

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ДИАГРАММ ИЗОЛИНИЙ СКАЛЯРНЫХ СВОЙСТВ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ГОМОГЕННЫХ СМЕСЕЙ

В.М. Раева[@], доцент

Кафедра химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: raevalentina1@gmail.com

Рассмотрены преобразования структур диаграмм изолиний скалярных свойств трехкомпонентных гомогенных систем (диаграммы состав – свойство). Обсуждены условия реализации бифуркационного континуума и бифуркационные состояния, сопровождающиеся изменением числа бинарных особых точек. Выявлен особый вид бифуркации для диаграмм изолиний скалярных свойств, обусловленный инверсией величин свойств индивидуальных компонентов при изменении внешнего параметра. Полученные результаты показывают, что известные классы диаграмм состав – свойство трехкомпонентных гомогенных смесей составляют единое множество, причем под воздействием внешних параметров могут реализоваться взаимные переходы между составляющими его подмножествами. Приведены также примеры трансформации диаграмм состав – свойство, не являющиеся бифуркационными: при сохранении топологической структуры диаграммы меняется геометрический ход изолиний внутри концентрационного треугольника.

Ключевые слова: скалярное свойство, диаграмма изолиний, трехкомпонентная система, особые точки, инверсия, бифуркация.

TRANSFORMATION OF DIAGRAMS OF ISOLINES FOR SCALAR PROPERTIES OF TERNARY HOMOGENEOUS MIXTURES

V.M. Raeva[@]

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

[@]Corresponding author e-mail: raevalentina1@gmail.com

The article considers the transformation of the structures of contour diagrams for scalar properties of three-component homogeneous mixtures (composition–property diagrams). Conditions for the implementation of bifurcation continuum and the bifurcation states accompanied by a change in the number of binary singular points are discussed. There is a particular type of bifurcation for isolines for scalar properties due to the inversion of the values of the properties of the individual components when changing an external parameter. The results show that the existing classes of composition–property diagrams for ternary homogeneous mixtures form a single set, and mutual transitions between components of its subset can occur under the influence of external parameters. Besides, examples of transformation of non-bifurcation composition-property diagrams are given: maintaining the topological structure of the graph changes the geometric course of the contour inside the concentration triangle.

Keywords: scalar property, diagram of isolines, ternary mixture, singular points, inversion, bifurcation.

Данные состав – свойство трехкомпонентных систем необходимы для исследований структуры жидких растворов и апробации различных моделей для описания и предсказания скалярных свойств.

Эта информация имеет самостоятельное значение в физико-химическом анализе и необходима также при проектировании химико-технологического оборудования. Как правило, результаты физических

измерений и расчетов свойств трехкомпонентных смесей публикуются в литературе в виде диаграмм изолиний (изоплет) скалярного свойства σ .

Ранее на основе термодинамико-топологического анализа предложена общая классификация диаграмм изоплет скалярных свойств трехкомпонентных гомогенных систем [1, 2]. Были получены три подмножества диаграмм, различающиеся числом и типом особых точек на открытых элементах концентрационного симплекса (ребра без вершин, внутренняя область без границ). Особыми точками таких диаграмм являются, в том числе, экстремальные точки концентрационных зависимостей скалярных свойств бинарных смесей. Данная работа посвящена исследованию взаимных переходов диаграмм изоплет скалярных свойств трехкомпонентных систем между подмножествами, не связанных с появлением особых внутренних трехкомпонентных точек.

Далее будем рассматривать преобразования структур диаграмм изоплет под воздействием внешнего параметра на обобщенное скалярное свойство Ω (σ_{ij} , $\Delta\sigma_{ij}$ или $\Delta\sigma_{ij}^E$) в одной или нескольких бинарных составляющих трехкомпонентной системы. Скалярное свойство σ может быть интенсивным или экстенсивным (удельным), избыточные термодинамические величины $\Delta\sigma^E$ являются удельными. При определении скалярных свойств растворов свойств варьируемым параметром обычно является

температура, а изучаются диаграммы изолиний σ , изменения свойства $\Delta\sigma$ или $\Delta\sigma^E$.

