

Prática 1 – Laboratório de Química Tecnológica

Viscosidade e Tensão Superficial da Água – Ajuste de Dados Experimentais por Regressão Não Linear Usando o Solver

Todas as questões, gráficos e outros parâmetros, deverão ser apresentados num documento pdf no final deste bloco de aulas. Esta prática tem 4 questões.

1. Representação da Viscosidade da Água em Função da Temperatura e Ajuste dos Dados usando o Excel sem o Solver

(a) Abrir o Ficheiro de Dados **P1_Viscosity_Water_data**

T/K	Eta/mPas
239.15	14.22
240.15	12.68
241.15	11.39

...

(b) Representar os dados combinados de viscosidade das duas referências excluindo o intervalo de temperaturas comum.

- Adicionar Legendas nos eixos do x e y e para a série de dados (seleccionar o gráfico e utilizar o **symbol +**).
- Seleccionar os pontos do gráfico e usar a opção (botão direito do rato) **Select Data/Edit** e mudar de **Series 1** para **Exp. Data**.
- Seleccionar os pontos do gráfico e usar a opção (botão direito do rato) **Format Data Series/Fill & Line/Marker/Marker Options** para diminuir o tamanho dos símbolos, mudar a cor, etc...; alterar a cor dos símbolos para vermelho.
- Seleccionar com o rato a escala do eixo das abcisas e com o botão direito do rato seleccionar **Format Axis**; alterar a escala da temperatura para começar em 220 K.

(c) Utilizar o método dos mínimos quadrados ('adicionar linha de tendência') para verificar a possibilidade de ajustar os dados a uma das formas funcionais implícitas do Excel.

- Seleccionar os pontos do gráfico e usar a opção (botão direito do rato) **Add trendline**.
- Verificar se existe alguma função que descreva os dados experimentais (com excepção da Moving Average que não ajusta qualquer função – é uma média movel).
- Pedir para ver a eq. respectiva e o coeficiente de determinação R^2 (quadrado do coeficiente de correlação R).
- Representar a função ajustada por uma linha continua preta.

Questão 1: Foi possível ajustar os dados de forma satisfatória a alguma das funções implícitas no Excel? Se sim escreve a equação, o valor dos parâmetros ajustados e o valor de R^2 . Apresenta o respectivo gráfico.

Nota: Assume que um ajuste satisfatório dos dados requer um valor de $R^2 > 0.995$.

2. Utilizar o Solver para Ajustar os Dados de Viscosidade da Água à Equação de Arrhenius

(a) Gerar uma coluna de valores estimados a partir da seguinte equação:

Equação de Arrhenius

$$\eta = A \exp(E_a / RT) \quad (2.1)$$

E_a – Energia de activação molar

A – Factor pre-exponencial

R – Constante dos gases molar ($8.3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Usar como valores iniciais dos parâmetros da equação:

$A = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

$E_a = 1 \text{ J}$

Definir os valores de A , E_a e R em células individuais.

Nota: Não esquecer de bloquear as células dos valores das constantes usando o símbolo de \$

Exemplo: $=V\$3*\text{EXP}(W\$3/(V6*X\$3))$

$A = V\$3$

$E_a = W\$3$

$R = X\$3$

Adicionar a curva dos dados estimados pela eq. (2.1) a um novo gráfico da viscosidade experimental da água. Seleccionar gráfico e usar a opção (botão direito do rato) **Select Data/Add**

Nomear a série de **Arrhenius** e seleccionar as colunas do x (Temperatura) e y (Viscosidade estimada pela eq. de Arrhenius).

Modificar a representação de pontos para uma linha.

Seleccionar pontos da curva com o rato e **Format Data Series/Fill & Line/Marker/Marker Options** e **Format Data Series/Fill & Line/Line/**

Nesta altura devem ter obtido um gráfico similar à **Figura 1**.

