

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE REGRESSÃO POLINOMIAL AO DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA FENOL/ÁGUA: UM EXPERIMENTO PARA O ENSINO DE FÍSICO-QUÍMICA**Pedro A.M. Vazquez, Edvaldo Sabadini e Marcelo G. de Oliveira**

Depto. de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (C. Postal 6154; 13081 Campinas – SP – Brasil)

Recebido em 20/06/90

In order to illustrate the calculation procedure used to fit the best polynomial to a set of experimental data, we have developed an experiment based on the partial phenol/water miscibility. The miscibility temperatures were determined by the students for several phenol/water compositions and the resulting diagram was plotted. Students were requested to hand-calculate, by matrix methods, the 2nd-degree regression polynomial which fits the experimental data and to analyse the goodness of fit. Computer-made calculations were carried out for 3rd and 4th-degree polynomials. Results show a best fit for the 4th-degree polynomial.

1. INTRODUÇÃO

Em nossa experiência com o ensino de físico-química na UNICAMP temos observado que muitos dos alunos utilizam com bastante frequência programas computacionais comerciais para a obtenção dos polinômios que melhor se ajustam aos dados de determinados experimentos. Estes programas, em geral, fornecem os coeficientes do polinômio e traçam sua curva, sendo evidentemente, de grande utilidade no tratamento dos dados. Entretanto em sua grande maioria estes programas são cópias ilegais que proliferam pelo Campus e nestas condições dificilmente existem manuais dos fabricantes onde se especifique os métodos numéricos utilizados. Desta forma os alunos os utilizam como “caixas pretas”, muitas vezes incorrendo em erros elementares por não compreenderem as limitações dos métodos utilizados. Por outro lado o curso de química da UNICAMP não conta, atualmente, com nenhuma disciplina de cálculo numérico onde estes tópicos sejam desenvolvidos. Com o objetivo de fazer com que os alunos tomem contato com um dos métodos de ajuste de polinômios, o método de regressão polinomial múltipla univariada (RPMU), propomos neste trabalho um experimento no qual este método pode ser aplicado aos dados de miscibilidade do sistema fenol/água. O experimento de miscibilidade é extremamente simples e pode ser realizado na primeira metade da aula de laboratório, (considerando-se uma aula de 8 horas) reservando-se a segunda metade da aula para a apresentação do método de cálculo aos alunos e para discussões sobre critérios de ajuste de curvas e uso dos programas disponíveis. Além disso, o experimento permite a abordagem de um tópico importante em físico-química, que é o dos diagramas de fase de líquidos parcialmente miscíveis.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para a obtenção das temperaturas de miscibilidade pesam-se, em um tubo de ensaio, aproximadamente 10,0 gramas de fenol e adiciona-se 1,0 ml de água destilada. Um termômetro

(– 10,0° a 100,0°C) é introduzido no interior do tubo de ensaio e fixado contra a parede com o dedo indicador de modo que o tubo possa ser agitado sem que o termômetro se quebre. O tubo é mergulhado em um banho-maria em ebulição e agitado até se obter solução transparente. Em seguida o tubo é retirado e observa-se a temperatura na qual se inicia a turvação da solução durante o resfriamento ao ar. A operação deve ser repetida para confirmar o valor da temperatura que é então anotado como a temperatura de miscibilidade do sistema para a composição em questão. Ao mesmo tubo são adicionados volumes sucessivos de água, repetindo-se as operações acima após cada adição. “Sugestão: após a primeira adição de 1,0 ml de água, faça mais seis adições de 1,0 ml, três de 3,0 ml, duas de 10,0 ml e duas de 20,0 ml. Com isto é possível determinar as temperaturas de miscibilidade para frações em massa de fenol na faixa de 12 a 90%”. Caso alguma temperatura de miscibilidade seja menor que a temperatura ambiente, para uma dada composição, esta pode ser determinada utilizando-se um banho de água com gelo para resfriar a mistura.

Precauções.

