

ÍNDICE

<i>Presentación</i>	19
<i>Prólogo a la segunda edición</i>	27

I MÉTODOS NUMÉRICOS

<i>Capítulo 1. AJUSTE DE FUNCIONES CON POLINOMIOS: TÉCNICAS DE COLOCACIÓN Y DE MÍNIMOS CUADRADOS</i>	31
1.1. Introducción.....	32
A. <i>Polinomios de colocación</i>	34
1.2. Ajustes con polinomios de colocación.....	34
Opciones de ajuste polinómico.....	35
El criterio de colocación: casos simples.....	36
Observaciones de interés.....	39
1.3. La tabla de diferencias y los polinomios de Newton.....	40
El polinomio de avance de Newton.....	41
El polinomio de retroceso de Newton.....	43
Observaciones prácticas.....	44
1.4. El polinomio de Lagrange.....	45
1.5. Otras técnicas.....	46
B. <i>Mínimos cuadrados</i>	47
1.6. Concepto y aplicación al caso lineal.....	47
Estudio del caso lineal: determinación de los coeficientes.....	48
Unicidad de la solución.....	49
El carácter de mínimo.....	50
La «bondad» del ajuste.....	51
La utilidad extendida del caso lineal.....	52
Nota adicional sobre el error.....	57

1.7. Ajustes de mínimos cuadrados de orden superior.....	58
El caso cuadrático.....	58
El caso general.....	59
Observaciones prácticas.....	61
Bibliografía.....	63
Problemas teóricos y numéricos.....	64
<i>Capítulo 2. REPRESENTACIÓN DE FUNCIONES CON DESARROLLOS</i>	
ORTOGONALES	83
2.1. Introducción.....	84
2.2. Caso discreto: Polinomios ortogonales de Gram-Tschebyscheff.....	88
El sistema normal de ecuaciones.....	89
Observaciones adicionales.....	90
2.3. Conceptos elementales sobre espacios de funciones.....	93
Independencia lineal de funciones.....	95
Producto escalar, norma y ortogonalidad.....	97
Ortogonalización constructiva de Gram-Schmidt.....	103
Criterios de aproximación entre funciones.....	107
El cálculo de los coeficientes del desarrollo en serie.....	109
Observaciones adicionales.....	112
2.4. Caso continuo: polinomios ortogonales sobre intervalos finitos.....	113
Polinomios de Legendre.....	115
Polinomios de <i>Tschebyscheff</i> tipo-I.....	117
2.5. Caso continuo: polinomios ortogonales sobre intervalos infinitos..	124
2.6. Caso continuo: series de Fourier para funciones periódicas.....	128
Bibliografía.....	132
Problemas teóricos y numéricos.....	133
<i>Capítulo 3. APLICACIONES NUMÉRICAS BÁSICAS</i>	149
3.1. Los errores en el cálculo numérico.....	150
Errores absoluto y relativo.....	151
El error de redondeo y conceptos asociados.....	152
Errores de entrada y cifras significativas «físico-químicas».....	155
Observaciones adicionales.....	157
3.2. Interpolación y extrapolación.....	159

Observaciones prácticas en interpolación: elección de grado, selección de puntos de la tabla y tipo de polinomio, tabla desigualmente espaciada.....	161
Observaciones complementarias.....	165
El error de interpolación.....	166
3.3. Propagación de los errores en los datos de entrada.....	169
Alternancias de signo en una tabla de diferencias.....	170
Errores de entrada.....	171
3.4. Diferenciación numérica.....	172
Fórmulas de Newton.....	173
Fórmulas de Stirling.....	175
Extrapolación de Richardson.....	177
3.5. Integración numérica.....	179
Regla del trapecio.....	179
Regla de Simpson.....	182
Técnicas Gaussianas: Gauss-Legendre, Gauss-Hermite y Gauss-Laguerre.....	183
Tratamiento de integrales singulares.....	188
Tratamiento de integrales oscilantes.....	190
Complementos: Tablas para integración Gaussiana.....	193
Bibliografía.....	196
Problemas teóricos y numéricos.....	197
Capítulo 4. RESOLUCIÓN NUMÉRICA DE ECUACIONES Y SISTEMAS.....	221
4.1. Conceptos preliminares.....	222
Raíces (ceros) de ecuaciones no lineales.....	223
Sistemas de ecuaciones y diagonalización.....	225
A. <i>Ecuaciones no lineales</i>	226
4.2. Separación de raíces reales y estimación del error.....	226
4.3. Método de bisección.....	228
4.4. Método de la falsa posición (<i>regula falsi</i>).....	230
4.5. Método de Newton-Raphson.....	234
Definición del algoritmo.....	234
Condiciones suficientes de convergencia.....	235
Estimación del error.....	236
La variante Newton-secante.....	237

4.6. Método iterativo de punto fijo.....	238
4.7. El caso de las raíces múltiples.....	240
Métodos para determinar la multiplicidad.....	241
<i>B. Sistemas de ecuaciones</i>	243
4.8. Sistema lineal (no homogéneo).....	243
Método de Gauss con pivote.....	245
Estimación del error.....	247
4.9. Sistema no lineal.....	248
Método de Newton-Raphson.....	248
Método del gradiente.....	249
Bibliografía.....	251
Problemas teóricos y numéricos.....	252

II INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA Y APLICACIONES DE LA ESTADÍSTICA

<i>Capítulo 5. DISTRIBUCIONES DE PROBABILIDAD</i>	279
5.1. Probabilidad, Estadística y Química.....	280
El concepto de probabilidad.....	280
Breve presentación axiomática de la probabilidad.....	283
Otras observaciones y las aplicaciones en la Química.....	289
5.2. Variables aleatorias, población y muestra.....	292
5.3. Funciones de distribución de probabilidades.....	296
Variables monodimensionales (discretas y continuas).....	296
Variables monodimensionales derivadas.....	303
5.4. Caracterización de una distribución de probabilidad.....	306
Valor medio y desviación típica (estándar).....	306
Momentos de una distribución.....	308
Medidas de asimetría y de exceso.....	310
Otros parámetros.....	311
5.5. Ejemplos de distribuciones discretas.....	313
La distribución binomial.....	313
La distribución de Poisson.....	316
La distribución multinomial.....	318

5.6. Ejemplos de distribuciones continuas.....	320
La distribución uniforme.....	320
La distribución Gaussiana (normal).....	322
La distribución logarítmico-normal (log-normal).....	327
5.7. Composición de variables aleatorias.....	329
Valores medios y varianzas de funciones aleatorias.....	329
Suma y producto de variables aleatorias.....	332
Distribuciones de probabilidad en n dimensiones.....	337
Bibliografía.....	343
Problemas teóricos y numéricos.....	344
Capítulo 6. MUESTREO, ESTIMACIÓN Y DECISIÓN ESTADÍSTICA.....	363
6.1. Muestreo de poblaciones.....	364
Métodos generales de muestreo.....	365
Observaciones adicionales.....	367
6.2. Distribuciones muestrales.....	369
Media y varianza.....	369
Proporciones.....	373
Sumas y diferencias.....	373
Mediana.....	375
6.3. Inferencia estadística (I).....	376
Estimación por un punto.....	377
Estimación por intervalos de confianza.....	378
6.4. Inferencia estadística (II): formulación y verificación de hipótesis estadísticas.....	382
Cinco pasos a dar en hipótesis estadísticas.....	382
Observaciones adicionales.....	385
Principios de admisión y rechazo de hipótesis.....	387
6.5. Función de potencia y curva OC.....	388
6.6. Gráficos de control (Shewhart) y aleatoriedad.....	390
6.7. Comparación de muestras: medias y proporciones.....	393
6.8. Teoría de pequeñas muestras.....	396
Distribución t de Student.....	397
Distribución chi-cuadrado.....	401
Distribución F de Fisher.....	404
Bibliografía.....	409

Problemas teóricos y numéricos.....	410
Capítulo 7. CORRELACIÓN, REGRESIÓN Y ESTADÍSTICA NO PARAMÉTRICA	429
7.1. Experimentos con más de una variable aleatoria, correlación y regresión.....	430
7.2. Ecuaciones empíricas típicas en dos variables y su reducción a forma lineal.....	433
Tipos básicos con dos parámetros.....	434
Tipos con tres y cuatro parámetros.....	436
7.3. El coeficiente de correlación de dos variables.....	441
Correlación de poblaciones.....	441
Correlación lineal en muestras bivariantes.....	443
El coeficiente r como estimador estadístico	447
7.4. Aspectos prácticos de la regresión lineal por mínimos cuadrados..	452
7.5. Desestimación de puntos en el análisis de datos.....	457
Test de cuartiles con extensión («box-and-whisker plot»).....	457
Test de distancias.....	458
7.6. Correlación lineal múltiple.....	459
7.7. Estadística no paramétrica	463
Test de signos	464
Correlación por rangos de Spearman	466
Bibliografía	469
Problemas teóricos y numéricos.....	470

III

ANÁLISIS Y PROPAGACIÓN DE LOS ERRORES EXPERIMENTALES

Capítulo 8. EL TRATAMIENTO DE ERRORES EN DATOS EXPERIMENTALES.....	497
8.1. Introducción.....	498
8.2. Los errores en la medición experimental	500
8.3. Propagación del error de escala del aparato	504
8.4. Propagación de los errores sistemáticos	505
8.5. Propagación de los errores accidentales	508
Variables independientes	509

Variables dependientes.....	512
La inducción de errores sistemáticos.....	513
8.6. Caso de aplicación: cálculo del error en un índice de refracción.....	514
Bibliografía.....	517
Problemas teóricos y numéricos.....	518

