كلية العلوم

القسم :**الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : برمجة كيميائية

المحاضرة : الاولى/نظري/

الفصل الأول

طرائق التكرار
Iterative Methods

1-1 الكيمياء الحاسوبية

تمثل الكيمياء الحاسوبية فرعاً من فروع الكيمياء الذي يستخدم المحاكاة الحاسوبية للمساعدة في حل المشاكل الكيميائية، وكذلك الطرائق الكيمياء النظرية المدمجة في برامج حاسوبية الفعالة ، لحساب بنى الجزيئات والمواد الصلبة وخواصها الفيزيائية والكيميائية، ومن الأمثلة على هذه الخواص نذكر الطاقات المطلقة والنسبية (من أجل التفاعل الكيميائية) ، وتوزع كثافة الشحنة الإلكترونية، وثنائيات الأقطاب، والتواترات الاهتزازية ، والفعالية الكيميائية، والكميات الطيفية الأخرى ، وغيرها.

بغض النظر عن النتائج الحديثة نسبياً المتعلقة بالأيون الجزيئي للهيدروجين H_2^+، لا يمكن حل مسألة الجمل المتعددة الذرات بشكل تحليلي، في حين أن النتائج الحسابية تكمل عادةً المعلومات التي تم الحصول عليها من خلال التجارب الكيميائية، ويمكن أن نتنبأ في بعض الحالات بظواهر كيميائية غير ملحوظة حتى الآن.

يمكن من خلال الطرائق المستخدمة إجراء الدراسات الإحصائية والديناميكية. تتراوح طرق الكيمياء الحاسوبية من تقريبية جدًا إلى عالية الدقة ؛ عادة ما يكون الأخير ممكنًا للأنظمة الصغيرة فقط. تعتمد طرق AB initio بالكامل على ميكانيكا الكم والثوابت الفيزيائية الأساسية. تسمى الطرق الأخرى التجريبية أو شبه التجريبية لأنها تستخدم معلمات تجريبية إضافية.

2-1 طرائق الكيمياء الحاسوبية

تصنف طرائق الكيمياء الحاسوبية إلى ثلاثة طرائق:

١. الطرائق الاختبارية: وهي طرائق اختبرت بالتجربة، ولا تستند على أية أسس نظرية. فمثلاً يمكن استخدام علاقة أرينوس التي توضح تغير ثابت السرعة بدرجة الحرارة أو تغير اللزوجة بدرجة الحرارة.

٢. الطرائق نصف اختبارية: وهي طرائق تستند على أسس نظرية، ولكنها تستخدم معاملات تجريبية إضافية، لذلك سميت بالطرائق نصف اختبارية، وتعد هذه الطرائق من الطرائق التقريبية. من هذه الطرائق نذكر AM1، PM3، وPM6، ويمكن استخدامها من أجل الجمل الكيميائية الكبيرة نسبياً.

٣. الطرائق غير اختبارية: يشار في المراجع والأبحاث إلى هذه الطرائق بالجملة Ab initio (تعني باللاتيني نقطة البدء)، وهي تعتمد بالكامل على الميكانيك الكم، والثوابت الفيزيائية الأساسية، وتعد

من الطرائق عالية الدقة، وعادة ما يكون استخدامها ممكناً للجمل الصغيرة فقط. من هذه الطرائق نذكر طرائق تابعية الكثافة الإلكترونية DFT، وطرائق الاضطراب من المرتبة (n=2,3,4..) (MPn)، وغيرها. تعد طرائق الـ DFT الأكثر استخداماً من قبل الكيميائيين لدراسة التفاعلات الكيميائية (التحقق من آلية التفاعل وحساب الخواص الترموديناميكية والعوامل الحركية).

ثمة برامج كيميائية كثيرة تشمل جميع الطرائق الاختبارية وغير الاختبارية، ويعد برنامج Gaussian الأكثر استخداماً من قبل الكيميائيين. وسنتعرف على كيفية استخدامه في التجارب العملية. ولكن قبل كل شيء يجب على أي فرد أن يتعرف فقط على الإجراءات التي يقوم بها البرنامج خلال الحساب. بالطبع إن كل برنامج يكتب بلغة برمجية محددة، مثل الفورتران، وQBASIC، والباسكال، وغيرها، ولكل لغة أوامر خاصة، وعلى الرغم من اختلاف لغات البرمجة، فجميعها تعتمد على طرائق التكرار. لذلك سنستخدم في هذا الفصل أبسط لغة وهي لغة QBASIC، بهدف التعرف على عملية التكرار لحل مسائل رياضية متنوعة.

2-1 طرائق التكرار Iterative Methods

إن معظم المسائل في هذا الكتاب بسيطة، ويعد العديد من الطرائق المستخدمة معروفة منذ عشرات السنين أو منذ قرون. تدخل المراحل الشخصية عند استخدام الآلة الحاسبة في إجراء العمليات الحسابية في رفع سوية التعليم لحل المسائل البسيطة، مثل جمع رقمين أو طرح رقمين لتبيان النتيجة الملائمة. ما العمل فيما لو كانت العمليات على مراحل متعددة، قد يكون عددها عدة ملايين. إن الكمبيوتر، أو الميكروكمبيوتر، يستقبل معلومات علمية جديدة ضخمة بفضل سرعته الخارقة. نعلم الآن في وقتنا الحاضر قدرة الحاسوب البارعة لبلوغ الحلول الفعلية للمسائل التي يمكن أن نتصورها أو نتخيلها فقط.