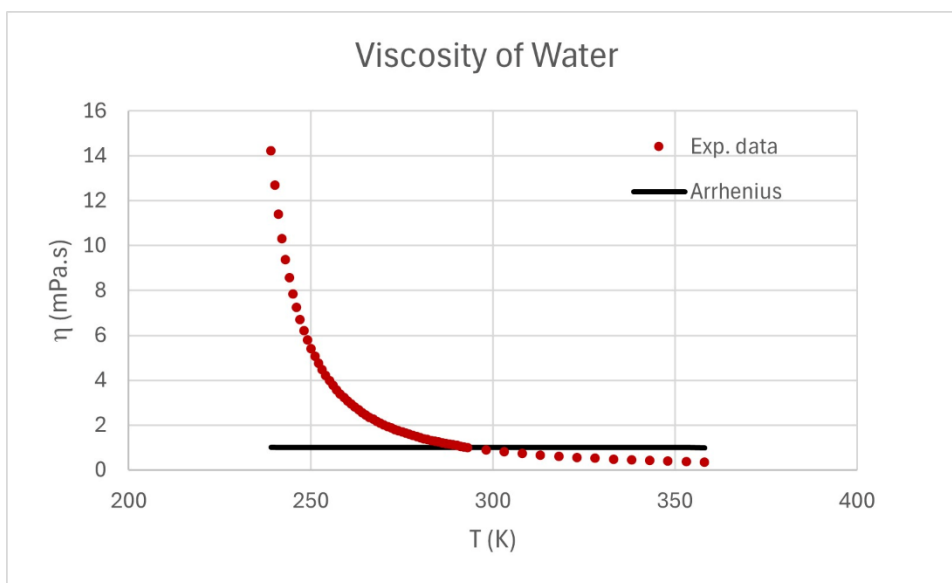


Figura 1 – Viscosidade experimental da água. Valores estimados pela eq. (1) não otimizada com parâmetros iniciais iguais a 1. O valor inicial de $S_2 = 938.56$ se os parâmetros iniciais forem $A = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ e $E_a = 1 \text{ J}$ e $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Nota: Representar sempre os dados experimentais através de símbolos e a linha da equação ajustada através de uma linha.

(b) Optimização dos parâmetros da eq. (2.1) utilizando o Solver estabelecendo como parâmetro de optimização (minimização) a soma dos quadrados dos resíduos (eq. (2.2)).

Gerar uma coluna com os resíduos e uma segunda coluna com o quadrado dos resíduos a cada temperatura. Calcular a soma do quadrado dos resíduos usando a função SUM:

$$S_2 = \sum_{i=1}^N \left(\eta_i^{\text{Exp.}} - \eta_i^{\text{Arrhenius}} \right)^2 \quad (2.2)$$

onde N é o número de valores de viscosidade às temperaturas i .

Abrir o **Solver** em **Data/Solver**

Em **objectivo** seleccionar a célula que contém a soma do quadrado dos resíduos, S_2 . Este vai ser o parâmetro que vamos minimizar no processo de optimização dos parâmetros da eq. (2.1).

Escolher a opção **Min.**, de forma a minimizar então a soma do quadrado dos resíduos.

Em **By Changing Variable Cells** seleccionar (usando o rato) as células correspondentes ao valor dos parâmetros da eq. de Arrhenius, A e E_a . As células surgirão separados por “ : ”.

Escolher o algoritmo generalized reduced gradient (GRG) non-linear.

Seleccionar **Solve**. Poderão verificar a evolução da minimização de S_2 no canto inferior esquerdo da folha de cálculo.

Deverão obter uma curva como a seguinte:

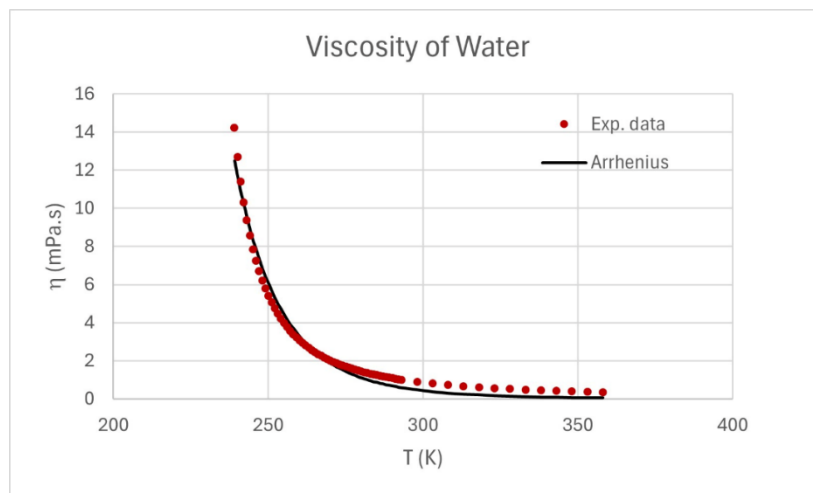


Figura 2 – Viscosidade experimental da água. Ajuste pela eq. (1) com o programa Solver. O valor otimizado de $S_2 = 12.43$.

