

METODO DE APROXIMACION DE PUNTOS DE INFLEXION EXPERIMENTALES
APLICACION AL CALCULO DE CONSTANTES DE DISOCIACION
DE ACIDOS DEBILES

Jorge H. Pousa, Jorge Pérez, Gustavo Van Waarde
Departamento de Matemática, Universidad Nacional del Sur
Avda. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

Graciela E. Magaz
Departamento de Química e Ing. Química, Universidad Nacional del Sur,
Avda. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

RESUMEN

Para resolver un problema químico, tal como la caracterización de las propiedades ácido-base de ácidos débiles, es necesaria la determinación efectiva de sus constantes de disociación sucesivas (K_{a_i}), tratando de obtener aquellas que mejor representen los datos potenciométricos disponibles.

A tal fin, se emplean generalmente programas que han sido ideados para la determinación y ajuste de constantes de estabilidad de complejos metálicos, sin considerar la importancia de resolver separadamente el problema del cálculo de las constantes de disociación, puesto que estos valores sirven de base para describir los sistemas en estudio.

En este trabajo se realiza un estudio global de la función de titulación, obteniendo valores iniciales de K_{a_i} a partir del punto medio entre dos inflexiones, para luego ajustarlos y calcular la concentración de especies en equilibrio.

El desarrollo de este trabajo muestra un método realmente confiable y robusto que analiza la primera derivada en pequeños intervalos, aproximándola por el método de diferencias centrales. De esta manera, se busca un entorno que contenga un punto de inflexión y una vez que este intervalo es hallado, se refina la aproximación.

Como aplicación de este método, se ha desarrollado un software con resultados ampliamente satisfactorios.

ABSTRACT

For the solution of a chemical problem such as the characterization of acid-base properties of weak acids, it's necessary the effective determination of their successive dissociation constants (K_{a_i}), trying to obtain those ones that better express the available potentiometric data.

To this aim, programs that have been thought for the determination and fit of metal complexes are usually employed, without taking into account the importance of the calculation of acid dissociation constants itself, because this values will be usefull to describe the different systems under discussion.

In this work, we make an overall study of the titration function, obtaining initial values of Ka_i from the middle point between two inflection points, and then we fit them to calculate the concentration of equilibrium species.

The development of this work show a really reliable and robust method, that analyze the first derivative in small intervals, approaching it by the central differences method. In this way, an interval containig an inflection point is looked for and once this interval is found, the approach is refined.

As an application of this method, we have developed a software with fully satisfactory results.

FUNDAMENTOS

Matemáticamente se dispone de puntos $((x_1, f(x_1)), \dots, (x_n, f(x_n)))$ donde X_i , $i = 1..n$, son valores de volumen de base y $F(X_i)$ el PH correspondiente, medido experimentalmente para cada X_i . Además $h = X_i - X_{i-1}$ representa el agregado de base que se efectúa en cada medición, y es generalmente constante. Como ocurre con todo experimento de este tipo, los valores de PH, $F(X_i)$, están afectados por errores de medición EM_i .

El problema se reduce a encontrar los valores de X donde la curva $F(X)$ cambia de cóncavo hacia arriba, a cóncavo hacia abajo. Esto equivale a obtener puntos de inflexión XI_i , con $X_1 < XI_i < X_n$, donde la derivada primera, $F'(XI_i)$, tiene un máximo relativo.

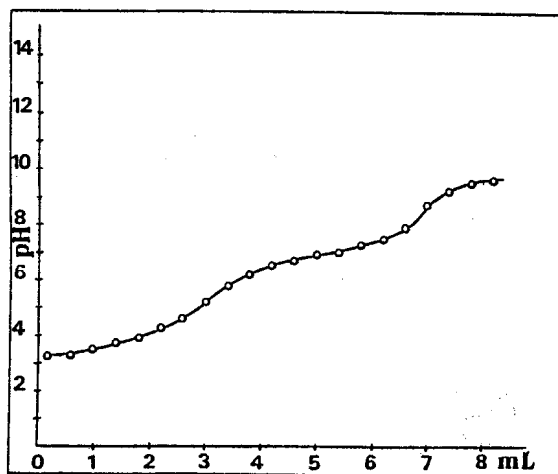


Figura 1.

Por lo tanto los puntos buscados XI_i deben cumplir dos condiciones:

$$F''(XI_i) = 0 \quad (1)$$

$$F'''(XI_i) < 0 \quad (2)$$

La figura 1 corresponde a una medición experimental. Aquí existen dos

puntos de inflexión, y se encuentran en los intervalos [2.8,3.2] y [6.8,7,2] respectivamente, como se puede apreciar.