تمثل عملية التكرار إحدى الطرائق المهمة في الحسابات المعاصرة لإيجاد الحلول. تعد الطريقة معروفة منذ فترة طويلة جداً، ولكنها لم تكن واسعة الاستخدام إلا بوجود الكمبيوتر. تستخدم طرائق التكرار عندما تكون الطرائق الرياضية التحليلية المألوفة مخفقة أو من أجل استهلاك الوقت عملياً؛ إذ تتطلب العمليات الرياضية البسيطة وقتاً طويلاً بسبب المناورات الجبرية الواسعة.

تعمل عملية التكرار العامة على إيجاد حل للمسألة المعنية بإجراء حسابات متكررة التي لا تعطي جواباً أولياً صحيحاً بل تصل إلى حلقة مغلقة ليتوقف عندها الحساب المتكرر. على الرغم من عدم وجود أي رغبة لإنسان أن يعيد الحساب المتكرر آلاف المرات ليصل إلى الجواب الصحيح، فإن الكمبيوتر يستطيع القيام بذلك، وبفضل سرعته يستطيع أن يبلغ الجواب عند لحظات معقولة.

تطبيق حاسوبي 1-1:

إن أول تطبيق حاسوبي مخصص لحل العلاقة:

$$e^{-x}+\frac{x}{5}=1$$

من أجل قيمة x بطريقة التكرار.

الإجراء: للاقتراب من المسألة نختار أية قيمة لـ x التي تكون صغيرة بصورة واضحة، ونعمل على تصغيرها بطريقة التكرار إلى أن تحقق المعادلة. إن هذا الإجراء يمثل طريقة لبرنامج "WIEN"، إذ تعطى القيمة الأولية لـ x الواحد (من الواضح أن $e^{-1}+\frac{1}{5}<1$، ويمكن إظهار ذلك بوساطة آلة حاسبة يدوية).

البرنامج:

```
PRINT "Program QWIN"
x = 1
١٠ x = x + 0.1
a = EXP(-x) + (x / 5)
5 IF (a - 1) < 0 THEN 10
PRINT a, x
END
```

يعطى لقيمة x في البداية القيمة 1 في برنامج QWIEN المكتوب بلغة QBASIC، ويتم زيادة هذه القيمة بمقدار 0.1 في السطر 3، التي تعطي العدد المصرح به في السطر 10 (رقم السطر) من أجل العودة إليه لاحقاً. يحسب الرقم a من أجل $x=1.1$ يصبح بصورة واضحة أقل من (a – 1) الذي يعد هذا المقدار أصغر من 0، والشرط IF في السطر 5 يدفع التوجه للرجوع إلى السطر رقم 10 الذي يزيد x بمقدار 0.1 مرة ثانية. إن هذا الأمر يستمر إلى أن يتحقق الشرط $(a-1)>0$، الذي يُخرج التوجه من الحلقة، ويطبع النتيجة من أجل a و x.

تطبيق حاسوبي 2: جذور المحدد من النمط 2×2:

سنحدد لاحقا جذور المحدد 2×2:

$$\begin{bmatrix} 210-42x & 42-9x \\ 42-9x & 12-2x \end{bmatrix} \tag{1-1}$$

ثمة وسيلة واحدة للحصول على الجذور وذلك بنشر المعين:

$$\begin{bmatrix} 210-42x & 42-9x \\ 42-9x & 12-2x \end{bmatrix}=0 \tag{2-1}$$

لإجراء ذلك نطرح جداء القطرين الرئيسيين ونجعل ناتج الطرح مساويا الصفر:

$$(210-42x)(12-2x)-(42-9x)^2=0 \tag{3-1}$$

تمثل هذه المعادلة معادلة من المرتبة الثانية متمتعة بجذرين. من أجل الأهداف الميكانيكية الكمومية، نهتم فقط بالجذر الأصغري. يؤدي الجذر $x=0$ إلى رقم كبير في الطرف الأيسر للعلاقة (3-1)، في حين يؤدي جعل $x=1$ إلى رقم صغير في الطرف نفسه، ولكنه أكبر بكثير من الصفر. من الواضح أن بزيادة x نقترب من حل المعادلة (3-1)، أي قيمة x التي تجعل الطرفين متساويين. بزيادة x بانتظام إلى قيمة أكبر من 1، نقترب من أحد جذور المصفوفة المربعة. تجعل القيم السالبة لـ x الطرف الأيسر للمعادلة (3-1) إلى الزيادة بدون حدود، ونتيجة لذلك يجب أن يكون الجذر الذي سنقترب منه أصغر جذر.

البرنامج:

```
PRINT "Program QROOT_1"
x = 0
```

```
20 x = x + 1
A = (210 - 42 * x) * (12 - 2 * x) - (42 - 9 * x) ^ 2
IF A > 0 GOTO 20
PRINT A, x
END
```

يعمل البرنامج QROOT على زيادة قيمة x بمقدار 1 في كل تكرار، ويسجل الرقم 5 عندما يكون كثير الحدود في الطرف الأيمن للسطر 4 أكبر من الصفر. يكرر البرنامج الحسابات إلى أن تصبح قيمة x كبيرة جدا. لا يخرج البرنامج من الحلقة أو الالتفاف عندما $x = 4$، ولكنه يقوم بذلك عندما $x = 5$، وبذلك تكون قيمة x بين 4 و 5. بجعل $x = 4$ في السطر الثاني وتغير السطر الثالث إلى زيادة x بمقدار 0.1، نحصل على 5 مرة ثانية، وبذلك تكون قيمة x بين 4.9 و 5، وبجعل $x = 4.9$ مع زيادة قيمة x بمقدار 0.01، نحصل على القيمة 4.94، وهكذا إلى أن نزيد قيمة x بمقدار 0.00001 لنحصل على أخفض جذر مقداره $x = 4.93488$.

