جهت تهیه فایل WORD این مقاله به سایت DaneshResan.com مراجعه نمایید و عنوان مقاله را جستجو کنید
بیش از ۲ میلیون مقاله فارسی در این سایت موجود میباشد

هشتمین سمینار آموزش شیمی ایران
۶ و ۷ شهریورماه ۱۳۹۲، دانشکده شیمی دانشگاه سمنان

معرفی کمومتریکس و اهمیت شبیه سازی : مطالعه موردی واکنش های سینتیکی وتعادل

سیده مریم سجادی

استادیار شیمی، دانشگاه سمنان، دانشکده شیمی ، گروه شیمی تجزیه

چکیده

روشهای ریاضی و آمار با علوم مختلف برای پیشرفت تکنولوژی ترکیب شده است. در شیمی این ترکیب به عنوان شاخه جدید کمومتریکس شناخته شده است و کاربردهای متنوعی در زمینه بهینه سازی واکنش های تجزیه ای و فرایندهای صنعتی، آنالیز و استخراج اطلاعات از داده های شیمیایی دارد.
در این مقاله به تعریف کمو.متریکس و اهمیت شبیه سازی سیستمهای شیمیایی و سپس معرفی روش مدل سازی سخت برای محاسبه پارامترهای غیرخطی پرداخته می شود. نرم افزار chemkinetics برای شبیه سازی برخی واکنشهای سینتیکی و نرم افزار Excel برای شبیه سازی واکنشهای تعادلی اسید باز معرفی می گردد. محاسبه پارامترها ثابت سرعت در مطالعات سینتیکی و ثابت اسیدی در تیتراسیون اسید-باز با استفاده از Solver Add-in در محیط Excel توضیح داده می شود.

کلمات کلیدی

کمو.متریکس، شبیه سازی، مدل سازی سخت، chemkinetics ، Excel ، Solver

نکات برجسته پژوهش

- اهمیت شبیه سازی برای به دست آوردن داده با اطلاعات کافی.
- استفاده از روش کمومتریکسی مناسب برای استخراج بیشترین اطلاعات از داده های شیمیایی.
- استفاده از روش مدل سازی سخت برای محاسبه پارامترهای غیرخطی سیستم های شیمیایی بر مبنای مدل معین.

جهت تهیه فایل WORD این مقاله به سایت DaneshResan.com مراجعه نمایید و عنوان مقاله را جستجو کنید
بیش از ۲ میلیون مقاله فارسی در این سایت موجود میباشد

۱- مقدمه

کمومتریکس [1] (شیمی سنجی) مجموعه ی کاربرد های ریاضی، آمار و کامپیوتر برای حل مشکلات اندازه- گیری در شیمی می باشد. این رشته از حدود ۱۰ سال پیش وارد ایران شده و تقریباً رشته ی جدیدی می باشد. با توجه به جوانی این رشته ولی پیشرفت قابل ملاحظه ای در کشور عزیزمان داشته و تعداد محققین علاقمند به استفاده از روشهای کمومتریکس در حل مسائل شیمی، بیوشیمی، زیست در طی دهه اخیر افزایش یافته است. این شاخه کاربردهای متنوعی در زمینه بهینه سازی واکنش های تجزیه ای و فرایندهای صنعتی، آنالیز و استخراج اطلاعات از داده های شیمیایی دارد.

به طور کلی روش های کمومتریکس به دو گروه نرم [2] و سخت [3] تقسیم‌بندی می‌شوند. مدل‌سازی سخت بر اساس روابط ریاضی که اندازه‌گیری‌ها را بطور کمی توصیف می‌کند، پایه‌گذاری شده است. برای مثال، در بررسی یک سیستم سینیتیک شیمیایی، تجزیه داده‌ها بر اساس مدل سینتیکی یا مکانیسم واکنش، پایه‌گذاری می‌شود، که از این مدل اطلاعات کمی درباره همه واکنش‌ها و غلظت‌ها، در محلول تحت مطالعه، بدست می‌آید.

