

APLICACIÓN DE MÉTODOS NUMÉRICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE INTERACCIÓN EN MODELOS TERMODINÁMICOS

Adair Martins¹ Roberto Laurent² Silvia B. Aznarez³ Miguel A. Postigo³

¹Departamento de Informática y Estadística, F.E.A, UNC.

Buenos Aires 1400, 8300 Neuquen, Argentina.

E-mail: amartins@uncoma.edu.ar

²Departamento de Electrotecnia, F.I, UNC.

³Departamento de Química, F.I, UNC.

RESUMEN

En este trabajo se estudian distintos métodos, regresión con mínimos cuadrados y por minimización del valor absoluto y relativo de los residuos, para determinar la posibilidad de aplicación de los mismos para evaluar parámetros de interacción molecular en modelos termodinámicos de soluciones, haciendo un análisis comparativo de resultados. Se comparan los valores calculados y los datos experimentales de las propiedades.

ABSTRACT

In this paper different methods are studied, regression with least squares and by minimizing absolute and relative residues, to determine their possibilities of application to evaluate molecular interaction parameters in thermodynamic models of solutions, and the comparative results are analyzed. The calculated values and the experimental data of the properties are compared.

INTRODUCCION

Existen en la literatura diversos modelos termodinámicos que tratan de describir el comportamiento de las soluciones. Los modelos más ampliamente usados y que tienen una fundamentación común son, el modelo de Flory [1,2], el modelo aproximado de Patterson [3] y más reciente el método ERAS [4] desarrollado para soluciones asociadas. Estos modelos basan la descripción del comportamiento de las soluciones en una ecuación de estado reducida en la que se involucran propiedades macroscópicas de las sustancias puras. En el caso de mezclas donde existen interacciones entre moléculas distintas en la relación de las variables termodinámicas aparece un parámetro de interacción ajustable. Las propiedades termodinámicas de exceso dan información cualitativa de los posibles tipos de interacción, dos propiedades importantes en este sentido son el volumen molar de exceso V^E y la entalpía de exceso H^E .

Modelo de Prigogine-Flory-Patterson

Patterson [3] y otros obtuvieron una expresión aproximada para el V^E en términos de tres contribuciones:

$$\begin{aligned} \frac{V^E}{(xV^1)_1 + (xV^1)_2} &= \frac{(V^{1/3} - 1)V^{2/3} \psi_1 \theta_1 \chi_{12}}{[(4/3)V^{-1/3} - 1]P_1^*} && \text{(interaccional)} \\ & - \frac{(V_1 - V_2)^2 (14/9V^{-1/3} - 1) \psi_1 \psi_2}{(4/3V^{-1/3} - 1)V} && \text{(volumen libre)} \\ & + \frac{(V_1 - V_2)(P_1^* - P_2^*) \psi_1 \psi_2}{P_2^* \psi_1 + P_1^* \psi_2} && \text{(presión interna)} \end{aligned} \quad (1)$$

Para el cálculo de la contribución interaccional es necesario el conocimiento del parámetro energético χ_{12} , ya que el resto de los parámetros son conocidos. El mismo puede ser calculado a partir de los V^E experimentales resolviendo un modelo de ajuste. El valor del χ_{12} así obtenido permite obtener valores teóricos de H^E . También puede resolverse el problema inverso de la misma manera, a partir de datos experimentales de H^E obtener resolviendo un problema de ajuste χ_{12} , y con estos valores teóricos de V^E .

En el presente trabajo se analiza la obtención del χ_{12} a partir una tabla de valores experimentales de V^E para distintas fracciones molares (x_1) del acetonitrilo como primer componente [5]. Los segundos componentes son los alcoholes primarios con cadenas de carbono de 1 a 10 (metanol, etanol, n-butanol, n-propanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol y n-decanol).

Los métodos de ajuste y el problema de robustez

Supongamos el caso general de ajuste de N puntos experimentales (x_i, y_i) a un modelo $y(x, a)$ con un parámetro ajustable a . El método más tradicional es el familiar ajuste por mínimos cuadrados [6], que consiste en determinar el valor del coeficiente a de manera que haga mínima la suma de los residuos absolutos al cuadrado (SRAC):

$$SRAC(a) = \sum_{i=1}^N [y_i - y(x_i, a)]^2 \quad (2)$$

Que rigurosamente implica la minimización de la función de mérito Chi-cuadrada:

$$\chi^2(a) = \sum_{i=1}^N \{ [y_i - y(x_i, a)] / \sigma_i \}^2 \quad (3)$$

donde los factores de peso σ_i son los desvíos normales de las mediciones en cada punto. La ecuación (2) coincide con (3) si los σ_i son iguales. La ecuación (2) da un resultado óptimo (más probable) si los errores de medición son aleatorios y responden a una distribución normal

(gaussiana). Este no es el problema presente, donde se trata de ajustar una curva teórica aproximada a una curva experimental con errores de medición. Aquí los errores de aproximación del modelo (residuos) son mucho mayores que los errores de medición, por lo que el ajuste por mínimos cuadrados puede resultar poco "robusto".