Изменение числа особых точек на зависимостях состав – Ω бинарных смесей может проходить через различные бифуркационные состояния [3]:

- образование граничной особой точки в вершине концентрационного симплекса;
- образование внутренней особой точки в бинарной смеси.

Преобразования первого типа распространены среди зависимостей состав – избыточное термодинамическое свойство [6-8] и состав – скалярное свойство гомогенных бинарных смесей [9]. Второй механизм реализуется для зависимостей состав – свойство, имеющих точку перегиба [3].

Примеры реализации наиболее распространенных преобразований диаграмм изоплет трехкомпонентных систем приведены на рисунках 1 и 2. Зависимости состав – скалярное свойство, относящиеся к фазовым диаграммам, в частности, диаграммы изотермо-изобар (температура T при $P = \text{const}$ или давление P при $T = \text{const}$) трехкомпонентных систем здесь отдельно не обсуждаются. Отметим, что в рамках термодинамико-топологического анализа фазовых диаграмм парожидкостного равновесия подобные бифуркационные состояния описаны как стадия образования граничного однократно [10] и внутреннего [11] тангенциальных азеотропов.

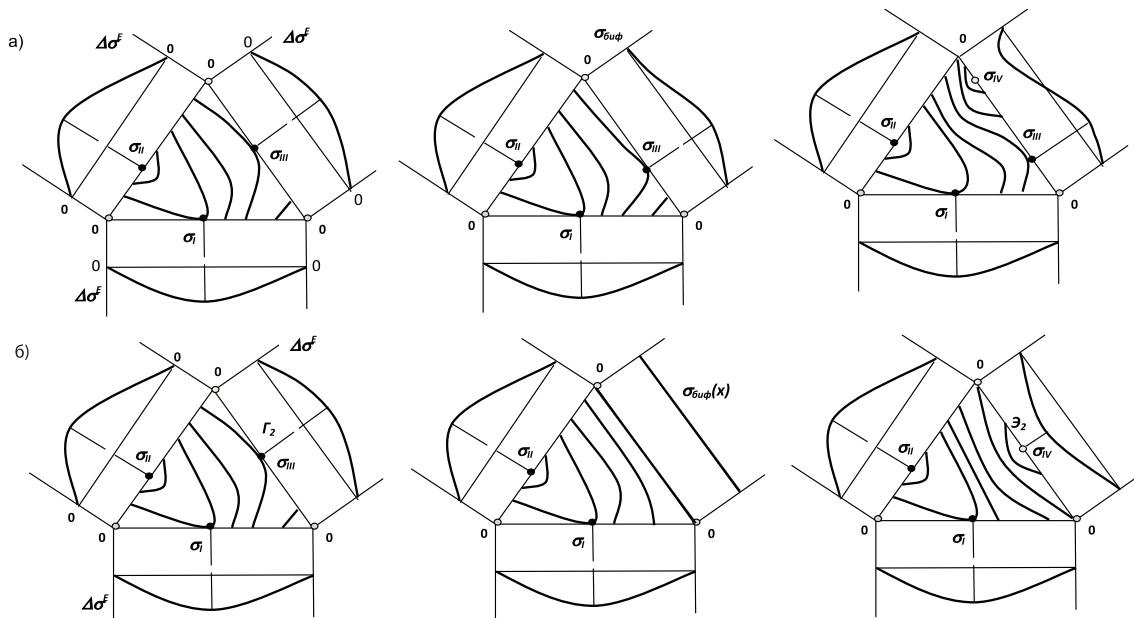


Рис. 1. Возможные преобразования структур диаграмм изолиний:
а) через граничную особую точку; б) через бифуркационный континуум.
○ min (впадина) ● max (вершина)

После бифуркации качественно преобразуется топологическая структура диаграммы: меняется число бинарных особых точек (рис. 1а, 2) или меняются типы особых точек (рис. 1б). Преобразование на рис. 1а сопровождается появлением новой бинар-

ной особой точки. Бифуркационный механизм аналогичен стадии образования граничного однократно тангенциального азеотропа. На рис. 2б представлено бифуркационное состояние, после реализации которого из вершины компонента 1 одновременно появляются

