

ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЙЛЕРА ДИАГРАММ РАССЛАИВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ

**Л.А. Серафимов, профессор, А.В. Фролкова[@], ассистент,
Г.А. Семин, аспирант**

*Кафедра химии и технологии основного органического синтеза,
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва 119571 Россия*

[@] Автор для переписки, e-mail: frolova_nastya@mail.ru

Проведен анализ диаграмм расслаивания многокомпонентных многофазных систем. Установлено, что каждому виду диаграмм соответствует определенная величина характеристики Эйлера, определен вид геометрического образа гетерогенной области.

Ключевые слова: *фазовая диаграмма, расслаивание, характеристика Эйлера, многокомпонентные системы, нетто-концентрации.*

EULER CHARACTERISTIC OF SPLITTING DIAGRAMS OF MULTICOMPONENT MULTIPHASE SYSTEMS

L.A. Serafimov, A.V. Frolova[@], G.A. Semin

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia*

[@] Corresponding author e-mail: frolova_nastya@mail.ru

The analysis of splitting diagrams of multicomponent multiphase systems was made. Euler characteristics was considered as topological invariant of phase diagram of liquid-liquid equilibrium. It was established that a certain value of the Euler characteristics corresponds to each type of splitting diagram and a geometrical image of heterogeneous area was determined. The suggested method is universal and can be applied to systems with any number of splitting binary constituents and with different structure of binodal variety.

Keywords: *phase diagram, splitting diagram, Euler characteristic, multicomponent multiphase systems, netto-concentrations.*

Введение

На сегодня одним из наиболее эффективных методов качественного анализа диаграмм равновесия жидкость–пар является термодинамико-топологический анализ. Он основан на представлении о том, что диаграммам фазового равновесия жидкость–пар соответствуют нерегулярные векторные поля, которые содержат конечное число особых точек, соответствующих чистым компонентам и азеотропам различной компонентности. При этом особые точки диаграмм в устойчивом состоянии являются обобщенными узлами или обобщенными седлами [1–3]. Общее число особых точек, взятых со своими индексами Пуанкаре, подчиняется определенной закономерности, а именно их алгебраическая сумма всегда равна характеристике Эйлера. Векторные поля равновесных нод ограничиваются в этом случае концентрационным симплексом, взятым со своей границей.

В настоящей работе будет проведен анализ диаграмм расслаивания многокомпонентных систем и определена характеристика Эйлера как топологический инвариант диаграмм.

Теоретическая часть

Характеристика Эйлера является топологическим инвариантом, который обладает свойством аддитивности [4]. Существуют две равнозначные формы записи характеристики Эйлера для замкнутых многообразий разной размерности. Первая форма выражает характеристику Эйлера как функцию рода (R) и размерности (m) различных замкнутых многообразий и имеет вид:

$$\mathcal{E} = (1 - R)(1 + (-1)^m) \quad (1)$$

Для сфер четной размерности при R=0 характеристика Эйлера равна двум, а нечетной $\mathcal{E}=0$.

Вторая форма носит чисто геометрический характер, и оперирует элементами различной размерности, составляющих фигуру гомеоморфную многообразиям разного рода.

Эта форма есть альтернативная сумма элементов разной размерности, она имеет следующий вид:

$$\mathcal{E} = \sum_{m=0}^{k-1} (-1)^m \alpha_m \quad (2)$$

где k – компонентность рассматриваемой смеси, а α_m – элемент размерности m .

Проиллюстрируем соответствие двух форм на примере двумерной сферы (рис. 1). Характеристика Эйлера такой сферы согласно уравнению (1) равна двум. Последнее очевидно, поскольку размерность сферы равна четному числу. На том же рисунке представлен трехмерный куб, поверхность которого имеет размерность равную двум. Для куба имеем: $\alpha_0 = 8$; $\alpha_1 = 12$; $\alpha_3 = 6$. Согласно формуле (2): $\mathcal{E} = 8 - 12 + 6 = 2$.

