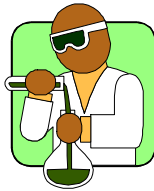


**Universidad de Puerto Rico
Recinto de Rio Piedras**

**¿Cuál es el mejor modelo
matemático para
representar una
titulación?**



**Integrantes:
Mónica Rodríguez
Jorge Santiago
Catherine Velandia**

Introducción

El uso de modelos matemáticos se ha implementado para crear curvas de titulación teóricas que representen de manera efectiva una reacción ácido-base. Mediante estos se obtienen valores del punto estequiométrico sin la necesidad de utilizar cálculo diferencial. En los modelos matemáticos se estiman unos parámetros, los cuáles facilitan la obtención de la curva representativa de una titulación. En este experimento se estudian curvas de titulación de un ácido débil y una base fuerte.

Hasta el momento se han propuesto varios modelos para representar curvas de titulación. El modelo más recientemente publicado incluye cuatro parámetros, los cuales son A_1, A_2, A_3 , y A_4 . El modelo es el siguiente:

$$Ph = A_1 + A_2 * \tan^{-1}(A_3 * (vol - A_4)).$$

El Prof. Noel Motta, que labora en el Departamento de Química de la Universidad de Puerto Rico Recinto de Río Piedras, ha propuesto un nuevo modelo que contiene un parámetro adicional:

$$Ph = A_1 + A_5 * vol + A_2 * \tan^{-1}(A_3 * (vol - A_4)).$$

Las funciones de los parámetros son:

A_1 → Cambiar la posición vertical de la gráfica.

A_2 → Variar las dimensiones de la región crítica, sin afectar el punto medio.

A_3 → Cambiar la pendiente de la región crítica. Mientras mayor el valor más se hará paralela la región crítica de la curva al eje de Y.

A_4 → Proveer el volumen del punto final de la titulación.

A_5 → Proporcionar mayor flexibilidad a la curva, para hacerla más parecida a la curva real.

Se espera que al añadir un quinto parámetro la curva de titulación teórica sea más parecida a la curva experimental; lo que lo haría un mejor modelo.

El propósito de nuestro trabajo es determinar si existe diferencia entre ambos modelos, y cuál de ellos es el mejor. Para determinar si hay diferencia se investigará si se puede concluir que el parámetro A_5 no es significativamente distinto de cero. De rechazar esa hipótesis ambos modelos son diferentes, y procederemos a determinar cuál es el mejor por medio de análisis de Regresión Múltiple. El mejor modelo deberá explicar un mayor porcentaje de la variación entre los valores teóricos y experimentales, ya que se conoce que mientras mayor sea el número de parámetros mejor será el modelo.

Problema

Determinar si el modelo matemático de cuatro parámetros presentado en la publicación es igual al de cinco parámetros propuesto por el Prof. Noel Motta, al representar una titulación.

Hipótesis

En este trabajo nuestra hipótesis nula es que el parámetro A_5 es igual a cero, por lo tanto ambos modelos son iguales. La hipótesis alterna es que el parámetro A_5 es diferente de cero, por lo tanto los modelos son distintos.

Metodología

El trabajo consiste de una muestra de quince titulaciones realizadas por estudiantes de Química Analítica del Prof. Noel Motta. Las titulaciones se llevaron a cabo utilizando NaOH 0.1 M como agente titulante y una mezcla de Fosfatos como la especie a titularse. De estas titulaciones se obtuvieron valores de pH para los diferentes volúmenes descargados. Se procedió a sustituir en ambos modelos los valores de volumen para obtener el valor de pH correspondiente a cada modelo. Luego comparamos los valores de pH para ambos modelos calculando el cuadrado de la diferencia entre cada modelo y el valor experimental obtenido de la titulación. Entonces minimizamos este resultado para obtener los valores específicos para cada parámetro de las quince titulaciones. Para minimizar utilizamos “solver” de Excel. Los resultados se representaron por medio de gráficas para ilustrar visualmente la diferencia entre ambos modelos. Se utilizó la prueba t y Regresión Lineal Múltiple para el análisis estadístico.