Todas as operações devem ser realizadas em capela e portanto os alunos, divididos em duplas (idealmente), devem se reverisar para racionalizar a utilização das capelas disponíveis no laboratório. O aluno que pesar o fenol e manipular o tubo de ensaio deve utilizar óculos de segurança e luvas de látex. Para o esclarecimento quanto ao tratamento de acidentes, normas de descarte e outros cuidados relacionados com a manipulação do fenol, deve-se consultar com antecedência a referência¹ ou referências equivalentes.

3. TRATAMENTO DOS DADOS

Em trabalhos experimentais como este o experimentador obtém um conjunto de N pontos (x_i , y_i) e deseja determinar uma função modelo $y(x_i)$ que permita prever o comportamen-

to experimental observado. Esta função $y(x_i)$, quando não se dispõe de uma expressão teórica para o sistema em estudo, é normalmente expressa como a combinação linear de um conjunto de M funções de base ϕ_k :

$$y(x) = \sum_{k=1}^M c_k \phi_k(x) \quad (1)$$

onde c_k , $k = 1, \dots, M$ são os coeficientes de cada função de base $\phi_k(x)$ na combinação linear e $\phi_k(x)$, $k = 1, \dots, M$ são funções escolhidas arbitrariamente para representar o conjunto de N pontos (x_i, y_i) . Note-se que $y(x)$ é linear em c_k mas não necessariamente em $\phi_k(x)$. Isto posto, deseja-se agora um critério para determinar o melhor conjunto de parâmetros c_k que faça com que a diferença entre o valor calculado pelo modelo $y(x_i)$ e o valor medido experimentalmente y_i seja a menor possível para todo o conjunto de N pontos (x_i, y_i) . Em outras palavras deseja-se maximizar a probabilidade \mathcal{P} de que o conjunto (x_i, y_i) seja representado pelo modelo $y(x_i)$.

Supondo que:

a) cada ponto experimental y_i possua um erro de medida totalmente aleatório e com uma distribuição normal em torno do valor "verdadeiro" do modelo $y(x_i)$;

b) os desvios padrão σ_j destas distribuições normais sejam os mesmos para todos os pontos y_i , então esta probabilidade \mathcal{P} será dada pelo produto das probabilidades de cada ponto y_i do conjunto de dados, ou seja:

$$\mathcal{P} = \prod_{i=1}^N \left\{ \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} \left(\frac{y_i - y(x_i)}{\sigma} \right)^2 \right] \right\} \cdot \Delta y \quad (2)$$

mas maximizar \mathcal{P} é o mesmo que maximizar o seu logaritmo:

$$\ln(\mathcal{P}) = - \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - y(x_i))^2}{2\sigma^2} + N \ln(\Delta y) \quad (3)$$

ou minimizar o negativo de seu logaritmo:

$$- \ln(\mathcal{P}) = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - y(x_i))^2}{2\sigma^2} - N \ln(\Delta y) \quad (4)$$

Como N , σ e Δy são constantes conseguiremos maximizar a probabilidade \mathcal{P} se minimizarmos a expressão:

$$S = \sum_{i=1}^N (y_i - y(x_i))^2 \quad (5)$$

A equação (5) é a expressão geral do método dos quadrados mínimos e nos termos do desenvolvimento seguido até agora pode ser traduzida como:

Realizando a procura dos parâmetros através do critério dos quadrados mínimos, ressalvadas as suposições feitas, obteremos o conjunto de parâmetros c_k que fornecerá a melhor previsão do conjunto (x_i, y_i) através do modelo $y(x_i)$.

Para minimizarmos S em relação aos parâmetros c_k , inicialmente introduzimos a definição de $y(x_i)$ dada em (1) na equação (5) de forma que a função S de mínimos quadrados pode ser escrita na seguinte forma:

$$S = \sum_{i=1}^N \left[y_i - \sum_{k=1}^M c_k \phi_k(x_i) \right]^2 \quad (6)$$