Таким образом, характеристика Эйлера, размерность сферы и поверхности куба совпадают и, следовательно, эти объекты гомеоморфны, т.е. топологически подобны друг другу [5].



Рис. 1. Двумерная сфера и трехмерный куб.

В силу аддитивности характеристики Эйлера в работах [6, 7] отмечалось, что удаление части поверхности сферы любой размерности в виде многообразия с краем уменьшает ее характеристику Эйлера на единицу. Это связано с тем, что размерность любого многообразия с краем, независимо от его размерности, равна единице, что было показано и проиллюстрировано примерами в [6, 7].

Характеристика Эйлера в целом пространства равна +1 для четных пространств и -1 для нечетных, что соответствует формуле:

$$\mathcal{E} = (-1)^m \quad (3)$$

Введем в пространство размерности m многообразие с краем той же размерности.

В этом случае для четных пространств (m – четно) характеристика Эйлера многообразия будет равна двум, а для нечетных – нулю. Все пространство разбивается на два многообразия, причем в случае четной размерности одно многообразие будет с краем (размерность края равна $m-1$), а другое будет соответствовать открытому множеству, т.е. будет подобным пространству. Для четного m и в том, и в другом случае характеристика Эйлера будет равна единице. В сумме в силу своей аддитивности $\mathcal{E} = 2$.

Если m – нечетно, наблюдается более сложная картина. Вопрос в том, к какому многообразию отнесена граница (рис. 2). Допустим, граница отнесена к первому многообразию (рис. 2а). Это означает, что рассматриваемое многообразие есть многообразие с краем. Характеристика Эйлера такого многообразия, независимо от его размерности, будет равна единице. Второе многообразие – есть открытое множество (не имеющее границы) и, следовательно, его характеристика Эйлера равна -1. Сумма харак-

теристик Эйлера обоих многообразий будет равна нулю. Однако, возможен и другой вариант, когда граница отнесена ко второму многообразию (рис. 2б). Характеристики Эйлера примут те же значения, но с противоположным знаком.

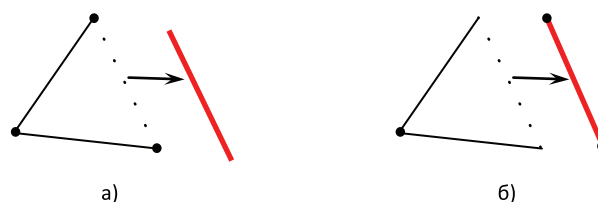


Рис. 2. Многообразия с краем и без на примере границы симплекса второй размерности.

Диаграммы состояния многофазных систем могут быть рассмотрены с учетом двух позиций. Первая предполагает рассмотрение многофазной системы как комплекса жидких (брутто-состав) фаз и паровую фазу [8]. Фактически происходит замена структуры диаграммы расслаивания фазовым портретом двухфазной системы жидкость–пар. Нами был предложен другой подход, применяемый напрямую к диаграмме состояния многофазной системы [6]. Обоснованность такого подхода подтверждается следующими соображениями: брутто состав комплекса фаз является виртуальным составом, который можно вычислить, но не получить натурным экспериментом. Наличие расслаивания связано с прерыванием векторного поля под жидкость–пар, которое распадается на два или несколько векторных полей на диаграмме состояния. Образно говоря, образуется «дырка» в граничном симплексе составов. Если вырезанная «дырка» является многообразием с краем, то знак характеристики Эйлера оставшейся части диаграммы, как открытого множества, будет определяться как $(-1)^m$. Конфигурация края «дырки» не влияет на величину характеристики Эйлера, так как характеризуется замкнутостью, которая является топологическим инвариантом.

Рассмотрим характеристики Эйлера «дырок» и оставшейся части границы симплексов размерности от 0 до 5, учитывая, что образование каждой новой «дырки» понижает характеристику Эйлера на единицу. Чтобы воспользоваться уравнением (2), примем, что вырезанная часть поверхности концентрационного симплекса имеет форму симплекса, размерность которого на единицу меньше.