IV

SIMULACIÓN DE PROCESOS Y VALIDACION DE MÉTODOS

Capítulo 9. MÉTODOS AVANZADOS DE CÁLCULO Y DE SIMULACIÓN

NUMÉRICA	533
<i>A. La aproximación trigonométrica</i>	535
9.1. Polinomios trigonométricos.....	535
Cambios de variable.....	536
Ortogonalidad en el caso de número impar de puntos.....	537
Ortogonalidad en el caso de número par de puntos.....	538
Relaciones útiles.....	538
Cálculo de los coeficientes.....	539
Expresiones finales.....	541
<i>B. Simulación numérica de procesos deterministas</i>	541
9.2. Ecuaciones diferenciales: generalidades.....	541
9.3. Ecuaciones diferenciales ordinarias.....	544
Casos de estudio.....	544
Existencia y unicidad de la solución.....	545
9.4. Ecuación diferencial de primer orden y primer grado (valor inicial).....	545
Método de Euler.....	546
Estabilidad y error.....	547
Predictor-corrector de Euler.....	548
Métodos de Runge-Kutta.....	549
9.5. Ecuación diferencial de segundo orden (valores iniciales).....	552
Método de Runge-Kutta (IV).....	552
Método predictor-corrector de Adams.....	553
9.6. Problemas de valores de frontera.....	554

<i>C. Diagonalización numérica de matrices reales y simétricas</i>	555
9.7. Conceptos generales.....	555
Teorema básico para matrices reales y simétricas	556
Multiplicidad de raíces y degeneración.....	557
Observaciones prácticas.....	558
9.8. Método del polinomio característico: cálculo de autovectores.....	558
Caso no degenerado.....	558
Caso degenerado.....	559
9.9. Método de Jacobi.....	563
La transformación ortogonal.....	563
La construcción de la matriz ortogonal O	564
Observaciones prácticas.....	567
9.10. Tests de diagonalización y técnicas complementarias.....	568
Bibliografía	571
Problemas teóricos y numéricos.....	572
Capítulo 10. MÉTODOS ESTADÍSTICOS DE SIMULACIÓN Y VALIDACIÓN	609
<i>A. Integración numérica multidimensional</i>	610
10.1. Integración Monte Carlo.....	610
Aspectos numéricos: familias multiplicativas congruentes.....	611
Aspectos estadísticos: el error de integración.....	615
<i>B. Aplicaciones de los procesos de minimización</i>	616
10.2. Promedio con pesos muestrales.....	616
10.3. Ajuste lineal chi-cuadrado de datos.....	620
Aspectos numéricos.....	621
Aspectos estadísticos.....	623
Observaciones adicionales.....	624
10.4. Ajuste de datos a distribuciones de probabilidad.....	626
Caso continuo: ajuste Gaussiano.....	626
Caso discreto: ajuste binomial.....	629
10.5. Estadística robusta: ajuste de una línea recta.....	632
<i>C. Análisis de la varianza</i>	635
10.6. Homogeneidad de un conjunto de varianzas muestrales.....	636
10.7. Homogeneidad de un conjunto de medias (ANOVA-1).....	637
Observaciones adicionales.....	639

10.8. Análisis de la varianza con dos factores de variación independientes (ANOVA-2).....	641
Caso de dos efectos fijos.....	643
Caso de dos efectos aleatorios.....	644
10.9. Análisis de la varianza en ajustes de regresión.....	645
Bibliografía.....	646
Problemas teóricos y numéricos.....	647

IV DISCUSIÓN DE APLICACIONES

<i>Capítulo 11. DISCUSIÓN DE APLICACIONES SELECCIONADAS</i>	667
<i>A1. Operaciones con una tabla de datos para calor específico a presión constante</i>	668
Observaciones.....	672
<i>A2. Representación de una función trigonométrica con polinomios ortogonales de Tschebyscheff</i>	672
Observaciones.....	676
<i>A3. Desarrollos trigonométricos</i>	677
I) <i>Desarrollo en serie de Fourier de una función de onda para una partícula en una caja de potencial</i>	677
Observaciones.....	678
II) <i>Polinomio trigonométrico de colocación para una tabla de datos</i> ..	679
Observaciones.....	680
<i>A4. Integración Gaussiana para un problema con potencial de Yukawa</i> ..	681
Observaciones.....	683
<i>A5. Máximos y mínimos en la distribución de probabilidad del tercer estado excitado de un oscilador armónico cuántico</i>	683
Observaciones.....	685
<i>A6. Suma de dos distribuciones de probabilidad Gaussianas y generalización</i>	686
Observaciones.....	688

A7. <i>Distribución de probabilidad del oscilador armónico clásico</i>	689
Observaciones	691
A8. <i>Homogeneidad de medias de diámetros de partículas radiactivas («fallout»)</i>	692
Observaciones	694
A9. <i>Regresiones (lineales) paramétrica y de mínimos cuadrados para la actividad de ⁶⁵Zn radiactivo en muestra alimentaria de origen vegetal</i>	695
Observaciones	698
A10. <i>Análisis de la propagación y de los valores máximos de errores</i>	699
I) <i>Presión de un gas (van der Waals)</i>	699
Observaciones	701
II) <i>Máximo error en campo magnético</i>	701
Observaciones	702
A11. <i>Evolución temporal en la eliminación de una sal por arrastre líquido</i>	702
Observaciones	706
A12. <i>Análisis de la varianza para absorbancias por disoluciones de Ag</i>	706
Observaciones	708
Apéndice: Tablas estadísticas	709
Bibliografía general	713
Glosario de términos	723
Índice alfabético de materias	747

PRÓLOGO A LA SEGUNDA EDICIÓN

Tras prácticamente una década desde la apremiante publicación de la primera edición (2011), con la entrada en vigor del denominado Plan Bolonia, he procedido a la revisión del material tratado en este libro aprovechando la experiencia docente acumulada durante este tiempo. Aunque el planteamiento general continúa siendo el mismo, pues las necesidades para la formación del alumnado de Química no han cambiado, las modificaciones fundamentales son las siguientes. El Capítulo 2 (desarrollos de funciones con desarrollos ortogonales), detectado como el más complicado, se ha reescrito e incorpora nuevos ejercicios y problemas resueltos. En el Capítulo 8 (tratamiento de errores en datos experimentales) se amplía la perspectiva inicial relativa a los errores sistemáticos y sus interrelaciones. Hay un nuevo Capítulo, el 11, en el que de manera global se discuten en detalle aplicaciones representativas, esperando así allanar para el alumnado la comprensión de determinados conceptos básicos de la materia. Se han suprimido los Apéndices I (prácticas) y II (series de Fourier). El primero porque, dada la estructura final que se ha ido decantando para las actividades de prácticas, resulta mejor fijarlas dentro de cada curso adecuándolas, en forma y tiempo a invertir, a las necesidades del momento. El segundo porque el tema tratado allí se ha incluido someramente en el nuevo Cap. 2 como una aplicación natural más; nótese que el contenido básico relativo a estos desarrollos ya estaba presente dentro de este mismo capítulo en la primera edición, y este cambio sólo formaliza su presentación. Los demás capítulos del libro presentan también cambios en forma de comentarios y explicaciones adicionales, mejoras en la notación, o ejercicios y problemas adicionales más adaptados al nivel del alumnado de hoy.

Dadas las características de este tipo de texto sobre técnicas matemáticas aplicadas, no es posible incluir en él extensas tabulaciones de fórmulas y tablas matemáticas. La utilización paralela de Manuales de Fórmulas y Tablas Matemáticas, como material necesario, es pues obligada para poder abordar el estudio de los temas aquí tratados. Las conocidas Tablas Schaum (McGraw-Hill) son posiblemente las mejor adaptadas a los objetivos de este curso.

Se han corregido todas las erratas localizadas, un proceso que por causas de fuerza mayor no pudo completarse en la primera edición electrónica (2013). Aunque la corrección de erratas se sabe que es un proceso que no necesariamente converge a cero, sólo hay que leer los prólogos de muchas obras que tienen que utilizar símbolos matemáticos, este autor espera fervientemente que de quedar alguna no sea significativa. A este respecto, tengo que agradecer la ayuda prestada por todos aquellos estudiantes y compañeros que me han señalado erratas en la primera edición, yendo aquí mi agradecimiento muy especial a la Prof. M.^a Isabel Esteban Pacios (Dept. CC y TT Físicoquímicas, UNED) y al Tutor Intercampus Ricard Casas Rodríguez (C. A. UNED Tarrasa).

La necesidad de formación en técnicas matemáticas para el alumnado de las carreras de Ciencias Químicas y Físicas es vital. Sin embargo, y por lo que respecta a la Química, este autor ha venido observando una falta de atención progresiva sobre este punto en los Planes de Estudio universitarios de las últimas décadas. Sin esta formación el conocimiento que pueda adquirirse de ciertas disciplinas químicas estará «hueco», con el agravante de que cualquier progreso real dentro de ellas quedará vedado de entrada a los estudiantes interesados en seguirlas. En estos tiempos de un uso extendido de «software» instalado en computadores, un buen «software» matemático puede ayudar a disimular dichas carencias, pero esto por sí sólo no las arregla. De nada sirve el almacenamiento en poderosos medios electrónicos de hechos, ecuaciones, desarrollos, rutinas de cálculo, y demás cuestiones científicas, si cada estudiante no hace suyo este conocimiento más allá del «click» que los pone inmediatamente a su alcance. El estudio activo es siempre una fascinante obligación.

Con este libro trato modestamente de contribuir a disminuir el desfavorable impacto que el problema aludido está teniendo sobre el alumnado universitario de Ciencias Químicas. Si además consigo llamar la atención a un nivel más amplio sobre esta circunstancia, entonces podré darme por razonablemente satisfecho.

Finalmente, quiero agradecer muy sinceramente a la Editorial UNED todas las facilidades y ayuda dadas para la realización de este proyecto.