O mínimo de S em relação aos parâmetros c_k ocorrerá quando as derivadas de S em relação a todos os parâmetros c_k forem nulas simultaneamente ou seja:

$$\frac{\partial S}{\partial c_k} = -2 \sum_{i=1}^N \left[y_i - \sum_{j=1}^M c_j \phi_j(x_i) \right] \phi_k(x_i) = 0 \quad k=1, 2, \dots, M \quad (7)$$

ou

$$\sum_{i=1}^N y_i \phi_k(x_i) - \sum_{j=1}^M c_j \sum_{i=1}^N \phi_j(x_i) \phi_k(x_i) = 0 \quad k=1, 2, \dots, M \quad (8)$$

invertendo as ordens das somatórias no segundo termo em (8) temos:

$$\sum_{i=1}^N y_i \phi_k(x_i) = \sum_{j=1}^M c_j \sum_{i=1}^N \phi_j(x_i) \phi_k(x_i) \quad k=1, 2, \dots, M \quad (9)$$

Se denominarmos de A a matriz cujos elementos $A_{i,j}$ são definidos como:

$$A_{i,j} = \phi_j(x_i)$$

e de B o vetor cujos elementos são definidos como:

$$B_{i,j} = y_i$$

temos as seguintes relações:

$$\sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \phi_j(x_i) \phi_k(x_i) = A^t \cdot A$$

$$\sum_{i=1}^N y_i \phi_k(x_i) = A^t \cdot B$$

de forma que a equação de quadrados mínimos a ser resolvida pode ser escrita na forma matricial:

$$(A^t \cdot A) \cdot C = A^t \cdot B \quad (10)$$

De forma generalizada podemos relacionar os gráficos da temperatura de miscibilidade (T) em função da fração mássica de fenol (x) através de uma função polinomial de grau k :

$$c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + c_3 x^3 + \dots + c_k x^k = T \quad (11)$$

A distribuição dos pontos num diagrama de temperatura em função da fração mássica do fenol para o sistema água/fenol segue a forma aproximada de uma parábola com concavidade negativa (figura 1).

O objetivo da regressão é a determinação dos coeficientes C_k que satisfazem a equação 11 para as n medidas realizadas. Assim a equação 11 pode ser reescrita na forma matricial como:

$$X \cdot C = T \quad (12)$$

onde X é a matriz $n \times k+1$ de potências das composições, onde $n \leq (k+1)$, T é o vetor das temperaturas de miscibilidade com n componentes e C é o vetor com os $k+1$ coeficientes a serem determinados. Multiplicando-se a esquerda ambos os lados da equação 12 por X^t (a transposta de X , obtida pela troca das linhas pelas colunas) chega-se à equação:

$$X^t \cdot X \cdot C = X^t \cdot T \quad (13)$$

que é análoga à equação 10 para o método dos quadrados mínimos. Denotando-se o produto $X^t \cdot X$ por M e o produto $X^t \cdot T$ por N temos:

$$M \cdot C = N \quad (14)$$

Multiplicando a esquerda ambos os lados da equação por M^{-1} (a matriz inversa de M):

$$M^{-1} \cdot M \cdot C = M^{-1} \cdot N \quad (15)$$

ou

$$C = M^{-1} \cdot N \quad (16)$$

que é a solução desejada.

O aluno deve comprovar facilmente nesta etapa que a matriz $M = X^t \cdot X$ é uma matriz simétrica ($M_{ij} = M_{ji}$) e que neste caso pode ser escrita como:

$$M = X^t \cdot X = \begin{vmatrix} n & \sum_{i=1}^n x_i & \sum_{i=1}^n x_i^2 & \dots & \sum_{i=1}^n x_i^k \\ \sum_{i=1}^n x_i & \sum_{i=1}^n x_i^2 & \sum_{i=1}^n x_i^3 & \dots & \sum_{i=1}^n x_i^{k+1} \\ \sum_{i=1}^n x_i^2 & \sum_{i=1}^n x_i^3 & \sum_{i=1}^n x_i^4 & \dots & \sum_{i=1}^n x_i^{k+2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^n x_i^k & \sum_{i=1}^n x_i^{k+1} & \sum_{i=1}^n x_i^{k+2} & \dots & \sum_{i=1}^n x_i^{2k} \end{vmatrix}$$

e que o vetor $N = X^t \cdot T$ pode ser expresso como:

$$N = X^t \cdot T = \begin{vmatrix} \sum_{i=1}^n T_i \\ \sum_{i=1}^n x_i T_i \\ \sum_{i=1}^n x_i^2 T_i \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^n x_i^k T_i \end{vmatrix}$$

