Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Física

FSC129 – Físico-Química III-B

Prof.Dr. José A.T. Borges da Costa

AJUSTE LINEAR POR MÍNIMOS QUADRADOS

Santa Maria
2º Semestre Letivo de 2002

Introdução

Em diversos problemas estudados nesta disciplina, é necessário ajustar uma equação teórica aos resultados de um experimento. São exemplos: 1) o ajuste da isoterma de Langmuir aos resultados de medidas de volume de gás adsorvido à superfície de um sólido em função da pressão quando a temperatura é mantida constante; 2) o ajuste de uma reta ao conjunto de pares ordenados formados pelo logarítmo natural da pressão e o recíproco da temperatura absoluta nas quais o volume de gás adsorvido sobre a superfície de um sólido se mantém constante; 3) o ajuste da forma integrada da equação de velocidade de uma reação química aos valores de concentração de reagentes ou produtos em função do tempo e 4) o ajuste da equação de Arrhenius aos valores medidos da constante de velocidade de uma reação química em função da temperatura.

Em todos estes problemas, o objetivo do ajuste é obter os valores numéricos de parâmetros cujo significado é definido pelo modelo teórico que está sendo ajustado. Assim, em cada um dos exemplos acima os parâmetros a serem obtidos são, respectivamente, 1) o volume de gás necessário para cobrir completamente (e uma única vez) todos os sítios de adsorção na superfície do sólido e a constante de equilíbrio de adsorção; 2) a entalpia de adsorção; 3) a constante de velocidade e 4) a energia de ativação e o fator pré-exponencial.

Também em todos os exemplos acima, os dados experimentais são tratados de modo que os valores numéricos obtidos possam ser ajustados a uma reta, cuja equação geral tem a forma

$$\mathbf{y = a + bx} \quad , \tag{1}$$

onde **a** é o ponto em que a reta intercepta o eixo **y** e **b** é a inclinação da reta, definida como $\mathbf{b = \Delta y/\Delta x}$. Em 1) as pressões são divididas pelos volumes e os valores obtidos lançados em um gráfico contra as pressões, conforme sugere a forma linearizada da isoterma de Langmuir, $\mathbf{p/V = p/V_\infty + 1/KV_\infty}$; em 2) os valores dos logarítmos das pressões são lançados em um gráfico contra os valores dos recíprocos das temperaturas, conforme sugere a relação $(\partial \mathbf{lnp}/\partial(\mathbf{1/T}))_\theta = \Delta_{ad}H^o/R$; em 3) por exemplo, para uma reação de primeira ordem, o logarítmo da concentração é lançado em um gráfico contra o tempo de reação, conforme sugere a equação integrada de velocidade $\ln[A] = \ln[A]_0 - k.t$ e em 4) os logaritmos das constantes de velocidade são lançados em um gráfico contra os valores dos recíprocos das temperaturas, conforme sugere a forma linearizada da equação de Arrhenius, $\ln k = \ln A - E_a/RT$. Assim, os valores dos coeficientes lineares são identificados respectivamente com 1) $a = 1/KV_\infty$, $b = 1/V_\infty$; 2) $b = \Delta_{ad}H^o/R$; 3) $b = -k$ e 4) $a = \ln A$, $b = -E_a/R$.

Todos estes problemas reduzem-se portanto ao ajuste de uma reta a um conjunto de pontos obtidos a partir de dados experimentais.

Colocação do problema

Considere, por exemplo, o conjunto de pares ordenados (**x,y**) apresentados na Tabela 1 que foram obtidos como resultados de medidas da propriedade.**y** correspondentes a diferentes valores da propriedade **x**.

Tabela 1 – Valores experimentais da propriedade.**y** medida a diferentes valores da propriedade **x**

x	y
$x_1 = 1$	$y_1 = 1$
$x_2 = 2$	$y_2 = 1,5$
$x_3 = 3$	$y_3 = 3,5$
$x_4 = 4$	$y_4 = 4$

Os pares ordenados da Tabela 1 estão representados pelos pequenos círculos no gráfico **y** versus **x** da Figura 1. O problema aqui proposto consiste em encontrar a reta que "melhor se ajusta" ao conjunto de pontos deste gráfico. Um critério largamente utilizado é o de que a melhor reta é aquela para a qual a soma dos quadrados das distâncias verticais entre a reta e os pontos experimentais é a menor possível.

Matematicamente, o critério dos mínimos quadrados pode ser traduzido da seguinte forma. Se y_i são os valores experimentais de **y** correspondentes aos valores x_i de **x** e $y(x_i)$ são os valores de **y** calculados pela equação da reta para cada x_i, então $y_i - y(x_i)$ são as diferenças entre os valores experimentais e teóricos para cada x_i . Somando os quadrados destas diferenças, sobre os **N** pares ordenados obtém-se a função χ^2 que se escreve como

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N} (y_i - y(x_i))^2 \quad . \qquad (2)$$