Métodos numéricos mediante, intentaremos encontrar una aproximación más precisa de los puntos en cuestión.

MÉTODOS PROPUESTOS

Se ensayaron distintos métodos tradicionales de aproximación de funciones, la mayoría de ellos basados en el cálculo de las raíces de la derivada segunda de la curva experimental. Expondremos aquí los resultados, ventajas y desventajas de los mismos.

METODO BASADO EN APROXIMACION DE LA FUNCION CON MÍNIMOS CUADRADOS EN TODO EL INTERVALO

Dados n puntos discretos $(X_i, F(X_i))$, $i = 1..n$, la aproximación de la función mediante el método de Mínimos Cuadrados, consiste en encontrar un polinomio :

$$P(X) = a_n X^n + a_{n-1} X^{n-1} + \dots + a_1 X + a_0 \quad (3)$$

tal que :

$$\sum_{i=1..n} R(X_i)^2 \text{ sea mínimo, donde } R(X_i) = | F(X_i) - P(X_i) | \quad [1].$$

Una vez obtenidos los coeficientes del polinomio $P(X)$, se lo deriva analíticamente para hallar expresiones de la derivada primera y segunda ($P'(X)$ y $P''(X)$).

Se trabaja buscando los puntos X_i , que cumplan las condiciones (1) y (2) del planteo, para ello se recorre $P''(X)$ hasta que se detecta un punto X_i , donde $P''(X_i) > 0$ y $P''(X_i+h) < 0$.

Posteriormente se refina el cálculo de esta raíz, utilizando algún método para ecuaciones no lineales .

Inconvenientes de este método

La aproximación de una función por mínimos cuadrados está sujeta a un error en cada punto, $E_j = | F(X_j) - P(X_j) |$. Es decir, el método de mínimos cuadrados busca el menor error global:

$$E = \sum_{i=1..n} (R(X_i))^2 \quad \text{donde } R(X_i) = | F(X_i) - P(X_i) | \quad (4)$$

pero no obliga a que el polinomio resultante pase por los puntos experimentales.

La precisión de la aproximación depende también, de que se elija un grado adecuado para el polinomio de aproximación. La magnitud de cada E_j depende del entorno de X_j . Si la función sufre allí cambios bruscos, puede que E_j sea grande, debido a que aproximamos la función en todo el intervalo y cada E_j en particular tiene menor influencia sobre la elección del mínimo error global, a medida que el número de puntos aumenta. El entorno de un punto de inflexión está en esas condiciones, por lo tanto la aproximación en el mismo tiende a no ser precisa.

Este problema puede ser atenuado si se elije un grado alto para el

polinomio de aproximación, obligando a que pase más cerca de los puntos experimentales. De esta manera cada E_i es menor; pero influye mucho más el error de medición EM_i y el método pierde estabilidad. Además a medida que tomamos grados más altos, aparecerán otros puntos de inflexión en el polinomio de aproximación, que no corresponden con los de la función experimental.

Aún cuando la aproximación en los puntos buscados fuera buena, no puede asegurarse que las derivadas del polinomio sean aproximaciones buenas de las correspondientes a la función experimental. Lo que causará una pérdida de precisión en los resultados.

Por todos estos problemas, este método no resulta una buena elección, pese a ser estable ante perturbaciones en la medición de los datos.

METODO BASADO EN APROXIMACION DE LA FUNCION CON SPLINES CUBICOS

Dados $n+1$ puntos $X_1 \dots X_n$ en un intervalo $[a, b]$, donde $a < X_1 < \dots < X_{n+1} < b$, se desea interpolar una función real $F(X)$ definida en $[a, b]$ por medio de funciones polinómicas de grado 3, $G_j(X)$. Para ello, se eligen los puntos interiores $X_1 \dots X_n$, tal que en cada intervalo $[X_i, X_{i+1}]$ se construye un polinomio cúbico $P_i(X)$, donde:

$$P_i(X) = C_{1,i} + C_{2,i} (X - X_i) + C_{3,i} (X - X_i)^2 + C_{4,i} (X - X_i)^3 \quad (5)$$

El problema consiste en calcular los coeficientes $C_{i,j}$. Se establece que $G_j(X_i) = F(X_i)$ $i = 1, \dots, n+1$.