Datos

El valor observado para realizar la estadística prueba fue el parámetro A_5 en las quince titulaciones. La media muestral del parámetro fue 0.14, con una desviación estándar de 0.04. Al estandarizar la media muestral de A_5 para un tamaño de muestra quince y un nivel de significancia de 0.05, se obtuvo un valor t de 13.4. Los valores críticos para la zona de rechazo para una curva de distribución t con catorce grados de libertad, a un nivel de significancia de 0.05, son $+2.145$ y -2.145 ya que es una prueba de dos colas, donde $\alpha/2 = 0.025$.

Datos recopilados del parámetro A_5 :

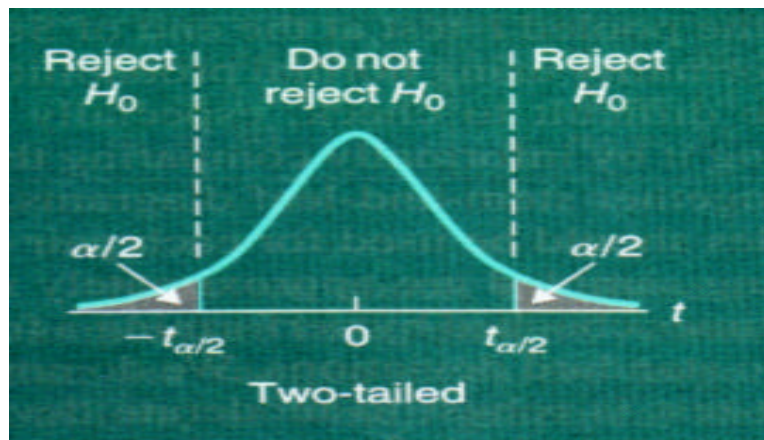
Num. de titulación	Parámetro A_5
2	0.08
3	0.13
4	0.19
5	0.14
7	0.11
9	0.10
10	0.12
12	0.21
14	0.20
15	0.11
17	0.17
18	0.17
19	0.16
20	0.13
22	0.09
Media	0.14
Desv. Estandar	0.04
Valor t	13.4

Nota: Los números de muestra no presentan una secuencia ordenada debido a que el grupo original se redujo por causa de que varios estudiantes abandonaron el curso. Cada estudiante permaneció con el número de muestra asignado originalmente.

Los datos tabulados fueron obtenidos de la información recopilada por medio de las quince titulaciones. En el anexo al final del trabajo se presentan los datos cuantitativos con sus respectivas gráficas. En estos datos se pueden observar los valores minimizados de los modelos.

Análisis:

Los datos presentan distribución normal. En este trabajo se utiliza la prueba t debido a que se desconoce la varianza poblacional, y el tamaño de la muestra es de sólo 15. La prueba es de dos colas y el área de rechazo para esta distribución es la siguiente:



El valor t de la prueba es igual a 13.4, por lo tanto se encuentra a valores extremos del valor crítico. La probabilidad para este valor t será de cero o cerca de cero, lo que significa que es bastante improbable que ocurra.

Esto implica que el valor de la media de A_5 es diferente de cero por lo cuál se rechaza la hipótesis nula. De acuerdo con este hallazgo, queda demostrar que el modelo de cinco parámetros es el mejor, por medio del análisis de la regresión al comparar el porcentaje de la variación entre los valores experimentales y teóricos que es explicada por la regresión de cada modelo. Para la regresión se utilizó el parámetro A_4 de cada modelo como la variable dependiente y el punto estequiométrico real como variable independiente. El parámetro A_4 representa el volumen final para las titulaciones con cada modelo. El punto estequiométrico real se conoce por la molaridad del agente titulante y los moles de la mezcla de fosfatos por lo que se puede determinar el volumen en este punto.

Análisis de Regresión Lineal Múltiple:

# de muestra	Vol. Verdadero (ml.)	Vol. de Motta(A4)	Vol. Modelo pub.(A4)
2	5.47	5.46	5.46
3	4.67	4.78	4.78
4	4.55	4.88	4.85
5	5.29	4.94	4.93
7	5.09	5.22	5.2
9	6.31	6.35	6.18
10	5.71	5.78	5.69
12	5.30	5.35	5.32
14	4.55	4.72	4.71
15	4.86	5.24	5.46
17	4.10	4.09	4.07
18	4.97	4.96	4.95
19	5.00	4.98	4.95
20	5.21	5.2	5.17
22	6.25	6.21	6.52