Madrid, agosto, 2019

Luis M. Sesé Sánchez

I

MÉTODOS NUMÉRICOS

1. Ajuste de funciones con polinomios: técnicas de colocación y de mínimos cuadrados
2. Representación de funciones con desarrollos ortogonales
3. Aplicaciones numéricas básicas
4. Resolución numérica de ecuaciones y sistemas

CAPÍTULO 1
AJUSTE DE FUNCIONES CON POLINOMIOS:
TÉCNICAS DE COLOCACIÓN Y DE MÍNIMOS CUADRADOS

1.1. Introducción

A. *Polinomios de colocación*

1.2. Ajustes con polinomios de colocación

1.3. La tabla de diferencias y los polinomios de Newton

1.4. El polinomio de Lagrange

1.5. Otras técnicas

B. *Mínimos cuadrados*

1.6. Concepto y aplicación al caso lineal

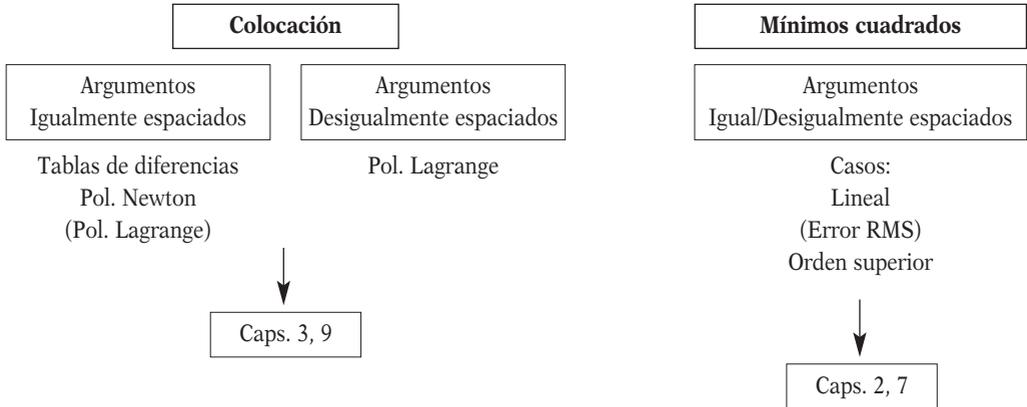
1.7. Ajustes de mínimos cuadrados de orden superior

Bibliografía

Problemas teóricos y numéricos

Se presenta una introducción operativa de la aproximación de funciones reales de variable real. Primero se trata el problema de aproximar mediante polinomios de colocación funciones definidas no mediante una expresión analítica sino mediante una tabla numérica (x_i, y_i) , normalmente asociada a un conjunto de resultados experimentales, discutiendo de forma general el problema del error cometido. Con ello se pone de manifiesto que las operaciones matemáticas aproximadas a realizar quedan reducidas a las meramente aritméticas (suma, resta, multiplicación y división), lo que redundará en la facilidad de cálculo (manual y con máquina). Por otra parte, el uso de polinomios se ve beneficiado por el hecho de que las diferenciaciones e integraciones son inmediatas y producen también polinomios. Además sus raíces son fácilmente calculables y una alteración del origen de coordenadas no altera su forma global, ya que sólo cambian sus coeficientes. Se introduce el concepto de **tabla de diferencias**, muy útil por otra parte en el análisis de datos (búsqueda de errores de entrada), y se aplica a la obtención de dos tipos de polinomios de colocación clásicos para datos igualmente espaciados: **avance y retroceso de Newton**. Seguidamente, se estudia el **polinomio de Lagrange**, indicado para representar datos no

igualmente espaciados. Se continúa con la presentación del problema general de la aproximación de **mínimos cuadrados** en la base polinómica convencional como una alternativa con propiedades de suavidad a los ajustes polinómicos anteriores. Las cuestiones tratadas aquí se completarán con detalle en capítulos siguientes, tanto desde el punto de vista numérico como del estadístico.



1.1. Introducción

Supóngase un fenómeno físico o químico que se describe con dos variables $(x, y(x))$ como, por ejemplo, una cinética química con valores de la concentración $c(t)$ de un reactivo (o de un producto) en función del tiempo t , $(t, c(t))$ la posición $x(t)$ de un móvil unidimensional en función del tiempo t , o la energía de interacción $u(r)$ de dos átomos en función de la distancia entre ambos, $(r, u(r))$. La ecuación exacta del fenómeno en cuestión, en general $y = y(x)$, pudiera ser conocida o desconocida. Si la función es conocida y suficientemente simple, trabajar con ella directamente puede resultar adecuado. Pero si la función es conocida pero complicada y hay que evaluarla muchas veces, o si la función es desconocida y sólo viene dada por una tabla finita de datos $(x_i, y_i), i = 1, 2, 3, \dots, N$, entonces la utilización de «ajustes» de datos numéricos particulares de tales funciones utilizando funciones simples conocidas resultan bien muy ventajosos en el caso de la función conocida, bien la forma más razonable de tratar matemáticamente con la función desconocida. Tales ajustes deben claramente seguir criterios defini-

dos que garanticen la fiabilidad de las manipulaciones que se hagan con los datos.

Hay una gran variedad de criterios y de funciones simples a utilizar en este contexto y, dependiendo del problema, algunos son más adecuados que otros. Todos ellos y sus diversas aplicaciones forman la disciplina del Cálculo Numérico, de la cuál se dice que es tanto una ciencia como un arte, como puede deducirse fácilmente del comentario anterior. El uso de cálculo con computador está fuertemente ligado a las aplicaciones de esta rama de las matemáticas, máxime teniendo en cuenta que la mayor parte de los problemas de interés en química y en física no pueden ser resueltos de una manera analítica exacta. El estudioso de estos temas se ve así en la necesidad de elaborar estrategias aproximadas para obtener respuestas a los problemas. Estas estrategias se basan en el diseño de los programas de cálculo en lenguajes como fortran, C, pascal, y otros. Aprender estas técnicas de programación es un asunto que requiere cursos especializados y no se van a tratar aquí.

La comprensión de la naturaleza de los métodos numéricos puede, no obstante, lograrse con aplicaciones que no van a mucho más allá de aquéllas que pueden realizarse con calculadoras de escritorio o con el uso de recursos sencillos en ordenador personal. Esta comprensión es muy importante, pues capacita al que la posee para analizar los resultados obtenidos y para poder diseñar esas estrategias de cálculo adecuadas cuando se trata de resolver un problema nuevo. Como se dice en el argot: «Sólo cuando se sabe resolver un problema a mano, se puede empezar a diseñar bien un programa de cálculo». Tal es el objetivo general de este texto: aprender, comprender, y aplicar estos métodos en casos suficientemente simples pero a la vez suficientemente ilustrativos. De entre los métodos utilizados en este campo van a presentarse en este capítulo dos que son básicos para tratar con funciones dadas por tablas numéricas: los polinomios de colocación y las aproximaciones de mínimos cuadrados. Los polinomios de colocación ajustan exactamente los puntos tabulares y forman la base del cálculo numérico clásico (interpolación, diferenciación, integración, etc.). Las aproximaciones de mínimos cuadrados realizan una «suavización» de los puntos tabulares, pero como nota distintiva están relacionados con conceptos fundamentales para el estudio de sistemas atómicos y moleculares, como son los desarrollos en serie de funciones ortogonales. Por otra parte, no hay que desdeñar nunca el uso de representaciones gráficas de los datos (x_i, y_i) que orienten en la decisión del tipo de ajuste a realizar.

A. POLINOMIOS DE COLOCACIÓN

1.2. Ajustes con polinomios de colocación

El uso de polinomios $p^{(n)}(x)$ para *aproximar* funciones (conocidas o no) tiene una gran cantidad de ventajas, ya que la aproximación

$$y(x) \approx p^{(n)}(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n \quad (1.2.1)$$

involucra sólo potencias x^j con j entero positivo, lo que resulta muy conveniente tanto desde el punto de vista del cálculo manual como con máquina de calcular. Además, tanto la derivación como la integración de $p^{(n)}(x)$ son operaciones inmediatas que producen de nuevo polinomios, y las n raíces de $p^{(n)}(x)$ pueden calcularse con un esfuerzo razonable. Además, un mero cambio del origen de coordenadas no afecta a la forma general de la aproximación, sino sólo a los coeficientes a_j . Por brevedad en la notación, en adelante y cuando convenga se utilizará $[x_1, x_2] \equiv x_1 \leq x \leq x_2$ para denotar un *intervalo cerrado* y $(x_1, x_2) = x_1 < x < x_2$ para denotar un *intervalo abierto*.

Todo esto está relacionado con el hecho de que la base de los polinomios $\{x^n\}_{n=0,\infty} = \{1, x, x^2, x^3, \dots\}$ es *completa* sobre cualquier intervalo cerrado $[x_1, x_2]$, lo que forma la esencia del conocido teorema de Weierstrass que establece que cualquier función continua arbitraria $y(x)$ puede expresarse con tanta precisión como se desee mediante un polinomio

$$y(x) \approx p^{(n)}(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n; \quad x_1 \leq x \leq x_2 \quad (1.2.2)$$

sin más que ir añadiendo términos a_jx^j al desarrollo. Esto implica la acotación siguiente para la diferencia entre la función y la aproximación en el intervalo:

$$\left| y(x) - p^{(n)}(x) \right| < \varepsilon \quad (1.2.3)$$

en donde ε es una cota prefijada y el orden n a alcanzar depende de tal cota $n = n(\varepsilon)$. El anterior es sencillamente el criterio de convergencia uniforme (tiene lugar en todo el intervalo a la vez) y la demostración debida a Bernstein (1912) involucra un tipo especial de polinomios que no son muy adecuados en la práctica para el cálculo. No obstante, se pone con todo ello de manifiesto el

carácter completo de la base polinómica como base del espacio vectorial de las funciones continuas en un intervalo finito (la dimensión de este espacio vectorial es infinita). El uso de un criterio de convergencia diferente, como el de *convergencia en media* que se verá más adelante, lleva naturalmente al concepto de ajuste por mínimos cuadrados. El problema a resolver en ambos casos es el de la determinación de los coeficientes a_j . En problemas físico-químicos las variables x e y tienen dimensiones (unidades). Esto implica que los coeficientes de los ajustes también las tienen. Por ejemplo, en (1.2.1.): a_0 tiene dimensiones de y , a_1 dimensiones de y/x , a_2 dimensiones de y/x^2 , y así sucesivamente. Cuando se determinan estos a_i tales dimensiones forman parte de la respuesta, si bien, cuando no hay posibilidad de error, pueden omitirse por estar claras del contexto del problema.

