

PREDICCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN EN UNA REACCIÓN QUÍMICA

Lázaro-Camasca¹, Ponce-Pinedo², Sarria-Palacios³, Loayza-Pizarro⁴

Facultad de Ciencias¹, Universidad Nacional de Ingeniería¹

Email: elazaroc@uni.pe¹, victor.ponce.p@uni.pe², esarriap@uni.pe³, fernando.loayza.p@uni.pe⁴

Resumen

En diversos campos de la ingeniería y ciencia se necesita obtener datos a partir de casos experimentales. Las reacciones químicas no son ajenas a esta, por ello conocer las concentraciones de estas ayuda a muchos profesionales. Los químicos y biólogos miden las cantidades agentes contaminantes para determinar los niveles de **contaminación en el ambiente**. En la industria farmacéutica los laboratoristas miden las cantidades de sustancias necesarias para preparar medicamentos; todas estas de concentración determinada y de cuya exacta preparación **depende de la vida y la pronta recuperación de cientos de miles de enfermos**. En las industrias alimentarias los ingenieros miden las cantidades de sustancias, con el propósito de **incrementar sus ingresos economicos**. Este documento proporciona una comparación entre los metodos de ajuste exacto(Interpolación) y minimos cuadrados(Aproximación Funcional), además sugiere que metodo o la combinación de ambos predice con mayor exactitud la concentracion del producto.

Palabras Clave:

Casos experimentales, Concentración, Contaminacion Ambiental, Industrias, Interpolación, Aproximación Funcional.

Abstract

Falta

Keywords:

1. INTRODUCCIÓN

En las reacciones químicas la velocidad de la reacción dependen de diversos parametros tales como la temperatura, la presión, la concentracion de los reactivos estos al ser variados aumentan o disminuyen la velocidad.

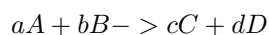
Las industrias se interesan grandemente en que las reacciones químicas se lleven a cabo rápidamente, para **ahorrar tiempo y dinero**. Es por esto que encontrar las concentraciones en un tiempo especifico es muy complicado, una posible solución seria contar con un dispositivo que registre en tiempo real las concentraciones, pero esto seria muy costoso. Una alternativa para esto es el uso de la matematica en concreto el uso de metodos numericos.

Por ello en presente trabajo se describe la obtención de una función que caracteriza la concentración de producto de una reacción química en función del tiempo. Esta función será calculada mediante métodos de interpolación polinomial y minimos cuadrados a partir puntos tabulados que han sido obtenidos de manera experimental.

2. CONCEPTOS PREVIOS

2.1. Reacciones Química

Es un proceso en el que dos o más sustancias (reactantes) se transforman en una o más sustancias (productos). Estas reacciones deben satisfacer la ley de la conservación de la materia.



2.1. Velocidad Instantánea de Reacción

Expresa el cambio de la concentración de un reactivo o de un producto por unidad de tiempo (concentración/tiempo).

$$v = \frac{-d[A]}{a * d[t]} = \frac{-d[B]}{b * d[t]} = \frac{-d[C]}{c * d[t]} = \frac{-d[D]}{d * d[t]}$$

2.2. Interpolación polinomial

Planteamos tres problemas relacionados con la aproximación de funciones

Primero, suponga que tenemos una tabla de valores numéricos de una función:

x	x_0	x_1	\dots	x_n
y	y_0	y_1	\dots	y_n

¿Es posible encontrar una fórmula simple y conveniente que reproduzca los puntos dados exactamente?

El segundo problema es similar, pero se supone que la tabla de valores numéricos dada está contaminada por errores, como puede ocurrir si los valores provienen de un experimento de física. Ahora nos preguntamos por una fórmula que represente los datos (aproximadamente) y, si es posible, filtre los errores.

Como un tercer problema, una función f está dada, quizás en la forma de un procedimiento computacional, pero es costoso evaluarla. En este caso, nos preguntamos por otra función g que sea simple de evaluar y produzca una aproximación razonable a f . A veces en este problema, queremos que g se aproxime a f con precisión total de máquina.