La "robustez" de un estimador tiene que ver con su insensibilidad a variaciones en los datos, pequeñas desviaciones de todos ellos y muy especialmente desviaciones relativamente grandes en un pequeño número.

Existen varios métodos sofisticados para resolver estos problemas, bastante difíciles de implementar y utilizar. Un método robusto, que se aplica con suma facilidad a regresión lineal, es por la minimización de suma de los residuos absolutos (*SR4*):

$$SR4(a) = \sum_{i=1}^N |y_i - y(x, a)| \quad (4)$$

Como en la ecuación (4) también pueden considerarse factores de peso σ_i . Dado que en el presente caso la medición puede asumirse exacta se pueden minimizar residuos relativos, lo que equivale a considerar desvíos normales relativos iguales en todos los puntos. Para la minimización de la suma de los residuos relativos al cuadrado (*SRRC*) se tiene:

$$SRRC(a) = \sum_{i=1}^N |[y_i - y(x, a)] / y_i|^2 \quad (5)$$

y para la minimización de la suma de los residuos relativos (*SRR*):

$$SRR(a) = \sum_{i=1}^N |[y_i - y(x, a)] / y_i| \quad (6)$$

Nótese que la ecuación (6) equivale a minimizar los residuos porcentuales. Resultando una idea muy práctica ya que muchas veces los residuos porcentuales de un modelo son utilizadas para mostrar gráfica o numericamente la bondad de un ajuste [5].

IMPLEMENTACION DE LOS METODOS DE AJUSTE

En la Figura 1 (a) se muestra la función de χ_{12} a minimizar para la *SRAC* y la mezcla acetonitrilo-decanol. Se observa una función con comportamiento "muy cuadrático", que se repite para la *SRRC* y todas las demás mezclas. Este comportamiento sugiere que la utilización de búsqueda unidimensional con primeras derivadas garantiza la convergencia y que esta será muy rápida [6,7].

Se implementó en MATLAB [8,9] un algoritmo basado en el método de la secante con la derivada calculada numericamente. En todos los casos se obtuvo convergencia con más de cuatro dígitos significativos en como máximo tres iteraciones independientemente del valor inicial.

En la Figura 1 (b) se muestra la función de χ_{12} a minimizar para la *SRA* y la mezcla acetonitrilo-decanol. Se observa una función con comportamiento "bastante lineal" por tramos y con discontinuidad en las derivadas, lo mismo puede afirmarse de la *SRR* y todas las demás mezclas. Este mal comportamiento de la función hace que no pueda utilizarse el método anterior u otros basados en aproximaciones parabólicas. Hay que conformarse con un método más rudimentario y de convergencia lenta en dos etapas. En la primera etapa es necesario obtener una cota máxima y una mínima para la solución y en la segunda etapa disminuir sucesivamente este intervalo hasta una tolerancia preestablecida.

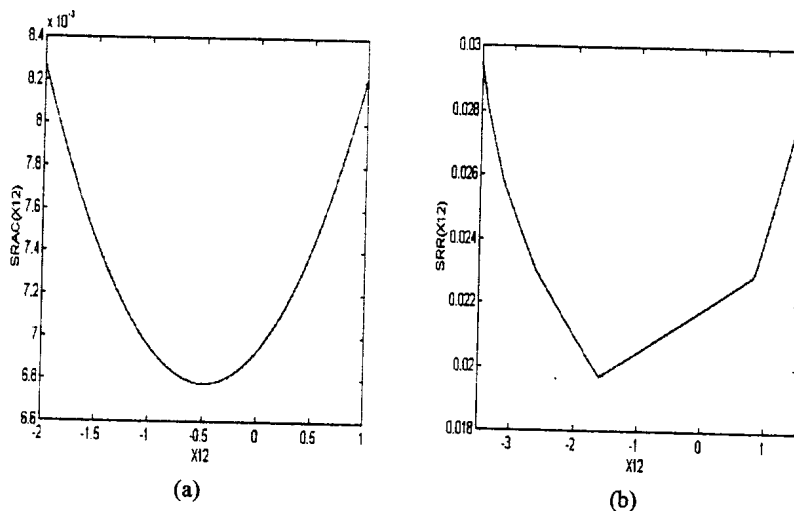


Figura 1. Funciones de χ_{12} a minimizar: (a) $SRAC(\chi_{12})$, (b) $SRA(\chi_{12})$.