O vetor T_{calc} das temperaturas calculadas é obtido através do produto:

$$T_{\text{calc}} + \Delta = X \cdot C \quad (17)$$

O vetor Δ das diferenças entre as temperaturas observadas e as temperaturas calculadas é dado por:

$$\Delta = T - T_{\text{calc}} \quad (18)$$

a partir deste pode-se estimar o erro quadrático médio:

$$\epsilon = \sqrt{\frac{\Delta^t \cdot \Delta}{n}} \quad (19)$$

Com a finalidade de exercitar o procedimento matemático descrito, os alunos desenvolvem em sala de aula os cálculos para um polinômio de 2º grau e utilizam os programas computacionais para os cálculos dos coeficientes dos polinômios de grau superior, analisando os resultados finais obtidos para decidir qual polinômio se ajusta melhor aos seus dados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 estão representados os resultados da dependência da miscibilidade do fenol em água em função da temperatura obtidos em um dos ensaios. A figura 1 mostra o diagrama obtido com os dados da tabela 1. Pela distribuição dos pontos pode-se propor inicialmente que o comportamento do sistema fenol/água seja descrito por um polinômio do 2º grau.

$$C_0 + C_1x + C_2x^2 = T \quad (20)$$

Neste caso a equação 12 é escrita como:

1	0,091	0,091 ²	32,0
1	0,167	0,167 ²	60,0
1	0,231	0,231 ²	65,5
1	0,286	0,286 ²	67,0
1	0,333	0,333 ²	C ₀ 68,5
1	0,380	0,380 ²	C ₁ 68,0
1	0,423	0,423 ²	C ₂ 67,0
1	0,484	0,484 ²	65,5
1	0,538	0,538 ²	62,00
1	0,612	0,612 ²	52,00
1	0,666	0,666 ²	39,00
1	0,737	0,737 ²	9,0

Da equação 13:

$$X^t \cdot X = M = \begin{vmatrix} 12 & 4,9480 & 2,4905 \\ 4,9480 & 2,4905 & 1,4027 \\ 2,4905 & 1,4027 & 0,8463 \end{vmatrix}$$

$$X^t \cdot T = N = \begin{vmatrix} 655,5000 \\ 253,7050 \\ 115,2699 \end{vmatrix}$$

calculando-se a inversa de M obtém-se:

$$M^{-1} = \begin{vmatrix} 1,6378 & -8,1088 & 8,6202 \\ -8,1088 & 46,1848 & -52,6867 \\ 8,6202 & -52,6867 & 63,1400 \end{vmatrix}$$

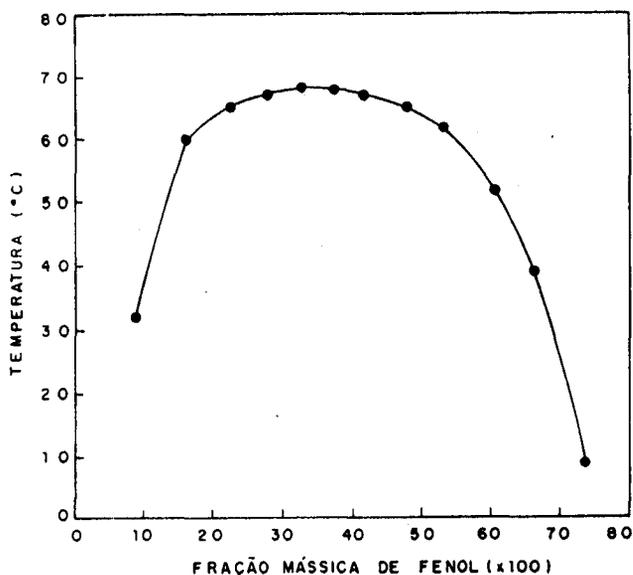


Figura 1. Diagrama de miscibilidade para o sistema fenol/água obtido experimentalmente.

aplicando-se a equação 16:

$$C = M^{-1} \cdot N = \begin{matrix} 9,9898 \\ 328,8132 \\ 438,1767 \end{matrix}$$

