

Determinación de las concentraciones al equilibrio en una reacción química computation of equilibrium concentrations of a chemical reaction

H. G. Laguna, S. J. C. Salazar, y R. P. Sagar

*Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa,
Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco 186, Col. Leyes de Reforma 1a sección, 09310 Alcaldía Iztapalapa.*

Received 2 August 2022; accepted 15 November 2022

En este trabajo se discute el problema de calcular las concentraciones en el equilibrio químico cuando aparecen ecuaciones polinomiales de grado mayor que dos, lo cual depende de los valores de los coeficientes estequiométricos, así como del número de reactivos y productos de la reacción química en cuestión. A pesar de ser un caso frecuente, el problema no se trata en los libros de texto de química o fisicoquímica básica debido a que es necesario resolver las ecuaciones numéricamente. Se proporcionan programas para los métodos de bisección, Newton-Raphson y secante, que pueden ser utilizados de forma sencilla en reacciones de hasta siete reactivos y siete productos. Con el propósito de evitar el uso de los códigos como cajas negras, se explican con detalle los tres métodos iterativos, de tal manera que para estudiantes de matemáticas, este problema es una aplicación tomada de la fisicoquímica, y para estudiantes de física, química e ingeniería, es una aproximación didáctica a los métodos matemáticos para el tratamiento de ecuaciones. Este ejemplo puede ser utilizado en cursos de métodos numéricos. Finalmente, se ilustra y compara el desempeño de los tres métodos utilizando como ejemplo el proceso de Haber–Bosch. Es importante mencionar que para utilizar los códigos, no hay necesidad de hacer ninguna instalación en la computadora.

Descriptor: Equilibrio químico; ecuaciones polinomiales; métodos numéricos; didáctica y enseñanza de la fisicoquímica.

In this work, the problem of the computation of equilibrium concentrations of a chemical reaction is discussed, when higher than second order polynomial equations are involved. This situation depends on the number of reactants and products of the chemical reaction, as well as its stoichiometric coefficients. Despite this being a frequent case, the problem is not addressed in introductory chemical and physical chemistry textbooks, since the equations must be solved numerically. In this manuscript, three programs are provided for the bisection, Newton-Raphson and secant numerical methods. These codes can be easily utilized for reactions involving up to seven reactants and seven products. The iterative methods are explained in detail with the explicit intention of preventing their use as black boxes. In this way, this constitutes an interesting application from physical chemistry for students of Mathematics, while it is a didactical exposition to the numerical solution of non-linear equations for students of Physics, Chemistry and Engineering. The example provided can also be used in numerical methods courses. Finally, the performance of the three methods is discussed using as an example the Haber–Bosch process. No installations on devices are required in order to execute the codes.

Keywords: Chemical balance; polynomial equations; numerical methods; didactic material for teaching physical chemistry.

DOI: <https://doi.org/10.31349/RevMexFisE.20.010212>

1. Introducción

La constante de equilibrio se utiliza para determinar las concentraciones de las sustancias involucradas en una reacción química cuando ésta llega al equilibrio. Se trata de una aplicación que forma parte de los cursos básicos de química a nivel licenciatura en las licenciaturas de ciencias o de ingeniería.

El algoritmo se inicia con la expresión de la constante de equilibrio en función de las concentraciones, lo que permite obtener una ecuación polinomial, cuyo grado depende de la cantidad de productos y reactivos, así como de sus coeficientes estequiométricos, y finalmente encontrando las raíces de dicha ecuación. Los libros de texto de química básica [1, 2] sólo consideran situaciones en que aparecen ecuaciones de segundo grado como máximo porque la solución se puede encontrar con la fórmula general.

La dificultad principal para considerar ecuaciones de grado mayor que dos es que su solución debe encontrarse numéricamente, pero los métodos numéricos y la programa-

ción sólo aparecerán en cursos posteriores. Esta es una limitación importante porque reduce muy significativamente el número y el tipo de reacciones químicas que pueden considerarse. Por otro lado, se puede fomentar el interés en la interdisciplinariedad porque ofrece un ejemplo y aplicación muy tangible para los alumnos de matemáticas.

Este tema es de interés en la literatura sobre educación en química y fisicoquímica, se ha tratado el problema de varios equilibrios químicos simultáneos [3–5], también se han utilizado hojas de cálculo para abordar ese y otros problemas relacionados con el equilibrio químico [5, 6], empleando diferentes métodos, como bisección [7], Newton-Raphson [3, 4, 8, 9] y secante [8]. Una distinción de este trabajo respecto de los mencionados es que se explican con cierto detalle los métodos de bisección, secante y Newton-Raphson, también se presentan programas muy sencillos de utilizar, al alcance de cualquier estudiante de licenciatura en ciencias o ingenierías de los cursos de química básica.

Históricamente el problema de encontrar las raíces de un polinomio ha sido un tema de interés entre los matemáticos.

Esta es una preocupación general pues diversos campos de la ciencia involucran polinomios.

Cabe señalar que cuando el grado del polinomio $n \geq 5$ no existe una fórmula general en términos de operaciones aritméticas elementales que permita determinar las raíces de los polinomiosⁱ, con la excepción de algunos casos que pueden resolverse por factorización de radicales. De lo anterior surge la necesidad de desarrollar métodos numéricos para encontrar las raíces de un polinomio con coeficientes en los números reales.

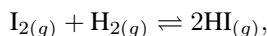
En este trabajo se presenta un conjunto de programas realizados en Fortran para encontrar las concentraciones de equilibrio de cualquier reacción química con coeficientes enteros. Esto permite ampliar la gama de ejemplos que se utilizan en los libros de texto. Para motivar el interés de las y los estudiantes en las herramientas matemáticas aplicadas a la disciplina, se presenta también una discusión detallada de los principios que rigen en los métodos numéricos programados.