Opciones de ajuste polinómico

Dentro de los ajustes polinómicos hay un buen número de opciones, colocación, osculación, splines, etc., pero hay que indicar primero que en la práctica es preferible utilizar varios polinomios de grado pequeño para representar secciones de la función $y(x)$ en vez de utilizar un único polinomio de grado elevado que represente a la función en su conjunto. Esto resulta especialmente importante para minimizar el efecto de las fuertes oscilaciones de los polinomios en los extremos del intervalo de ajuste, que son tanto más pronunciadas cuanto mayor es el grado, y pueden destruir la calidad de una operación numérica (derivada, integral, etc.).

En esencia la aproximación por polinomios de grado pequeño (entre 1 y 5) está relacionada con el familiar desarrollo de Taylor en torno a un punto $x = x_0$, y truncado a un cierto orden, para una función («de buen comportamiento») continua con derivadas continuas y finitas:

$$y(x) \approx y(x_0) + \left(\frac{dy}{dx}\right)_0 (x - x_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_0 (x - x_0)^2 + \dots + \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n y}{dx^n}\right)_0 (x - x_0)^n \quad (1.2.4)$$

del que se sabe que, cuanto más cercanos sean x y x_0 un grado bajo en el truncamiento ya realiza una buena aproximación. En este caso de los polinomios de Taylor la magnitud del error cometido al truncar a un cierto orden n es, en principio, conocida. Se trata del resto de Lagrange:

$$R_{n+1}(x) = \frac{y^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!} (x - x_0)^{n+1} \quad (1.2.5)$$

en donde ξ es un punto indeterminado dentro del intervalo abierto definido por x y x_0 y que depende de x , $\xi = \xi(x)$, y se denota con $y^{(n+1)}$ a la derivada $(n+1)$ -ésima de $y(x)$. Esta expresión, conocida como $R_{n+1}(x)$, permite acotar en los casos adecuados el valor absoluto del error $R_{n+1}(x)$, una operación siempre necesaria, pero que en el caso de la aproximación polinómica numérica no va a ser siempre posible de ser llevada a cabo con la misma exactitud que la de Taylor.

Antes de seguir adelante, es importante señalar la cuestión del *radio de convergencia* r de la serie asociada a desarrollos del tipo (1.2.4), es decir del comportamiento de (1.2.4) cuando $n \rightarrow \infty$ en los posibles intervalos cerrados $(x_0 - r, x_0 + r)$. Esto marca las regiones en las que el uso de la serie tiene sentido para calcular $y(x)$ por sustitución de valores x concretos en ella. Aunque se remite al lector a la bibliografía del Análisis Matemático, puede resultar útil aquí notar que para una serie de potencias $\sum_{n=0}^{\infty} c_n (x - x_0)^n$, denotando $\tau = \limsup_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{|c_n|}$, el radio de convergencia es $r = 1/\tau$. Esto significa que r tomará los posibles valores: i) $1/\tau$ para $0 < \tau < +\infty$; ii) $+\infty$ para $\tau = 0$; y iii) 0 para $\tau = +\infty$. Además, si existe el límite $r = \lim_{n \rightarrow \infty} |c_n / c_{n+1}|$ (puede ser $+\infty$), el valor de tal límite nótese que coincide con el de r . Se tiene así para la serie: a) convergencia absoluta en el intervalo $(x_0 - r, x_0 + r)$; y b) divergencia fuera de ese intervalo. (Si el intervalo de convergencia tiene radio $+\infty$, la serie converge absolutamente para todo valor real x , y no hay divergencias). Los comportamientos en los extremos $|x - x_0| = r$ caen fuera de estos criterios, puede haber convergencia o divergencia, y hay que analizarlos por separado considerando las series numéricas a las que dan origen.

El criterio de colocación: casos simples

Si sólo se conocen dos datos o puntos (x_1, y_1) y (x_2, y_2) , con $x_1 < x_2$ el grado de la aproximación a $y(x)$ será como máximo del tipo lineal, es decir una línea recta de la forma

$$y(x) \approx p^{(1)}(x); \quad y - y_1 \approx \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} (x - x_1) \quad (1.2.6)$$

una representación que claramente «coloca» la función en los puntos tabulares $y(x_1) = y_1, y(x_2) = y_2$. Se representa así linealmente lo que sucedería con $y(x)$ para cualquier $x_1 \leq x \leq x_2$, algo que se conoce como *interpolación*, pero también representa linealmente todo lo que sucedería con $y(x)$ para cualquier x exterior al intervalo de definición conocido (*extrapolación*). La interpolación tiene sentido, pero la extrapolación ya no lo tiene y como se verá más adelante da, salvo casos muy especiales, estimaciones completamente erróneas del comportamiento de la función. Para simplificar la notación, y sabiendo que el polinomio es siempre una aproximación a la función exacta desconocida, en adelante se escribirán convencionalmente con el signo igual

$$p^{(1)}(x) = y; \quad y - y_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}(x - x_1) \quad (1.2.7)$$

Si hubiera que hacer distinciones entre los valores reales exactos y los estimados con la aproximación, se denotarían oportunamente.

El caso siguiente es el de conocer tres datos o puntos, $(x_1, y_1), (x_2, y_2), y (x_3, y_3)$ con $x_1 < x_2 < x_3$ lo que va dar una aproximación de colocación como máximo cuadrática:

$$p^{(2)}(x) = y = a_0 + a_1x + a_2x^2; \quad x_1 \leq x \leq x_3 \quad (1.2.8)$$

debiendo estudiarse la compatibilidad del sistema de ecuaciones lineales resultante para obtener los coeficientes a_j

$$\begin{aligned} y_1 &= a_0 + a_1x_1 + a_2x_1^2 \\ y_2 &= a_0 + a_1x_2 + a_2x_2^2 \\ y_3 &= a_0 + a_1x_3 + a_2x_3^2 \end{aligned} \quad (1.2.9)$$

De nuevo se plantea la cuestión de lo que sucede para diferentes valores de x y la discusión es *mutatis mutandi* la misma que antes relativa a (1.2.6) en cuanto a la interpolación e extrapolación.

EJERCICIO 1.2.1

Discutir la existencia y unicidad de un polinomio $p^{(2)}(x) = a_0 + a_2x^2$ que ajuste una tabla de dos puntos $(x_1, y_1), (x_2, y_2)$.

La parábola que se plantea como función de ajuste es de eje vertical y con sólo dos incógnitas a_0 y a_2 , lo que dados dos puntos tiene, en principio, sentido. El sistema a resolver es pues

$$\begin{aligned} y_1 &= a_0 + a_2 x_1^2 \\ y_2 &= a_0 + a_2 x_2^2 \end{aligned}$$

y para que sea compatible determinado el rango de la matriz de los coeficientes A debe necesariamente ser $r(A) = 2 =$ número de incógnitas. Esto implica el determinante no nulo

$$\begin{vmatrix} 1 & x_1^2 \\ 1 & x_2^2 \end{vmatrix} = x_2^2 - x_1^2 \neq 0$$

lo que lleva a que el ajuste tiene sentido si se verifican las condiciones $x_1 \neq \pm x_2$. Si las dos abscisas son iguales, $x_1 = x_2$, no hay parábola definida con eje vertical que pase por tales puntos, y si las dos abscisas son de signo contrario, $x_1 = -x_2$, entonces puede haber infinitas parábolas que pasen por ellos (Fig. 1T.1). De manera que para que exista una única parábola deben satisfacerse las condiciones indicadas por la no anulación del determinante.

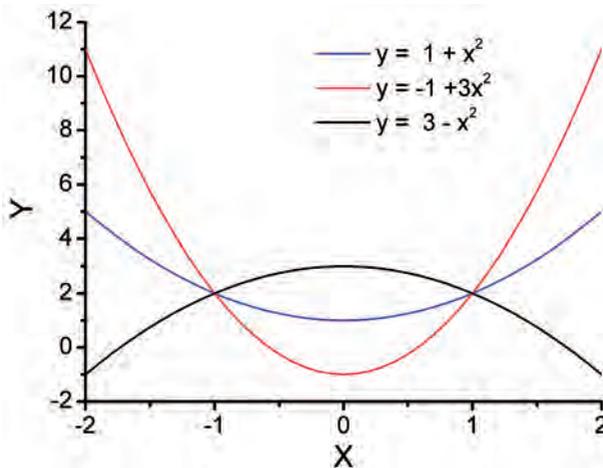


Figura 1T.1. Ejemplos de la no unicidad en un polinomio de ajuste al no haber condiciones suficientes. Existen infinitos polinomios de segundo grado $p^{(2)}(x) = a_0 + a_2x^2$ que pasan por los puntos $(-1, 2)$ y $(+1, 2)$.

Podría pensarse que el problema ha quedado resuelto, pero queda por analizar un detalle más relacionado con la naturaleza de la solución obtenida. Nótese que no se ha hecho ninguna referencia a los valores y_k pues no van a afectar a la existencia de solución en tanto se cumplan las condiciones señaladas arriba. Sin embargo, si $y_1 = y_2$ entonces

$$p^{(2)}(x) = a_0 + a_2x^2 = \{a_2 = 0\} = a_0; \quad x_1 \neq \pm x_2$$

y la solución final no mantendría la forma cuadrática inicial. Desde el punto de vista de la utilidad de la aproximación en aplicaciones concretas esta circunstancia puede perfectamente representar un problema no deseado. El calculista numérico debe, por consiguiente, estar precavido contra una gran variedad de efectos que, no siendo erróneos matemáticamente, sí pueden resultar inconvenientes en las aplicaciones.