Assim chega-se aos coeficientes da equação (20):

$$9,98 + 328,81x + 438,18x^2 = T$$

Tabela 1. Temperaturas (°C) de miscibilidade observadas experimentalmente e calculadas através dos polinômios de 2º, 3º e 4º graus e os respectivos erros.

x_{Fenol} (x100)	Exp.	2º grau	3º grau	4º grau
9,1	32,0	36,3	37,3	32,8
16,7	60,0	52,7	52,4	57,6
23,1	65,5	62,6	61,9	66,2
28,6	67,0	68,2	67,5	68,6
33,3	68,5	70,9	70,4	68,7
38,0	68,0	71,7	71,5	67,9
42,3	67,0	70,7	70,8	66,8
48,4	65,5	66,5	67,0	64,6
53,8	62,0	60,1	60,8	61,5
61,2	52,0	47,1	47,8	52,6
66,6	39,0	34,6	34,9	39,7
73,7	9,0	14,3	13,3	8,6
	<i>Erro</i>	1,2	1,1	0,3

Utilizando a equação 17 foram calculadas as temperaturas correspondentes às diversas frações mássicas utilizadas no experimento; através das equações 18 e 19 determinou-se o erro quadrático médio $\epsilon = 1,2^\circ\text{C}$. A figura 2-a mostra o diagrama obtido com estes resultados e a figura 2-b, os desvios entre as temperaturas medidas experimentalmente e as temperaturas calculadas.

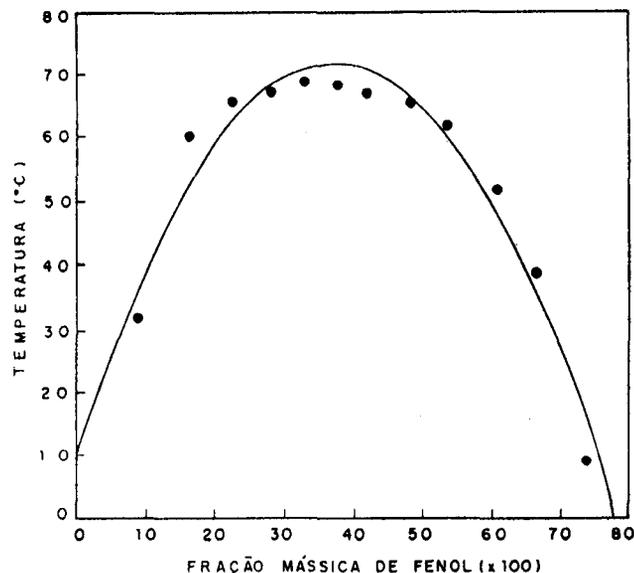


Figura 2a. Diagrama de miscibilidade para o sistema fenol/água construído a partir do polinômio de 2º grau (● pontos experimentais).

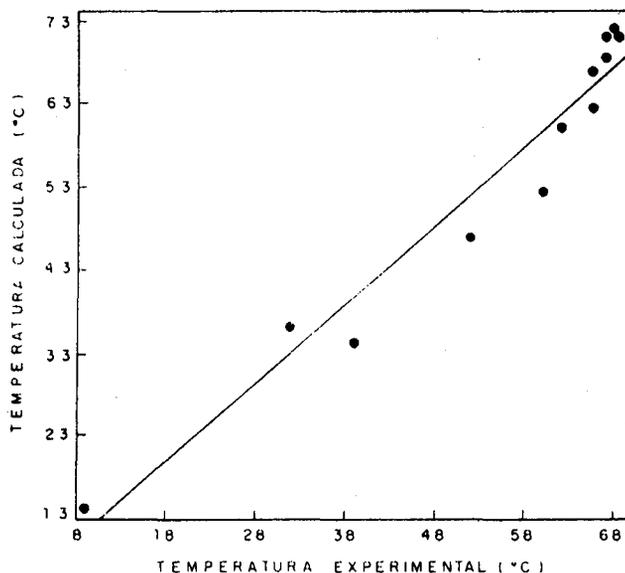


Figura 2b. Gráfico da temperatura calculada utilizando este polinômio em função da temperatura observada experimentalmente.

O mesmo procedimento de cálculo foi seguido para a determinação dos coeficientes dos polinômios de 3º e 4º graus, porém fazendo uso do computador. Os resultados podem ser analisados nas figuras 3-a, 3-b e 4-a, 4-b.