Este manuscrito se organiza de la siguiente manera: En la Sec. 2 se expone el cálculo de concentraciones en equilibrio que involucra una ecuación cuadrática, en la Sec. 3 se discute el problema de una ecuación de mayor grado, ejemplificando con una cuártica y diferentes concentraciones iniciales. En la Sec. 4 se presentan los métodos numéricos utilizados para resolver este tipo de ecuación. En la Sec. 5 se proporciona un algoritmo para encontrar las concentraciones al equilibrio de cualquier reacción química, así como la liga al programa que se puede utilizar. En el apéndice se presenta el problema de encontrar un cero doble, así como el programa que se puede utilizar en ese caso.

Los programas de bisección, secante y Newton-Raphson fueron realizados en el lenguaje de programación Fortran y se da acceso a ellos en una página de internet, no es necesario realizar ninguna instalación en la computadora, la tableta o el celular para poderlos utilizar.

2. Cálculo de concentraciones al equilibrio

Para explicar esta aplicación de la constante de equilibrio, uno de los ejemplos típicos en los libros de texto es la formación de yoduro de hidrógeno



que tiene una constante $K_c = 50.5$ a 448°C .

$$x = \frac{-(-4c - (a+b)K_c) \pm \sqrt{(-4c - (a+b)K_c)^2 - 4(-4 + K_c)(-c^2 + abK_c)}}{2(-4 + K_c)}, \quad (5)$$

una vez que se determinan las raíces del polinomio, se calculan las concentraciones de equilibrio con ambas y se selecciona aquella solución que produce sólo valores positivos, que es la que tiene interpretación física, porque ¿qué sentido tendría una concentración negativa?

TABLA I. Procedimiento para calcular concentraciones al equilibrio de la reacción de formación de yoduro de hidrógeno.

	$\text{I}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$	
Concentración inicial	a	b	c
Cambio en la concentración	$-x$	$-x$	$+2x$
Concentración al equilibrio	$a - x$	$b - x$	$c + 2x$

Si se especifica la concentración de cada sustancia en la mezcla inicial, con la estequiometría de la reacción y la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{HI}_{(g)}]^2}{[\text{I}_{2(g)}][\text{H}_{2(g)}]}, \quad (1)$$

se puede encontrar la ecuación que nos permite calcular las concentraciones al equilibrio. El procedimiento consiste en construir la Tabla I.

Y sustituir las expresiones algebraicas de las concentraciones al equilibrio en la Ec. (7):

$$K_c = \frac{(c + 2x)^2}{(a - x)(b - x)}. \quad (2)$$

El caso más sencillo es considerar que las concentraciones iniciales de los reactivos son iguales, $a = b$, y la Ec. (2) se simplifica a una ecuación lineal:

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{(c + 2x)^2}{(a - x)(a - x)} = \frac{(c + 2x)^2}{(a - x)^2} \\ \implies \sqrt{K_c} &= \frac{(c + 2x)}{(a - x)}. \end{aligned} \quad (3)$$

Si dichas concentraciones no son iguales, se debe encontrar las raíces del polinomio, es decir, resolver la siguiente ecuación cuadrática:

$$\begin{aligned} K_c(a-x)(b-x) - (c+2x)^2 &= 0 \implies \\ (-4 + K_c)x^2 + (-4c - (a+b)K_c)x + (-c^2 + abK_c) &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

que es una tarea sencilla usando la fórmula general de la Ec. (5).

2.1. Ecuaciones de orden mayor a dos

Para encontrar una ecuación de orden mayor que dos, no hay que ir muy lejos, basta considerar el proceso de Haber para

TABLA II. Procedimiento para calcular concentraciones al equilibrio de la reacción de formación del amoniaco.

	$N_{2(g)}$	$3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$	
Concentración inicial	a	b	c
Cambio en la concentración	$-x$	$-3x$	$+2x$
Concentración al equilibrio	$a - x$	$b - 3x$	$c + 2x$

la síntesis de amoniaco, tal vez la reacción química más importante de la historia:



que a 375°C tiene una constante $K_c = 1.2$. La constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[NH_{3(g)}]^2}{[N_{2(g)}][H_{2(g)}]^3}, \quad (7)$$

se construye la Tabla II.

Y se sustituyen las concentraciones al equilibrio en la Ec. (7):

$$K_c = \frac{(c + 2x)^2}{(a - x)(b - 3x)^3}, \quad (8)$$

con lo que se obtiene la ecuación a resolver:

$$f(x) = K_c(a - x)(b - 3x)^3 - (c + 2x)^2 = 0. \quad (9)$$

A continuación se presentan algunos casos específicos para el cálculo de concentraciones al equilibrio de esta reacción.

2.1.1. $a = 0.1, b = 0.1, c = 0.0$

Al inicio se tiene la misma concentración de cada uno de los reactivos y no hay producto formado, la reacción de la Ec. (6) estaría desplazada hacia la derecha. La Tabla III muestra esquemáticamente esta situación.

TABLA III. Procedimiento para calcular concentraciones al equilibrio de la reacción de formación del amoniaco. Caso 1.