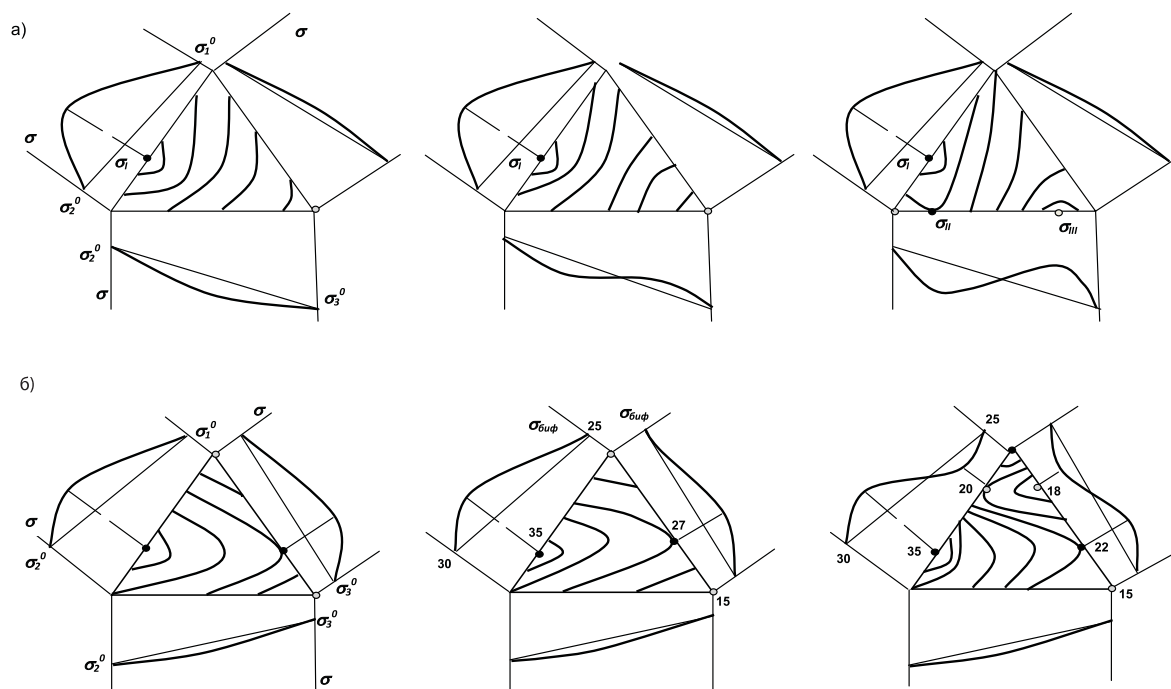


Рис. 2. Возможные преобразования структур диаграмм изоплет σ (или $\Delta\sigma$)

с одновременным появлением двух бинарных особых точек:

а) через внутреннюю бинарную особую точку;

б) через граничную особую точку в вершине симплекса.

Для наглядности приведены численные значения скалярных величин.

ся в прилегающих к ней бинарных составляющих две особые точки. Бифуркационный механизм идентичен стадии образования граничного двукратно тангенциального азеотропа [12].

Преобразование диаграмм на рис. 2а обусловлено появлением экстремальных точек зависимости $\sigma(x)$ смеси 2-3 вследствие количественного изменения величин σ под воздействием внешнего параметра. Согласно анализу экспериментальных данных [9], особые точки σ_{II} и σ_{III} могут появиться последовательно из граничных особых точек (вершин треугольника 2 и 3). Случай одновременного появления точек σ_{II} и σ_{III} в вершинах 2 и 3 представляется гипотетическим.

Возможен также иной механизм преобразования диаграмм изоплет, не связанный с изменением числа бинарных особых точек – бифуркационный континуум $\sigma_{биф}(x)$ (рис. 1б). Он может встречаться, например, на диаграммах изолиний избыточных термодинамических функций, если в бинарной составляющей $\Delta\sigma^E(x) = 0$ (аналоги атермического, регулярного, компенсированного растворов). Наличие бифуркационного континуума (рис. 1б) в бинарной составляющей означает отсутствие на ней экстремальных точек.

