'enzim treballi adequadament.

a) Suposem que en el tub on efectuem una PCR treballem amb una solució de $MgCl_2$ $5,0 \times 10^{-3} M$ i un pH fix de 8,3. Digueu, a partir dels càlculs necessaris, si en aquestes condicions precipita l'hidròxid de magnesi i justifiqueu la resposta.

[1,25 punts]

b) Per a determinar la puresa d'una mostra que conté $MgCl_2(s)$, podem efectuar una valoració de precipitació de l'ió clorur amb una solució de nitrat de plata:



Pesem 0,6255 g de mostra i la dissolem en aigua fins a obtenir 100,0 mL de solució. En valorar 10 mL d'aquesta solució, hem necessitat 8,3 mL de nitrat de plata 0,1550 M per a arribar al punt final de la valoració. Quina és la puresa de la mostra, expressada com a percentatge en massa de $MgCl_2$?

[1,25 punts]

DADES: Masses atòmiques relatives: Mg = 24,3; Cl = 35,5.

Producte de solubilitat de l'hidròxid de magnesi: $K_{ps} = 1,10 \times 10^{-12}$.

Constant d'ionització de l'aigua: $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$.

Solució:

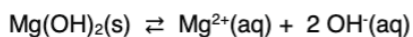
Pregunta 3a

Formulació. Hidròxid de magnesi: $\text{Mg}(\text{OH})_2$

[– 0,5 p si no formulen bé]

Justificar si precipita $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Reacció de solubilitat del $\text{Mg}(\text{OH})_2$: (també poden escriure la reacció de precipitació)



El producte de solubilitat de l'hidròxid de magnesi es pot escriure com:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2$$

[0,25 p]

Perquè precipiti, cal que el valor Q sigui superior a la K_{ps} :

Precipitació $\Rightarrow Q > K_{ps}$

[0,2 p]

- Concentració de Mg^{2+}

$$5,0 \times 10^{-3} \text{ mol MgCl}_2 / \text{L} \times (1 \text{ mol Mg}^{2+} / 1 \text{ mol MgCl}_2) = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol Mg}^{2+}/\text{L}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

[0,1 p]

- Concentració de OH^{-}

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^{+}]$$

$$\text{Si pH} = 8,3 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-8,3} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 5,01 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^{+}] \cdot [\text{OH}^{-}]$$

$$[\text{OH}^{-}] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^{+}] \Rightarrow [\text{OH}^{-}] = 1,00 \times 10^{-14} / 5,01 \times 10^{-9}$$

$$[\text{OH}^{-}] = 1,996 \times 10^{-6} \text{ M}$$

[0,3 p]

Es correcte si calculen el pOH ($\text{pH} + \text{pOH} = 14$); i després calculen la concentració d'ions hidròxid ($\text{pOH} = -\log [\text{OH}^{-}]$).

- Càlcul de Q i comparació amb K_{ps}

$$Q = [\text{Mg}^{2+}]_o \cdot [\text{OH}^{-}]_o^2 = (5,0 \times 10^{-3}) \cdot (1,996 \times 10^{-6})^2$$

$$Q = 1,99 \times 10^{-14} [0,2 \text{ p}]$$

$$\text{Dada: } K_{ps} = 1,10 \times 10^{-12}$$

Comparem:

$Q < K_{ps} \Rightarrow$ No precipitarà l'hidròxid de magnesi

[0,2 p]

Pregunta 3b

Puresa de la mostra de MgCl_2

Reacció de valoració: $\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{AgNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$

- Calculem els mols de Cl^- (en els 10 mL de mostra valorats)

$$\text{AgNO}_3 \quad V (\text{gastat}) = 8,3 \text{ mL} = 0,0083 \text{ L}$$

$$0,0083 \text{ L} \times (0,1550 \text{ mol / L}) = 1,2865 \times 10^{-3} \text{ mol de AgNO}_3 \text{ gastats}$$

Estequiometria de la reacció de valoració: 1 a 1

mol de AgNO_3 gastats = mol inicials de Cl^-

mol inicials de Cl^- = $1,2865 \times 10^{-3}$ (en els 10 mL)

[0,3p]

- Calculem els mols de Cl^- , en els 100 mL (en tota la mostra)

$$100 \text{ mL} \times (1,2865 \times 10^{-3} \text{ mol Cl}^- / 10 \text{ mL}) = 1,2865 \times 10^{-2} \text{ mol Cl}^-$$

[0,35p]

- Calculem la massa de MgCl_2 que hi ha a la mostra

Massa molecular (clorur de magnesi) = $(1 \times 24,3) + (2 \times 35,5) = 95,3 \text{ g/mol}$

$$1,2865 \times 10^{-2} \text{ mol Cl}^- \times (1 \text{ mol MgCl}_2 / 2 \text{ mol Cl}^-) \times (95,3 \text{ g MgCl}_2 / 1 \text{ mol MgCl}_2) = \\ = 0,6130 \text{ g MgCl}_2$$