	$N_{2(g)}$	$3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$	
Concentración inicial	0.1	0.1	0
Cambio en la concentración	$-x$	$-3x$	$+2x$
Concentración al equilibrio	$0.1 - x$	$0.1 - 3x$	$2x$

TABLA IV. Concentraciones en equilibrio para las distintas raíces. En rojo se marca la raíz que lleva a las concentraciones positivas.

x_r	$[N_2]_{eq} (M)$	$[H_2]_{eq} (M)$	$[NH_3]_{eq} (M)$
-0.244304	0.344304	0.832913	-0.488608
-0.00779335	0.107793	0.12338	-0.0155867
0.00434453	0.0956555	0.0869664	0.00868906
0.447753	-0.347753	-1.24326	0.895506

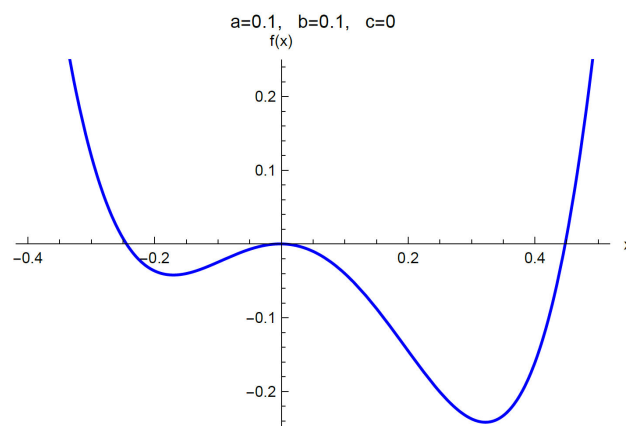


FIGURE 1. $a = [N_2]_i = 0.1 M, b = [H_2]_i = 0.1 M, c = [NH_3]_i = 0.0 M$

La gráfica del polinomio de la Ec. (9) a que da lugar esta combinación de condiciones iniciales se muestra en la Fig. 1.

Y las raíces, x_r , y concentraciones al equilibrio calculadas con cada una de ellas se muestran en la Tabla IV:

En rojo se señala la solución con sentido físico, pues conduce a un conjunto de concentraciones al equilibrio que son positivas.

2.1.2. $a = 0.0, b = 0.0, c = 0.1$

Al inicio se tiene sólo producto, por lo que la reacción de la Ec. (6) está desplazada hacia la izquierda, se trata de la disociación de amoniaco. Esta situación se muestra en la Tabla V.

En la Fig. 2 se muestra el polinomio de la Ec. (9) en las condiciones en que se disociará una solución 0.1 M de amoniaco.

Y las raíces y concentraciones al equilibrio calculadas para cada una, se muestran en la Tabla VI.

En rojo se señala la solución con sentido físico, pues conduce a un conjunto de concentraciones al equilibrio que son

TABLA V. Procedimiento para calcular concentraciones al equilibrio de la reacción de formación del amoniaco. Caso 2.

	$N_{2(g)}$	$3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$	
Concentración inicial	0	0	0.1
Cambio en la concentración	$-x$	$-3x$	$+2x$
Concentración al equilibrio	$-x$	$-3x$	$0.1 + 2x$

TABLA VI. Concentraciones en equilibrio para las distintas raíces. En rojo se marca la raíz que lleva a las concentraciones positivas.

x_r	$[N_2]_{eq} (M)$	$[H_2]_{eq} (M)$	$[NH_3]_{eq} (M)$
-0.29099	0.29099	0.872971	-0.481981
-0.0603739	0.0603739	0.181122	-0.0207477
-0.0443915	0.0443915	0.133175	0.0112169
0.395756	-0.395756	-1.18727	0.891511

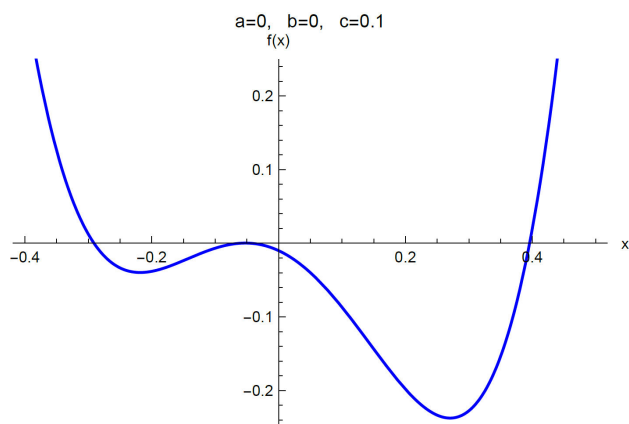


FIGURE 2. $a = [\text{N}_2]_i = 0.0 \text{ M}$, $b = [\text{H}_2]_i = 0.0 \text{ M}$, $c = [\text{NH}_3]_i = 0.1 \text{ M}$.

positivas. ¿Puedes decir por qué x_3 tiene un valor negativo? ¿Esto representa algún problema para la interpretación física de los resultados?

2.1.3. $a = 0.3$, $b = 0.4$, $c = 0.1$

En este punto se considera una situación en que hay productos y reactivos, como se consigna en la Tabla VII,

En la Fig. 3 se muestra el polinomio de la Ec. (9) con las condiciones mencionadas.

Y las raíces y concentraciones al equilibrio calculadas para cada una, se muestran en la Tabla VIII.

En rojo se señala la solución con sentido físico, pues las concentraciones negativas o imaginarias no lo tienen.

Las raíces reales del polinomio se encuentran utilizando métodos numéricos que resuelven la Ec. (9). En la siguiente sección haremos un recorrido por esa área de las matemáticas.

Hemos considerado una reacción con dos reactivos y un producto, pero el caso de una reacción química general de q productos y p reactivos, se escribe

TABLA VII. Procedimiento para calcular concentraciones al equilibrio de la reacción de formación del amoníaco. Caso 3.