Para la primera etapa se ideó un algoritmo basado en la búsqueda de raíces mediante el método de Newton-Raphson, con la derivada calculada numéricamente. Como no hay raíces en algún momento se obtiene un punto donde la derivada cambia de signo obteniéndose el intervalo deseado. En todas las aplicaciones se obtuvo un intervalo en como máximo tres iteraciones. Para la segunda etapa se implementó una búsqueda unidimensional basada en el concepto de bisección, la búsqueda por la sección aurea sería otra alternativa [6,7], ambas con convergencia lineal pero garantida. Ambos algoritmos fueron implementados en MATLAB [8,9].

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la Tabla I se muestran los χ_{12} calculados por los cuatro métodos y para las diez mezclas. En general los resultados son similares pero en algunos casos se observan diferencias bastante significativas.

En la Figura 3 se muestran los resultados experimentales y una curva de ajuste para cada caso, se observa que el modelo teórico funciona razonablemente bien para la mayoría de las mezclas, con excepción del etanol, butanol y propanol. Esto se debe al comportamiento sigmoideo de la función experimental que el modelo simplemente no es capaz de representar.

Tabla I. Parámetro energético calculado por los cuatro métodos para las diez mezclas.

Acetonitrilo +	SRAC	SRRC	SRA	SRR
Metanol	-29.8373	-26.9490	-29.8863	-26.6504
Etanol	-21.4592	-18.6022	-21.4350	-19.0623
Butanol	-19.7876	-25.9043	-20.2592	-25.9070
Propanol	-18.3627	-28.7743	-18.0525	-28.8338
Pentanol	-17.0505	-17.6737	-17.0498	-17.0498
Hexanol	-8.5211	-10.3249	-8.3255	-8.9434
Heptanol	-6.4770	-8.1747	-6.6576	-7.0181
Octanol	-1.8545	-1.7580	-2.3242	-1.9097
Nonanol	-1.5115	-1.3080	-2.1192	-1.6788
Decanol	-0.4862	-1.5143	-1.6066	-1.6066

Para los cuatro primeros alcoholes se eligió el χ_{12} calculado mediante la SRA y en los restantes mediante la SRR. Esta elección se debió a que para los primeros alcoholes, especialmente las tres excepciones mencionadas, el χ_{12} basado en desviaciones relativas da excesivo peso a las

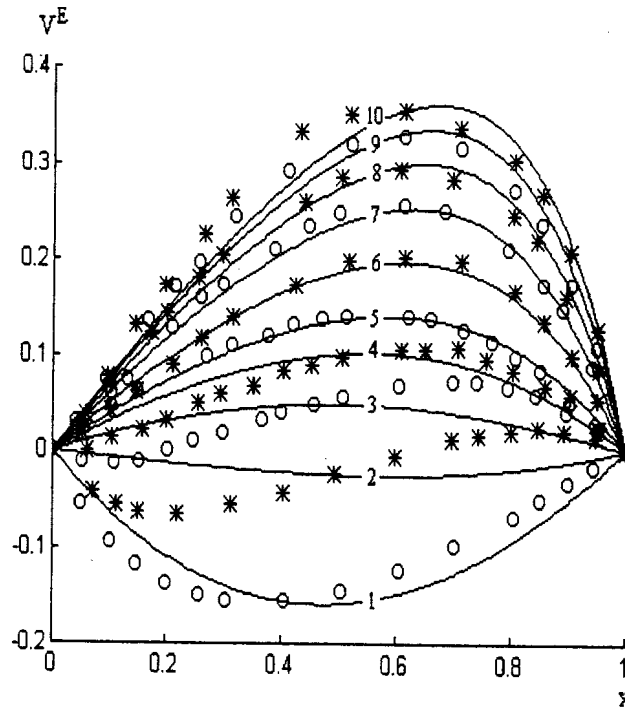


Figura 3. Volúmenes de exceso experimentales (o y *) y por la aproximación de Patterson (-) para las mezclas acetonitrilo-alcohol (metanol = 1, etanol = 2, ...decanol = 10).

desviaciones de algunos valores muy cercanos a cero, haciendo menos coherente todavía la solución. Para las mezclas restantes al haber una gran diferencia entre valores máximos y mínimos el χ_{12} basado en desviaciones relativas da resultados más equilibrados.

De la Tabla I se ve que para los siete primeros alcoholes no hay diferencias significativas entre el χ_{12} calculado mediante la *SRAC* y la *SRA*, obteniéndose ajustes casi coincidentes. Las diferencias comienzan a ser importantes a partir del octanol y son muy notables para el decanol (-0.4862 versus -1.6066), la diferencia se debe a que el método de los mínimos cuadrados da mayor peso a las residuos cerca de los valores máximos de la función, mientras los métodos basados en residuos absolutos actúan en forma más equilibrada. Este efecto se observa en la Figura 4, donde se muestran los residuos relativos en porcentaje para ambos métodos.