[0,3 p]

- Calculem la puresa de la mostra:

Dada: massa mostra = 0,6225 g

Puresa = $(\text{massa de MgCl}_2 / \text{massa mostra}) \times 100$

Puresa = $(0,6130 / 0,6255) / 100$

Puresa = 98,0 %

[0,3 p]

- És correcte si fan els càlculs tots seguits emprant factors de conversió.
- És correcte si utilitzen la fórmula: $M \times V = M' \times V'$ (l'estequiometria de la reacció de valoració és 1 a 1)

2. Els halurs de plata precipitats en forma de cristalls molt fins s'utilitzen en plaques i pel·lícules fotogràfiques, ja que són molt sensibles a la llum.

Disposem de 100 mL d'una solució que conté els anions clorur, bromur i iodur, cadascun en la mateixa concentració 0,1 M. Hi afegim una solució molt concentrada de catió plata, d'una manera lenta i amb agitació contínua. Les sals d'halur de plata, que són el clorur de plata, el bromur de plata i el iodur de plata, tenen molt baixa solubilitat i precipiten a mesura que augmenta la concentració del catió.

- a) Calculeu a quina concentració del catió plata comencen a precipitar les tres sals d'halur de plata. Justifiqueu l'ordre de precipitació de les tres sals.

[1,25 punts]

- b) Com es veurà afectat l'equilibri de solubilitat de les tres sals si hi afegim una solució molt concentrada de clorur de sodi després de l'addició del catió plata?

[1,25 punts]

DADES: Productes de solubilitat: $K_{ps}(\text{clorur de plata}) = 1,8 \times 10^{-10}$;

$K_{ps}(\text{bromur de plata}) = 7,7 \times 10^{-13}$; $K_{ps}(\text{iodur de plata}) = 8,3 \times 10^{-17}$.

NOTA: Considereu negligible l'augment de volum en afegir la solució del catió.

Solució:

PREGUNTA 2a

Ordre de precipitació

Formulació.: clorur de plata AgCl; bromur de plata AgBr ; iodur de plata AgI.

[– 0,5p si no es formulen bé, ja siguin 1, 2 o 3 errors]

Les equacions de solubilitat es poden escriure (X anió halògen):

$$K_{ps}(\text{AgX}) = [\text{Ag}^+] [\text{X}^-]$$

[0,3p]

Donada la mateixa concentració d'anió $[\text{X}] = 0,1 \text{ M}$, la concentració mínima del catió per precipitar el corresponent halur de plata es pot simplificar:

$$[\text{Ag}^+] = K_{ps}(\text{AgX}) / 0,1$$

Kps: clorur de plata $1,8 \times 10^{-10}$; bromur de plata $7,7 \times 10^{-13}$; iodur de plata $8,3 \times 10^{-17}$

Pels tres anions:

Clorur: $[\text{Ag}^+] = 1,8 \times 10^{-10} / 0,1 = 1,8 \times 10^{-9} \text{ M}$

[0,2p]

Bromur: $[\text{Ag}^+] = 7,7 \times 10^{-13} / 0,1 = 7,7 \times 10^{-12} \text{ M}$

[0,2p]

Iodur: $[\text{Ag}^+] = 8,3 \times 10^{-17} / 0,1 = 8,3 \times 10^{-16} \text{ M}$

[0,2p]

El iodur de plata necessita menys concentració de plata per precipitar, per tant precipitarà primer; a continuació precipitarà el bromur de plata i finalment ho farà el clorur de plata.

[0,35p]

PREGUNTA 2b

Efecte clorur sòdic a la de precipitació dels halurs de plata

Formulació: Clorur de sodi, NaCl.

[– 0,5p si no es formula bé]

Abans d'afegir clorur sòdic, la dissolució conté els següents ions: H⁺, OH⁻, Ag⁺, Cl⁻, Br⁻, I⁻

L'addició de clorur sòdic incorpora els ions Na⁺ i Cl⁻.

El catió sodi podria reaccionar amb els halurs, però les sals d'halurs de sodi, com el NaCl, NaBr i NaI, presenten una alta solubilitat, per tant no precipiten.

El catió sodi no reacciona amb l'anió hidroxil, perquè aquest últim és una base molt forta.

L'anió clorur no reacciona amb el protó, perquè aquest últim és un àcid molt fort.

[0,25p]

L'anió clorur només pot interferir l'equilibri de solubilitat del clorur de plata:

$$[Ag^+] = K_{ps} (AgCl) / [Cl^-]$$

A l'augmentar la concentració de clorur, la concentració mínima necessària de catió plata per què precipiti el clorur de plata disminueix, per tant afavorim la precipitació de clorur de plata.

[1p]