	$\text{N}_{2(g)}$	$3\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)}$	
Concentración inicial	0.3	0.4	0.1
Cambio en la concentración	$-x$	$-3x$	$+2x$
Concentración al equilibrio	$0.3-x$	$0.4-3x$	$0.1+2x$

TABLA VIII. Concentraciones en equilibrio para las distintas raíces. En rojo se marca la raíz que lleva a las concentraciones positivas.

x_r	$[\text{N}_2]_{eq} (M)$	$[\text{H}_2]_{eq} (M)$	$[\text{NH}_3]_{eq} (M)$
$-0.00213654 - 0.208962 i$	$0.302137 + 0.208962 i$	$0.40641 + 0.626887 i$	$0.0957269 - 0.417924 i$
$-0.00213654 + 0.208962 i$	$0.302137 - 0.208962 i$	$0.40641 - 0.626887 i$	$0.0957269 + 0.417924 i$
0.0133387	0.286661	0.359984	0.126677
0.690934	-0.390934	-1.6728	1.48187

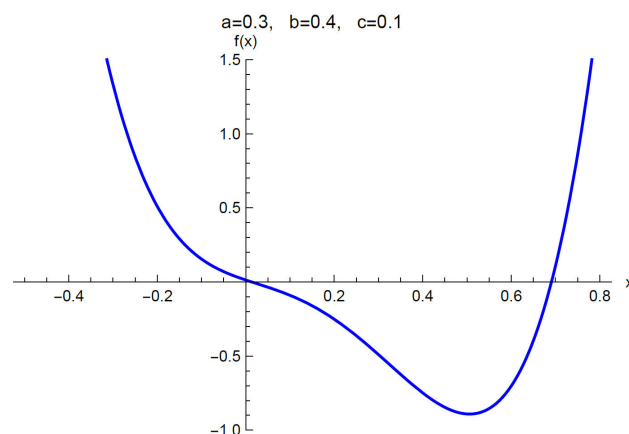
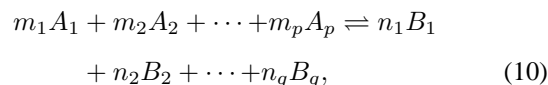


FIGURE 3. $a = [\text{N}_2]_i = 0.3 \text{ M}$, $b = [\text{H}_2]_i = 0.4 \text{ M}$, $c = [\text{NH}_3]_i = 0.1 \text{ M}$.



cuya constante de equilibrio es

$$K_c = \frac{(b_1 + n_1 x)^{n_1} (b_2 + n_2 x)^{n_2} \dots (b_q + n_q x)^{n_q}}{(a_1 - m_1 x)^{m_1} (a_2 - m_2 x)^{m_2} \dots (a_p - m_p x)^{m_p}}, \quad (11)$$

en las ecuaciones anteriores a_i y b_i son las concentraciones iniciales de reactivos y productos respectivamente, en tanto que m_i y n_i son los respectivos coeficientes estequiométricos, como puede observarse. De esta expresión se obtiene la ecuación cuyas raíces deben encontrarse:

$$K_c (a_1 - m_1 x)^{m_1} (a_2 - m_2 x)^{m_2} \dots (a_p - m_p x)^{m_p} - (b_1 + n_1 x)^{n_1} (b_2 + n_2 x)^{n_2} \dots (b_q + n_q x)^{n_q} = 0. \quad (12)$$

3. Métodos numéricos

Los métodos numéricos son necesarios para determinar las concentraciones en equilibrio si el problema presenta ecuaciones de un grado mayor que dos.

3.1. Métodos iterativos

Los métodos numéricos están basados en procesos iterativos, pues para calcular las raíces de ecuaciones no lineales se uti-

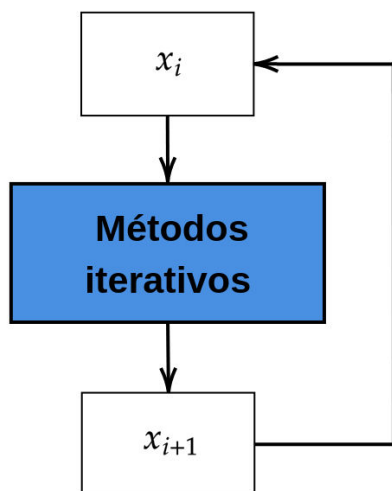


FIGURE 4. Diagrama de un proceso iterativo donde el procedimiento se detiene si se cumple alguna condición de convergencia tal que $x_i \approx x_{i+1}$ hasta ciertas cifras significativas.

liza un procedimiento que permite generar una secuencia infinita de aproximaciones $\{x_i\}_{i=0}^{\infty}$ a la raíz. Cada aproximación sucesiva aproxima mejor la raíz, se dice que converge, es decir que si x_r es la r -ésima raíz, se tiene formalmente que

$$\lim_{i \rightarrow \infty} x_i = x_r, \quad (13)$$

por limitaciones computacionales (pues no es posible hacer un infinito número de pasos), la sucesión se corta usando algún criterio de convergencia, ϵ , es decir la raíz se aproxima considerando algún criterio de paro dentro del proceso iterativo, ver el diagrama en la Fig. 4. Cuando el valor absoluto de la diferencia entre dos aproximaciones sucesivas es menor o igual que ϵ ,

$$|x_{i+1} - x_i| \leq \epsilon, \quad (14)$$

se dice que el procedimiento ha convergido y se detiene el proceso iterativo.

Conviene mantener esta idea en mente durante la descripción siguiente de algunos de los métodos numéricos utilizados para calcular aproximaciones a las raíces de ecuaciones no lineales en una variable.

3.2. Método de bisección

El método de bisección utiliza el teorema del valor intermedio para inferir que un intervalo (a, b) contiene al menos una raíz que hace $f(x) = 0$. Este método consiste en construir una sucesión anidada de intervalos

$$(a_0, b_0) \supset (a_1, b_1) \supset (a_2, b_2) \supset \dots, \quad (15)$$

donde se asume que $f(a_k)f(b_k) < 0$, de manera que todos los intervalos contienen una raíz, ver Fig. 5. Estos intervalos se obtienen de manera recursiva calculando el punto medio del intervalo $I_k = (a_k, b_k)$

$$m_k = \frac{a_k + b_k}{2}, \quad \text{y evaluando } f(m_k), \quad (16)$$

aquí se supone que $f(m_k) \neq 0$, de lo contrario hemos encontrado una raíz. El nuevo intervalo $I_{k+1} = (a_{k+1}, b_{k+1})$ se determina comparando los dos subintervalos

$$(a_{k+1}, b_{k+1}) = \begin{cases} (m_k, b_k), & \text{si } f(m_k)f(b_k) < 0, \\ (a_k, m_k), & \text{si } f(a_k)f(m_k) < 0. \end{cases} \quad (17)$$

pues si $f(a_{k+1})f(b_{k+1}) < 0$ entonces el intervalo I_{k+1} contiene una raíz de $f(x)$. Por otra parte, si el intervalo (a, b) contiene varias raíces entonces el método convergerá a solo una de ellas, pero es posible generalizarlo.