A análise destes resultados mostra claramente que o polinômio de 4º grau é o que melhor se ajusta aos dados experimentais (entre os polinômios estudados), sendo portanto o mais adequado para a descrição do diagrama de fase do sistema fenol/água. O experimento permite ainda explorar o significado físico do diagrama obtido^{2,3,4}. Uma das características neste caso é a existência de uma temperatura crítica, na qual, e acima da qual, os dois componentes são miscíveis em todas as proporções resultando em uma única fase. Esta temperatura crítica, que corresponde ao máximo da curva

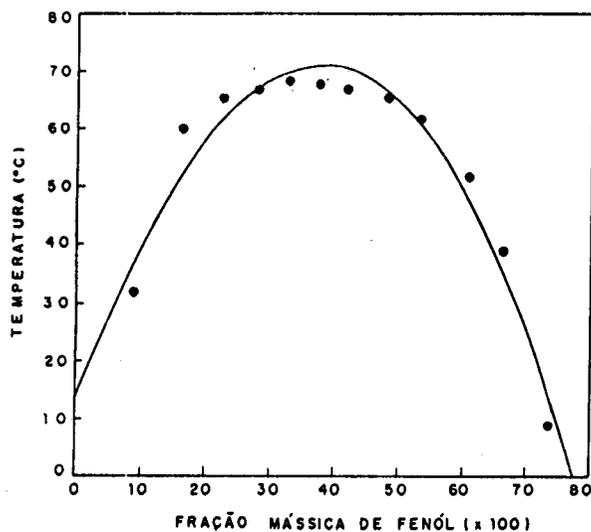


Figura 3a. Diagrama de miscibilidade para o sistema fenol/água construído a partir do polinômio de 3º grau (● pontos experimentais).

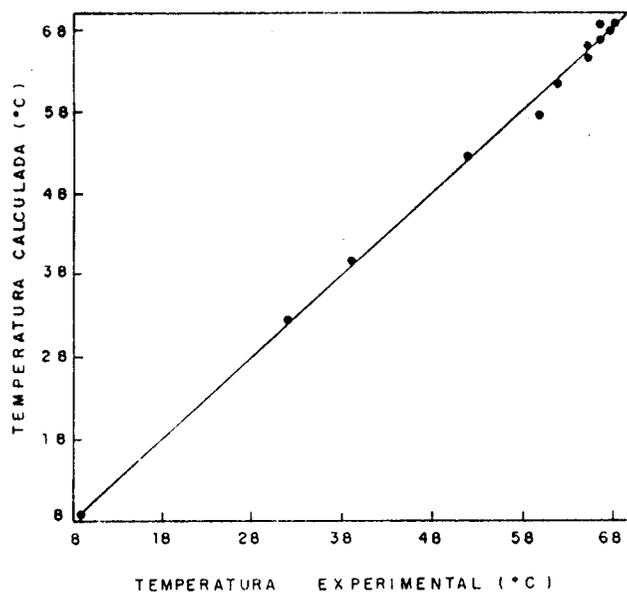


Figura 4b. Gráfico da temperatura calculada utilizando este polinômio em função da temperatura observada experimentalmente.

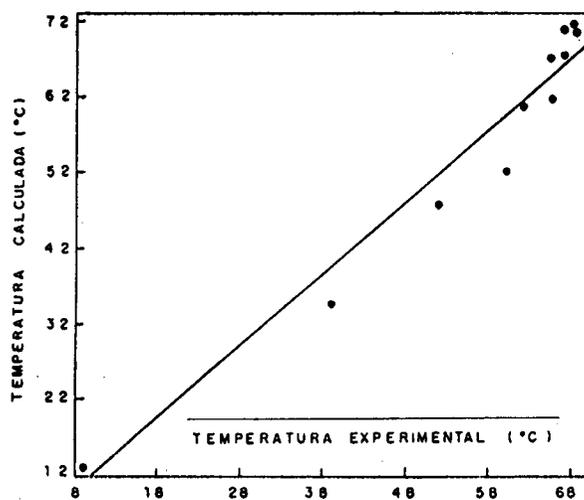


Figura 3b. Gráfico da temperatura calculada utilizando este polinômio em função da temperatura observada experimentalmente.

