

Bol. inst. quím. univ. nal. autón. Méx. XIV, págs. 55-60 (1962).

APLICACION DE UN COMPUTADOR ELECTRONICO IBM650
PARA RESOLVER LOS DATOS CINETICOS DE DOS
REACCIONES EN COMPETENCIA*

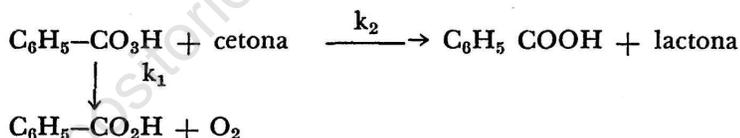
H. Menchaca y J. L. Mateos

Contribución Nº 144 del Instituto de Química.

Recibido, septiembre 28, 1962.

Cuando se trata de determinar la velocidad de reacciones en competencia, de las cuales solamente se conoce de la literatura la constante k_1 de una de ellas, es necesario calcular el valor de k_2 de la otra. Esta constante se calcula generalmente por el método gráfico o el de los mínimos cuadrados.

Recientemente, al estudiar la velocidad de oxidación de cetonas con ácido perbenzóico en cloroformo, se encontró que al mismo tiempo ocurre la descomposición del perácido con un orden pseudo cero. Por lo tanto, se tenía un sistema de dos reacciones en competencia, una de orden pseudo cero y la otra de segundo orden.



La cetona reacciona con el ácido perbenzóico para dar lactona pero la cantidad de ácido perbenzóico existente, va disminuyendo al mismo tiempo por autodescomposición. k_2 se calcula entonces con la fórmula:

* Tomado en parte de una tesis que presentó el Ing. Quím. Héctor Menchaca a la Universidad Nacional Autónoma de México, para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas.

$$k_2 = \frac{\frac{dx}{dt} - k_1 a}{(a-x)(b-x + k_1 a \Delta t)}$$

en la que en uno de los factores del denominador aparece el término $k_1 a \Delta t$, que corresponde a la descomposición espontánea del ácido perbenzóico en el lapso Δt .

Para efectuar este cálculo, se pensó utilizar el computador IBM-650 y los resultados se compararon con los obtenidos por los otros dos métodos. Se encontró que la aplicación del cálculo electrónico ahorra tiempo y esfuerzo y que tiene aplicaciones prácticas inmediatas.

Un ejemplo con el que se hicieron los cálculos utilizando los tres métodos antes descritos es el siguiente:

Una solución 0.05 molar de 17 α -metil dihidro testosterona, se oxidó con una solución 0.06174 molar de ácido perbenzoico. Se tomaron como variables, el tiempo en segundos y los ml de tiosulfato 0.1 N que se gastaron en la titulación indirecta de cada una de las alícuotas.

Previamente se estudió la velocidad de descomposición del ácido perbenzóico a 25°, tomando alícuotas a distintos lapsos, y titulando indirectamente con tiosulfato. De los datos obtenidos se encontró que $k_1 = 2.28 \times 10^{-6}$.

En el tiempo O , una alícuota de 5 ml requiere 12.38 ml de tiosulfato 0.1 N. Si este valor es m , dividiendo $\frac{a}{m}$ se obtiene la molaridad equivalente a cada ml de tiosulfato, de donde

$$\frac{a}{m} = 4.9875 \times 10^{-3}$$

$$\frac{a}{m} m_i = a - x, \quad \text{y} \quad x = a - \frac{a}{m} m_i \quad \text{etc.}$$

Con estos datos se puede calcular k_2 utilizando la fórmula dada anteriormente y la programación para la IBM 650 aparece en la tabla I.

En la tabla II se dan las variables programadas y en la tabla III aparecen los datos obtenidos en el laboratorio y los resultados obtenidos de la máquina.

Con los valores obtenidos por la máquina en la operación número 4, $\frac{dx}{dt} - k_1 a$ y en la número 8, $[(a-x)(b-x + k_1 a \Delta t)]$, puede trazarse una gráfica de la cual se obtiene un valor de 0.98×10^{-3} para la constante K_2 .

Operación 4	Operación 8
$\left(\frac{dx}{dt} - k_1 a\right) 10^6$	$(a-x)(b-x + k_1 a \Delta t) 10^3$
2.82	2.69
2.80	2.40
2.28	2.25
2.11	2.20
1.89	2.11
1.84	1.88
1.68	1.82
1.61	1.67
1.52	1.54
1.46	1.55
1.18	1.18
1.14	1.15
1.09	1.06
1.04	0.98
0.96	0.91

Utilizando el método de los mínimos cuadrados con los datos experimentales de tiempo y ml de tiosulfato, puede obtenerse el valor para k_2 , utilizando la siguiente fórmula