Геометрический образ симплекса первой размерности представляет собой закрытый отрезок. Характеристика Эйлера границы (две точки) такого симплекса равна двум. Эта граница гомеоморфна сфере нулевой размерности. Изыдем одну точку с образованием на границе симплекса точечной «дырки» (симплекс нулевой размерности). Размерность границы – четная. Следовательно, изыятая часть

(точка), как и оставшаяся (точка) имеет характеристику, равную единице. Проверка показывает, что в сумме данные характеристики дают 2, что отвечает характеристике Эйлера границы данного симплекса. Используя уравнение (2) были рассчитаны характеристики Эйлера для границ концентрационного

симплекса размерности от двух до пяти для случая, когда в системе имеется одна «дырка» (одна область расслаивания закрытого типа), причем граница расслаивания принадлежит «дырке», т.е. является многообразием с краем. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики Эйлера границы симплекса, его основной части без «дырки» и самой «дырки» (граница расслаивания принадлежит «дырке»)

№ п/п	Размерность		Характеристика Эйлера		
	симплекса	границы симплекса	области расслаивания («дырки») $\mathcal{E}_p$	основной части без «дырки» $\mathcal{E}_o$	целой границы-симплекса $\mathcal{E}_r$
1	1	0	1	1	2
2	2	1	1	-1	0
3	3	2	1	1	2
4	4	3	1	-1	0

Как видно из таблицы, в случае четной размерности симплекса (нечетной – его границы) область расслаивания имеет характеристику Эйлера ($\mathcal{E}_p$) равную единице, а для основной части границы симплекса $\mathcal{E}_o = -1$. В сумме они дают характеристику Эйлера целой границы симплекса, которая равна нулю. Если размерность симплекса нечетная (размерность границы – четная), то имеем: $\mathcal{E}_p = 1$; $\mathcal{E}_o = 1$; $\mathcal{E}_r = 2$.

Таким образом, величина характеристики Эйлера находится в строгом соответствии с уравнением (1), хотя ее расчет может быть осуществлен и на основе уравнения (2).

Рассмотрим случай 2 табл.1, т.е. границу концентрационного треугольника. Здесь имеем: число вершин основного симплекса $\alpha_0=3$, число ребер $\alpha_1=3$, следовательно, $\mathcal{E}_r = 3-3 = 0$. Если удалить ребро вместе с границей (рис. 2б), т.е. с двумя точками ($\alpha_0=2$, $\alpha_1=1$, $\mathcal{E}_p=2-1=1$), то получим: $\mathcal{E}_o = 3-3-(2+1) = -1$.

В этом случае удаляется область расслаивания вместе со своей границей. Если удалить одно ребро как открытое многообразие (рис. 2а), для которого $\alpha_1=1$ ($\mathcal{E}_p = -1$), то в результате получим: $\mathcal{E}_o = 1$, причем $\mathcal{E}_p + \mathcal{E}_o = -1+1=0$. Это относится к случаю, когда граница области расслаивания остается с основной частью границы симплекса.

Для случая 3 табл. 1 (поверхность тетраэдра) имеем: $\alpha_0=4$, $\alpha_1=6$ и $\alpha_2=4$, следовательно, $\mathcal{E}_r=2$. Если удалить область расслаивания с границей ($\alpha_0=3$, $\alpha_1=3$ и $\alpha_2=1$, $\mathcal{E}_p=1$), то характеристика Эйлера основ-

ной части границы симплекса будет равна единице, т.е. $\mathcal{E}_o = 4-6+4-(3-3+1)=1$. Если удалить треугольник как открытое многообразие ($\alpha_2=1$), для которого $\mathcal{E}_p = 1$, то получим: $\mathcal{E}_o = 4-6+4-1=1$, причем $\mathcal{E}_p + \mathcal{E}_o = 1+1=2$.