Особый вид бифуркации для диаграмм изолиний σ_{ij} , $\Delta\sigma_{ij}$ связан с инверсией величин свойств индивидуальных компонентов при изменении внеш-

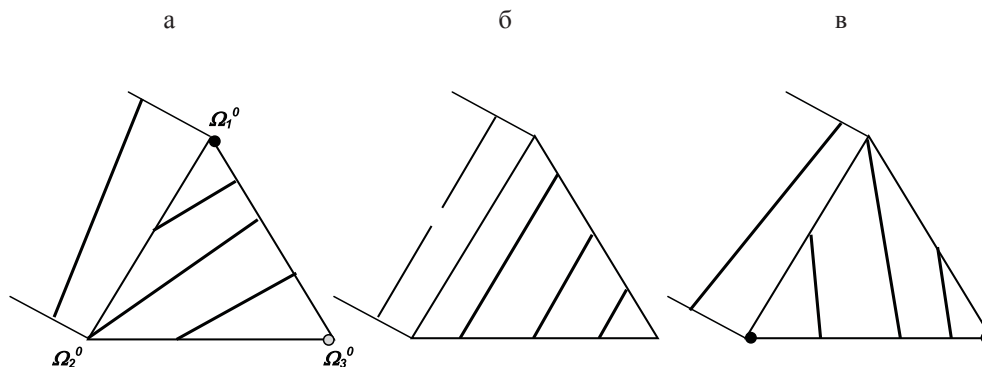


Рис. 3. Преобразование диаграмм изоплет для линейных зависимостей

состав – свойство Ω : а) $\Omega_1^0 > \Omega_2^0 > \Omega_3^0$; б) инверсия

(бифуркационный континуум) $\Omega_1^0 = \Omega_2^0 > \Omega_3^0$; в) $\Omega_2^0 > \Omega_1^0 > \Omega_3^0$.

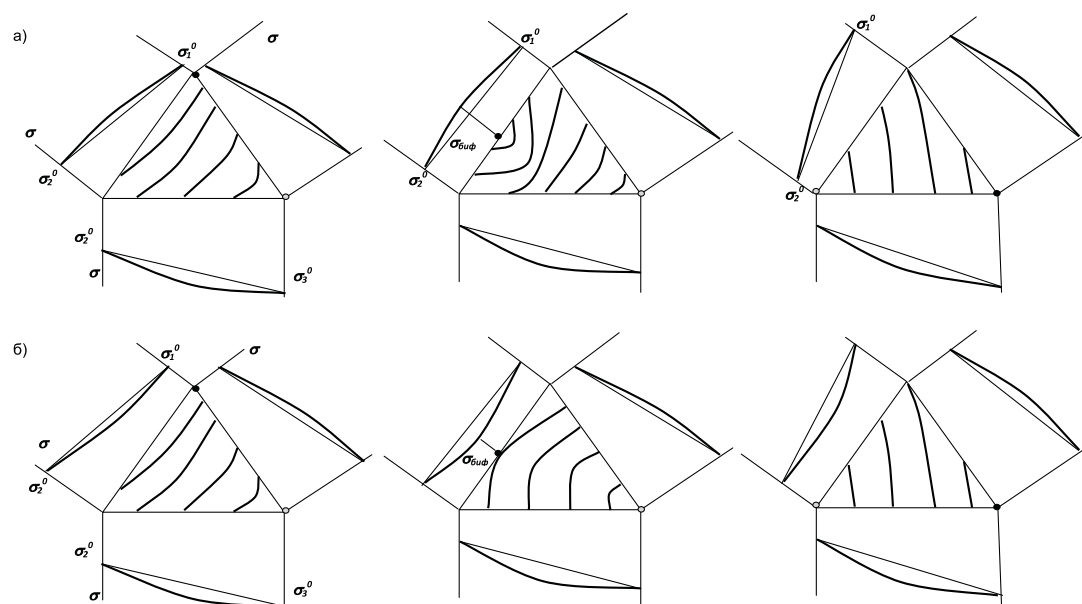


Рис. 4. Преобразования диаграмм изоплет через бифуркационное состояние, реализуемое при инверсии свойств компонентов: а) $\sigma > \sigma_1^0 x_1 + \sigma_2^0 x_2$; б) $\sigma < \sigma_1^0 x_1 + \sigma_2^0 x_2$.