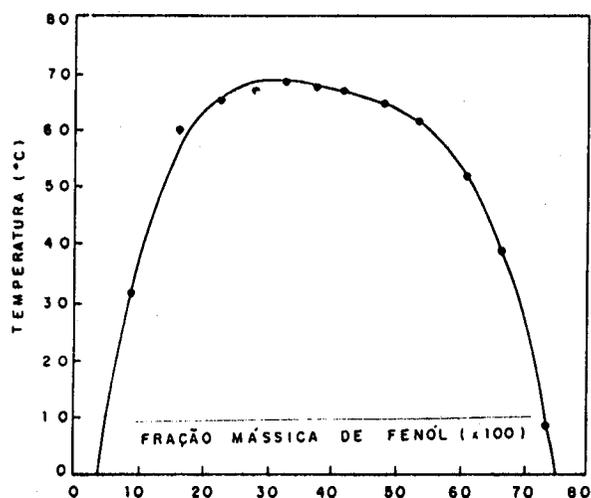


Figura 4a. Diagrama de miscibilidade para o sistema fenol/água construído a partir do polinômio de 4º grau (● pontos experimentais).

ajustada aos pontos, pode ser calculada a partir da primeira derivada do polinômio escolhido para descrever o comportamento do sistema. No caso do polinômio de 2º grau calculado manualmente temos $T_c = 71.7^\circ\text{C}$. No caso dos polinômios de 3º e 4º graus calculados pelo computador temos $T_c = 71.6^\circ$ e $T_c = 69.0^\circ\text{C}$ respectivamente, enquanto que o valor experimental obtido graficamente é de 68.4°C .

Deve-se salientar que, como o objetivo do experimento é obter um conjunto de dados que possa ser tratado pelo método RPMU, as temperaturas de miscibilidade não precisam ser obtidas com o sistema em equilíbrio térmico. Assim o resfriamento do tubo de ensaio contendo fenol e água ao ar é suficiente para tais determinações.

O sistema fenol/água foi escolhido por apresentar como vantagens a facilidade de obtenção dos reagentes e o fato do diagrama de miscibilidade se situar em uma faixa de temperatura à qual se tem acesso com a utilização de banho-maria e, eventualmente, de banho de água com gelo. Outros sistemas como água/anilina, água/trietilamina e água/nicotina, apresentam diagramas de fase interessantes, porém envolvem reagentes de mais difícil obtenção e faixas de temperatura que exigem a utilização de outros banhos^{2,3,4}. Os riscos de manipulação do fenol podem ser facilmente contornados desde que sejam seguidas as recomendações citadas anteriormente.

CONCLUSÕES

O experimento proposto é de grande simplicidade e baixo custo e fornece um conjunto de dados sobre a miscibilidade do sistema fenol/água que é bastante adequado para ilustrar a utilização do método RPMU de ajuste de polinômios, propiciando uma oportunidade de compreender um dos métodos largamente utilizados por programas computacionais. Verifica-se neste caso que o polinômio de 4º grau é o que melhor se ajusta ao diagrama fenol/água (entre os polinômios estuda-

dos). Este experimento foi introduzido na aula inicial do primeiro curso de laboratório de físico-química e permitiu que o princípio do método fosse estendido com sucesso a outros experimentos, como por exemplo determinações de constantes espectroscópicas dos espectros roto-vibracional do HCl e vibrônico do I₂. De uma forma geral o método pode ser utilizado em qualquer experimento no qual um polinômio possa descrever o comportamento empírico dos dados.

REFERÊNCIAS

1. *The Sigma Aldrich Library of Chemical Safety Data*, 2nd., Vol I, Edited by Lenga, R. E., 1988, p. 2745.
2. Pilla, L.; *Físico-Química 2*, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, 1980, Cap. 18.
3. Castellan, G. W.; *Físico-Química*, Vol. II, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1975, pp. 342-346.
4. Maron, H.L.; Prutton, C.F.; *Principles of Physical Chemistry*, 4th ed., McMillan, New York, 1965, pp. 288-292.