Observaciones de interés

En general con $N + 1$ datos, $\{(x_i, y_i)\}_{i=1, N+1}$, con los valores x_i en orden creciente, puede ensayarse en principio un polinomio grado N , $p^{(N)}(x) = y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_Nx^N$, del que habrá que estudiar su compatibilidad y las cuestiones sobre su validez en puntos x arbitrarios. En ausencia de más información sobre la función exacta $y(x)$ el criterio de colocación suele dar buenas aproximaciones para el comportamiento global de dicha función siempre que: i) se utilicen grados polinómicos no muy elevados, lo que implica una segmentación de la tabla original; y ii) se restrinja su uso a la región conocida $x_1 \leq x \leq x_{N+1}$ (interpolación). La predicción de lo que puede suceder fuera de esta región (extrapolación) suele ser errónea en la mayor parte de los casos. Hay que notar que la resolución de un sistema de ecuaciones, del tipo (1.2.9), para determinar los coeficientes de un polinomio de grado N , resulta poco eficiente. Es preferible utilizar técnicas un tanto más sofisticadas como: iii) los polinomios de Newton (avance, retroceso), Everett u otras versiones cuando los datos están igualmente espaciados ($x_{k+1} - x_k = h = \text{constante} > 0$; o iv) el polinomio de Lagrange cuando los datos están desigualmente espaciados.

1.3. La tabla de diferencias y los polinomios de Newton

Para una función tabular definida por una tabla de datos $\{(x_k, y_k)\}_{k=0, N}$ con los argumentos x_k igualmente espaciados $x_{k+1} - x_k = h = \text{constante} > 0$ una forma eficiente para poder determinar su polinomio de colocación viene dada por la construcción que se muestra en la Tabla 1.1. Esta construcción se continúa por la derecha y hacia abajo hasta agotar todas las posibilidades de efectuar diferencias entre valores y_k y sus magnitudes $\Delta^n y_k$ asociadas. Estas $\Delta^n y_k$ se denominan *diferencias de avance* (de Newton) y su forma general es claramente $\Delta^n y_k = \Delta^{n-1} y_{k+1} - \Delta^{n-1} y_k$. El orden máximo n con columna no nula que puede alcanzarse en este tipo de tabla es, para $N + 1$ puntos, justamente N .

Puede suceder, sin embargo, que aparezca constancia en una determinada columna $n < N$, $\Delta^n y_k = \text{constante}$, lo que directamente indica que las diferencias de orden $n + 1$ van a ser todas nulas. En este caso la función admite una representación polinómica de grado n mediante el *polinomio de avance* de Newton. Si la función tabular es en realidad un polinomio, éste será el resultado obtenido con el de *avance* recién mencionado, siempre que el número de datos utilizado así lo garantice, y la representación será exacta. Si la función no es polinómica, entonces la representación obtenida será de utilidad para trabajar en la región de definición de la tabla.

Tabla 1.1. Tabla de diferencias de avance para datos igualmente espaciados: $x_{k+1} - x_k = h = \text{constante}$

k	x_k	y_k	Δy_k	$\Delta^2 y_k$	$\Delta^3 y_k$
0	x_0	y_0			
			$\Delta y_0 = y_1 - y_0$		
1	x_1	y_1		$\Delta^2 y_0 = \Delta y_1 - \Delta y_0$	
			$\Delta y_1 = y_2 - y_1$		$\Delta^3 y_0 = \Delta^2 y_1 - \Delta^2 y_0$
2	x_2	y_2		$\Delta^2 y_1 = \Delta y_2 - \Delta y_1$	
			$\Delta y_2 = y_3 - y_2$		$\Delta^3 y_1 = \Delta^2 y_2 - \Delta^2 y_1$
3	x_3	y_3		$\Delta^2 y_2 = \Delta y_3 - \Delta y_2$	
			$\Delta y_3 = y_4 - y_3$		$\Delta^3 y_2 = \Delta^2 y_3 - \Delta^2 y_2$
4	x_4	y_4		$\Delta^2 y_3 = \Delta y_4 - \Delta y_3$	
			$\Delta y_4 = y_5 - y_4$...
...	
		
...	

El polinomio de avance de Newton

Para una tabla igualmente espaciada el polinomio de avance de Newton está dado por

$$\begin{aligned}
 p_k = y_0 + k\Delta y_0 + \frac{1}{2!}k(k-1)\Delta^2 y_0 + \frac{1}{3!}k(k-1)(k-2)\Delta^3 y_0 + \dots + \\
 + \dots + \frac{1}{n!}k(k-1)\dots(k-n+1)\Delta^n y_0 + \dots
 \end{aligned}
 \tag{1.3.1}$$

en donde por comodidad se ha utilizado la variable de ordenación auxiliar k

$$k = \frac{x_k - x_0}{h}; \quad x_{k+1} - x_k = h = \text{constante} > 0; \quad 0 \leq k \leq N$$

y que está definida incluso para puntos no tabulares pero comprendidos dentro del rango delimitado por los argumentos x_k . Así los valores k no son necesariamente enteros, por ejemplo para $x_0 < x < x_1$ los valores de esta variable de orden estarían entre $0 < k < 1$, para $x_1 < x < x_2$ los valores de esta variable de orden estarían entre $1 < k < 2$, y así sucesivamente. La expresión general para el error del ajuste por colocación recuerda a la del resto de Lagrange (1.2.5) y para un polinomio de grado n es

$$y(x) - p^{(n)}(x) = \frac{(x - x_0)(x - x_1)\dots(x - x_n)}{(n+1)!} y^{(n+1)}(\xi) \tag{1.3.2}$$

en donde ξ es un punto indeterminado que está dentro del intervalo abierto definido por x_0 y x_n pero no puede coincidir con ninguno de los puntos tabulares. Más adelante, en el Cap. 3 se tratará con esta expresión en detalle para las aplicaciones.

EJERCICIO 1.3.1

Obtener la tabla de diferencias para la función $y(x) = 3x^2 + x - 1$, en el intervalo $[-1, 1]$ utilizando un espaciado $h = 0,25$.

Cualquier otro espaciado h y utilizando un intervalo de tabulación diferente presentaría un resultado análogo con constancia en las diferencias segundas, pero no necesariamente con el mismo valor constante.

Tabla 1.2. Ejercicio 1.3.1

Tabla de diferencias de avance para $y(x) = 3x^2 + x - 1$; $h = 0,25$

k	x_k	y_k	Δy_k	$\Delta^2 y_k$	$\Delta^3 y_k$
0	-1	1			
			-1,0625		
1	-0,75	-0,0625		0,375	
			-0,6875		0
2	-0,5	-0,75		0,375	
			-0,3125		0
3	-0,25	-1,0625		0,375	
			0,0625		0
4	0	-1		0,375	
			0,4375		0
5	0,25	-0,5625		0,375	
			0,8125		0
6	0,5	0,25		0,375	
			1,1875		0
7	0,75	1,4375		0,375	
			1,5625		
8	1	3			

EJERCICIO 1.3.2

Obtener los polinomios de avance de Newton para una tabla de diferencias en la que se tienen los comportamientos: a) $\Delta^2 y_k = 0$; b) $\Delta^3 y_k = 0$.

a) El polinomio en este caso será de grado $n = 1$ y es sencillamente la ecuación de una línea recta:

$$p_k = y_0 + k\Delta y_0 = y_0 + \frac{x - x_0}{h} \Delta y_0 = y_0 + m(x - x_0)$$

b) El polinomio será ahora de grado $n = 2$ y es la parábola:

$$p_k = y_0 + k\Delta y_0 + \frac{1}{2!} k(k-1)\Delta^2 y_0 =$$

$$y_0 + \frac{x - x_0}{h} \Delta y_0 + \frac{1}{2!} \frac{(x - x_0)(x - x_0 - h)}{h^2} \Delta^2 y_0 = a + bx + cx^2$$

El polinomio de retroceso de Newton

La numeración de los datos en una tabla igualmente espaciada no tiene porqué empezar necesariamente en $k = 0$ y puede hacerse esta operación tomando como origen cualquier punto de la tabla. La elección anterior es la natural cuando se va a calcular un polinomio de avance de Newton, pero un polinomio de diferencias *reversivas* o de *retroceso* tomaría la numeración $k = 0$ partiendo del dato N y asignando al resto de los datos índices negativos correlativos. La situación se resume en la Tabla 1.3, en la que como antes se tienen valores x_k crecientes al ir hacia abajo.

Como puede comprobarse la tabla es idéntica a la anterior de avance, los resultados para las diferencias se obtienen de la misma forma, solamente la notación de cada elemento difiere. Con esta nueva construcción se puede determinar el polinomio de retroceso de Newton:

$$\begin{aligned}
 p_k = & y_0 + k\nabla y_0 + \frac{1}{2!}k(k+1)\nabla^2 y_0 + \frac{1}{3!}k(k+1)(k+2)\nabla^3 y_0 + \dots + \\
 & + \dots + \frac{1}{n!}k(k+1)\dots(k+n-1)\nabla^n y_0 + \dots
 \end{aligned}
 \tag{1.3.3}$$

con la definición de la variable auxiliar k idéntica a la de antes, pero cuyos valores son ahora $k \leq 0$ al estar el origen en el argumento x máximo de la tabla $k = \frac{x-x_0}{h}$; $x_0 \geq x$.