En todos estos problemas, se puede obtener una función simple p que represente o aproxime a la tabla o función f dadas. La representación p siempre se puede tomar como un polinomio, aunque también se pueden usar muchos otros tipos de funciones simples. Una vez que se ha obtenido una función simple p , se puede usar en lugar de f en muchas situaciones. Por ejemplo, la integral de f se podría estimar con la integral de p y, generalmente, esta última debe ser más fácil de evaluar

2.2.1 Polinomios de Lagrange

Suponga que queremos interpolar funciones arbitrarias en un conjunto de nodos fijos x_0, x_1, \dots, x_n . Primero definimos un sistema de $n+1$ polinomios especiales de grado n conocidos como **polinomios cardinales** en la teoría de interpolación. Éstos se denotan por L_0, L_1, \dots, L_n y tienen la propiedad:

$$L_i(x_j) = \gamma_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j \\ 1 & \text{si } i = j \end{cases}$$

Una vez que están disponibles, podemos interpolar cualquier función f por la **forma de Lagrange de interpolación polinomial**:

$$p_n(x) = \sum_{i=0}^n L_i(x) f(x_i)$$

Esta función p_n , al ser una combinación lineal de los polinomios L_i , es en sí misma un polinomio de grado a lo más n . Además, cuando evaluamos p_n en x_i obtenemos $f(x_j)$:

$$p_n(x_j) = \sum_{i=0}^n L_i(x_j) f(x_i) = L_j(x_j) f(x_j) = f(x_j)$$

Por tanto, p_n es el polinomio de interpolación para la función f en los nodos x_0, x_1, \dots, x_n . Ahora sólo resta escribir la fórmula para el polinomio cardinal i , que es

$$L_i(x) = \prod_{j \neq i, j=0}^n \left(\frac{x - x_j}{x_i - x_j} \right)$$

Esta fórmula indica que $L_i(x)$ es el producto de n factores lineales:

$$L_i(x) = \left(\frac{x - x_0}{x_i - x_0} \right) \left(\frac{x - x_1}{x_i - x_1} \right) \dots \left(\frac{x - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \right) \left(\frac{x - x_{i+1}}{x_i - x_{i+1}} \right) \dots \left(\frac{x - x_n}{x_i - x_n} \right)$$

Los denominadores son sólo números; la variable x se presenta únicamente en los numeradores. Por tanto, i es un polinomio de grado n . Observe que cuando $L_i(x)$ se evalúa en $x = x_i$, cada factor en la ecuación anterior será 1. Por tanto, $L_i(x_i) = 1$. Pero cuando

se evalúa $L_i(x)$ en cualquier otro nodo, digamos, x_j , uno de los factores en la ecuación anterior será 0 y $L_i(x_j) = 0$ para $i \neq j$.

2.2.2 Método de Newton

Supóngase que se tiene una función dada en forma tabular como se presenta a continuación

Puntos	0	1	...	n
x	x_0	x_1	...	x_n
$f(x)$	$f[x_0]$	$f[x_1]$...	$f[x_n]$

y que se desea aproximarla preliminarmente con un polinomio de primer grado que pasa, por ejemplo, por los puntos (0) y (1). Sea además dicho polinomio de la forma:

$$p(x) = a_0 + a_1(x - x_0) \dots (*)$$

donde x_0 es la abscisa del punto (0) y a_0, a_1 son constantes por determinar. Para encontrar el valor de a_0 se hace $x = x_0$, de donde $a_0 = p(x_0) = f[x_0]$, y fin de encontrar el valor de a_1 se hace $x = x_1$, de donde $a_1 = (f[x_1] - f[x_0]) / (x_1 - x_0)$, o sea la primera diferencia dividida $f[x_1, x_0]$.

Al sustituir los valores de estas constantes en la ecuación (*) ésta queda

$$p(x) = f[x_0] + (x - x_0)f[x_0, x_1]$$

o sea un polinomio de primer grado en términos de diferencias divididas. Y si ahora se desea aproximar la función tabular con un polinomio de segundo grado que pase por los puntos (0), (1) y (2) y que tenga la forma:

$$p_2(x) = a_0 + a_1(x - x_0) + a_2(x - x_0)(x - x_1)$$

generalizando se puede formar para p_n .

Una observación muy importante acerca de p_n es que los coeficientes a_0, a_1, \dots , no dependen de n . En otras palabras, p_n se obtiene de p_{n-1} sumando un término

más, sin alterar los coeficientes que ya están en p_{n-1} . Este es porque comenzamos esperando que pn pudiera expresarse en la forma:

$$p_n(x) = p_{n-1}(x) + a_n(x - x_0) \dots (x - x_{n-1})$$

y descubrimos que esto de hecho era posible.

Una forma de determinar sistemáticamente los coeficientes desconocidos a_0, a_1, \dots, a_n es hacer x igual a x_0, x_1, \dots, x_n en la forma de Newton y a continuación escribimos la forma compacta de las ecuación:

$$f(x_k) = \sum_{i=0}^k a_i \prod_{j=0}^{i-1} (x_k - x_j)$$

donde $(0 \leq k \leq n)$.