در این مقاله به تعریف دقیق کمومتریکس و اهمیت شبیه سازی پرداخته می شود. نرم افزارهای Chemkinetics و Exel برای شبیه سازی واکنش های سینتیک و تعادل معرفی می گردد و در نهایت روش مدل سازی سخت در محیط Exel برای محاسبه ثابت های تعادل اسیدها و ثابتهای سرعت واکنشهای سینتیکی توضیح داده می شود.

۲- تعریف کمومتریکس

تعاریف مختلفی برای کمومتریکس ارائه گردیده است که همه معانی تقریبا مشابهی دارند. کوالسکی و فرانک [4] ”کمومتریکس را به‌عنوان شاخه‌ای از علم شیمی که از ریاضی و آمار و کامپیوتر جهت طراحی آزمایش‌های بهینه‌سازی، برقراری ارتباط بین نتایج آزمایش با متغیرهای آزمایشی و همچنین استخراج اطلاعات از سیستم‌های شیمیایی، استفاده می‌کند، تعریف کرده‌اند.“

ولد [5] درباره کمومتریکس چنین بیان کرده‌است:” کمومتریکس نباید از شیمی جدا شود و یا حتی به‌عنوان شاخه‌ای جداگانه در شیمی در نظر گرفته شود، بلکه باید در تمام زمینه‌های شیمی قابل کاربرد باشد. کمومتریکس‌دانان باید به‌خاطر داشته باشند که شیمی پایه و اساس است و نتایج کمومتریکس و روش‌های آن، بدون توجه به شیمی، مسئله‌ای کم ارزش است. “

تعریف ارائه شده توسط انجمن بین‌المللی کمومتریکس به‌طور خلاصه بدین صورت است:

کمومتریکس در موقعیت کنونی یک مجموعه‌ای از قواعد شیمی است که امکان به‌کارگیری علوم ریاضی و آمار را در موارد زیر مهیا می‌نماید:

- ارزیابی و تفسیر داده‌های شیمیا یی
- بهینه‌سازی و شبیه‌سازی فرایندها و آزمایش‌های شیمی تجزیه‌ای
- استنتاج اطلاعات شیمیایی و تجزیه‌ای از داده‌های تجربی.“

۳- اهمیت شبیه سازی سیستمهای شیمیایی

[1] Chemometrics
[2] Hard Modeling
[3] Soft modelling
[4] Frank
[5] Wold

جهت تهیه فایل WORD این مقاله به سایت DaneshResan.com مراجعه نمایید و عنوان مقاله را جستجو کنید
بیش از ۲ میلیون مقاله فارسی در این سایت موجود میباشد

اولین نکته ای که یک محقق علاقمند به مطالعه کمومتریکس باید مد نظر داشته باشد این است که داده و به دست آوردن اطلاعات دو مقوله متفاوت هستند. به آسانی می توان حجم وسیعی از داده به دست آورد در حالی که حاوی اطلاعات کم یا حتی فاقد اطلاعات می باشد در نتیجه استخراج اطلاعات مورد نیاز از این نوع داده امکان پذیر نمی باشد. بنابراین دو هدف اصلی کمومتریکس بدین صورت است:

- چگونه داده ای را ایجاد کنیم که تا حد امکان حاوی اطلاعات باشد.
- چگونه اطلاعات مفید از داده های با حجم زیاد و پیچیده استخراج شود.

محققین در این رشته تلاش می کنند از روشهای آمار و ریاضی و علم اطلاعات جهت رسیدن به این اهداف استفاده نمایند.

یکی از مسائل مهم و اساسی در شیمی، تعیین مکانیسم واکنش‌ها و ثابت‌های سرعت است. روش‌های سنتیکی در شیمی تجزیه از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. به عنوان مثال، با معلوم بودن ثابت‌های سرعت یک فرایند صنعتی می‌توان پی برد که آیا فرایند در کنترل است یا خیر. بنابراین تعیین ثابت‌های سرعت بسیار با ارزش است. با یک نگرش سطحی می‌توان مشاهده نمود که برخی از واکنشهای شیمیایی آنی بوده و تعدادی کند یا بی‌نهایت کند هستند. همچنین شدت بعضی از واکنشها در آغاز زیاد است، رفته رفته آهسته می‌گردند، برعکس برخی از واکنشها به کندی شروع شده و سپس شتاب می‌گیرند.