Tabla 1.3. Tabla de diferencias de retroceso para datos igualmente espaciados:
 $x_{k+1} - x_k = h = \text{constante} > 0$

k	x_k	y_k	∇y_k	$\nabla^2 y_k$	$\nabla^3 y_k$
...
...	$\nabla y_{-3} = y_{-3} - y_{-4}$
-3	x_{-3}	y_{-3}		$\nabla^2 y_{-2} = \nabla y_{-2} - \nabla y_{-3}$	
			$\nabla y_{-2} = y_{-2} - y_{-3}$		$\nabla^3 y_{-1} = \nabla^2 y_{-1} - \nabla^2 y_{-2}$
-2	x_{-2}	y_{-2}		$\nabla^2 y_{-1} = \nabla y_{-1} - \nabla y_{-2}$	
			$\nabla y_{-1} = y_{-1} - y_{-2}$		$\nabla^3 y_0 = \nabla^2 y_0 - \nabla^2 y_{-1}$
-1	x_{-1}	y_{-1}		$\nabla^2 y_0 = \nabla y_0 - \nabla y_{-1}$	
			$\nabla y_0 = y_0 - y_{-1}$		
0	x_0	y_0			

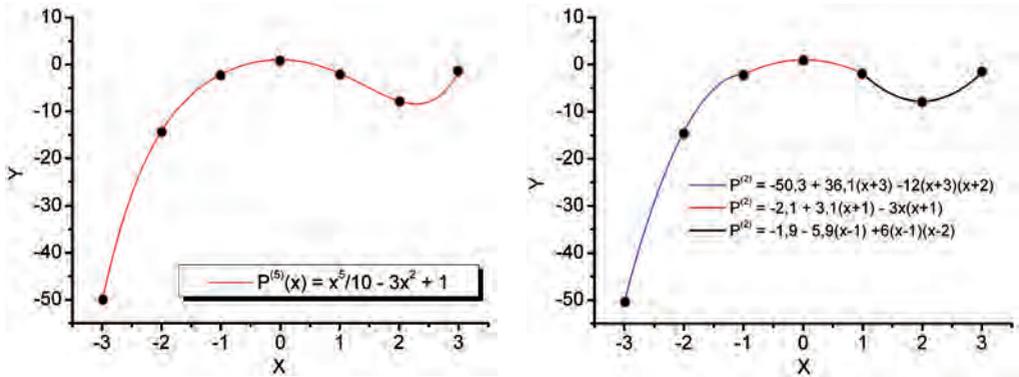


Figura 1T.2. (a) Polinomio de colocación de 5° grado a una serie de datos. (b) Ajustes parciales a los datos anteriores utilizando polinomios de 2° grado consecutivos.

Observaciones prácticas

Hay que tener en cuenta que una tabla finita con $N + 1$ datos igualmente espaciados puede representarse igualmente tanto con el polinomio de avance como con el de retroceso. Si se efectúan y utilizan todas las diferencias hasta el orden n máximo posible, ambas representaciones son idénticas, ya que el polinomio que ajusta una tabla finita es único (Fig. 1T.2). El utilizar una u otra versión, avance o retroceso, depende de la aplicación que vaya a hacerse. Para una precisión en el cálculo prefijada, si la zona de interés está en la parte superior, puede ser suficiente utilizar una aproximación de avance con grado $j < n$ que ya suministre resultados aceptables y evite engorrosas operaciones que no los mejorarían sustancialmente. Lo mismo sucede con el polinomio de retroceso si el interés se concentra en la zona inferior de la tabla.

En línea con la discusión precedente, conviene señalar que existen otros polinomios de colocación para tablas igualmente espaciadas y que están adaptados para situaciones en las que el interés está en zonas apartadas de los extremos (Gauss, Everett, etc.). Estas versiones utilizan un origen situado en un punto interior de la tabla y numeran los datos como positivos o negativos según sean de mayor o menor argumento x_k que el del origen seleccionado x_0 . Más adelante, en el Cap. 3 y al estudiar las aplicaciones, se considerará con más detalle este tipo de ajuste «central».

En todos los casos de polinomios de ajuste por colocación se utilizan determinados *operadores de diferencia*, como los de avance Δ o de retroceso ∇ presentados arriba para los polinomios de Newton, o los denominados

operadores de *diferencia central* utilizados en los polinomios de Gauss, Everett, etc. Estos operadores permiten una formulación compacta de las expresiones de estos polinomios y utilizan todos la misma tabla de diferencias, pero seleccionando puntos de ella adecuados a cada caso. También conviene insistir de nuevo en que resulta siempre más ventajoso utilizar polinomios de grado pequeño que representen segmentos de la tabla, en vez de utilizar representaciones polinómicas de alto grado que incluyan la tabla completa.

1.4. El polinomio de Lagrange

Cuando la tabla de datos $\{(x_i, y_i)\}_{i=1, N+1}$ no está igualmente espaciada las técnicas anteriores no son utilizables y hay que recurrir a otros métodos. El más sencillo, siguiendo el criterio de colocación de puntos tabulares, es el llamado polinomio de Lagrange. Si se desea ajustar la tabla completa, esto se logra con el algoritmo:

$$p^{(N)}(x) = \sum_{i=1}^{N+1} \left(\prod_{j \neq i} \frac{(x - x_j)}{(x_i - x_j)} \right) y(x_i); \quad j \neq i \Rightarrow j = 1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, N, N+1 \quad (1.4.1)$$

en donde los casos $i = 1$ e $i = N + 1$, son simples de interpretar. Esta expresión se puede reducir utilizando menos puntos para representar segmentos de esa tabla. La suma incluye tantos sumandos como puntos se utilicen, siendo cada sumando un producto de N factores, y con j recorriendo los números entre 1 y $N + 1$ evitando siempre el caso $j = i$. Es fácil comprobar que el algoritmo anterior reproduce (coloca) la tabla o su segmento ajustado. La aplicación de este algoritmo puede parecer un tanto complicada y se va a ilustrar con un ejemplo numérico concreto en el siguiente Ejercicio.

EJERCICIO 1.4.1

Se conocen las tres parejas de datos temperatura-presión siguientes pertenecientes a la curva de fusión del helio-4:

$T(K)$	10	13	20
$P(\text{kg/cm}^2)$	604,2506	917,7237	1810,5190

Encontrar una representación polinómica para esta tabla.

Va a tomarse la temperatura como variable independiente y como hay tres datos el polinomio será en principio de grado 2: $P^{(2)}(T) = a + bT + cT^2$. Para determinar los coeficientes podría efectuarse la resolución del sistema de ecuaciones (1.2.9) derivado de sustituir los datos. Esto sería esencialmente correcto, pero en general resulta siempre más eficiente calcular el polinomio de Lagrange, que en este caso viene dado por

$$P^{(2)}(T) = \frac{(T-13)(T-20)}{(10-13)(10-20)}P_1 + \frac{(T-10)(T-20)}{(13-10)(13-20)}P_2 + \frac{(T-10)(T-13)}{(20-10)(20-13)}P_3 =$$

$$\frac{(T-13)(T-20)}{(10-13)(10-20)}604,2506 + \frac{(T-10)(T-20)}{(13-10)(13-20)}917,7237 + \frac{(T-10)(T-13)}{(20-10)(20-13)}1810,5190$$

Esta es una expresión muy cómoda para evaluar valores de P en temperaturas comprendidas en el intervalo de definición (interpolación).

1.5. Otras técnicas

Todas las estrategias de ajuste anteriores van a considerarse con más detalle en el Cap. 3 en conexión con sus aplicaciones. Hay que señalar que no son las únicas y que existe una gran variedad de técnicas de colocación por polinomios aparte de ellas y conviene mencionar algunas: i) el método de Aitken, que utiliza polinomios de colocación con grados crecientes que van ajustando subconjuntos de los puntos tabulares; ii) la técnica de las diferencias divididas, que generalizan las diferencias vistas antes construyendo cocientes de éstas entre diferencias de argumentos; iii) los polinomios osciladores, que no sólo colocan datos tabulares de la función, sino también valores de las derivadas de ésta en esos puntos; y iv) los ajustes por splines cúbicos, que utilizan los valores de la función y estimaciones de su derivada segunda para construir aproximaciones cúbicas entre cada dos puntos tabulares consecutivos. En este último caso el polinomio de «splines» toma entre (x_i, y_i) y (x_{i+1}, y_{i+1}) la forma que, para $N + 1$ puntos, involucra a $\{y''_j\}_{j=0,N}$

$$p^{(3)}(x) = Ay_i + By_{i+1} + Cy''_i + Dy''_{i+1} \tag{1.5.1}$$

Por continuidad, las y''_j verifican un sistema lineal de $N-1$ ecuaciones, y

$$A = \frac{x_{i+1} - x}{x_{i+1} - x_i} \quad ; \quad B = \frac{x - x_i}{x_{i+1} - x_i} \tag{1.5.2a}$$

$$C = \frac{1}{6}(A^3 - A)(x_{i+1} - x_i)^2 \quad ; \quad D = \frac{1}{6}(B^3 - B)(x_{i+1} - x_i)^2 \quad (1.5.2b)$$

Se trata de un ajuste aplicable a cualquier tipo de tabla. Una elección común es $y''_0 = y''_N = 0$ en los extremos de la tabla («spline» cúbico natural).

B. MÍNIMOS CUADRADOS

1.6. Concepto y aplicación al caso lineal

Una técnica de aproximación de funciones definidas por una tabla numérica con $N + 1$ puntos, $\{(x_i, y_i)\}_{i=0, N}$ que no tiene que estar necesariamente igualmente espaciada, y que es diferente de la de colocación, es la de mínimos cuadrados. Aquí el criterio director es el de hacer mínima la suma de los cuadrados de las diferencias entre cada valor de entrada y_i y su valor correspondiente \tilde{y}_i obtenido a través de la expresión que se postula como aproximación. Para el caso de una expresión polinómica de grado n esta estimación vendría dada por

$$\tilde{y}_i = \tilde{y}(x_i) = \sum_{m=0}^n a_m x_i^m = a_0 + a_1 x_i + a_2 x_i^2 + \dots + a_n x_i^n \quad (1.6.1)$$

Para ajustar el conjunto completo de puntos se exige que los coeficientes a_m sean tales que

$$S = \sum_{i=0}^N [y(x_i) - \tilde{y}(x_i)]^2 = \text{mínimo} \geq 0 \quad (1.6.2)$$

Nótese que en mínimos cuadrados la única relación existente entre el grado del polinomio n y el número de puntos a ajustar $N + 1$ es que $n < N$, es decir que lo habitual es tener un número de puntos bastante mayor que el grado del polinomio de ajuste. Si $n = N$, entonces $S = 0$ y se tendría con (1.6.1) el polinomio de colocación a la tabla.

La función S depende de los coeficientes a_m como variables y su minimización se lleva a cabo de la manera habitual: derivando parcialmente con respecto a los a_m , igualando a cero cada una de estas n ecuaciones lineales y resolviendo el sistema resultante. La demostración general de que este sistema tiene solución única y que efectivamente da un mínimo requie-

re recursos matriciales fuera del alcance de este curso. Sin embargo, para entender cómo se procede y, además por la importancia práctica que presenta, es muy ilustrativo estudiar con detalle el caso del ajuste lineal.