Este método está definido por intervalos (a_k, b_k) de longitud $(a_0 - b_0)/2^k$, así en cada nueva iteración se va acotando la raíz por lo que su convergencia es más lenta aunque eventualmente llegará a una aproximación de la raíz. Se puede decir que este método está basado en algoritmos con el paradigma de *divide y vencerás*.

Para ejemplificar el proceso, se utilizará la Fig. 5.

1. El primer intervalo es (a_0, b_0) .
2. Se calcula el producto y se observa que $f(a_0)f(b_0) < 0$, por lo tanto se concluye que hay una raíz dentro de ese intervalo.
3. Se toma el punto medio del intervalo, denotado por a_1 .
4. Se renombra b_0 como b_1 , de acuerdo con la figura y se analizan los dos nuevos intervalos (a_0, a_1) y (a_1, b_1) .
5. Se observa que $f(a_0)f(a_1) > 0$ y $f(a_1)f(b_1) < 0$, por lo que la raíz se encuentra en el segundo intervalo.
6. Se toma el punto medio del intervalo (a_1, b_1) , que es b_2 .
7. Se renombra a_1 como a_2 , de acuerdo con la figura y se analizan los dos nuevos intervalos (a_2, b_2) y (b_2, b_1) .
8. Se observa que $f(a_2)f(b_2) < 0$ y $f(b_2)f(b_1) > 0$, por lo que la raíz se encuentra en el primer intervalo.
9. Y así sucesivamente, se continua el proceso hasta que el criterio de convergencia esté satisfecho.

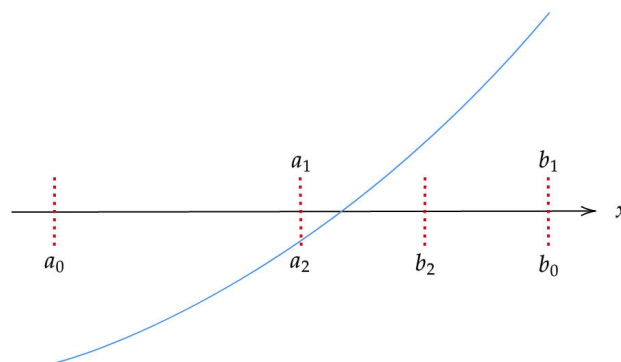


FIGURE 5. Método de bisección.

El método de bisección es un método muy estable numéricamente y, si el polinomio no tiene raíces dobles, siempre conduce a la respuesta correcta. A pesar de ser tan bueno, tiene dos limitaciones importantes. La primera es que es muy lentamente convergente y por lo tanto computacionalmente es más demandante que otros métodos. Puede que no se note en la aplicación que se discute en este trabajo, porque las computadoras realizan las operaciones de forma muy rápida, pero es importante mencionarlo.

La segunda limitación es cuando el polinomio tiene una raíz doble, en el Apéndice se presenta un caso.

Para utilizar este método se debe especificar los puntos del intervalo inicial, así como el valor de la función en esos puntos y en todos los que se utilicen para construir los intervalos.

3.3. Método de Newton-Raphson

El método de Newton-Raphson se basa en aproximar cualquier función, $f(x)$, como una función lineal alrededor del punto x_0 , usando la expansión en series de Taylor

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x - x_0)^2 + \dots, \quad (18)$$

y truncándola en el segundo término, que contiene la información de la primera derivada. Por ser una aproximación que proviene de una expansión de Taylor, se dice que es un método localmente convergente. Se tiene entonces

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0), \quad (19)$$

como el interés es en las raíces, es decir en el punto en el que $f(x) = 0$, se puede despejar x :

$$x = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}, \quad (20)$$

y se obtiene x en función de la información del punto anterior, x_0 . Si se renombra como x_1 a este nuevo valor, se puede escribir:

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}, \quad (21)$$

que es totalmente equivalente a la ecuación previa. Ahora se puede utilizar x_1 para obtener el siguiente valor de x que llamaremos x_2 , con lo que se tendría

$$x_2 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)}. \quad (22)$$

Se puede generalizar esta idea observando que se calcula el punto de interés en función del punto anterior, escribiendo:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}, \quad i \geq 0. \quad (23)$$

Con esta expresión es posible encontrar de manera iterativa los valores de x que aproximan $f(x)$ a cero. En este caso, como $f(x)$ es un polinomio, los valores de x corresponden a las aproximaciones a una de las raíces reales de dicho polinomio.

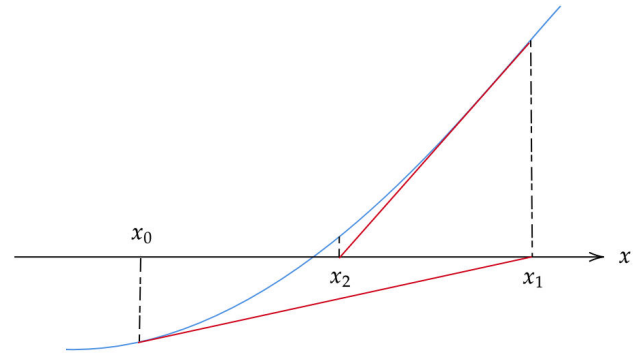


FIGURE 6. Método de Newton-Raphson.