него параметра. Инверсии возможны, в принципе, для любого скалярного свойства и зафиксированы, в частности, для давлений насыщенных паров (точки Банкрофта) [13] и теплот испарения веществ [14]. только в случае аддитивной зависимости скалярной величины (рис. 3). Бифуркационное состояние трехкомпонентной диаграммы в этом случае есть бифуркационный континуум (рис. 3б). При преобразовании нелинейных неэкстремальных кривых $\sigma(x)$ экстремальная точка появляется в средней области

В общем случае зависимости $\sigma_{ij}(x)$, $\Delta\sigma_{ij}(x)$ бинарных смесей нелинейны и могут быть экстремальными [15, 16]. Наличие особых точек на зависимостях $\sigma_{ij}(x)$, $\Delta\sigma_{ij}(x)$ принципиально невозможно и существует только при единственном значении параметра, $\sigma_i^0 = \sigma_j^0$ (рис. 4).

Число теоретически возможных вариантов преобразований конкретной диаграммы изоплет Ω значительно больше, т.к. под воздействием внешнего параметра могут меняться зависимости $\Omega_{ij}(x)$

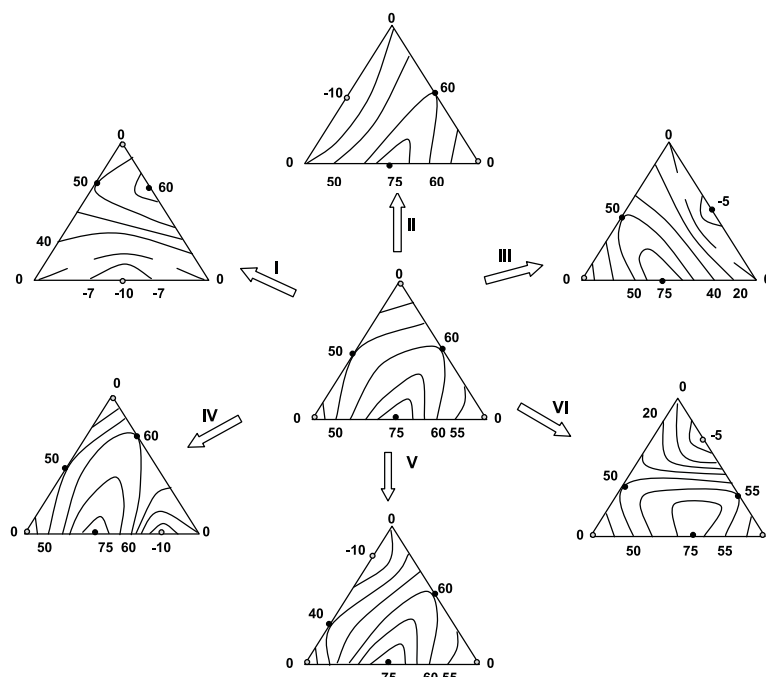


Рис. 5. Примеры возможных преобразований диаграммы изолиний $\Delta\sigma^E$:
I–III без изменения числа особых точек (через бифуркационный континуум);
IV–VI с изменением числа особых точек (через граничную особую точку).
Здесь и далее для наглядности приведены численные значения скалярных величин.

в любой из бинарных составляющих. На рис. 5 приведены варианты изменения структуры диаграммы, когда под влиянием внешнего параметра уменьшаются значения скалярного свойства только в одной из бинарных смесей.

При сохранении общей топологической структуры диаграммы (определенный набор эллиптических и гиперболических особых точек) меняется тип особых точек: эллиптическая точка Ξ_2 становится гиперболической Γ_2 , и наоборот (помечены на рис. 5). Причиной преобразований здесь является изменение соотношений величин скалярного свойства при варьировании внешнего параметра в бинарных со-

ставляющих концентрационного симплекса.

Этот особый случай взаимных трансформаций принципиально не возможен для диаграмм изотермо-изобар трехкомпонентных систем. Направление траекторий открытого равновесного испарения для азеотропной точки измениться не может, т.е. минимально кипящий (положительный) бинарный азеотроп никогда не станет максимально кипящим (отрицательным).