Las ecuaciones se pueden resolver para las a_i correspondientes, iniciando con a_0 . Entonces vemos que a_0 depende de $f(x_0)$, que a_1 depende de $f(x_0)$ y $f(x_1)$, y así sucesivamente. En general, a_k depende de $f(x_0), f(x_1), \dots, f(x_n)$. En otras palabras, a_k depende de los valores de f en los nodos x_0, x_1, \dots, x_k . La notación tradicional es:

$$a_k = f[x_0, x_1, \dots, x_k]$$

Esta ecuación define $f[x_0, x_1, \dots, x_k]$. La cantidad $f[x_0, x_1, \dots, x_k]$ se llama **diferencia dividida de orden k** para f .

2.3. Mínimos Cuadrados

Hasta ahora se ha enfocado en encontrar un polinomio de aproximación que pase **por los puntos** dados en forma tabular. Sin embargo, a veces la información (dada en la tabla) tiene errores significativos. En estas circunstancias no tiene sentido pasar un polinomio de aproximación por los puntos dados, sino sólo cerca de ellos.

No obstante, esto crea un problema, ya que se puede pasar un número infinito de curvas **entre los**

puntos. Para determinar **la mejor** curva se establece un criterio que la fije y una metodología que la determine. El criterio más común consiste en pedir la suma de distancia calculadas entre el valor de la función que aproxima $p(x_i)$ y el valor de la función $f(x_i)$ dada en la tabla, sea mínima, además para evitar problemas de derivabilidad más adelante, se acostumbra utilizar las distancias d_i elevadas al cuadrado; es decir, que

$$\sum_{i=1}^m [p(x_i) - f(x_i)]^2 = \sum_{i=1}^m [d_i]^2 = \text{mínimo}$$

si queremos aproximar una función en forma tabular con un polinomio de grado n , el procedimiento es minimizar la función:

$$\sum_{i=1}^m [a_0 + a_1 x_i + \dots + a_n x_i^n - f(x_i)]^2$$

el cual se obtiene derivándola parcialmente con respecto a cada coeficiente a_j , $(0 < j < n)$ e igualando a cero cada una de estas derivadas, con esto se llega la siguiente sistema lineal:

$$\begin{aligned} a_0 m + a_1 \sum x + \dots + a_n \sum x^n &= \sum y \\ a_0 \sum x + a_1 \sum x^2 + \dots + a_n \sum x^{n+1} &= \sum xy \\ a_0 \sum x^2 + a_1 \sum x^3 + \dots + a_n \sum x^{n+2} &= \sum x^2 y \\ &\vdots \\ a_0 \sum x^n + a_1 \sum x^{n+1} + \dots + a_n \sum x^{n+n} &= \sum x^n y \end{aligned}$$

3. ANÁLISIS

Para nuestro problema se tiene una tabla que contiene la variación de la concentración del producto C_B con respecto al tiempo.

t	C_B
0.00	0.00
0.10	0.30
0.40	0.55
0.60	0.80
0.80	1.10
1.00	1.15

El objetivo es **calcule la concentración** C_B cuando $t = 0,82$ con los diferentes metodos mencionados y cual de ellos es **el mas preciso** para dicho problema. Los metodos Lagrange, Newton y Mínimos Cuadrados fueron implemtados en el lenguaje pyhton, por ser este multiparadigma y robusto. Se utilizo en especial la libreria Numpy para el procesamiento matematico, aunque tambien existen otras como SysPy.

3.1. Análisis de Eficiencia

La eficiencia de un metodo se mide por medio del error, este error nos dira cuan confiable es el metodo en comparación de otro.

Para hallar el error se implemento un metodo creativo llamado **reemplazo de tiempo mínimo** consiste en calcular la concentración C_B en un tiempo t_a usando un metodo X y una tabla de datos T , ahora reemplazamos t_a y su concentración C_B con un t_b tal que $|t_a - t_b| = \min$ donde \min es la minima diferencia entre t_a y todos los valores t de la tabla T .

Una vez reemplazado t_a en T se tiene la nueva tabla T' , ahora calculamos con el metodo X el valor de C_B en el tiempo t_b . Ahora se tiene dos concentraciones $C_{B-exact}$ de la tabla T hallado experimentalmente y $C_{B-aprox}$ de la tabla T' hallado con el metodo X . El error se calculara de la siguiente manera:

$$error = \frac{C_{B-aprox} - C_{B-exact}}{C_{B-exact}}$$

A manera de ejemplo usemos el metodo de Newton y calculemos la C_B en el tiempo $t_a = 0,38$.

