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

FSC310 – Físico-Química E-III
Prof. José A.T. Borges da Costa

AJUSTE LINEAR POR MÍNIMOS QUADRADOS

Santa Maria
1° Semestre Letivo de 2003

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 a isoterma de Freundlich aos resultados de medidas de massa de ácido acético dissolvido em água que resulta adsorvido à superfície do carvão imerso na solução, em função da concentração do soluto quando a temperatura é mantida constante; 2) o ajuste da equação de Carrancio, ao conjunto de pares ordenados formados pelo logarítmo natural da viscosidade e o recíproco da temperatura absoluta; 3) o ajuste de uma reta logaritmo natural do tempo de reação versus o inverso da temperatura, conforme previsto pela equação de Arrhenius para uma reação de primeira ordem.

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.

Também nos 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 $\mathbf{b = \Delta y/\Delta x}$.

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 $\mathbf{y_i}$ são os valores experimentais de **y** correspondentes aos valores $\mathbf{x_i}$ de **x** e $\mathbf{y(x_i)}$ são os valores de **y** calculados pela equação da reta para cada $\mathbf{x_i}$, então $\mathbf{y_i - y(x_i)}$ são as diferenças entre os valores experimentais e teóricos para cada $\mathbf{x_i}$. Somando os quadrados destas diferenças, sobre os **N** pares ordenados obtém-se a função χ^2 que se escreve como

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

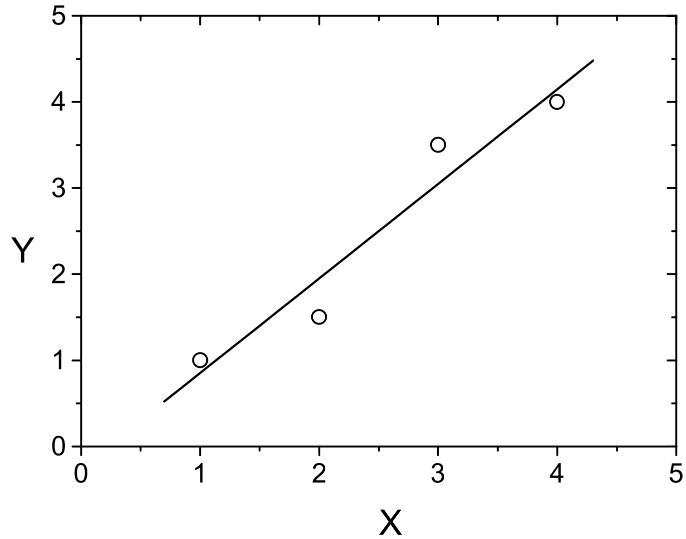

Figura 1 – Os pequenos círculos representam os pares ordenados da Tabela 1. Os parâmetros da reta foram obtidos pelo critério de mínimos quadrados.

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

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

e

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

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
Σx_i=10	Σy_i=10	$\Sigma x_i y_i$=30,5	Σx_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