T A B L A I

Programación Bell

Nº de tarjeta	Ubicación	Nº de palabras	Abreviación	Signo	O ₁	O ₂	A	B	C	Operación efectuada	
0001	001	6	Leer	+	0	400	101	102	Leer		
	002		Multiplicar	+	3	403	101	500	500	a	
	003		Restar	+	2	400	500	501	1	$m_t = (a \cdot x)$	
	004		Dividir	+	4	501	102	502	m		
	005		Restar	+	2	502	404	503	a		
	006		Restar	+	2	401	501	504	2	$a - m_t = x$	
	007	6	Multiplicar	+	3	404	102	506	m		
	008		Sumar	+	1	504	506	507	dx		
	009		Multiplicar	+	3	500	507	508	3	dt	
	010		Dividir	+	4	503	508	509	dx		
0002	011		Perforar	+	0	410	500	509	4	$\frac{dx}{dt} - k_1 a$	
	012		Transferir	+	0	203	000	001	5	$b - x$	
	400	5	a	+	Constantes			048	6	$k_1 a \Delta t$	
	401		b	+	6	174	000	048	7	$b \cdot x + k_1 a \Delta t$	
	402		m	+	5	000	000	048	8	$(a \cdot x) (b \cdot x + k_1 a \Delta t)$	
	403		a	+	1	238	000	051	dx		
	404		--	+	4	987	000	047	9	$\frac{dx}{dt} - k_1 a$	
			m								
			k ₁ a					672	043		$(a \cdot x) (b \cdot x + k_1 a \Delta t)$
					1	407					Perfora dos tarjetas. Repite a la ubicación 001

T A B L A II

Variables programadas

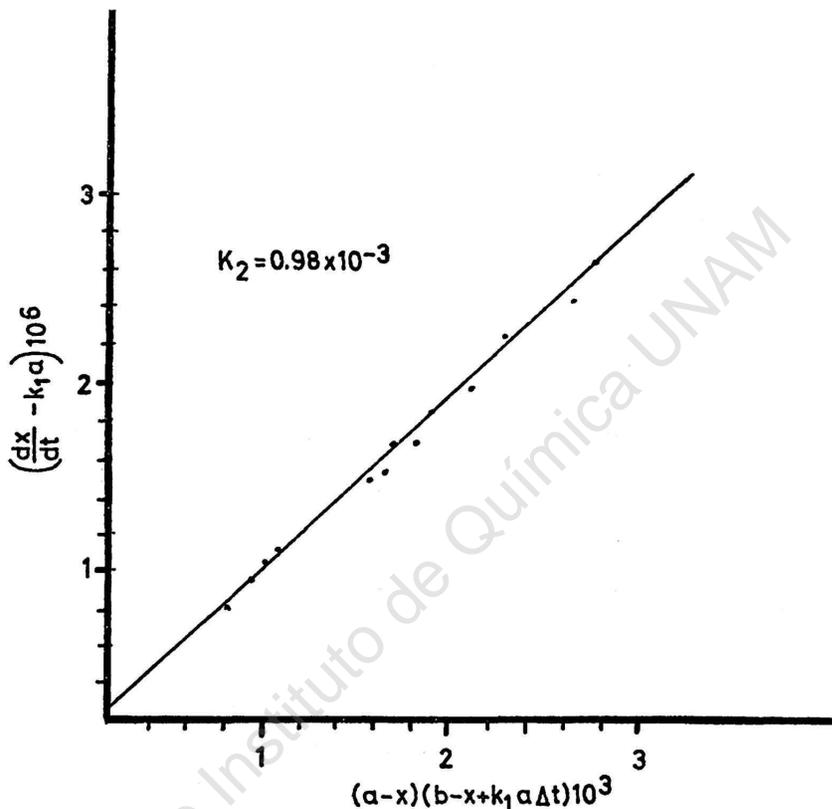
Ubicación	1ª alícuota	2ª alícuota	3ª alícuota
102	1245000053	2266500053	3415000053
101	1164000051	1104000051	1072000051
	4ª alícuota	5ª alícuota	6ª alícuota
102	3927000053	4834000053	6340000053
101	1060000051	1040000051	9850000050
	7ª alícuota	8ª alícuota	9ª alícuota
102	7312000053	8635000053	9345000053
101	9700000050	9340000050	9250000050
	10ª alícuota	11ª alícuota	12ª alícuota
102	1045500054	1691500054	1773000054
101	9000000050	7900000050	7800000050
	13ª alícuota	14ª alícuota	15ª alícuota
102	1962000054	2166000054	2448500054
101	7500000050	7220000050	6950000050

T A B L A III

Variables y resultados

t inicial: seg $\times 10^{-3}$	ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$k_2 \times 10^{-3}$ Obtenida con el computador
0	12.38	
1.245	11.64	1.04
2.265	11.04	1.16
3.415	10.72	1.10
3.927	10.60	0.96
4.843	10.40	0.90
6.340	9.85	0.98
7.312	9.70	0.93
8.635	9.34	0.96
9.345	9.25	0.93
10.455	9.00	0.95
16.915	7.9	1.00
17.730	7.8	0.99
19.620	7.5	1.03
21.660	7.22	1.06
24.485	6.95	1.05

$$k_2 \text{ promedio} = (1 \pm 0.01) \times 10^{-3}$$



$$m = \frac{\sum x \sum y - n \sum xy}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{648.49 - 714.90}{650.45 - 714.60} \times 10^{-3}$$

$$k_2 = m = 0.98 \times 10^{-3}$$

RESUMEN

Utilizando la programación Bell en una máquina IBM 650 se resolvieron los datos cinéticos de dos reacciones en competencia.