على الرغم من أنه لا نحتاج لذلك من أجل الحسابات الميكانيكية الكمومية اللاحقة، وقد يكون من الغريب تقدير الجذر الثاني، ويتطلب بالطبع التحقق من أن الجذر الذي نحتاجه يجب أن يكون أصغر من 2:

- اكتب برنامج لتقدير الطرف الأيسر للمعادلة (1-10) عند القيم المتكاملة الواقعة بين 1 و100 للحصول على الموضع القريب للجذر الثاني.
- اكتب برنامجا ثانيا ليستقر الجذر الثاني للمعادلة (1-10) بحيث يتم تمثيل الرقم بست أرقام بعد الفاصلة. وحد البرامج للحصول على كلا الجذرين من تشغيل برنامج واحد.

يمكن أيضاً استخدام البرنامج QROOT_2 الذي يعتمد على إعطاء قيمة أولية تقريبية للحل، وتطبيق الشرط $ABS(x_1 - x_0) < e$ شريطة أن تكون إشارة الرقم الأخير في المعادلة من المرتبة الثانية، وأمثال x سالبة، ثم يتم إدخال الفرق $e = 0.001$ أو أقل لإيقاف عملية التكرار. فمثلاً لحل المعادلة $f(x) = x^2 - 2x - 3 = 0$، نقوم بما يلي:

$$x^2 = 2x + 3$$
$$x = \sqrt{2x+3}$$

ثم نعرف الأمر fnf (x) = SQR(2 * x +3) بدلاً من التابع نفسه في برنامج QROOT_2.

البرنامج:

```
PRINT "Program QROOT_2"
CLS
READ x0, e
DATA 2,.00001
DEF fnf (x) = SQR(2 * x + 3)
5 x1 = fnf(x0)
PRINT x1
IF ABS(x1 - x0) < e THEN 25
x0 = x1: GOTO 5
25 PRINT "The root is:", x1
END
```

3-1 طريقة نيوتن – رافسون The Newton--Raphson Method

إن الطرائق المستخدمة لإيجاد الجذور عند هذه النقطة اختيرت لتوضيح الحلول التكرارية، وليست كطريقة فعالة لحلول المسائل باليد. تعد طريقة نيوتن – رافسون في الحقيقة من الطرائق الفعالة لإيجاد الجذور المعروفة منذ قرن التي ترجع بالأصل إلى الباحث Isaac Newton (1642-1727) [الشكل (1-2)].

لنفترض تابعاً ما لـ x، وليكن $f(x)$ ، الذي يتمتع بمشتق أول $f'(x)$ عند قيمة اختيارية ما لـ x، ولتكن x_0. إن ميل $f(x)$ هو:

$$f'(x) = \frac{f(x_0)}{(x_0 - x_1)} \tag{3-1}$$

وبذلك فإن:

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x)} \tag{4-1}$$

إن نقطة التقاطع عند الميل والمحور x اقرب إلى الجذر $f(x)=0$ حيثما تكون x_0. بإعادة هذه العملية، يمكننا بلوغ النقطة x_n القريبة اقتراباً اعتباطياً من الجذر.

تمرين 1-3: قم بإجراء التكرارين الأولين لحل كثير الحدود [المعادلة (1-3)] بطريقة نيوتن – رافسون.

الحل: يمكن كتابة كثير الحدود على النحو الآتي:

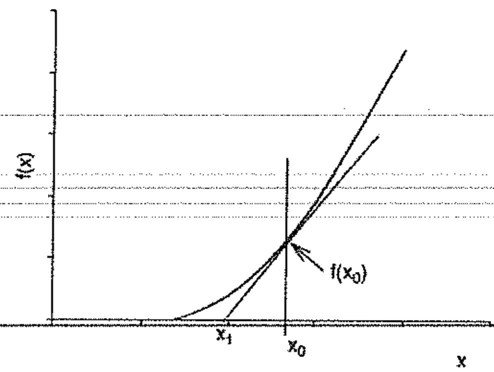
$$x^2 - 56x + 252 = 0 \tag{5-1}$$

إن المشتق الأول هو:

$$2x - 56 = 0 \tag{6-1}$$

لنبدأ عند $x_0 = 0$:

$$x_1 = 0 - \left(-\frac{252}{56}\right) = 4.5 \tag{7-1}$$



الشكل (1-2): المرحلة الأولى في طريقة نيوتن – رافسون.

وينتج عن المرحلة الثانية النتيجة الآتية:

$$x_2 = 4.5 - \left(-\frac{20.25}{47}\right) = 4.593085 \tag{8-1}$$

يمكن الاقتراب من الجذر $x = 4.93488$ باستخدام البرنامج NEWTON. يؤدي حل المعادلة من المرتبة الثانية إلى النتيجة $x = 4.93487$.

البرنامج:

```
PRINT "QNEW_1"
10 INPUT "INITIAL GUESS x0"; x
20 N = 0
30 PRINT " N", " X": PRINT
40 REM NEWTON'S ITERATION LOOP
50 PRINT N, x
60 f(x) = x ^ 2 - 56 * x + 252
70 G(x) = 2 * x - 56
80 XNEW = x - f(x) / G(x)
90 x = XNEW: N = N + 1
100 IF INKEY$ = "" THEN 100
110 GOTO 30
120 REM PRESS CTRL-BREAK TO STOP
130 END
```

أو

```
PRINT "QNEW_2"
CLS
READ x0, e
DATA 4,0.0001
REM NEWTON'S ITERATION LOOP
DEF fnf (x) = x ^ 2 - 56 * x + 252
DEF fng (x) = 2 * x - 56
5 x1 = x0 - (fnf(x0) / fng(x0))
PRINT x1
IF (x1 - x0) < e THEN 25
x0 = x1: GOTO 5
25 PRINT "The root is:", x1
END
```