Estudio del caso lineal: determinación de los coeficientes

La estimación lineal $\tilde{y}_i = \tilde{y}(x_i) = a_0 + a_1x_i$ lleva a la minimización de la función

$$S(a_0, a_1) = \sum_{i=0}^N [y(x_i) - a_0 - a_1x_i]^2 \tag{1.6.3}$$

a través de las condiciones necesarias

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a_0} \right)_{a_1} = -2 \left\{ \sum_{i=0}^N y_i - \sum_{i=0}^N a_0 - \sum_{i=0}^N a_1x_i \right\} = 0 \tag{1.6.4a}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a_1} \right)_{a_0} = -2 \left\{ \sum_{i=0}^N x_i y_i - \sum_{i=0}^N a_0 x_i - \sum_{i=0}^N a_1 x_i^2 \right\} = 0 \tag{1.6.4b}$$

que se reducen finalmente al sistema de dos ecuaciones (*normales*) con dos incógnitas a_0 y a_1 siguiente

$$\sum_{i=0}^N y_i = (N+1)a_0 + \left(\sum_{i=0}^N x_i \right) a_1; \quad b_0 = s_0 a_0 + s_1 a_1 \tag{1.6.5a}$$

$$\sum_{i=0}^N x_i y_i = \left(\sum_{i=0}^N x_i \right) a_0 + \left(\sum_{i=0}^N x_i^2 \right) a_1; \quad b_1 = s_1 a_0 + s_2 a_1 \tag{1.6.5b}$$

en donde las definiciones de los parámetros, b y s , son inmediatas. Las soluciones de este sistema son

$$a_0 = \frac{s_2 b_0 - s_1 b_1}{s_0 s_2 - s_1^2}; \quad a_1 = \frac{s_0 b_1 - s_1 b_0}{s_0 s_2 - s_1^2} \tag{1.6.6}$$

Con ello el conjunto inicial de puntos $\{(x_i, y_i)\}_{i=0,N}$ se representa mediante la denominada recta de mínimos cuadrados dada por

$$y \approx \tilde{y} = a_0 + a_1x; \quad x_0 \leq x \leq x_N$$

Ahora hay que analizar la naturaleza de esta solución.

Unicidad de la solución

La solución anterior es única, pues el determinante de la matriz de los coeficientes s es distinto de, y mayor que, 0:

$$D = \begin{vmatrix} s_0 & s_1 \\ s_1 & s_2 \end{vmatrix} = s_0s_2 - s_1^2 > 0 \tag{1.6.7}$$

Esto puede probarse del modo siguiente:

$$D = (N+1) \sum_{i=0}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=0}^N x_i \right)^2 = (N+1) \sum_{i=0}^N x_i^2 - \sum_{i=0}^N \sum_{k=0}^N x_i x_k = \tag{1.6.8}$$

$$(N+1) \sum_{i=0}^N x_i^2 - \sum_{i=0}^N \sum_{k \neq i}^N x_i x_k - \sum_{i=0}^N x_i^2 = N \sum_{i=0}^N x_i^2 - 2 \sum_{i < k} x_i x_k; \quad i, k = 0, 1, 2, \dots, N$$

en donde la doble suma completa sobre i y k se ha desdoblado en dos contribuciones $i = k$ e $i \neq k$. Nótese la abreviatura utilizada para la suma (doble) restringida $i < k$

$$\begin{aligned} \sum_{i < k} x_i x_k &= x_0 x_1 + x_0 x_2 + x_0 x_3 + \dots + x_0 x_N + \\ &\quad x_1 x_2 + x_1 x_3 + \dots + x_1 x_N + \\ &\quad \dots + \\ &\quad \quad \quad x_{N-1} x_N \end{aligned}$$

El paso final es notar que D puede escribirse como una suma de términos positivos

$$D = \sum_{i < k} (x_i - x_k)^2 = N \sum_{i=0}^N x_i^2 - 2 \sum_{i < k} x_i x_k > 0$$

Se concluye así la compatibilidad del sistema y la solución única para éste (rango = 2 = número de incógnitas).

El carácter de mínimo

La siguiente cuestión es la de la naturaleza como mínimo de la solución. Sobre bases intuitivas la cuestión parece clara: una suma de cuadrados tiene como valor mínimo absoluto posible $S = 0$, y la búsqueda del «punto» (a_0, a_1) que lleve a la situación estacionaria dada por las ecuaciones (1.6.4) parece que garantiza ya la del mínimo. Además, S no parece ser un problema de máximos, pues por mera construcción una suma de cuadrados no está, en principio, acotada superiormente.

Es ilustrativo, sin embargo, probar que la solución encontrada conduce verdaderamente al mínimo para $S(a_0, a_1)$ consistente con la tabla de datos. Para ello hay que demostrar que el Hessiano H es positivo en el punto solución (1.6.6) del sistema normal (1.6.5), es decir que existe extremo local para la función de dos variables S .

$$H = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial a_0^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial a_0 \partial a_1} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial a_1 \partial a_0} & \frac{\partial^2 S}{\partial a_1^2} \end{vmatrix} > 0 \quad (1.6.9)$$

y que sus elementos diagonales también lo son (el extremo es un mínimo)

$$\frac{\partial^2 S}{\partial a_0^2} > 0; \quad \frac{\partial^2 S}{\partial a_1^2} > 0 \quad (1.6.10)$$

De aquí en adelante, y por simplicidad de notación, se omitirán cuando no sean necesarias las variables constantes en las derivaciones parciales. Se tienen así las desigualdades

$$\frac{\partial^2 S}{\partial a_0^2} = \frac{\partial}{\partial a_0} \left(\frac{\partial S}{\partial a_0} \right) = 2(N+1) = 2s_0 > 0 \quad (1.6.11a)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial a_1^2} = \frac{\partial}{\partial a_1} \left(\frac{\partial S}{\partial a_1} \right) = 2 \sum_{i=0}^N x_i^2 = 2s_2 > 0 \quad (1.6.11b)$$

Por otra parte, las derivadas cruzadas son

$$\frac{\partial^2 S}{\partial a_0 \partial a_1} = \frac{\partial^2 S}{\partial a_1 \partial a_0} = 2 \sum_{i=0}^N x_i = 2s_1 \quad (1.6.12)$$

y el Hessiano resulta

$$H = \begin{vmatrix} 2s_0 & 2s_1 \\ 2s_1 & 2s_2 \end{vmatrix} = 4(s_0 s_2 - s_1^2) = 4D > 0 \quad (1.6.13)$$

quedando así demostrada la cuestión. Nótese que el mínimo encontrado para el problema es *absoluto*.

La «bondad» del ajuste

El último punto es de la bondad o adecuación de la expresión lineal propuesta $\tilde{y}_i = \tilde{y}(x_i) = a_0 + a_1 x_i$ para representar a la tabla de datos. Primero nótese que la función lineal no pasa, en principio, necesariamente por los puntos que pretende ajustar y, en general, las desviaciones son $y_i - \tilde{y}_i \neq 0$. Se ha obtenido que la suma de los cuadrados de estas desviaciones, $S(n = 1)$, es un mínimo, pero deben hacerse dos consideraciones: a) ¿se obtendría una representación mejor con un polinomio de mínimos cuadrados de orden mayor $n \geq 2$ en el sentido de obtener un valor para S aún menor, $S(n \geq 2) < S(n = 1)$?; b) ¿tiene sentido realizar tal ajuste ampliado?

Estas dos consideraciones pueden estar incluso relacionadas, ya que si por argumentaciones teóricas se supiera que la relación esperada debe ser lineal, entonces carecería de sentido realizar ajustes con $n \geq 2$. Este tipo de operación caso de ser exitosa podría indicarnos un fallo en el modelo teórico, aunque esto no suele ser habitual, o bien un problema sistemático en la toma de datos tabulares. Si por el contrario, no hay información *a priori* sobre la fórmula a ajustar, entonces la búsqueda con $n \geq 2$ puede resultar de gran interés para mejorar al máximo la descripción *empírica* del fenómeno mediante una fórmula matemática manejable, como es la de mínimos cuadrados, y que además *suaviza* los posibles errores en los datos de entrada.

Hay que tener presente que la metodología de mínimos cuadrados puede ser analizada desde dos puntos de vista complementarios: el del mero cálculo numérico tratado anteriormente, y el de los aspectos estadísticos que se estudiará posteriormente en este texto (Caps. 5, 7, 10). Todo ello está rela-

cionado con las posibles medidas del error del ajuste y de la significación estadística asociada, temas sobre los que se hablará más adelante en conexión con el error *RMS*, el coeficiente de correlación, y el análisis de la varianza. Finalmente, debe señalarse que la técnica de mínimos cuadrados es una muy poderosa técnica general dentro del campo de la *optimización* de funciones, estando además en la raíz de las aplicaciones de representación de funciones con *convergencia en media* (desarrollos en serie de funciones ortogonales) que se estudiarán más adelante (Caps. 2 y 9).