Además, como este método es localmente convergente, si los valores iniciales x_0 están cercanos a la raíz entonces el método converge rápido. La interpretación geométrica de este método se puede apreciar en la Fig. 6. Como puede verse, se aproxima localmente el polinomio con la recta tangente (función lineal) que pasa por el punto $(x_0, f(x_0))$ e interseca al eje de las abscisas en x_1 . Se hace lo mismo con la recta tangente al punto $(x_1, f(x_1))$ y se obtiene x_2 , y así sucesivamente hasta que el valor está tan cerca de la raíz como queramos. Se puede observar en la figura que este método se aproxima a la raíz en menos pasos que el método de bisección, por lo que hay que hacer menos operaciones y, por lo tanto, es computacionalmente más óptimo.

A pesar de lo anterior, tiene dos limitaciones importantes, la primera es que necesita más información del problema, pues además del valor de la función, se debe conocer el de su derivada en los puntos de interés. Para el problema del cálculo de concentraciones al equilibrio, esto no es una limitante, puesto que siempre tenemos esa información, pues la función de interés está definida en ecuaciones análogas a la Ec. (9) y la derivada siempre puede obtenerse.

La segunda limitación, intrínseca al método, es que éste es localmente convergente, es decir que si se empieza el proceso lejos de la raíz, hay la posibilidad de que no converja y no encuentre la raíz. Esto depende de la forma del polinomio.

Ninguna de las limitaciones señaladas la encontraremos en nuestro problema específico, pero es importante mencionarlo por si se aplica el método de Newton-Raphson a otros problemas.

Para utilizar este método se debe especificar el punto en que se inicia el proceso, además del valor de la función y de su derivada en ese punto y en los que se vayan encontrando.

3.4. Método de la secante

El método de la secante se basa en la interpolación de una función usando una aproximación lineal dada por la recta secante que pasa por los puntos $(x_0, f(x_0))$ y $(x_1, f(x_1))$ de la función $f(x)$, así como de la discretización de la derivada. Se parte de aproximar la función como una recta

$$f(x) = mx + b, \quad (24)$$

dado que el interés es encontrar las raíces, se debe cumplir que $f(x) = 0$, de donde se puede despejar x

$$x = -\frac{b}{m}. \quad (25)$$

Recordando que la recta debe pasar por los dos puntos, se tiene que

$$f(x_0) = mx_0 + b, \quad (26)$$

$$f(x_1) = mx_1 + b. \quad (27)$$

Restando la primera ecuación de la segunda, $f(x_1) - f(x_0)$, se elimina la b

$$\begin{aligned} f(x_1) - f(x_0) &= (mx_1 + b) - (mx_0 + b) \\ &= mx_1 - mx_0 = m(x_1 - x_0), \end{aligned} \quad (28)$$

y se puede despejar m ,

$$m = \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0}, \quad (29)$$

que, a su vez, se sustituye en una de las ecuaciones para obtener b , en este caso se utilizará la primera ecuación:

$$f(x_0) = \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0}x_0 + b, \quad (30)$$

y se despeja b

$$b = f(x_0) - \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0}x_0. \quad (31)$$

Ahora se sustituyen ambas expresiones en

$$\begin{aligned} x &= -\frac{b}{m} = -\frac{f(x_0) - \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0}x_0}{\frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0}} \\ &= -\left[\frac{f(x_0)}{\frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0}} - \frac{\frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0}x_0}{\frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0}} \right], \end{aligned} \quad (32)$$

$$x = x_0 - f(x_0) \frac{x_1 - x_0}{f(x_1) - f(x_0)}. \quad (33)$$

Se puede empezar a generalizar esta ecuación señalando que la x obtenida será un nuevo punto que se usará en el paso siguiente, de manera que tenemos $x = x_2$, y nos queda

$$x_2 = x_0 - f(x_0) \frac{x_1 - x_0}{f(x_1) - f(x_0)}. \quad (34)$$

La estructura de la ecuación anterior nos permite escribir la fórmula general del método de la secante

$$x_{i+1} = x_{i-1} - f(x_{i-1}) \frac{x_i - x_{i-1}}{f(x_i) - f(x_{i-1})}, \quad i \geq 1, \quad (35)$$

usando esta expresión de manera iterativa, la nueva aproximación es x_{i+1} , que se obtiene prolongando la secante hasta intersectar el eje de las abscisas, ver la Fig. 7 y su explicación. El método de la secante siempre converge a partir de valores iniciales cercanos a la raíz.

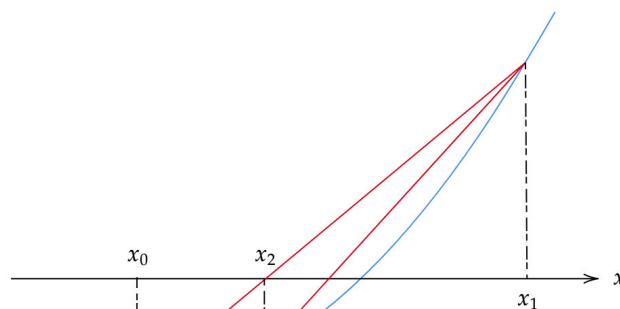


FIGURE 7. Método de la secante.

En la literatura se puede encontrar que al método de secante a veces se le llama cuasi Newton-Raphson. La razón es que si en la Ec. (23) del método de Newton-Raphson se aproxima la derivada por diferencias finitas, es decir

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \approx \frac{f(x_i) - f(x_{i-1})}{x_i - x_{i-1}}, \quad (36)$$

se obtiene la Ec. (35). Es importante mencionar, sin embargo, que a diferencia del método de Newton-Raphson, que necesita un punto para arrancar el proceso iterativo, el método de la secante requiere dos puntos.