Se tiene entonces que: $P_i(X_i) = F(X_i)$ y $P_i(X_{i+1}) = F(X_{i+1})$.

Ahora bien, los polinomios $P_i(X)$ interpolan a $F(X)$ en los puntos $X_i, X_{i+1}, X_{i+1}, X_{i+1}$, además $P'_i(X_i) = F'(X_i)$ y $P'_i(X_{i+1}) = F'(X_{i+1})$ [2], donde:

$$P_i(X) = F(X_i) + F'(X_i) (X - X_i) + (F[X_i, X_i, X_{i+1}] - F[X_i, X_i, X_{i+1}, X_{i+1}]) (X_{i+1} - X_i) (X - X_i)^2 + F[X_i, X_i, X_{i+1}, X_{i+1}] (X - X_i)^3 \quad (6)$$

nota:

$$F[X_1, \dots, X_n] = \frac{F[X_1, \dots, X_{n-1}] - F[X_2, \dots, X_n]}{X_1 - X_n} \quad (7) [3]$$

De (5) y (7), llamando $S_i = F'(X_i)$, para $i = 1, \dots, n-1$, se obtiene

$$\begin{aligned} C_{1,i} &= F(X_i) \\ C_{2,i} &= S_i \\ C_{3,i} &= F[X_i, X_i, X_{i+1}] - F[X_i, X_i, X_{i+1}, X_{i+1}] (X_{i+1} - X_i) \end{aligned} \quad (8)$$

Efectuando una serie de simplificaciones, queda un sistema de ecuaciones $Ax = b$ tridiagonal, es decir, la matriz A tiene ancho de banda $[1, 1]$, lo cual significa que $A_{i,j} = 0$ si $i-j > 1$ ó $j-i > 1$. Este sistema puede resolverse por el método de descomposición LU para matrices banda [4]. Una vez que se obtienen los distintos polinomios spline P_i , se calculan analíticamente la derivada segunda $P''_i(X_j)$, para $i = 1, \dots, n$; $j = i, i+1$.

Se observan, luego los valores del polinomio $P''_i(X_j)$, tratando de encontrar un intervalo donde exista una raíz del mismo que cumpla las

condiciones (1) y (2) del planteo. Posteriormente se refina el cálculo de esta raíz, dentro del intervalo y así se obtiene el punto de inflexión.

Inconvenientes de este método

El método tiende a encontrar más puntos de inflexión de los que en realidad existen, debido a que hace coincidir cada spline con los puntos experimentales, haciendo menos suave la función de aproximación. Esto hace necesario algún criterio para descartar los que no corresponden. Además, como se obliga a que los splines pasen por los puntos experimentales, es muy considerable la influencia de los EM_i . Por lo tanto el método es muy inestable ante perturbaciones de los datos.

Debido a estos inconvenientes, este método tampoco resulta una buena elección, pese a las ventajas de poder tener una buena aproximación de los puntos y sus derivadas, motivado por el hecho de que cada spline aproxima la curva en un intervalo pequeño, independientemente del resto y porque, además, pasa por los puntos discretos.

MÉTODOS DE SELECCION

El principal problema de los métodos anteriores es que encuentran muchos puntos de inflexión, algunos de los cuales son los buscados, pero muchos otros son causados por error del método. Para descartar puntos de inflexión "falsos", aquí se plantean dos métodos :

METODO DE AFIRMACION / DESCARTE DE PUNTOS DE INFLEXION

A cada punto de inflexión XI obtenido por alguno de los métodos anteriores, se le agregan los siguientes pasos: Utilizando el método de aproximación de una función por medio de mínimos cuadrados, se aproxima la función en un entorno pequeño del punto XI (cinco puntos) por un polinomio de grado tres. Sean X_i y X_{i+h} los puntos discretos entre los cuales está comprendido XI , es decir $X_i < XI < X_{i+h}$, los puntos que se utilizan para la aproximación son X_i-2h , X_i-h , X_i , X_i+h y X_i+2h .

Una vez realizada la aproximación, se intenta encontrar un punto de inflexión en ese intervalo, tal como se hacía con mínimos cuadrados en todo el intervalo, es decir se aplica el mismo método, pero en un intervalo restringido, en torno a un posible XI .

Si de esta manera no se lo logra hallar, se descarta dicho punto de inflexión "falso".

Ventajas del método :

Aproxima la función en un entorno pequeño, evitando uno de los problemas de mínimos cuadrados en todo el intervalo. La aproximación en ese entorno es mas precisa, es decir, cada E_j es menor que si se aproximara toda la función globalmente.