4-1 طريقة ثنائي القطاع — Bisection Method

تمثل طريقة Bisection أبسط المخططات العددية لحل المعادلات التجاوزية. يستند هذا المخطط على نظرية القيمة الوسطية من أجل استمرار التابع التجاوزي $f(x) = 0$ الذي يساوي الصفر ضمن المجال [a,b]، بحيث يكون $f(a) * f(b) < 0$، ثم يحصي مخطط الطريقة الصفر، الذي يمثل c على سبيل المثال، وذلك عن طريق التكرار لنصف المجال [a,b]، وهذا يعني أنه مع البدء بـ:

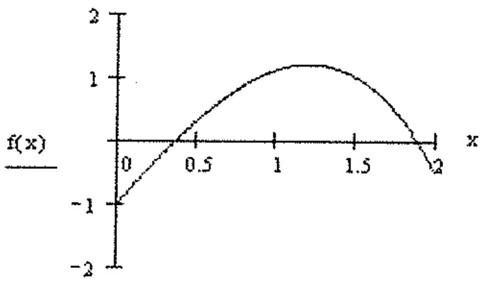
$$c = (a+b)/2$$

يحل المجال [a,b] إما محل [c,b] أو محل [a,c] تبعاً لإشارة $f(a) * f(b)$. تستمر هذه العملية إلى نحصل على الصفر. ولما كان الصفر الحاصل عددياً يمثل قيمة c، فقد لا يكون مكافئاً بدقة للمنازل العشرية للحل

التحليلي لـ $f(x) = 0$ في المجال $[a,b]$، وبذلك يمكن استخدام إحدى الآليات الآتية لتوقف عملية تكرار هذه الطريقة:

- تثبيت دورية العدد الكلي لعملية التكرار N؛ أي مدى أو امتداد المجال أو الخطأ الأعظمي بعد N عملية تكرار، وفي هذه الحالة يكون أقل من $|b - a| / 2^N$.
- عن طريق اختبار الشرط $|c_i - c_{i-1}|$، إذ يمثل i رقم التكرار بحيث يكون أقل من الحد التجاوزي، وليكن ε، الذي يثبت الدورة.
- عن طريق اختبار الشرط $|f(c_i)|$ بحيث يكون أقل من الحد التجاوزي α، ويثبت الدورة من جديد.

مثال: أوجد جذر المعادلة $f(x) = 3x + \sin(x) - \exp(x) = 0$. يمثل الشكل (3-1) مخطط هذا التابع



الشكل (3-1): مخطط التابع f(x)

يتضح من المخطط أنه يوجد جذران، يقع أحدهما بين 0 و0.5، ويقع الآخر بين 1.5 و2.0. لندرس التابع f(x) في المجال [0,0.5]؛ لأن $f(a) * f(b)$ أقل من الصفر.

Iteration No.	a	b	c	f(a) * f(c)
1	0	0.5	0.25	0.287
2	0.25	0.5	0.393	-0.015
3	0.65	0.393	0.34	9.69 E-3
4	0.34	0.393	0.367	-7.81 E-4
5	0.34	0.367	0.354	8.9 E-4
6	0.354	0.367	0.3605	-3.1 E-6

البرنامج

```
PRINT "Program BISECTION"
CLS
DEF fnf (x) = 3 * x + SIN(x) - EXP(x)
READ a, b, e
DATA 0.0,0.5,0.0001
٥ c = (a + b) / 2
PRINT c
f1 = fnf(a): f2 = fnf(b): f3 = fnf(c)
IF f1 * f3 = 0 THEN 25
IF f2 * f3 = 0 THEN 25
IF f1 * f3 < 0 THEN 10
a = c
GOTO 15
١٠ b = c
```

```
١٥ IF ABS(a - b) < e THEN 25
GOTO 5
٢٥ PRINT "The root is:", c
END
```

توجد طرائق أخرى كثيرة لحل المعادلات من المرتبة الثانية، مثل طريقة الوضع الخاطئ، وطريقة الانفصال، وطريقة Aitkan، وغيرها. يوجد في الملحق بعض البرمجيات لهذه الطرائق لحل بعض التوابع من المرتبة الثانية.

9-1 التكامل العددي Numerical Integration

استخدم المصطلح "التربيعي" استخداماً توضيحياً في الرياضيات لإيجاد مربع لسطح مساوياً إلى سطح لشكل هندسي مختلف عن المربع. فهو يستخدم في التكامل العددي للإشارة إلى عملية جمع سطوح لعدد من الأشكال الهندسية البسيطة للتقرب من السطح المحصور ضمن منحني؛ أي يساوي تقريباً تكامل التابع. سنضم التكامل العددي ضمن طرائق التكرار؛ لأن برنامج التكامل الذي سنستخدمه الناشئ عن قاعدة سيمبسون (1988) يحسب حسابا تكرارياً مساحات ثانوية صغيرة المحصورة ضمن المنحني $f(x)$، ثم يجمع السطوح للحصول على السطح الكلي ضمن المنحني. ستكون هذه المناقشة مقيدة على تابع بمتحول وحيد الذي يمكن تمثيله بمخطط ثاني البعد ضمن المجال المدروس، ويعين ضمن حدود السطح المعرف. تكون التوابع المختارة من أجل التوضيح بسيطة ومقبولة؛ قد تكون منحنيات ذات قيمة وحيدة وغير منقطعة. عندما تكون التوابع منقطعة أو منفردة (مثل نقطة الهلال للمدار الهيدروجيني 1s عند النوى)، سنجري التكامل بصورة منفردة، ولكن لا يقع هذا الإجراء ضمن عمليات التكرار.