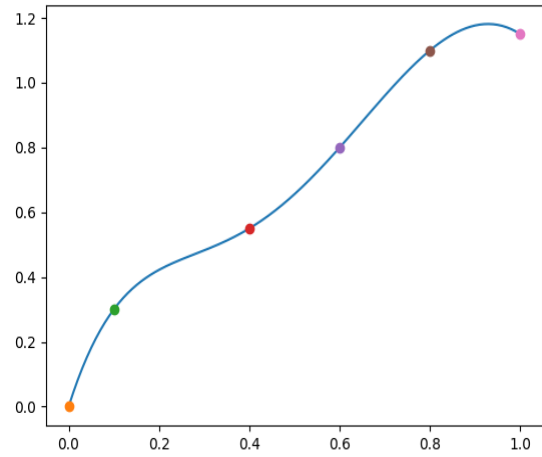


Fig. Polinomio de Newton a partir de la tabla T

Calculando se obtiene que en t_a la $C_B = 0,5338970444444444$. Ahora reemplazamos por el tiempo $t_b = 0,40$ tiempo minimo y $C_{B-exact} = 0,55$.

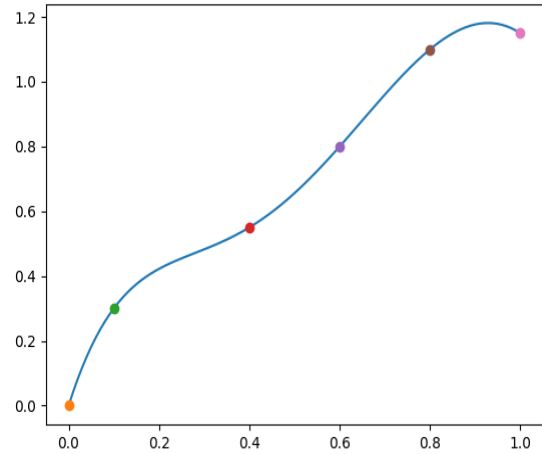


Fig. Polinomio de Newton a partir de la tabla T'

Se puede notar que parece ser la misma grafica, pero al calcular la concentracion a partir de T' encontramos que $C_{B-aprox} = 0,5500000000000002$

El primer metodo en analizar sera Polinomios de Lagrange, utilizando el algoritmo se encontro que para el $t=0.82$ la $C_B = 1,1217764000000001$