Respecto al χ_{12} calculado con la *SRRC* se obtuvieron practicamente los mismos resultados que con la *SRR*.

Desde el punto de vista fisico-químico si bien el modelo permite obtener curvas razonables de volumen de exceso para la mayoría de las mezclas, los valores del parámetro energético χ_{12} obtenidos no predicen valores coherentes de entalpía de exceso estimados teóricamente con otros métodos, lo que en principio invalida el modelo aproximado de Patterson para las mezclas binarias de acetonitrilo con alcoholes primarios.

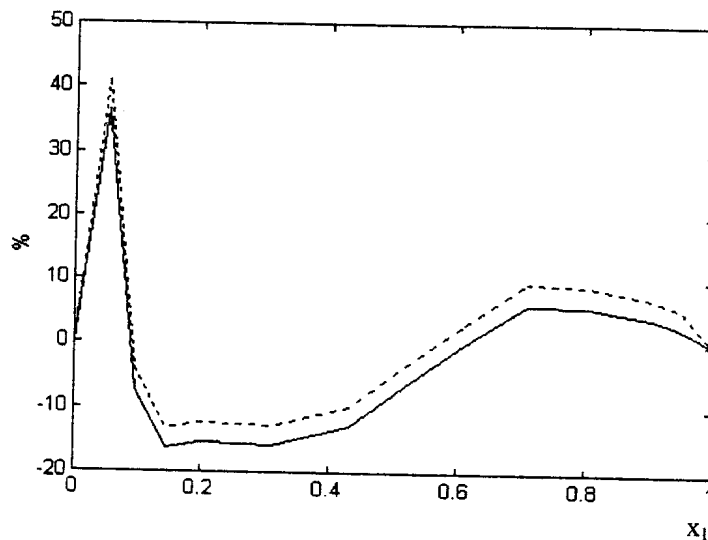


Figura 4. Residuos porcentuales para el ajuste de la mezcla acetoneitrilo-decanol.
 — Por minimización de la SRR, Por minimización de la SRAC

CONCLUSIONES

El ajuste por mínimos cuadrados no se adapta bien al problema de ajustar un parámetro de un modelo teórico aproximado a datos experimentales (parámetro energético χ_{12} del modelo de volumen de exceso de una mezcla binaria acetonitrilo-alcohol primario en este caso) debido a que se está muy lejos de la hipótesis de residuos con distribución normal.

Métodos más "robustos" son entonces necesarios para resolver mejor el problema. El método basado en residuos absolutos es una alternativa a estos métodos muy fácil de implementar.

La implementación de métodos basados en residuos absolutos requiere un algoritmo en dos etapas. La primera de acotación del mínimo y la segunda un método iterativo del tipo bisección o búsqueda por la sección áurea, de convergencia lenta pero garantida. Los métodos basados en mínimos cuadrados pueden utilizar algoritmos que usan aproximaciones cuadráticas de más rápida convergencia.

La minimización de residuos relativos (porcentuales) es una interesante variante práctica, ya que estos o los errores porcentuales en general son una medida más clara e intuitiva para dar idea de la bondad de un ajuste o modelo.

Desde el punto de vista termodinámico el parámetro energético χ_{12} calculado ajusta razonablemente bien el modelo aproximado de Patterson de volumen de exceso para la mayoría de las mezclas acetonitrilo-alcohol primario, pero no predice valores coherentes de entalpía de exceso.

REFERENCIAS

- [1] Flory P. J., J. Am. Chem. Soc. 87, 1833, 1965.
- [2] Abe, A.; Flory, P. J., J. Am. Chem. Soc. 87, 1838, 1965.
- [3] Costas, M.; Patterson, D. J., Solution Chem. 11, 807, 1982.
- [4] H. Heintz A. Ber Bunsenges, Phys Chem 89, 172, 1985.
- [5] Silvia B. Aznarez, Miguel A. Postigo, *Volumenes molares de exceso de mezclas binarias de acetonitrilo con alcoholes primarios a 298,15 K*, X Congreso Argentino de Físicoquímica, Tucumán, Argentina, 1997.
- [6] Press William H. y otros, *Numerical Recipes - The art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, 1986.
- [7] Luenberger, D. G., *Introduction to linear and non-linear programming*, Addison-Wesley, Reading, 1973.
- [8] Math Works, Inc., *MATLAB for Windows Reference Guide*, 1992
- [9] Math Works, Inc., *MATLAB for Windows User's Guide*, 1993.