Desventajas :

Depende mucho del cálculo y la estabilidad del método que obtiene los puntos de inflexión iniciales. Además la influencia de cada EM_i es mayor que si se aplicara mínimos cuadrados en forma global, debido a que utiliza menos puntos para la aproximación, esto hace que se comporte mas sensible a la perturbación de los datos.

METODO DEL MENOR ERROR

Se toman todos los puntos de inflexión obtenidos con otro método y la cantidad real (m) de dichos puntos que la curva debiera tener.

Este método, entonces toma combinaciones de todos los puntos de a m . Es decir si XI_1, \dots, XI_k son k puntos de inflexión iniciales, el método toma cada vez m de ellos : XS_1, \dots, XS_m . Estos m puntos elegidos cada vez son considerados las raíces de la derivada segunda de la curva experimental ($F''(XS_1) = F''(XS_2) = \dots = F''(XS_m) = 0$). Se construye con ellos un polinomio $P''(X)$ que representa la derivada segunda :

$$F''(X) = P''(X) = A_m(X-XS_1)(X-XS_2)\dots(X-XS_m) \quad (9)$$

donde A_m es el coeficiente de X^m de $P''(X)$.

Se integra analíticamente para obtener la derivada primera $P'(X)$ y esta, a su vez, para el polinomio $P(X)$ (para completar la información necesaria para obtener $P(X)$, se utiliza información de los datos experimentales).

Para cada polinomio de aproximación creado a partir de m puntos se hace un cálculo del error del mismo en cada punto, comparado con los valores experimentales $F(X)$:

$$E_p = \sum_{i=1, n} (F(X_i) - P(X_i))^2 \quad (10)$$

donde : n = número de mediciones.

De todos los polinomios se selecciona aquel con menor error E_p . Los m puntos que dan origen a este polinomio son los puntos de inflexión buscados.

Inconvenientes del método :

Tiene un gran costo de computación. Depende totalmente del método que le entrega los puntos de inflexión iniciales.

Otro problema es el hecho de tener que conocer la cantidad de puntos de inflexión reales, que posee la función de antemano, cosa que no es siempre posible.

METODO BASADO EN EL ANALISIS DE LA DERIVADA PRIMERA

Hasta ahora todos los métodos se basan en algún tipo aproximación, ya sea de la función o sus derivadas, y en el análisis de la derivada segunda. Un problema generalizado de estos métodos es que entregan como resultado gran cantidad de puntos de inflexión, muchos de ellos inexistentes. Como consecuencia se deben descartar dichos puntos que no corresponden, pero no existe una manera confiable para realizarlo.

Se torna necesario, entonces un método que aisle los puntos de inflexión, que sea robusto y confiable, aunque no tenga gran precisión en el cálculo de los puntos. Luego, si se está seguro de estar ante un punto de inflexión verdadero, es decir, se tiene la certeza de que en un intervalo existe un solo punto de inflexión, puede usarse algún otro método para

refinar y obtener su valor exacto.

El método propuesto funciona de la siguiente manera: Se calcula la derivada primera en cada punto X_i para $i = 1, \dots, n$, utilizando el método de diferencias centrales:

$$F'(X_i) = \frac{F(X_i+h) - F(X_i-h)}{2h} \quad (11) [3]$$

Basicamente se analiza cada valor de $F'(X_i)$ con $i = 1, \dots, n$ buscando puntos X_j tal que cumplan con las siguientes condiciones :

- a) $F'(X_i-h) < F'(X_i)$ y $F'(X_j) > F'(X_j+h)$
- b) $F'(X_i+h) > F'(X_i+2h)$
- c) $F'(X_j-h) > F'(X_j-2h)$

Si se cumple la condición a), la curva $F'(X)$ pasa, en un intervalo $[X_i-h, X_i+h]$ de creciente a decreciente. Entonces $F'(X)$ tiene, en ese intervalo, un máximo relativo en X_i , es decir que se cumple con las condiciones (1) y (2) del planteo inicial. Si se cumplen además la b) y c), entonces $F'(X)$ es continua: creciente a la izquierda de X_i-h y decreciente a la derecha de X_i+h . Esto robustece la hipótesis de que X_i es un máximo, puesto que, debido a errores de medición EM_i , la condición a) puede eventualmente ser verdadera, aunque $F'(X)$ no presente en realidad ningún máximo relativo en X_i . Con esto se disminuye la posibilidad que, por error de medición, se detecten máximos relativos de $F'(X)$, es decir puntos de inflexión de $F(X)$, inexistentes.