ما يناقض الانطباع الناشئ عن المحضرات التقليدية حول الحسابات التمهيدية هو أن التوابع المقبولة لا يمكن مكاملتها في شكل مغلق، ولا تمثل حسابات رياضية نادرة، ومن الأمثلة على ذلك نذكر توابع غوص أو تابع الخطأ القياسي، والتابع الذي يعطي توزع السرعات الجزيئية أو الذرية في إحداثيات قطبية. إن منحني إشعاع الجسم الأسود الشهير الذي اقترحته المسلمة الكمومية لبلانك لا يمكن مكاملته في صيغة مغلقة ضمن مجال مداري. يعد حتى الآن تكامل التابع لمثل هذا النمط تقريبياً؛ إذ يتم تقريبه بوصفه سلاسل محدودة، ويخمن عدداً مقيداً اعتباطياً لحدود السلاسل. توصلنا هذه الوسيلة إلى خطئ منقطع متعلق بعدد الحدود المحتفظة في المجموع قبل قطعها (قبل بترها). يستخدم التكامل العددي بدلاً من الحلول السلسلية في أثناء تحليل شكل تابع معروف، ولكنه غير قابل للتكامل أو عندما يكون الشكل التحليلي للتابع غير معروف بسبب احتفاظ العلاقة التابعية بمخطط ناشئ عن جهاز أو بوصفه مجموعة من القياسات المزدوجة. إن هذا يمثل حالة شائعة أو عامة للمعطيات التي نحصل عليها في أي إجراء تجريبي. من الأمثلة على ذلك نذكر التابع الذي يصف القمة الكروماتوغرافية التي قد تكون قريبة من تابع غوص.

سنستخدم مصطلح الصيغة التحليلية للإشارة إلى العبارة الجبرية المغلقة، مثل:

$$y = x^2 \tag{9.1}$$

خلافاً للتوابع التي يعبر عنها بوصفها سلسلة محدودة، مثل:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \cdots \qquad (10.1)$$

تمثل العلاقة (15.1) صيغة تحليلية، وتتمتع بتكامل مغلق، ويمثل تابع غوص:

$$f(x) = (2\pi)^{1/2} e^{z^2/2} \qquad (11.1)$$

صيغة تحليلية مغلقة، ولكنها لا تتمتع بتكامل مغلق (حاول بإجراء مكاملتها).

يتم وصف بضع قواعد مرتبطة بالتكامل العددي في كتب الرياضيات التطبيقية، ولكننا سنعتمد على قاعدة سيمبسون التي سنوضحها في الفقرة الآتية. قد تعد هذه الطريقة أفضل القواعد من أجل التوابع المقبولة التي تظهر عموماً في الكيمياء، وكذلك التوابع التي تكون صيغها التحليلية غير معروفة، وتلك التوابع التي تبدو في صيغة تحليلية ولكنها غير قابلة للتكامل.

10-1 قاعدة سيمبسون Simpson's Rule

يمثل المجال $[a,b]$ لمتحولات مستقلة في أثناء تطبيق قاعدة سيمبسون مجالاً مجزءاً إلى عدد زوجي لمجالات ثانوية، وإلى نقاط متعاقبة مستخدمة لتحديد قطع مكافئ وحيد الذي "يغطي" سطحاً لأول زوج مجالي ثانوي [انظر الشكل (2)]. يمثل سطح هذا المقطع لقطع مكافئ المقدار $\frac{1}{3}w(f(x_i)+4f(x_{i+1})+f(x_{i+2}))$. تعين عملية الجمع من أجل تعاقب أزواج مجالية ثانوية ضمن تكامل صحيح بوساطة طريقة معروفة باسم قاعدة سيمبسون. إذا نظرنا إلى العبارة المكتوبة أدناه، للاحظنا أن عقدة التكرار ستنفذ خلال الحسابات الدقيقة:

$$\begin{aligned}\int_a^b f(x)dx &= \tfrac{1}{3}w(f(x_0)+4f(x_1)+2f(x_2)+4f(x_3))+\cdots \\ &\quad +2f(x_{n-2})+4f(x_{n-1})+f(x_n))\end{aligned} \qquad (12.1)$$

تمرين 1-4:

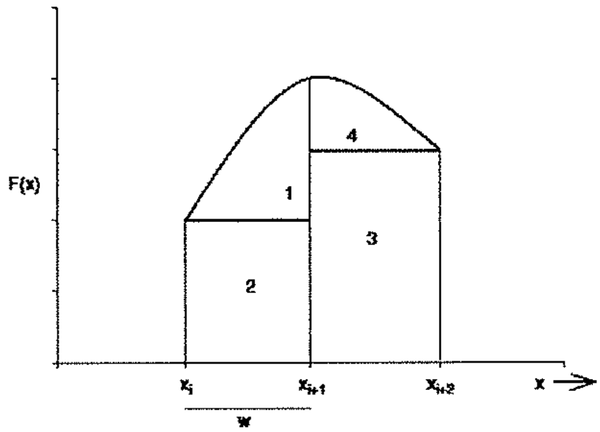
بيّن أن المساحة ضمن تقوس لقطع مكافئ الذي يمثل سطح المقعر يساوي $\frac{1}{3}w(f(x_i)+4f(x_{i+1})+f(x_{i+2}))$؛ إذ يمثل w عرض المجال الثانوي $x_{i+1}-x_i$.