La utilidad extendida del caso lineal

El caso lineal es particularmente interesante por su simplicidad y por las posibilidades de reducir dependencias funcionales complicadas $y = f(x)$ a relaciones lineales mediante cambios adecuados de variables. Así, por ejemplo, relaciones *empíricas* típicas reducibles a forma lineal son las siguientes:

i) Doble logarítmica: $y = ax^m \rightarrow \ln y = \ln a + m \ln x$,

que se puede expresar como

$$Y = \ln a + mX; \quad Y = \ln y; \quad X = \ln x; \quad A = \ln a \rightarrow Y = A + mX \quad (1.6.14)$$

con la condición de que los valores de las variables y del parámetro a sean todos mayores que cero $y > 0$, $x > 0$, $a > 0$.

ii) Semilogarítmica: $y = am^x \rightarrow \ln y = \ln a + x \ln m$,

que se puede expresar como

$$Y = \ln a + X \ln m; \quad Y = \ln y; \quad X = x; \quad A = \ln a; \quad M = \ln m \rightarrow Y = A + MX \quad (1.6.15)$$

con la condición de que los valores de la variable dependiente y de los dos parámetros sean todos mayores que cero $y > 0$, $m > 0$, $a > 0$.

iii) Hay otros cambios de variable admisibles (deben ser *monótonos* en el dominio de variación de la variable) que incluso pueden hacer uso de puntos tabulares para simplificar el problema. Por ejemplo, pueden mencionarse

$$y = \frac{1}{ax + b}; \quad \left\{ \begin{array}{l} X = x \\ Y = 1/y \end{array} \right\} \rightarrow Y = aX + b; \quad (y \neq 0) \quad (1.6.16)$$

$$y = ax^2 + bx + c; \left\{ \begin{array}{l} X = x - x_0 \\ Y = \frac{y - y_0}{x - x_0} \end{array} \right\} \rightarrow Y = aX + d \quad (1.6.17a)$$

En (1.6.17a) se ha utilizado un punto tabular, (x_0, y_0) , para hacer lineal la función cuadrática, perdiendo uno de los puntos de entrada y debiendo realizar el ajuste lineal con N puntos $\{(x_i, y_i)\}_{i=1, N}$ y las nuevas variables transformadas X e Y . En estos casos conviene ensayar con varias elecciones del punto a utilizar para ver la consistencia de los resultados, y una solución final razonable (hay otras) suele ser la de tomar los valores medios de los parámetros a y d resultantes de estos ensayos. No hay que olvidar transformar a las variables originales del problema, que suelen tener asociado un sentido físico-químico, y que en el caso (1.6.17a) puede calcularse con

$$d = b + 2ax_0; \quad c = y_0 - bx_0 - ax_0^2 \quad (1.6.17b)$$

Una buena comprobación de que el ajuste tiene sentido y no se han cometido errores de «bulto» viene dada por la comparación entre los valores y_i de la tabla de entrada y aquéllos que se pueden estimar con la relación postulada $\tilde{y}_i = y_{i, est.}$.

iv) El uso de representaciones gráficas simples de las funciones más comunes (lineal, doble logarítmica y semilogarítmica) en diferentes tipos de papel gráfico estándar (milimetrado, doble logarítmico y semilogarítmico) no debe desdeñarse, y es siempre una gran ayuda en este asunto. De una manera rápida se puede tener una idea de cuál es la forma funcional que esconden los datos y proceder así a su ajuste numérico final por mínimos cuadrados con un conocimiento fundado. Relaciones empíricas más generales para el ajuste de datos que pueden ser mejoradas mediante la técnica de los mínimos cuadrados se presentarán en el Cap. 7.

v) Por el momento una expresión útil del error de ajuste de mínimos cuadrados es el denominado error *RMS* («root-mean square») que para $N + 1$ datos se construye como

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^N (y_i - y_{i, est.})^2}{N+1}} = \sqrt{\frac{S_{\min}}{N+1}} \quad (1.6.18)$$

que contiene al valor mínimo S_{\min} resultante para S . Esta expresión general puede utilizarse también para los ajustes de mínimos cuadrados de orden superior $n \geq 2$. El error RMS tiene obviamente las dimensiones (o unidades) de los datos y_i . Dado que RMS no es una medida definitiva del error, muchas veces se omiten tales unidades al dar su valor, quedando éstas definidas por el contexto.

vi) Finalmente, es interesante señalar que los cambios de variable logarítmicos se aplican en fisicoquímica sobre variables/magnitudes que tiene dimensiones. Nótese que como tal no existe el logaritmo de una magnitud con dimensiones (unidades físicas), por ejemplo, **no** existe $\ln(3\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$. Tampoco tienen sentido otras operaciones trascendentes similares, como $\exp(3\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$, $\cos(3\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$, etc., (en cálculo trigonométrico se utiliza el radián, que no tiene dimensiones; el uso de «grados», que tampoco tendrían dimensiones físicas, no es recomendable). Los argumentos de todas estas operaciones deben necesariamente ser adimensionales. ¿Hay entonces alguna contradicción con lo que se ha indicado en i) y ii)? Es una cuestión de uso y «economía» de comunicación la que lleva a que no se descienda a poner explícitamente lo que se hace en realidad al aplicar dichos cambios. Así, en los cambios dados en i) y ii), por ejemplo, se está efectuando el paso a una escala logarítmica, pero definiendo implícitamente cada valor de la variable/parámetro afectado con respecto a su unidad fisicoquímica. Considérese la ecuación i) $y = ax^m$, expresada en forma dimensionalmente correcta y homogénea en el uso de las unidades particulares; un caso ilustrativo es la relación espacio-tiempo $e(m) = g(\text{m}\cdot\text{s}^{-2}) \times t^2(\text{s}^2)/2$. El paso intermedio aquí $y^* = a^*x^{*m}$ puede visualizarse, por ejemplo, como: $y^* = y/[1 \times \text{unidades de } y]$, $x^* = x/[1 \times \text{unidades de } x]$, $a^* = a/[1 \times \text{unidades de } a]$. Todos los datos marcados con * permanecen idénticos en valor a los datos originales, pero ahora son adimensionales. La linealización se escribe como $\ln y^* = \ln a^* + m \ln x^*$, o $Y^* = A^* + mX^*$ (los exponentes como m no tienen dimensiones). Esto permite calcular A^* como un número adimensional, de manera que $A^* = \ln a^* \rightarrow a^* = \exp(A^*) \rightarrow a = a^* \times [1 \times \text{unidades de } a]$, y todo queda en orden. Comentarios similares pueden hacerse para el caso ii), en el que es x el parámetro sin dimensiones. Como se ha dicho, es por brevedad que todos estos cambios intermedios se omiten en la práctica de las operaciones de ajuste. No obstante, y aunque pueden parecer superfluos, estos cambios implícitos tienen su importancia fisicoquímica y son claves en determinados desarrollos (estados estándar o tipo en Termodinámica). Además, muchos errores se producen por no prestar atención a la

dimensionalidad de las fórmulas y operaciones subsiguientes, por lo que esta pequeña reflexión siempre es útil.

Muchos de los detalles anteriores pueden verse ilustrados en el siguiente Ejercicio en el que se presentan someramente algunas ideas básicas sobre el error en los cálculos.

EJERCICIO 1.6.1

Para los elementos químicos comprendidos entre $Z = 20$ (Ca) y $Z = 30$ (Zn) y utilizando un equipo de baja precisión se han obtenido los siguientes valores de las frecuencias de las líneas K_{α} de sus espectros característicos de Rayos-X

Z	20	23	25	28	30
$\sqrt{\nu_{\alpha}} \text{ (cm}^{-1/2}\text{)}$	5450	6310	6890	7754	8338

Utilizando la técnica de mínimos cuadrados estimar el valor de la constante de apantallamiento σ para estos elementos sabiendo que la relación teórica aproximada que deben seguir los datos anteriores (Ley de Moseley, 1913) es $\sqrt{\nu_{\alpha}} = A(Z - \sigma)$. Comparar con el valor de Moseley $\sigma = 1,13$.

Se trata de un simple ajuste lineal en el que haciendo $y = \sqrt{\nu_{\alpha}}$, $x = Z$, $a_0 = -A\sigma$, y $a_1 = A$, se tiene la recta (Fig. 1T.3)

$$\tilde{y} = a_0 + a_1x$$

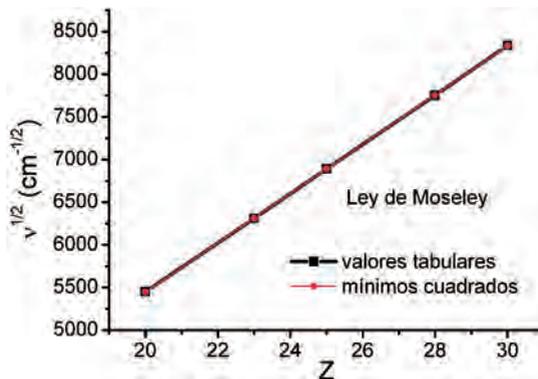


Figura 1T.3. Ley de Moseley para los elementos químicos entre el Ca ($Z = 20$) y el Zn ($Z = 30$) con datos del ejercicio 1.6.1. Las diferencias entre la recta dibujada con los datos tabulares y el ajuste de mínimos cuadrados son inapreciables a la escala del gráfico. No obstante, el ajuste de mínimos cuadrados da mejores resultados cuantitativos al suavizar los «errores de entrada».

Siguiendo la técnica expuesta antes se plantea el sistema

$$\sum_{i=0}^N y_i = (N+1)a_0 + \left(\sum_{i=0}^N x_i \right) a_1; \quad b_0 = s_0 a_0 + s_1 a_1$$

$$\sum_{i=0}^N x_i y_i = \left(\sum_{i=0}^N x_i \right) a_0 + \left(\sum_{i=0}^N x_i^2 \right) a_1; \quad b_1 = s_1 a_0 + s_2 a_1$$

Para calcular conviene ordenar los datos en la forma siguiente

i	x_i	x_i^2	y_i	$x_i y_i$
0	20	400	5450	109000
1	23	529	6310	145130
2	25	625	6890	172250
3	28	784	7754	217112
4	30	900	8338	250140
$\Sigma = 126$		3238	34742	893632

en donde la última fila da los resultados de sumar las columnas correspondientes. El sistema a resolver es

$$5a_0 + 126a_1 = 34742$$

$$126a_0 + 3238a_1 = 893632$$

y las soluciones son $a_0 = -A\sigma = -328,1401274$, $a_1 = A = 288,7515924$, con lo que la constante de apantallamiento es

$$\sigma \approx +1,1364$$

Redondeando por exceso a dos decimales se tiene $\sigma \approx +1,14$. Finalmente para no recargar la notación este resultado redondeado se escribe con la convención de signo igual

$$\sigma = 1,14$$

Este resultado es muy próximo al obtenido por Moseley $\sigma = 1,13$ ($A = \sqrt{0,76R}$, $R = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$). Un paso más en la comparación es comprobar la proximidad entre los datos estimados para las frecuencias y los datos de entrada. La tabla siguiente reúne ambos junto con los que pueden determinarse con la ley de Moseley exacta $\sqrt{\nu_\alpha}$ en unidades de $\text{cm}^{-1/2}$).