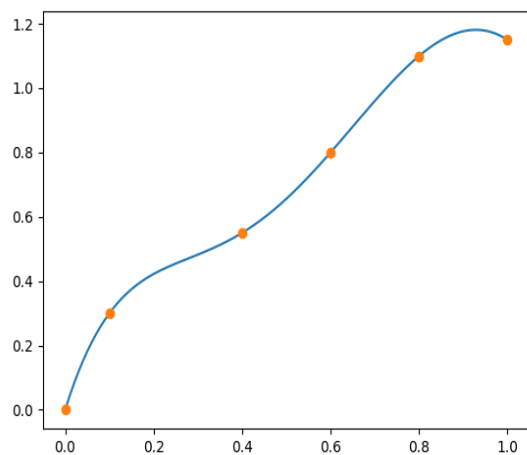


Fig. Grafica de polinomio usando el metodo de Lagrange

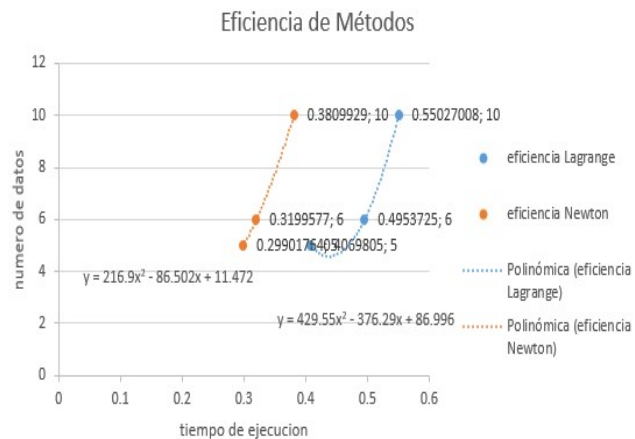


Fig. Eficiencia entre Lagrange y Newton

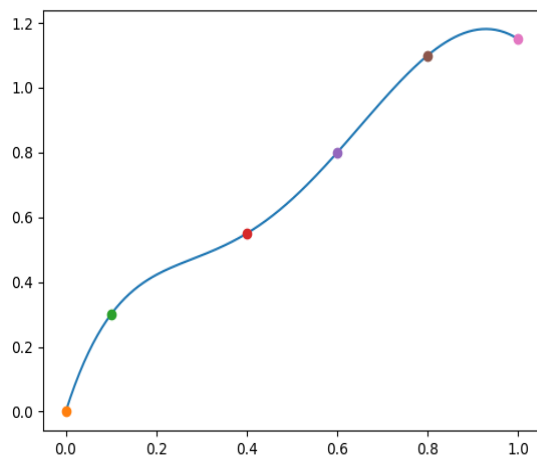


Fig. Grafica de polinomio usando el metodo de Newton

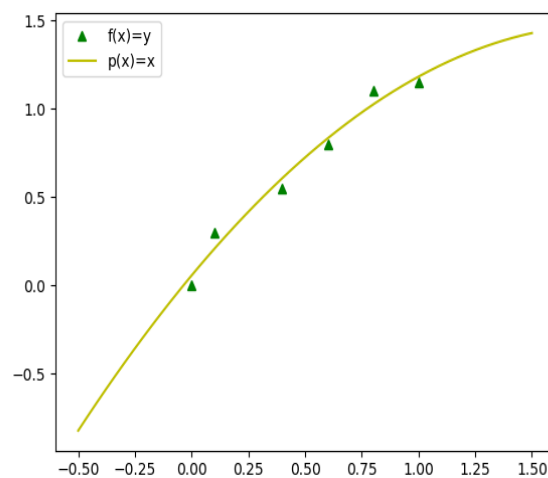


Fig. Grafica de polinomio usando el metodo de Mínimos Cuadrados

3.2. Analisis de Error

- Método de Lagrange: Se
- Método de Newton:
- Aproximación por Minimos Cuadrados:

Método	Tiempo	error
Lagrange	$O(n)$	e
Newton	$O(n)$	e
Minimos Cuadrados	$O(n)$	e

4. OBSERVACIONES

- Registrar puntos característicos, aquellos que tengan mayor relevancia en el proceso de experimentación, a partir de estos - Aplicaciones impactantes con interpolación y mínimos cuadrados - Investigaciones realizándose actualmente con interpolación o mínimos cuadrados La interpolación y Mínimos cuadrados son la base para muchas investigaciones en ingeniería y ciencias como la física, química, hasta en temas más recientes como el Machine Learning, específicamente en las Redes neuronales donde se usa los mínimos cuadrados para encontrar el valor de la conexión entre neuronas al momento del entrenamiento.

- Si se tiene 2 intervalos $[a' < b'] < [a, b]$ y se realiza la interpolación en cada una, entonces se aproxima mejor en $[a' < b']$ que en $[a < b]$.

- Comparar la data de problema con otra data de mayor tamaño. - Puntos característicos: aquellos que describan mejor a la curva, puntos como el máximo,

mínimo, puntos de inflexión en la función. Estos se obtienen de replicar muchas veces el experimento.

Cuando mayor es la cantidad de puntos mayor será la aproximación.

- Combinación de ambos métodos, encontrar el polinomio con interpolación polinomial, luego generamos más puntos adicionales, luego lo ajustamos con mínimos cuadrados, Tal vez genera mejores resultados.

Para resolver el problema se implementará una **interfaz gráfica** donde el usuario pueda elegir el método numérico para resolver el problema, además podrá hallar la C_B en el cualquier tiempo t .

Con esto el usuario podrá comparar la eficiencia de los diferentes métodos numéricos ver cuál es el mejor y el peor, también podrá insertar sus datos para un mayor aprendizaje, ya que la **eficiencia de los métodos** depende del problema y por ende de los datos.

5. CONCLUSIONES

Agradecimientos

Los autores agradecen a las autoridades de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería por su apoyo.

-
1. Jaan Kiusalaas, *Numerical Methods in Engineering with python*. Cambrige University Press **37** (2010).
 2. L.Héctor Juaréz V., *Análisis Numérico* Universidad Autónoma Metropolitana **2008** (2010).
 3. W. Kincaid, D. Cheney, *Métodos Numéricos y Computación*, sexta edición. Cengage Learning, 300-305.
 4. Walter Mora F., *Introducción a los Métodos Numéricos*, primera edición. Instituto Tecnológico de Costa Rica, 2013.
 5. Dr. Herón Morales Marchena, *Interpolación, Diferenciación e Integración Numérica*, <http://biblioteca.uns.edu.pe/saladocentes/archivoz/cuarczoz/cuaderno.2.pdf>.
 6. Pontificia Universidad Católica del Perú, 2011 *Química General*, <http://corinto.pucp.edu.pe/quimicageneral/unidades-q2/unidad-2-cinetica-quimica.html>.