الحل:

إن مساحة السطح المقعر لتقوس القطع المكافئ العلوي تمثل $\frac{1}{3}bh$؛ إذ يمثل b قاعدة الشكل، و h ارتفاعه، وتمثل مساحة سطح المقعر لتقوس القطع المكافئ السفلي المقدار $\frac{2}{3}bh$. يوضح الشكل (1-3) مساحة الشكلين المخططين من أجل التكامل وفقاً لقاعدة سيمبسون. تمثل المساحة A ضمن تقوس القطع المكافئ في الشكل (2) مجموع أربعة حدود:

$$\begin{aligned} A &= \tfrac{2}{3}w(f(x_{i+1})-f(x_i))+wf(x_i)+wf(x_{i+2})+\tfrac{2}{3}w(f(x_{i+1})-f(x_{i+2})) \\ &= w(\tfrac{2}{3}(f(x_{i+1})+\tfrac{1}{3}(f(x_i)+\tfrac{2}{3}(f(x_{i+1})+\tfrac{1}{3}f(x_{i+2})) \\ &= \tfrac{1}{3}w(f(x_{i+1})+4f(x_{i+1})+f(x_{i+2})) \end{aligned}$$

وهو المطلوب.



الشكل (1-3): السطوح ضمن السطح المقعر لتقوس القطع المكافئ المحصور بمجالين ثانويين وفقاً لقاعدة سيمبسون للتكاملات.

يمكن كتابة برنامج قاعدة سيمبسون في لغة QBASIC (الملحق A). تعد لغات الحاسوب اليومية معقدة جداً وتمثل برامج إلكترونية واسعة الاستخدام، وسنستخدم البعض منها في فصول لاحقة. على الرغم من وجود برامج غالية الثمن من الصعب الحصول عليها، سنستخدم برامج بسيطة هنا استخدمت لسنوات عديدة في مجال التعليم والبحوث، ولا نحتاج إلى برامج معقدة جدا. تعد لغة Basic لغة بدائية، ويمكننا من خلالها حل بعض المسائل البسيطة.

يعد البرنامج QSIM الأكثر شيوعاً من أي برنامج سنستخدمه عند هذا الوضع. بتغيير أمر التابع المحدد DEF fna في السطر 8 للبرنامج QSIM، يمكننا الحصول على التكامل لأي تابع مقبول بين الحدين a و b المخصصين في ملف إدخال عملية التكرار في السطر 5. يستخدم المصطلح "interactive" هنا للإشارة إلى التأثير المتبادل بين الجملة والمؤثر (وهو أنت). يمثل السطر 6 جزء من أوامر ملف الإدخال الضروري ليتجاوب معك. لن يشتغل البرنامج إلا إذا خصصت حدود التكامل a و b ضمن n، الذي يمثل عدد المجالات الثانوية المحدد بوساطتك للإجراء التكامل (تفصل أرقام الإدخال بفواصل). لاحظ أن الأمر 7 يعطي المجالات الثانوية في الأزواج، لذلك يجب أن يمثل n عدداً زوجياً من الجمل لإجراء التكامل الصحيح. سنستخدم مصطلح "الجملة" للإشارة إلى كل من المعالج والبرنامج (المعالج + البرنامج = الجملة).

لنحدد التكامل الآتي بوصفه تكاملا أوليا مهماً:

$$\int_a^b f(x)dx = \int_0^{10} 100 - x^2 dx$$

ضمن المجال [0,10]. يمكن حل هذا التكامل عن طريق المفهوم التقليدي من خلال التحقق من نتيجة التكامل العددي:

$$\int_0^{10} 100 - x^2 dx = 100x - \frac{x^3}{3}\Big|_0^{10} = 1000 - \frac{1000}{3} = 666.667$$

البرنامج:

```
REM "QSIM-Simpson's 1/3 rule"
DEF fnf (t) = 100 - t ^ 2
INPUT "low level of integral"; a
```

```
INPUT "high level of integral"; b
INPUT "No. of sub-integral"; n
h = (b - a) / n
s1 = 0: s2 = 0
x = a
FOR i = 2 TO n STEP 2
x = a + h * (i - 1)
s1 = s1 + fnf(x)
NEXT i
FOR i = 3 TO n STEP 2
x = a + h * (i - 1)
s2 = s2 + fnf(x)
NEXT i
PRINT
s = (h / 3) * (fnf(a) + 4 * s1 + 2 * s2 + fnf(b))
PRINT " Integration by Simpson's 1/3 rule="; s
END
```

أو

```
REM "QSIM-Simpson's 3/8 rule"
CLS
DEF fnf (t) = 100 - t ^ 2
INPUT "low level of integral"; a
INPUT "high level of integral"; b
INPUT "No. of sub-integral"; n
DIM y(n)
h = (b - a) / n
s = 0
x = a
FOR i = 0 TO n
x = a + h * (i)
y(i) = fnf(x)
NEXT i
FOR i = 1 TO (n / 2 - 1)
s = s + y(3 * i - 3) + 3 * (y(3 * i - 2) + y(3 * i - 1)) + y(3 * i)
NEXT i
PRINT
sim = (3 * h / 8) * s
PRINT "Integration by Simpson's 3/8 rule="; sim
END
```

لقد اخترنا تابع اختباري بسيط من أجل عملية التكامل. يعد التابع $f(x) = 100 - x^2dx$ تابعاً منحنياً، ويصف منحنياً لقطع مكافئ خلال المجال [0.10]، ويتمتع بتكامل محدود مغلق مساويا القيمة 666.667. إن لهذا التابع سلوك جيد، ويكون تكامله سهلاً عند النصف الأول للمجال، ولكنه ليس سهلاً عند النصف الثاني للمجال بسبب تزايد انحداره (لاحظ أنه يمكن مكاملة التوابع المنحدرة بوساطة الخوارزميات التي تمثل مجموع الأجزاء الأفقية للسطح تحت المنحني المختلفة عن الأجزاء العمودية). يمكن تحسين التقريب من التكامل المغلق بوساطة زيادة عدد عمليات التكرار عند أي وضع. يبين الجدول (1-1) القيم الفعلية لجملة مخصصة، ويمكن أن تعطي