Nota: Se o **Solver** apresentar algum erro escolhe a opção: **Restore Original Values** e tenta variar os parâmetros.

Os valores otimizados da eq. de Arrhenius são os seguintes:

$$A = 4.1068 \times 10^{-7}$$

$$E_a = 34296.11 \text{ J/mol} \sim 34 \text{ kJ/mol}$$

Se os valores obtidos são demasiado diferentes destes e o valor de $S_2 \gg 12.43$ repete o procedimento partindo dos valores dos parâmetros agora otimizados; i.e., re-otimiza os parâmetros.

Nota: No exemplo anterior o “guess” inicial dos parâmetros $A = 1$ e $E_a = 1$ permitiu otimizar os parâmetros. Este não é no entanto sempre o caso e os parâmetros da equação têm de ser inicializados de forma a que a equação se aproxime mais dos dados antes de realizar o ajuste. Nos exemplos seguintes terão de o fazer de modo a conseguir obter valores otimizados. Esta escolha pode por vezes ser feita de forma racional para alguns dos parâmetros ainda que estes sejam empíricos.

Nota: Também deverão ter atenção à possível necessidade de permitir que os parâmetros sejam negativos, levantando a restrição correspondente no **Solver** (Make Unconstrained Variables Non-Negative)

3. Utilizar o Solver para Ajustar os Dados de Viscosidade da Água a Equações Alternativas

(a) Repetir o procedimento anterior para as equações 3.1 e 3.2.

Nota: Se o **Solver** apresentar algum erro escolhe a opção: **Restore Original Values** e tenta variar os parâmetros.

Questão 2. Apresenta os gráficos dos dados experimentais e das equações ajustadas bem como os valores da soma do quadrado dos resíduos finais. Calcula o valor de R^2 com base na equação (8) da ref. [1]. Calcula ainda o valor da viscosidade a 298 K previsto por cada uma das equações ajustadas bem como os respectivos valores dos erros relativos. Com base nos resultados obtidos decide qual a melhor equação para representar os dados de viscosidade da água no intervalo de temperaturas considerado. Justifica a tua resposta.

Equação de Speedy & Angel

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{T_s} - 1 \right)^{\gamma} \quad (3.1)$$

onde T_s representa um limite inferior de temperatura da fase fluida.

Equação de Vogel-Tamman-Fulcher

$$\eta = \eta_0 \exp(B / (T - T_{VFT})) \quad (3.2)$$

onde T_{VFT} tem um significado similar a T_s , ou seja, é a temperatura a que a viscosidade diverge (*i.e.*, a água sobreaquecida deverá passar ao estado sólido).

4. Utilizar o Solver para Ajustar os Dados Experimentais de Tensão Superficial da Água

(a) Abrir o Ficheiro de Dados **P1_Surface_Tension_Water** e ajustar os dados de tensão superficial à seguinte equação (4.1):

Equação proposta por Vargaftik-Volkov-Voljak (1983)

$$\sigma = B \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{\mu} \left(1 + b \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right) \right) \quad (4.1)$$

onde, **B**, **T_c** , μ e **b** são parâmetros empíricos ajustáveis.

Nota: Se o **Solver** apresentar algum erro escolhe a opção: **Restore Original Values** e tenta variar os parâmetros.

Questão 3. Foi possível encontrar uma solução convergida com o Solver?

Repete agora o ajuste fixando $T_c = 647.15$ K e retirando-o da lista de parâmetros a ajustar no **Solver**.

Nota: T_c é o valor da temperatura crítica da água, acima da qual as fases líquida e de vapor são indistinguíveis e a tensão superficial é por isso zero.

Questão 4. Apresentar os gráficos dos dados e da equação ajustada bem como o valor da soma do quadrado dos resíduos final.

Referências:

[1] Angus M. Brown, “A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet”, Computer Methods and Programs in Biomedicine 65 (2001) 191–200