در زمینه‌های مختلف شیمی و بیوشیمی تعیین صحیح مقادیر ثابت تعادل ترکیبات اسید و باز اغلب مورد نیاز می‌باشد. ثابت اسیدی اهمیت حیاتی در فهم توزیع، رفتار انتقالی، پیوند با گیرنده‌ها و مکانیسم تهیه داروهای مشخص، دارند. ثابت‌های اسیدی واکنشگرهای آلی نقش اساسی در فرایندهای تجزیه‌ای مانند تیتراسیون اسید-باز، استخراج حلال و تشکیل کمپلکس دارند، بنابراین تعیین آنها دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشد.

روشهای کمومتریکس متعددی برای محاسبه برای محاسبه ثابهای سینتیک و تعادل در واکنشهای سینتیک و تعادل وجود دارد. همانطور که در بالا ذکر شد برای به دست آوردن اطلاعات مورد نیاز از یک واکنش شیمیایی ابتدا ثبت داده با اطلاعات کافی از سیستم مورد نظر و سپس یافتن روشی مناسب برای استخراج اطلاعات مفید ضروری می باشد. بنابراین برای درک بهتر و بررسی دقیق‌تر موضوع ، انتخاب روش دستگاهی مناسب برای ثبت سیگنال و امتحان توانایی روش کمومتریکسی ارائه شده برای آنالیز داده ها ، شبیه‌سازی واکنش های سینتیکی و تعادل حائز اهمیت است.

۴- معرفی نرم افزار برای شبیه سازی برخی واکنشهای سینتیکی و تیتراسیونهای اسید-باز

از دهه ۱۹۶۰ تا کنون نرم افزارها و برنامه های کامپیوتری متعددی برای شبیه سازی واکنشهای سینتیکی و تیتراسیون اسید-باز ارائه شده است. نرم افزار ChemKinetics [۱] توانایی دارد شش نوع واکنش سینتیکی مرتبه اول برگشت پذیر، برگشت ناپذیر ، موازی, واکنش دو مرحله متوالی مرتبه اول ، واکنش مرتبه دوم ساده و برگشت پذیر را شبیه سازی کند. ورودی این نرم افزاز مدت زمان انجام واکنش، غلظت مواد اولیه و ثابت های سینتیک می باشد. خروجی برنامه تغییرات غلظتی مواد اولیه و محصول در طی سینتیک مورد نظر می باشد و قابل انتقال به نرم افزار Excel برای رسم و انجام عملیات های دیگر است.

تیتراسیونهای اسید-باز به سادگی با استفاده از نرم افزار قابل دسترس Excel شبیه سازی می شوند. علاوه بر این محاسبه پارامترها ثابت سرعت در مطالعات سینتیکی و ثابت اسیدی در تیتراسیون اسید-باز با استفاده از Solver Add-in در محیط Excel انجام می شود [۲]. داده‌های به‌دست آمده از بررسی‌های سنتیکی و تعادلی، توسط یک مدل شیمیایی توصیف می‌شوند که این مدل برای سیستم‌های تعادلی بر اساس موازنه جرم و در موارد سینتیکی بر اساس معالات دیفرانسیل

می‌باشد. محاسبه پارامترها یک سیستم بر اساس مدل معین با استفاده از کمومتریکس را روش مدل سازی سخت می گویند. این روش بر اساس برازش حداقل مربعات غیر خطی می باشد.

۵- مدل سازی سخت: روش برازش حداقل مربعات غیر خطی [۳].

در این روش بهترین مجموعه از پارامترها برای یک مدل ویژه و یک داده ویژه تعیین می شود. به عبارت دیگر پارامتر(ها) به داده(های) اندازه‌گیری شده برازش می‌شوند. در یک دیدگاه کلی‌تر، برازش داده‌ها به عمل تعیین پارامترهایی برای یک مدل خاص گفته می‌شود که به ازای آن پارامترها، داده‌های محاسبه شده تا آنجا که ممکن است به مقادیر اندازه‌گیری شده نزدیک باشد.