جملة من البرامج والمعالجات المختلفة نتائج مختلفة قليلاً بسبب الوسائل المختلفة للأعداد المخزنة. تبين بعض القيم الأخيرة المدونة في الجدول (1-1) أنه خلال إجراء عمليات التكرار الكثيرة، يكون المجال المفترض للتكامل متمثلاً (انظر نوريس 1981). يتم الحفاظ على الخطأ الدائري خلال كتابة البرامج مع عمليات تكرار كثيرة.

الجدول (1-1): تقريب مجموع السطوح للبرنامج QSIM إلى 666.667.

Iterations (Subintervals)*					
10	100	1000	10000	100000	1000000
Area sum**					
733.73	673.33	667.33	666.75	666.84	665.82

*يمكن كتابة الأعداد الكبيرة في ملف الإدخال على شكل عدد نبري، مثل $1e6 = 1\times10^6$. ** قد تكون الجملة مخصصة.

1 – 11 الانتروبية Entropy

يتلخص موضوع الانتروبية المطروح هنا في توضيح معالجة مجموعة من المعطيات التجريبية بوصفها ناشئة عن توابع نظرية مستمرة. تظهر نصوص الترموديناميك والكيمياء الفيزيائية العلاقة الآتية:

$$S_2 = S_1 + \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_P}{T}\, dT \qquad (34.1)$$

إذ تمثل C_p السعة الحرارية عند ضغط ثابت، بوصفها علاقة أساسية لتحديد التغير في الانتروبية $S_2 - S_1$ لمادة مسخنة من T_1 إلى T_2، لكنها لا تعاني من التغير الطوري عند ذلك المجال لدرجات الحرارة. تستخدم أيضاً الصيغة الآتية:

$$S_2 = S_1 + \int_{\ln T_2}^{\ln T_1} \frac{C_P}{T}\, d(\ln T) \qquad (35.1)$$

تبعاً للقانون الثالث للترموديناميك، المعطيات السعات الحرارية، والحرارة، التي تسمح بحساب الانتروبية الدقيقة للتغيرات الطورية الطارئة، تسمح أيضاً هذه التكاملات بتحديد الانتروبية المطلقة.

ثمة أمثلة عديدة مطروحة (نوريس 1981) حول كيفية تحديد التغير في الانتروبية عند 500 K لغاز ثنائي الذرة من معرفة سعته الحرارية عند 298.15 K بإجراء التكامل العددي لمعطيات السعة الحرارية الدقيقة من 298.15 K إلى 500 K. ثمة تطبيقات كيميائية أخرى للتكامل العددي مطروحة، تشمل تحديد ثابت التوازن عند درجة حرارة اعتباطية T_2 من تكامل تابع فانت هوف (Cox and Pilcher, 1970)، ومعرفة K_1 عند T_1. استنادا إلى الخوارزميات، تسجل جداول المعطيات، والقيم المرجعية، والتعليقات خلال الحسابات.

تطبيق حاسوبي: التكامل العددي لمجموعة معطيات تجريبية

نفترض في الجزء الأول لهذا التطبيق أنه لدينا المعطيات التجريبية الآتية للسعات الحرارية عند ضغط ثابت C_p لمادة صلبة عند درجات حرارة متنوعة من ضمنها 298 K [الجدول (1-2)].

سنفترض أن $C_p = 0$ عند $T = 0$ K، ونرغب في الحصول على الانتروبية المطلقة للجسم الصلب العائدة إلى 298 K. تعزى كل قيمة مدونة في الجدول (1-2) إلى قيمة C_p / T. يمكن تسجيل مجموعة من المعطيات

التجريبية في برنامج تكامل قاعدة سيمبسون في صيغة الأمر DATA التي تضم 14 زوجاً (يضم كل زوج T أولاً و C_p/T ثانياً). لاحظ أنه لا تستخدم الإزاحة (spaces) في أمر المعطيات. يجب أن يكون عدد الأزواج صحيحاً من أجل تكامل قاعدة سيمبسون بسبب اختيار المجالات الثانوية في الأزواج.

البرنامج:

يهيئ الأمر DIM في البرنامج QENTROPY على انفراد توضع الذاكرة 100 من أجل نقاط المعطيات التجريبية. تتطلب الضرورة أن يكون لكل مجموعة معطيات أكثر من 12 زوج من المعطيات. ما انتروبية الرصاص Pb عند 100 و 200 K؟ ارسم المنحني C_p بدلالة T للرصاص. ارسم منحني C_p/T بدلالة T للرصاص باستخدام excel.