La interpretación geométrica del método de la secante se muestra en la Fig. 7, donde se aproximan las raíces mediante rectas que cortan al eje de las abscisas e intersecan al polinomio. En este caso se interpola linealmente el polinomio con la recta secante (función lineal) que une dos puntos del polinomio $(x_0, f(x_0))$ y $(x_1, f(x_1))$ e interseca al eje de las abscisas en x_2 , ver Fig. 7. Con el valor de la función en x_2 , es decir $f(x_2)$ se construye una nueva recta secante, se identifica la intersección con el polinomio e identificando el valor de la abscisa correspondiente a ese punto, se obtiene x_3 . El proceso se repite hasta estar tan cerca de la raíz como se desee.

Se puede observar que también este método se aproxima en menos pasos a la raíz que el método de bisección y por lo tanto es computacionalmente más óptimo.

Para utilizar este método se deben especificar los puntos del intervalo inicial, además el valor de la función en esos puntos y en los que se utilicen, es decir que se requiere esencialmente la misma cantidad de información que en bisección.

3.5. Ejemplo

En la reacción considerada en (2.1.3) anteriormente, la Tabla IX muestra la aproximación sucesiva a una de las raíces buscadas.

En todos los casos se utilizó el valor de $\epsilon = 1 \times 10^{-7}$ y se seleccionaron los siguientes valores para iniciar las rutinas, con ayuda de la gráfica del polinomio presentada en la Fig. 3:

TABLA IX. Iteraciones de los diferentes métodos para el ejemplo presentado en la subsección (2.1.3).

Número de iteración (i)	Bisección $[a_i, b_i]$	Secante x_{i+1}	Newton-Raphson x_i
1	[0.000000, 0.0500000]	0.0126848	0.0131029
2	[0.000000, 0.0250000]	0.0132940	0.0133387
3	[0.0125000, 0.0250000]	0.0133387	-
4	[0.0125000, 0.0187500]	-	-
5	[0.0125000, 0.0156250]	-	-
6	[0.0125000, 0.0140625]	-	-
7	[0.0132813, 0.0140625]	-	-
8	[0.0132813, 0.0136719]	-	-
9	[0.0132813, 0.0134766]	-	-
10	[0.0132813, 0.0133789]	-	-
11	[0.0133301, 0.0133789]	-	-
12	[0.0133301, 0.0133545]	-	-
13	[0.0133301, 0.0133423]	-	-
14	[0.0133362, 0.0133423]	-	-
15	[0.0133362, 0.0133392]	-	-
16	[0.0133377, 0.0133392]	-	-
17	[0.0133385, 0.0133392]	-	-
18	[0.0133385, 0.0133389]	-	-
19	[0.0133387, 0.0133389]	-	-
20	[0.0133387, 0.0133388]	-	-

- Método de bisección con intervalo inicial $[a_0, b_0] = [0.0, 0.1]$.
- Método de secante con puntos iniciales $x_0 = 0.0$ y $x_1 = 0.1$.
- Método de Newton-Raphson con $x_0 = 0.0$.

Se puede observar que la convergencia del método de bisección es la más lenta, pues le toma 20 pasos encontrar el valor de la raíz con la precisión deseada, en contraste con la rapidez de convergencia de secante, que alcanza la raíz a la tercera iteración, y Newton-Raphson que es aún más rápido. Cabe señalar que el número de iteraciones depende de dónde se empieza el proceso iterativo.

4. Algoritmo para encontrar las raíces

En esta sección se presentan los pasos a seguir para calcular las concentraciones al equilibrio de una reacción química. Se utilizará un programa en Fortran de los métodos de bisección y secante, que está disponible para su uso en la liga que se proporciona.

Se utilizará como ejemplo la reacción de formación del amoníaco, Ec. (6). De manera que el polinomio cuyas raíces se quiere encontrar está dado por la Ec. (9).

Y el caso que se discutió en que las concentraciones iniciales de los reactivos son $a = b = 0.1$ y no hay amoníaco presente, es decir $c = 0.0$. Los datos de este problema se presentan esquemáticamente en la Tabla III.

1. Graficar la función. Si no es posible usar un graficador, es posible utilizar Google tecleando la función en el buscador, en este caso:

$$1.2*(0.1 - x) * (0.1 - 3*x)^3 - (2*x)^2.$$

Se observa algo como lo que se muestra en la Fig. 8.

Se puede utilizar el mouse para mover la gráfica o ampliar las regiones.

2. A partir de la gráfica anterior, se puede definir el intervalo en el que se encuentran las raíces. En este ejemplo, se podría tomar $(-1,1)$ ó $(-0.5,0.5)$ ó $(-0.3,0.5)$. Se necesita esta información en el punto siguiente.

3. En la liga <https://onlinedb.com/DLiuigLCY> se encuentra el programa de Fortran, se ejecuta con el botón "Run" en la parte superior (indicado con la flecha en la Fig. 9) y debe proporcionarse la información de la reacción química.

Después de escribir cada dato solicitado, se debe presionar la tecla "Intro".



FIGURE 8. Gráfica de la función obtenida con Google.

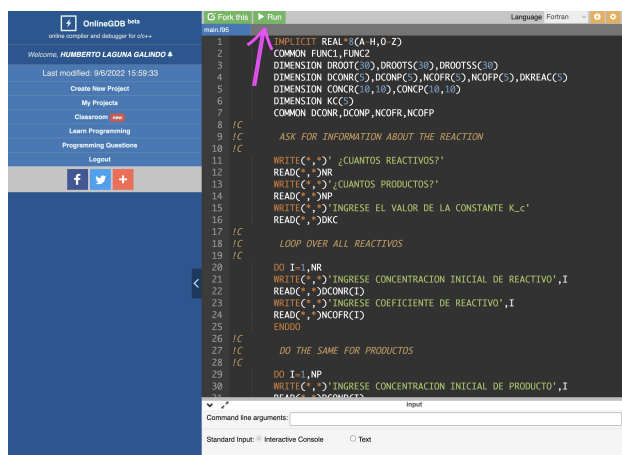


FIGURE 9. Vista de la interfaz de uno de los programas de Fortran mencionados en el artículo. La flecha indica el botón con que se puede iniciar la ejecución.