ایده برازش داده‌ها این است که داده محاسبه شده‌ای پیدا کند، $\mathbf{d}_{calc}$، که تا انجا که ممکن است به داده واقعی نزدیک باشد. این داده‌های محاسبه شده به وسیله مدل و مجموعه‌ای از پارامترها تعیین می‌شوند. تفاوت بین داده‌های اندزه‌گیری شده($\mathbf{d}_{meas}$) وداده‌های محاسبه شده، باقیمانده، $\mathbf{e}$ نامیده می‌شود:

$$\mathbf{d}_{meas} = \mathbf{d}_{calc}(\text{Model , Parameters}) + \mathbf{e} \qquad (۱)$$

گزینه‌های مختلفی برای تعیین کیفیت برازش وجود دارد. یکی از بهترین گزینه‌ها مجموع مربع باقیمانده‌ها می‌باشد.

$$ssq = \sum_{i=1}^{I}\sum_{j=1}^{J} e_{ij}^2 \qquad (۲)$$

ترکیب کردن معادلات ۱ و ۲ به وضوح نشان می‌دهد که ssq یک تابعی از پارامترها، مدل و البته خود داده‌ها است.

$$ssq = \sum_{i=1}^{I}\sum_{j=1}^{J} e_{ij}^2 = \sum_{i=1}^{I}\sum_{j=1}^{J} (d_{ij,meas} - d_{ij,cal})^2 = f(\text{mod}\,el, parameters) \qquad (۳)$$

پارامترهای خطی می‌توانند به یک معادله دقیق برازش شوند، که هیچ فرآیند تکرار شونده‌ای[۶] مورد نیاز نیست، در حالی‌که پارامترهای غیرخطی به یک الگوریتم تکرار شونده احتیاج دارند که با حدس‌های اولیه شروع می‌شود، و در یک تعداد تکرار، و زمان معقول به سمت حل بهینه همگرا می- شود.

به طور کلی هسته اصلی در برازش داده، محاسبه پروفایل غلظتی همه گونه‌های واکنش‌کننده می‌باشد که با استفاده از پارامترهای غیرخطی و مدل شیمیایی محاسبه می‌شوند و سپس پارامترهای خطی با انجام حداقل مربعات طبق معادلات ۵ به- دست می‌آیند. در این معادلات ماتریس $\mathbf{C}$ تغییرات غلظتی گونه های درگیر در واکنش و بردار $\mathbf{y}$ پارامترهای خطی می باشد.

$$\mathbf{d} = f(\text{mod}\,el, parameters) \qquad (۴)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{C}^{+}\mathbf{d}_{meas} \qquad (۵)$$

$$\mathbf{e} = \mathbf{d}_{meas} - \mathbf{C}\mathbf{y}^{T} = \mathbf{d}_{meas} - \mathbf{C}\mathbf{C}^{+}\mathbf{d}_{meas} \qquad (۶)$$

$$ssq = \sum_{i=1}^{I}\sum_{j=1}^{J} e_{ij}^2 = f(Model, Parameters) \qquad (۷)$$

به این ترتیب پارامترهای غیرخطی بهینه محاسبه می‌شوند.

[6] Iterative process

۶- نتیجه‌گیری

تعریف جامعی از کمومتریکس براساس نظر محقیقین پیشتاز در این زمینه ارائه گردید. اهمیت شبیه سازی واکنشهای برای استخراج اطلاعات مورد نیاز از یک واکنش شیمیایی توضیح داده شد. دو نرم افزار Chemkinetic و Excel برای شبیه سازی واکنشهای سینتیک و تعادل معرفی گردید و در نهایت به نحوه محاسبه پارامترهای سینتیک و تعادل با استفاده از Solver در محیط Exel پرداخته شد.

منابع

[1] Stephen W. Bigger, *ChemKinetics: Fundamental Chemical Kinetics Principles and Analysis by Computer Simulation*. Journal of Chemical Education; Vol. 88(2),pp 244,2011.
[2] John Burnett and William A. Burns, *Using a Spreadsheet to Fit Experimental pH Titration Data to a Theoretical Expression: Estimation of Analyte Concentration and Ka*. Journal of Chemical Education; Vol. 83(8), pp. 1190,2006
[3] Maeder M, Zuberbuehler AD. *Nonlinear least-squares fitting of multivariate absorption data*. Analytical Chemistry. Vol. 62, pp. 2220-2224,1991