Se asume entonces que si un entorno de X cumple estas tres condiciones, encierra un punto de inflexión XI .

Una vez hallado un intervalo $[X_i-h, X_i+h]$ donde se tiene un punto de inflexión, puede refinarse el cálculo del mismo.

Utilizando los puntos $(X_i-h, F'(X_i-h))$, $(X_i, F'(X_i))$, $(X_i+h, F'(X_i+h))$, mediante el método de mínimos cuadrados se construye un polinomio de grado dos, que aproxime la derivada primera $F'(X)$ en el entorno $[X_i-h, X_i+h]$

$$P'(X) = a_0 + a_1X + a_2X^2 = F'(X) \quad X \in [X_i-h, X_i+h] \quad (12)$$

Se deriva analíticamente :

$$P''(X) = a_1 + 2a_2X \quad (13)$$

y se busca un XI tal que $P''(XI) = 0$, entonces de (12) :

$$XI = \frac{-a_1}{2a_2} \quad (13)$$

Luego, XI es el punto de inflexión buscado.

Ventajas : Trabaja con información de un entorno de cada punto X_j para realizar la aproximación de la derivada. Esto evita problemas inherentes a otros métodos, donde se aproxima toda la curva en forma global (por ejemplo los métodos que se expusieron al principio). Al mismo tiempo este método evalúa el comportamiento de la curva en un intervalo mayor (condición b) y c)).

Al utilizarse este método, puede que aparezca algún punto de inflexión "falso" XIF, es decir, que no corresponden a la curva experimental; pero ellos, ahora, son fácilmente distinguibles de los verdaderos XI por la magnitud de $F'(XIF)$, que es muy pequeña, comparada con $F'(XI)$.

INCONVENIENCIA DEL USO DE EXTRAPOLACION DE RICHARDSON PARA APROXIMAR LA DERIVADA PRIMERA

La aproximación de la derivada primera mediante extrapolación de Richardson, es un método iterativo que necesita como punto de partida una aproximación inicial de la derivada, por caso con diferencias centrales; necesita además de un número de iteraciones m , de un cierto paso h , que en nuestro caso corresponde al paso con el cual están espaciadas las mediciones, y por último requiere también de un valor constante q , que en el caso de diferencias centrales es 2, debido a que el error de dicho método tiene magnitud 2.

Con un número de iteraciones m y un paso h para cada punto X , se necesita información en el intervalo $[X-2h^m, X+2h^m]$.

Para utilizar Richardson entonces, se calcula la derivada en X_j , utilizando diferencias centrales con $m+1$ intervalos distintos: $H_0 = h$, $H_1 = 2h$, $H_2 = 4h, \dots, H_{m+1} = 2^{(m+1)}h$; recordemos que $h = X_i - X_{i-1}$.

Se va construyendo entonces una tabla, $A_{j,k}$, donde :

$$A_{j,k} = F'_j(X_j) = \frac{F(X_j+H_j) - F(X_j-H_j)}{2H_j} \quad (14)$$

para $j = 0, \dots, m$ y $k = 0$.

La sucesión $A_{j,0}$ es monótona creciente o decreciente. Para seguir formando la tabla, se utiliza la fórmula de iteración correspondiente a diferenciación numérica con diferencias centrales :

$$A_{j,k} = A_{j,k-1} + \frac{A_{j,k-1} - A_{j-1,k-1}}{2^{2k} - 1} + \sum_{i=k-1,0} a_i h^{2i} \quad (15) [3].$$

Para asegurar la convergencia del método de Richardson deben cumplirse las siguientes condiciones:

- 1) $h_i \geq (\leq) h_{i+1}$
- 2) $T(h)$ continua para $h \in [0, H]$ $H > 0$, donde $T(h)$ aproxima a $F'(X)$. [5]

Ahora bien, en este tipo de experimentos, no se conoce la función analítica, sino que se dispone de mediciones discretas con un cierto paso h . Una vez realizado el experimento el paso h no puede reducirse, es decir para tratar el problema, solo se dispone de esas mediciones y no de ninguna intermedia, lo cual veremos, dificulta la utilización de Richardson.

Generalmente el paso h es fijo y grande, lo que hace que los distintos intervalos H_j resulten grandes también. Esto lleva a que (14) trabaje utilizando información muy lejana del punto X_i . Por ejemplo en un intervalo $[X_i-4h, X_i+4h]$ la función puede presentar mas de un punto de inflexión, lo cual acarreará serios inconvenientes para la aproximación.