Motta

SUMMARY
OUTPUT

Regression Statistics

Multiple R	0.961034
R Square	0.923588
Adjusted R Square	0.917710
Standard Error	0.165932
Observations	15

ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	4.326358	4.326358	157.1309	1.23611E-
Residual	13	0.357934	0.027533		
Total	14	4.684293			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95.0%</i>	<i>Upper 95.0%</i>
Intercept	0.513886	0.377129	1.362627	0.196140	-0.300851	1.328624	-0.300851	1.328624
X Variable 1	0.911052	0.072679	12.53518	1.23611E-	0.754037	1.068067	0.754037	1.068067

RESIDUAL
OUTPUT

<i>Observation</i>	<i>Predicted Y</i>	<i>Residuals</i>
1	5.497344	-0.037344
2	4.768502	0.011497
3	4.659176	0.220823
4	5.333355	-0.393355
5	5.151144	0.068855
6	6.262628	0.087371
7	5.715997	0.064002
8	5.342465	0.007534
9	4.659176	0.060823
10	4.941602	0.298397
11	4.249202	-0.159202
12	5.041818	-0.081818
13	5.069149	-0.089149
14	5.260470	-0.060470
15	6.207965	0.002034

**Publica
ción**

SUMMARY
OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0.935074
R Square	0.874364
Adjusted R Square	0.864699
Standard Error	0.222081
Observations	15

ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	4.462195	4.462195	90.47370	3.20581E-
Residual	13	0.641164	0.049320		
Total	14	5.10336			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95.0%</i>	<i>Upper 95.0%</i>
Intercept	0.446055	0.504745	0.883723	0.392895	-0.644381	1.536493	-0.644381	1.536493
X Variable 1	0.925244	0.097273	9.511766	3.20581E-	0.715097	1.135391	0.715097	1.135391

RESIDUAL
OUTPUT

<i>Observation</i>	<i>Predicted Y</i>	<i>Residuals</i>
1	5.507143	-0.047143
2	4.766947	0.013052
3	4.655918	0.194081
4	5.340599	-0.410599
5	5.155550	0.044449
6	6.284349	-0.104349
7	5.729202	-0.039202
8	5.349852	-0.029852
9	4.655918	0.054081
10	4.942744	0.517255
11	4.239558	-0.169558
12	5.044521	-0.094521
13	5.072278	-0.122278
14	5.266580	-0.096580
15	6.228834	0.291165

Porcentaje de Variación explicado por la regresión del modelo de Motta:

$$SSR/SST*100 = 4.33/4.62*100 = \mathbf{92.4\%}$$

Porcentaje de Variación explicado por la regresión del modelo publicado:

$$SSR/SST*100 = 4.46/5.10*100 = \mathbf{87.4\%}$$

Vemos como la regresión del modelo de cinco parámetros propuesto por el Prof. Motta explica un mayor porcentaje de la variación, lo cual reafirma que es un mejor modelo para representar titulaciones.

Conclusión

Por medio de los datos obtenidos y el análisis realizado, podemos proceder a reiterar que se rechaza la hipótesis nula a favor de la alterna de que los modelos son diferentes. Además pudimos demostrar que el modelo de cinco parámetros propuesto por el Prof. Noel Motta es mejor, debido a que su regresión explica un mayor porcentaje de la variación entre los datos experimentales y teóricos.

Proyecciones futuras

En futuras vertientes de esta investigación se podría determinar cuán significativa es la diferencia que provee el quinto parámetro en el modelo matemático. Esto es debido a que se considera más práctico el tener un modelo con pocos parámetros que explique el mayor porcentaje posible de la variación.

Referencias

Harris, D. C. Journal of Chemical Education **1995**, vol. 75 No. 1
pg. 119-121.*

Holler, F.J.; Skoog, D.A.; West, D.M. Fundamentals of Analytical
Chemistry **1996**, seventh edition. Saunders College Publishing. pg.
820-847.

Ma, N.L.; Tsang, C.W. Journal of Chemical Education **1995**, vol.
75 No.1 pg. 122-123.*

Weiss, N.A. Elementary Statistics. third edition **1996**, Addison
Wesley Publishing Company. pg. 489-519, Chapter 13.

* nota: copia de estos articulos se presenta en el anexo.