И, наконец, для пентатопы имеем: $\alpha_0=5$, $\alpha_1=10$, $\alpha_2=10$ и $\alpha_3=5$, следовательно, $\mathcal{E}_r=0$. Если удалить область расслаивания с границей (как симплекс меньшей размерности, т.е. тетраэдр, для которого: $\alpha_0=4$, $\alpha_1=6$, $\alpha_2=4$, $\alpha_3=1$), то получим: $\mathcal{E}_o = 5-10+10-5-(4-6+4-1) = -1$. Таким образом, $\mathcal{E}_p = 1$, $\mathcal{E}_o = -1$, $\mathcal{E}_r = -1+1=0$. При удалении области расслаивания как открытого многообразия ($\alpha_4=1$, $\mathcal{E}_p = -1$) имеем: $\mathcal{E}_o = -1$.

Характеристика Эйлера диаграмм расслаивания зависит от размерности рассматриваемого симплекса и от того, рассматриваем мы границу расслаивания как часть «дырки» или как часть оставшегося симплекса.

Рассмотрим несколько примеров диаграмм расслаивания пятикомпонентных систем. Поскольку граница расслаивания представляет собой реальные (нетто-) концентрации, то данная граница при определении характеристик Эйлера будет рассматриваться с основной частью границы симплекса.

На рис. 3 представлены развертки концентрационных пентатопов для трех различных систем: одна пара расслаивающихся компонентов (а), две пары расслаивающихся компонентов, образующих две области расслаивания закрытого типа (б) и одну область двухфазного расслаивания (в).

Таблица 2. Количество расслаивающихся составляющих пятикомпонентных систем, представленных на рис. 3

Рис. 3	Число компонентов в составляющей	Общее число составляющих	Общее число расслаивающихся составляющих	Число сост-щих, включающих обе пары расслаив. компонентов	Число сост-щих, включающих одну пару расслаив. компонентов
а	3	10	3	—	—
	4	5	5	—	—
б, в	3	10	5	1	4
	4	5	4	2	2

Число расслаивающихся составляющих определяется по формуле [9]:

$$z^p = \frac{(n-k)!}{(n-i)!(i-k)!} \quad (4)$$

где z^p – количество расслаивающихся составляющих с числом компонентов i , n – число компонентов в системе, k – число расслаивающихся компонентов.

В табл. 2 представлено число расслаивающихся составляющих различной размерности пятикомпонентных систем.