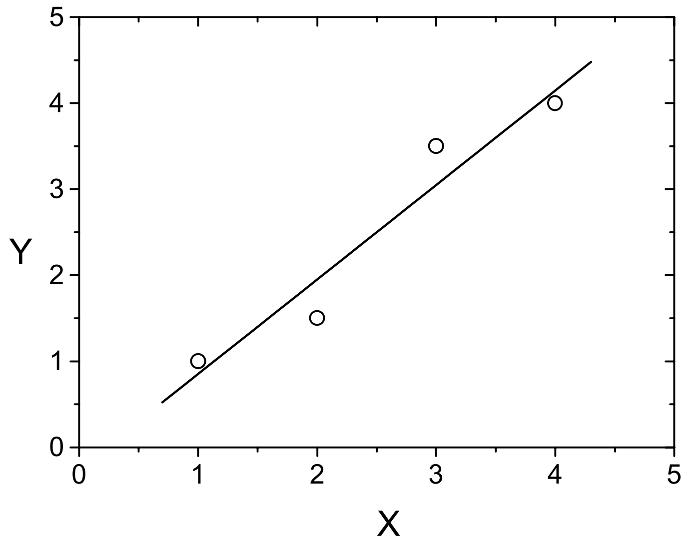

Figura 1 – Os pequenos círculos representam os pares ordenados da Tabela 1. Os parâmetros da reta foram obtidos pelo critério de mínimos quadrados.

Solução do problema e aplicação

Substituindo a equação da reta na definição de χ^2, obtém-se

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N} (y_i - a - b.x_i)^2 \quad . \tag{3}$$

O critério de mínimos quadrados corresponde, portanto, a determinar os parâmetros **a** e **b** que minimizam a função χ^2. Isto é feito derivando χ^2 em relação a **a** e **b,** igualando as derivadas a zero e resolvendo o sistema de duas equações que resulta destas operações para os parâmetros **a** e **b**. O resultado pode ser escrito como

$$a = \frac{1}{N}\left(\sum_{i=1}^{N} y_i - b\sum_{i=1}^{N} x_i\right) \tag{4}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i y_i - \frac{1}{N}\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)\left(\sum_{i=1}^{N} y_i\right)}{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{1}{N}\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2} \tag{5}$$

Para aplicar estas equações aos dados da Tabela 1, deve-se executar as somas indicadas, conforme é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Tratamento dos dados experimentais da Tabela1.

x	**y**	**x.y**	$\mathbf{x^2}$
1	1	1	1
2	1,5	3	4
3	3,5	10,5	9
4	4	16	16
$\Sigma x_i=10$	$\Sigma y_i=10$	$\Sigma x_i y_i=30{,}5$	$\Sigma x_i^2=30$

Substituindo os resultados das somas na Equação (5) encontra-se

$$\mathbf{b} = \frac{30{,}5 - \frac{1}{4}10.10}{30 - \frac{1}{4}10^2} = \frac{5{,}5}{5} = 1{,}1 \quad .$$

O valor de **b** é então substituído na Equação (4), resultando

$$\mathbf{a} = \frac{1}{4}\left(10 - 1{,}1.10\right) = -0{,}25 \quad .$$

Portanto, a equação da reta ajustada por mínimos quadrados aos dados da Tabela 1 é

$$\mathbf{y} = -0{,}25 + 1{,}1\ \mathbf{x} \quad . \tag{6}$$

A Equação (6) é usada para traçar a reta do gráfico da Figura 1, calculando os valores de y correspondentes a cada valor de x, conforme é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores calculados da propriedade.**y** para diferentes valores da propriedade **x**

x	**y**
$\mathbf{x_1} = 1$	$\mathbf{y(x_1)} = 0{,}85$
$\mathbf{x_2} = 2$	$\mathbf{y(x_2)} = 1{,}95$
$\mathbf{x_3} = 3$	$\mathbf{y(x_3)} = 3{,}05$
$\mathbf{x_4} = 4$	$\mathbf{y(x_4)} = 4{,}15$

Exercício proposto

Resolva os problemas a seguir utilizando o método descrito nas seções anteriores. Relate e discuta os resultados encontrados em um trabalho como seguinte formato:

Identificação: Título (invente um que descreva bem o trabalho), Nome do Autor, Curso, Discilina, Turma, Semestre
Resumo: O que é feito no trabalho e o que resultou.
Introdução: Apresentação do trabalho, com objetivos
Materiais e Métodos: Que programas de computador foram usados e que métodos matemáticos foram empregados.
Resultados: Descrição dos resultados encontrados, incluindo tabelas e gráficos.
Discussão e Conclusões: Uma análise dos resultados e o quê se pode concluir a partir deles e com base no que já se sabe.
Referências: literatura consultada.

Problemas

19. Os dados abaixo foram obtidos para a quimisorção do hidrogênio no pó de cobre a 25°C. Confirme que eles se ajustam a uma isoterma de Langmuir. Encontre o valor de K para o equilíbrio de adsorção e o volume correspondente à cobertura completa da superfície. (Problema 28.6. de Atkins [1])

p/(Torr)	0,19	0,97	1,90	4,05	7,50	11,95
V/(cm^3)	0,042	0,163	0,221	0,321	0,411	0,471

20. Os dados abaixo mostram as pressões de um certo gás necessárias para que o volume adsorvido (corrigido para as CNTP) seja constante .

T/(K)	200	210	220	230	240	250
p/(Torr)	32,4	41,9	53,0	66,0	80,0	96,0

Calcule a entalpia de adsorção. (Adaptado do Exemplo 28.6. de Atkins [1])

Regras do jogo

O exercício proposto acima NÃO É OBRIGATÓRIO. Entretanto, se o aluno optar por fazê-lo e entregar ao professor, ele será corrigido e a nota obtida (de 0 a 1) poderá, a critério do aluno, substituir a questão correspondente na prova da 1ª Avaliação. O exercício também pode ser realizado sem a necessidade da redação de um relatório, servindo neste caso como auxiliar no estudo do tema, em preparação para a prova.