En forma estricta, se debiera analizar el error del método de extrapolación para refinamiento en el cálculo de la derivada primera :

$$F(X) = \frac{F(X+h) - F(X-h)}{2h} + \frac{h^2 F'''(X)}{3!} + \frac{h^4 F^{(5)}(X)}{5!} + \dots \quad (16)$$

$$F'(X) = (X, h) + \sum_{i=1, \dots} \frac{h^{2i} F^{(2i+1)}(X)}{(2i+1)!} = (X, h) + E(h) \quad (17)$$

Considerando dos h distintos: h1 y h2 :

$$F'(X) = (X, h1) + \frac{h1^2 F'''(X)}{3!} + \sum_{i=2, \dots} \frac{h1^{2i} F^{(2i+1)}(X)}{(2i+1)!} \quad (18)$$

$$F'(X) = (X, h2) + \frac{h2^2 F'''(X)}{3!} + \sum_{i=2, \dots} \frac{h2^{2i} F^{(2i+1)}(X)}{(2i+1)!} \quad (19)$$

Multiplicando la segunda ecuación por un factor B y luego restándola de la primera se tiene :

$$(1-B) F'(X) = (X, h1) - B(X, h2) + \frac{h1^2 F'''(X) - B h2^2 F'''(X)}{3!} + \sum_{i=2, \dots} \frac{F^{(2i+1)}(X) (h1^{2i} - B h2^{2i})}{2i+1} \quad (20)$$

El error es entonces :

$$E = F'''(X) \frac{(h1^2 - B h2^2)}{(1-B)} + \sum_{i=2, \dots} \frac{F^{(2i+1)}(X) (h1^{2i} - B h2^{2i})}{(1-B) (2i+1)} \quad (21)$$

Como se quiere minimizar el error, se puede elegir $B = (h1 / h2)^2$ y anular el primer término del error. Finalmente quedaría :

$$E = \frac{F^{(5)}(X)}{5!} \frac{(h1^4 - B h2^4)}{(1-B)} + \sum_{i=3, \dots} \frac{F^{(2i+1)}(X) (h1^{2i} - B h2^{2i})}{(1-B) (2i+1)} \quad (22)$$

El problema es que desconocemos la expresión de las derivadas con ese grado. Por lo tanto resulta imposible calcular el error.

Todos los inconvenientes provienen del tamaño de h, grande y fijo. Puede mostrarse que si se dispusiera de un h más pequeño, Richardson mejoraría la aproximación.

Para que Richardson funcione correctamente, debe lograrse que, a partir de un p se cumpla lo siguiente :

$$|A_{j,k} - A_{j+1,k}| \geq |A_{j+1,k} - A_{j+2,k}| \quad \text{con } j = p, \dots, m \quad (23)$$

En nuestro caso $p = 0$ y $m \leq 2$, no resultando suficiente para que (23) se cumpla. Si se pudiera reducir el h y se logra $m > 2$ se obtienen un p y m que si la satisfacen.

CONCLUSION

Como resultado del análisis teórico de todos los métodos propuestos, se propone utilizar el Método Basado en la Derivada Primera, para resolver el problema planteado. Las razones, como se explicaron en el presente trabajo, son que ofrece una gran robustez y la suficiente precisión para el objetivo buscado en este tipo de problemas.

Para el ejemplo expuesto en la figura 1, los valores de las abscisas de los puntos de inflexión hallados con este método son: 3.06 y 6.91, que entran dentro de los intervalos $[2.8, 3.2]$ y $[6.8, 7.2]$.

Agradecimientos: Al Instituto de Matemática de Bahía Blanca (INMABB), y al Dr. Jorge Paloschi, por la colaboración y asesoramiento para este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Carnahan, B., Wilkes, J., Digital Computing and Numerical Methods, John Wiley and sons, EEUU, 1973.
- [2] Conte, S., De Boor, C., Elementary Numerical Analysis: An Algorithmic Approach, Mc. Graw-Hill, New York, 1972.
- [3] Dahlquist, G., Björck, A., Numerical Methods, Prentice-Hall, New Jersey, 1974.
- [4] Ralston, A., Rabinowitz, P., A First Course in Numerical Analysis, Mc. Graw Hill, EEUU, 1978.
- [5] Engles, H., Numerical Quadrature and Cubature, Academic Press, London, 1980.