Modelado de la presión del vapor de alcohol metílico

Mariano J. Valderrama y Francisco A. Ocaña

18 de abril de 2009

Resumen

Este ejemplo ilustra las ideas básicas del problema del ajuste no lineal. Para tal fin, se va a realizar el ejemplo de la página 169 de Valderrama (1995). Los detalles de dicho ejemplo, junto con explicaciones sobre su aplicación práctica, los encontrará el lector en la referencia anterior. Aquí, tan sólo nos centraremos en el procedimiento de ajuste que es necesario realizar.

Planteamiento

Consideremos las observaciones recogidas de la presión de vapor de alcohol metílico, que denotaremos con P, correspondientes a ocho temperaturas expresadas en grados centígrados (^oC), que denotaremos aquí con t (en el libro esta magnitud es denotada con T^oC). Con objeto de facilitar la notación en la hoja de cálculo, la magnitud temperatura expresada en grados Kelvin será denotada con T (en Valderrama (1995) es denotada con T^oK).

El objetivo de esta práctica es llevar a cabo el ajuste no lineal propuesto en Valderrama (1995) dado por el modelo no lineal

$$P \;=\; A \times 10^{-B\,10^3/T}\,, \tag{1}$$

siendo A y $B \in \mathbb{R}$ los parámetros a ajustar o estimar. Si linealizamos este modelo, se obtiene que

$$\underbrace{\log(P)}_{y} \;=\; \underbrace{\log(A)}_{a} + \underbrace{(-B)}_{b}\,\underbrace{\frac{10^3}{T}}_{x}\,,$$

donde log denota el logaritmo decimal. Esto sugiere realizar un ajuste lineal de la forma

$$y \;=\; a \;+\; b\,x\,, \tag{2}$$

para las magnitudes $y = \log(P)$ y $x = 10^3/T$. Una vez estimado el modelo lineal (habremos estimado $a = \log(A)$ y $b = -B$), los coeficientes del modelo inicial vendrán dados por $A = 10^a$ y $B = -b$.

1. **Almacenamiento de la tabla inicial de datos**

   a) Entre los datos disponibles, podrá comprobar que, para cada valor de temperatura, disponemos de cinco medidas de presión, que son parecidas pero distintas. Con objeto de poder realizar el ajuste lineal planteado por la Ecuación (**??**), construimos otra tabla de datos a partir de la anterior, pero en ella ha de aparecer como magnitud temperatura la dada por $T = t + 273$, junto con la transformación $y = \log(P)$. En esta nueva tabla, calculamos los valores de la nueva magnitud $x = 10^3/T$, por ejemplo, en una nueva fila.

   b) Al disponer, para cada valor de x_i, de varios valores de y, calculamos las medias condicionadas de y, que denotaremos con $y_i = \overline{\log(P)}_i$, (medias de y por columnas). De esta forma, habremos obtenido los valores de la magnitud $\overline{\log(P)}$

2. **Ajuste lineal**

   a) Con los datos de las magnitudes x e y, realizamos el ajuste lineal dado por la Ecuación (**??**). En concreto, estime la recta de regresión de y sobre x a partir de los valores $\{(x_i, y_i) : i = 1, \ldots, n\}$.

   b) Represente la nube de puntos dada por

   $$\{(x_i = 10^3/T_i, y_i = \overline{\log(P)}_i) : i = 1, \ldots, n\}\,,$$

   donde $n = 8$, junto con el resto de puntos $(x_i, \log(P_{j,i}))$. Sugerencia: represente cada secuencia j de la forma $\{(x_i, \log(P_{j,i}) : i = 1, \ldots, n\}$.

   c) A partir del modelo lineal ajustado, obtenga los valores propuestos para $\log(P)$.

d) Represente la recta lineal ajustada en el mismo gráfico realizado anteriormente.

e) Calcule la bondad del ajuste lineal realizado.

3. **Ajuste no lineal**

a) No olvide que nuestro objetivo consistía en ajustar el modelo no lineal dado por la Ecuación (**??**). Para ello, calcule las estimaciones de los parámetros A y B.

b) A partir del modelo no lineal ajustado, obtenga los valores propuesto para la presión.

c) Represente la nube de puntos dada por

$$\{(T_i, P_{j,i}) : i = 1, \ldots, n, j = 1, \ldots, 5\} \ ,$$

donde $n = 8$, y el modelo no lineal ajustado anteriormente en un mismo gráfico.

Referencias

[1] Valderrama Bonnet, Mariano J. (1995), *Modelos Matemáticos en las Ciencias Experimentales*. Ediciones Pirámide: Madrid.