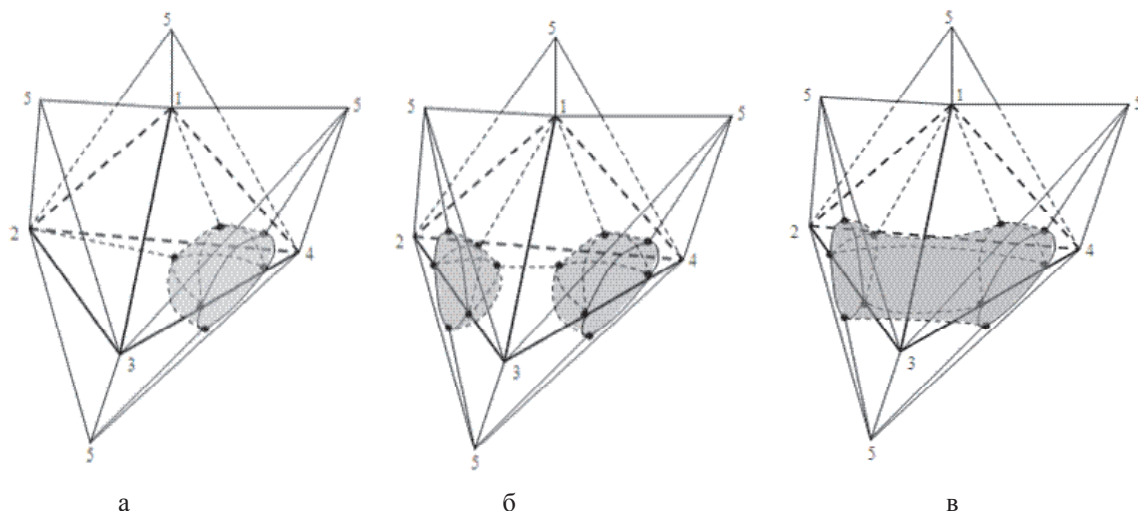


Рис. 3. Трехмерная развертка диаграммы расслаивания пятикомпонентной системы с одной (а) и двумя (б, в) парами расслаивающихся компонентов.

В табл. 3 представлено число граничных элементов и характеристика Эйлера. В случае рис. 3 а и в на трехмерной сфере имеется одна «дырка»,

следовательно, характеристика Эйлера основной части границы симплекса равна +1, а в случае б – две «дырки», т.е. $\mathfrak{E}_0=+2$ (табл. 3).

Таблица 3. Число элементов разной размерности и характеристика Эйлера пятикомпонентных систем, представленных на рис. 3

Пятикомпонентная система	α_0	α_1	α_2	α_3	$\mathfrak{E}_0$	$\mathfrak{E}_p$	$\mathfrak{E}_r$
Рисунок 3 а	10	23	22	8	+1	-1	0
Рисунок 3 б	15	35	31	9	+2	-1 (*2)	0
Рисунок 3 в	13	30	27	9	+1	-1	0

Если рассматривать бинальное многообразие как часть области расслаивания (когда область расслаивания представляет собой многообразие с краем), то в этом случае характеристика Эйлера области расслаивания будет равна 1, а основной части границы симплекса -1 (одна «дырка») или -2 (две «дырки»). В любом случае в сумме данные характеристики дадут нуль, т.е. их сумма будет равна характеристике Эйлера граничного пространства пентатопы.

Теперь рассмотрим случай, когда в системе реализуется открытая область расслаивания, которая разбивает трехмерную сферу на две полусферы (рис. 4). Если бинальные многообразия отнести к основной части границы симплекса, то характеристика Эйлера каждой частей будет равна +1, а «дырки» равна -2, что сумме также дает нуль. В табл. 3 приведено число элементов различной размерности для основной части симплекса и их характеристики Эйлера.

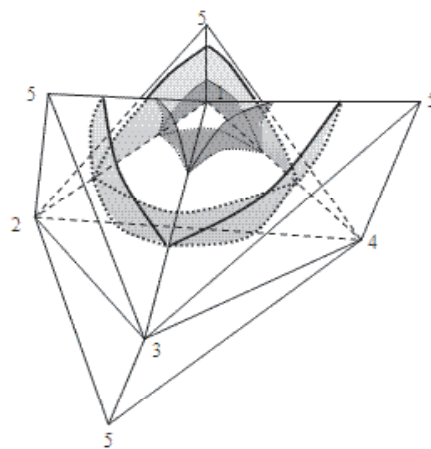


Рис. 4. Трехмерная развертка симплекса пятикомпонентной системы с открытой областью расслаивания.

Таблица 4. Число элементов разной размерности и характеристика Эйлера пятикомпонентной системы, представленных на рис. 4

Части границы симплекса	α_0	α_1	α_2	α_3	Ξ_0
Верхняя	5	9	7	2	+1
Нижняя	8	15	14	6	+1

Если границу отнести к области расслаивания, то в этом случае необходимо изменить знаки характеристик Эйлера на противоположные, при этом их сумма останется прежней, т.е. будет равна нулю. В

табл. 5 приведены характеристики Эйлера для систем с числом компонентов больше пяти, когда в системе имеет одна область расслаивания закрытого типа (одна «дырка»).