Table 1-2 Experimental Heat Capacities at Constant Pressure for Lead

T, K	0	5	10	15	20	25	30	50	70
C_P, J K^{-1} mol^{-1}	0	0.305	2.80	7.00	10.8	14.1	16.5	21.4	23.3
	100	150	200	250	298				
	24.5	25.4	25.8	26.2	26.5				

```
PRINT "Program QENTROPY"
DIM x(100), Y(100)
DATA 0,0,5,.305,10,2.80,15,7.00,20,10.8,25,14.1,30,16.5,50,21.4,70,23.3
DATA 100,24.5,150,25.4,200,25.8,250,26.2,298,26.5
N = 14
FOR I = 1 TO N: READ x(I), Y(I)
   PRINT x(I), Y(I)
NEXT I
FOR I = 0 TO N - 2 STEP 2
   S = S + (x(I + 1) - x(I)) * (Y(I))
   S = S + (x(I + 2) - x(I + 1)) * Y(I + 2)
NEXT I
FOR I = 0 TO N - 2 STEP 2
   S = S + (x(I + 1) - x(I)) * (Y(I + 1) - Y(Y)) * .6667
   S = S + (x(I + 2) - x(I + 1)) * (Y(I + 1) - Y(I + 2)) * .6667
NEXT I: PRINT
PRINT "THE ENTROPY (CHANGE)IS:": PRINT S: END
```

1 – 14 حل جملة معادلات

~~يمكن حل جملة معادلات بعدة طرائق، نذكر منها طريقة: طريقة فضل غوص Gauss Elimination،~~ وطريقة غوص – جوردن. لنبين كيفية حل المعادلات الآتية:

$$4x_1 - 9x_2 + 2x_3 = 5$$

$$2x_1 - 4x_2 + 6x_3 = 3$$

$$x_1 - x_2 + 3x_3 = 4$$

باستخدام البرنامجين المكتوبين بلغة QBASIC استنادا إلى الطريقتين المذكورتين أعلاه:

برنامج Gauss Elimination:

```
CLS
n = 3: m = n + 1
```

```
DIM a(n, m), x(n)
FOR i = 1 TO n
   FOR j = 1 TO m
      READ a(i, j)
      DATA 4,-9,2,5,2,-4,6,3,1,-1,3,4
   NEXT j
NEXT i
FOR k = 1 TO n - 1
   FOR i = k + 1 TO n
      b = a(i, k) / a(k, k)
      FOR j = 1 TO m
         a(i, j) = a(i, j) - a(k, j) * b
      NEXT j
   NEXT i
NEXT k
x(n) = a(n, m) / a(n, n)
FOR i = n - 1 TO 1 STEP -1
   s = 0
   FOR j = n TO i + 1 STEP -1
      s = s + a(i, j) * x(j)
   NEXT j
   x(j) = (a(i, m) - s) / a(i, i)
NEXT i
FOR i = 1 TO n
   PRINT x(i)
NEXT i
END
```

برنامج Gauss-Jorden:

```
CLS
n = 3: m = n + 1
DIM a(n, m), x(n)
FOR i = 1 TO n
    FOR j = 1 TO m
        READ a(i, j)
      DATA 4,-9,2,5,2,-4,6,3,1,-1,3,4
    NEXT j
NEXT i
FOR k = 1 TO n - 1
    FOR i = k + 1 TO n
        b = a(i, k) / a(k, k)
        FOR j = 1 TO m
            a(i, j) = a(i, j) - a(k, j) * b
        NEXT j
    NEXT i
NEXT k
FOR k = n TO n - 1 STEP -1
    FOR i = k - 1 TO 1 STEP -1
        b = a(i, k) / a(k, k(
```

```
        FOR j = m TO 1 STEP -1
            a(i, j) = a(i, j) - a(k, j) * b
        NEXT j
    NEXT i
NEXT k
FOR i = 1 TO n
    x(i) = a(i, m) / a(i, i)
    PRINT x(i)
NEXT i
```

1 – 14 حل معادلة مستقيم لا يمر من المبدأ بطريقة المربعات الصغرى

سنتعرف على طريقة المربعات الصغرى في فصل لاحق لحل المعادلات الخطية وغير الخطية. إذا علمنا بعض المعطيات التجريبية التي تحقق معادلة مستقيم لا يمر من المبدأ، نستطيع معرفة الميل، ونقطة الاستقراء باستخدام طريقة المربعات الصغرى، ويمكن برمجة هذه الطريقة بلغة البيسيك على النحو الآتي تبعاً للمعطيات الآتية:

x	0	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1
y	1	2.7	4.3	6.0	7.5	9.0	10.6	12.0

برنامج List Square:

```
REM "List Square Fitting"
CLS
DIM x(15), y(15)
INPUT "No. of Data=", n
FOR j = 1 TO n
   READ x(j), y(j)
NEXT j
DATA 0,1,.3,2.7,.6,4.3,.9,6,1.2,7.5,1.5,9,1.8,10.6,2.1,12
PRINT "x:"
FOR i = 1 TO n
   PRINT x(i),
NEXT i
PRINT
PRINT "y:"
FOR j = 1 TO n
   PRINT y(j),
NEXT j
sx = 0: sxx = 0: sy = 0: sxy = 0
FOR i = 1 TO n
   sx = sx + x(i)
   sy = sy + y(i)
   sxx = sxx + x(i) ^ 2
   sxy = sxy + x(i) * y(i)
NEXT i
PRINT
PRINT "sx="; sx
PRINT "sxx"; sxx
PRINT "sy="; sy
PRINT "sxy="; sxy
```

```
d = n * sxx - sx ^ 2
a1 = (sxx * sy - sx * sxy) / d
a2 = (n * sxy - sx * sy) / d
PRINT "a1="; a1
PRINT "a2="; a2
s = 0
FOR i = 1 TO n
   f(i) = a1 + a2 * x(i)
   s = s + (y(i) - f(i)) ^ 2
NEXT i
PRINT "Standard Deviation=", s
END
```

سنتعرف في فصول لاحقة على كيفية حل المسائل المطروحة في هذا الفصل باستخدام برنامج MATCAD وبرنامج Excel دون اللجوء إلى عملية البرمجة، وهنا تكمن أهمية هذا المقرر: التعلم على برامج رياضية أو كيميائية لحل المسائل أو المشاكل التي يتعرضها الكيميائي في أبحاثه.