4. Recolección y análisis de resultados. Sólo las concentraciones positivas y reales tienen significado físico.
5. Se puede utilizar este procedimiento para calcular las concentraciones al equilibrio de cualquier reacción química con hasta siete productos y siete reactivos.

5. Conclusiones

Poder utilizar métodos numéricos iterativos para la solución de ecuaciones polinomiales de orden mayor que dos ayuda a ampliar la gama de ejemplos que pueden utilizarse en los cursos de química básica al calcular el equilibrio químico aplicando la constante de equilibrio. El uso de un graficador facilita utilizar dichos métodos por parte de estudiantes de los primeros cursos de licenciatura, pues permite ubicar las zonas en que se encuentran las raíces. En este trabajo se presentaron de manera detallada tres métodos numéricos de búsqueda de raíces de una ecuación y se proveyó el acceso

a los programas que pueden usarse de una forma muy sencilla y práctica, así como un conjunto de pasos que guían en la búsqueda de dichas raíces.

Apéndice A

En este apéndice se presenta un caso en que el programa de la sección anterior no encuentra las raíces del polinomio, puesto que tiene un cero doble. A pesar de que sería muy difícil reproducir en el laboratorio las concentraciones iniciales propuestas, debido a la cantidad de cifras significativas de *b*, el objetivo es mostrar que se tiene un polinomio del que no se pueden obtener las raíces por medio del algoritmo anterior, se puede utilizar el programa de Newton-Raphson que se proporciona.

Las concentraciones iniciales que se considerarán son *a* = 0.3, *b* = 0.14347454237699156, y *c* = 0.0 M. Si se aplica el algoritmo anterior se observará que el programa no puede encontrar las dos raíces de la izquierda de la gráfica. Esto persiste aún si se disminuye el tamaño de los intervalos sucesivos de las Figs. 4 y 5. Esto es porque en estas condiciones la raíz del polinomio que conduce a las concentraciones en equilibrio correctas es un cero doble.

Un cero doble se presenta cuando el polinomio toca el eje de las abscisas pero no lo cruza, gráficamente se ve como en la Fig. 10. Debido a lo anterior, no es posible cumplir con las condiciones que supone el método de bisección y que se ilustran gráficamente en la Fig. 4.



FIGURE 10. a) Gráfica del polinomio con las condiciones discutidas. b) Una ampliación de la región donde se presenta el cero doble, que es el que aparece a valores de *x* más negativos.

Si bien en este caso no se trata de un cero doble analítico, porque no puede escribirse la función como un producto de dos cuadráticas, una de las cuáles es el cuadrado de un binomio, sí se trata de un cero doble para cualquier efecto numérico.

El aprendizaje importante es que, como se ha discutido, todos los métodos tienen fortalezas y debilidades que los hacen complementarios, por ello es tan importante estudiarlos y aprender varios de ellos.

En este caso, se puede utilizar el programa del método de Newton-Raphson que está en la liga <https://onlinedb.com/tbiJXcHmZ> para encontrar esas raíces. Con este programa es posible calcular las raíces de una

ecuación que corresponde a una reacción química con hasta siete productos y hasta siete reactivos. Se requerirá información de la gráfica de la Fig. 10 para darle el punto de inicio. Se debe tratar con diferentes puntos de inicio para encontrar cada una de las raíces.

Alternativamente, se podría utilizar el método de secante programado en esta liga <https://onlinedb.com/X4py1pY6t>. En este caso también hay que utilizar la gráfica de la Fig. 10 para especificar los puntos con los cuales iniciar el proceso.

Los códigos están disponibles haciendo una solicitud a los autores.

-
- i. En los polinomios de segundo grado tenemos la expresión $x_{1,2} = (-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac})/2a$ para calcular analíticamente las raíces, no obstante para los polinomios de tercer grado y cuarto grado existen expresiones cerradas algo complicadas que se conocen como fórmulas de Cardano y Viète.
 1. T. L. Brown, H. E. Lemay Jr., B. E. Bursten, C. J. Murphy, P. M. Woodward, Química. La ciencia central. 12a edición, Pearson Education, México, 2014.
 2. R. Chang, Química. 7a edición, McGraw Hill, México, 2002.
 3. E. E. Stone. Complex Chemical Equilibria. Application of Newton-Raphson method to solve non-linear equation, *J. Chem. Educ.*, **43** (1966) 241, <https://doi.org/10.1021/ed043p241>
 4. R. N. Mioshi, C. L. do Lago, An equilibrium simulator for multiphase equilibria based on the extent of reaction and Newton-Raphson method with globally convergent strategy (SEQEx2), *Anal. Chim. Acta*, **334** (1996) 271, [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00342-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00342-X)
 5. J. J. Baeza-Baeza, M. C. García-Álvarez-Coque, Systematic Approach To Calculate the Concentration of Chemical Species in Multi-Equilibrium Problems, *J. Chem. Educ.*, **88** (2011) 169, <https://doi.org/10.1021/ed100784v>
 6. A. Raviolo, Using a Spreadsheet Scroll Bar to Solve Equilibrium Concentrations, *J. Chem. Educ.*, **89** (2012) 1411, <https://doi.org/10.1021/ed3002144>
 7. E. Weltin, A Numerical Method To Calculate Equilibrium Concentrations for Single-Equation Systems, *J. Chem. Educ.*, **68** (1991) 486, <https://doi.org/10.1021/ed068p486>
 8. G. Colonna, A. D'Angola, A hierarchical approach for fast and accurate equilibrium calculation, *Comp. Phys. Comm.*, **163** (2004) 177, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2004.08.004>
 9. A. L. Magalhães, Introducing Iterative Methods to Undergraduate Chemistry Students – A Spreadsheet-Based Approach, *J. Chem. Educ.*, **97** (2020) 1908, <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00252>