Таблица 5. Характеристики Эйлера для систем с числом компонентов больше пяти, когда в системе имеется одна область расслаивания закрытого типа

Размерность конц. симплекса	Размерность его гранич. пространства	Бинодальное многообразие принадлежит основной части границы симплекса		Бинодальное многообразие принадлежит области расслаивания («дырке»)		Хар-ка Эйлера граничного пространства симплекса
		Ξ_0	Ξ_p	Ξ_0	Ξ_p	
5	4	1	1	1	1	2
6	5	1	-1	-1	1	0
7	6	1	1	1	1	2
8	7	1	-1	-1	1	0
...	...	...	...	...	...	...
n-1 (четная)	n-2 (не четная)	1	-1	-1	1	0
n-1 (не четная)	n-2 (четная)	1	1	1	1	2

Предлагаемый подход эффективен начиная с четырехкомпонентных смесей и смесей более высокой компонентности. Он охватывает все расслаивающиеся смеси, независимо от того, область расслаивания примыкает к границе концентрационного симплекса или расположена, например, внутри симплекса. В этом случае необходимо рассматривать граничные поверхности, размерность которых на единицу меньше размерности исходного симплекса. Предлагаемый метод анализа применим как для открытых, так и для закрытых бинодальных многообразий.

Бинодальное многообразие представляет собой многообразие с краем, причем его можно рассматривать как часть области расслаивания, так и часть оставшегося граничного пространства симплекса. В случае четырехкомпонентных систем (область расслаивания двумерна) граница бинодального многообразия представляет собой замкнутую линию гомеоморфную сфере первой размерности. В пятикомпонентной системе область расслаивания трехмерна и топологически подобна трехмерному шару, в то время как граница ее бинодального многообразия гомеоморфна двумерной сфере. Для шестикомпонентных систем область расслаивания гомеоморфна четырехмерному, а граница бинодального многообразия – трехмерному шару и т.д.

Анализ диаграммы расслаивания любой многокомпонентной системы, по нашему мнению, не-

обходимо начинать с определения числа расслаивающихся бинарных составляющих, которые в свою очередь сформируют область расслаивания разной размерности в составляющих многокомпонентной системы. При этом общее число областей расслаивания в многокомпонентной смеси в общем случае не будет равно числу расслаивающихся бинарных смесей. Полный анализ диаграммы расслаивающейся многокомпонентной системы можно провести, сочетая математическое моделирование фазового равновесия бинарных смесей и проведение натурального эксперимента. Моделирование расслаивания в многокомпонентной системе проводится на основе полученных данных или параметров бинарного взаимодействия. При этом для каждого случая необходимо рассматривать характеристики Эйлера с учетом числа областей расслаивания в многокомпонентных системах, используя уравнение: $\Xi_0 = \Xi_r - \sigma$, где σ – число областей расслаивания.

Заключение

Как показывают вышеприведенные примеры, подход, основанный на анализе структуры диаграммы расслаивания и определения характеристики Эйлера ее орграфа, является универсальным и может быть применен к системам с любым числом компонентов и с диаграммой расслаивания любой сложности, в том числе содержащей области расслаивания с любым числом жидких фаз.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00222-а).

Обозначения: n – число компонентов смеси; R – род поверхности; α_m – элемент многообразия размерности m ; Θ – характеристика Эйлера.

Список литературы:

1. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351–1365.
2. Серафимов Л.А. // Теор. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 74–85.
3. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. М.: Химия, 1975. 240 с.
4. Шаикин Ю.А. Эйлера характеристика. М.: Наука, 1984. 94 с.
5. Зейферт Т., Трельфаль П. Топология. – М.: Гос. НТИ, 1938.
6. Фролкова А.В., Серафимов Л.А., Семин Г.А. // Теор. основы хим. технологии. 2013. Т. 48. № 2. С. 173–181.
7. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Семин Г.А. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 5. С. 16–20.
8. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Изд. Харьковского университета, 1961. 408 с.
9. Frolova A.K., Serafimov L.A., Frolova A.V., Sharonova E.A. // Theor. Found. Chem. Eng. 2012. V. 46. № 1. P. 44–49.