Характер влияния внешнего параметра, например, температуры, на $\Omega_{ij}(x)$ может быть различен. Отдельную группу составляют трансформации диаграмм, которые не являются бифуркационными

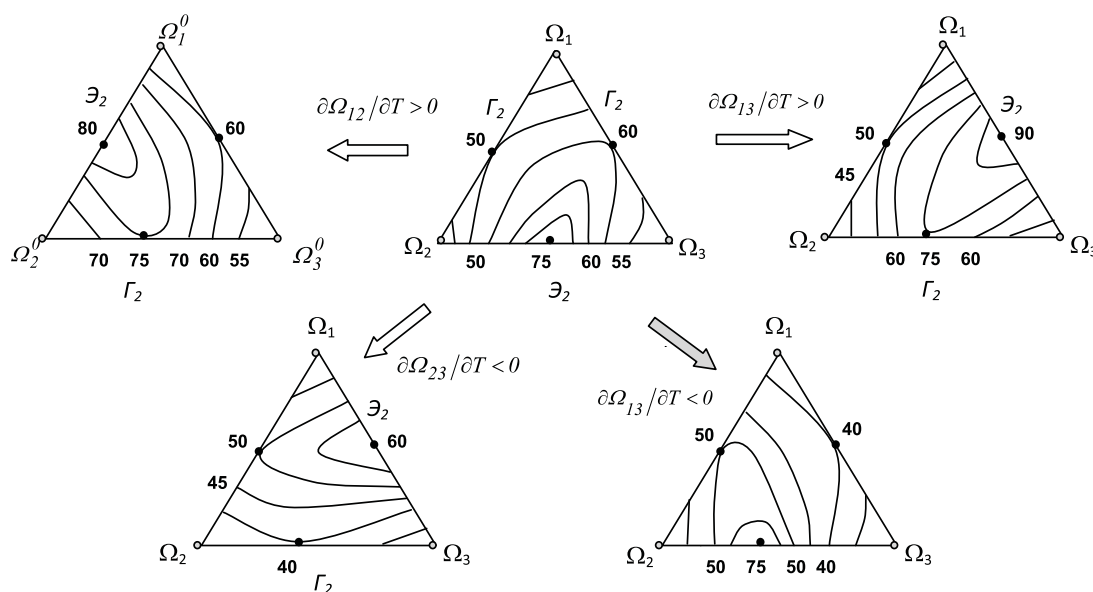


Рис. 6. Примеры преобразований диаграмм изолиний обобщенного скалярного свойства Ω под воздействием температуры без изменения числа особых точек.

нет преобразований топологической структуры

при сохранении топологической структуры число и типы особых точек меняется геометрический ход изолиний внутри концентрационного треугольника (выделено тонированием на рис. 6).

Представленные бифуркации (рис. 6) не сопровождаются изменением типа диаграмм изоплет, т.к. число и типы особых точек остаются неизменными (эллиптические точки в вершинах). Однако топографические типы особых точек, соответствующих чистым веществам, при бифуркации меняются: вершина становится впадиной, и наоборот.

Таким образом, преобразования диаграмм изоплет скалярных свойств трехкомпонентных систем могут проходить через бифуркационные состояния разных типов. В результате бифуркации система всегда приобретет новое качество. Возможны три варианта преобразований.

1. В трехкомпонентной системе появляются новые бинарные особые точки, а бифуркация проходит через образование граничных особых точек

(вершины симплекса).

2. При инверсии свойств чистых компонентов особая бифуркационная точка возникает в средней области составов бинарной смеси. Новые особые точки в системе не появляются, однако происходит изменение типов некоторых особых точек, а исходная и конечная структуры диаграмм изолиний различаются геометрическим ходом изолиний при сохранении топологического типа диаграммы.

3. После реализации бифуркационного континуума число особых точек не меняется, но происходит изменение типа бинарной особой точки, и, соответственно типа диаграммы.

Список литературы:

1. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 605–613.
2. Серафимов Л.А., Раева В.М., Степанов В.Н. // Теор. основы хим. технологии. 2012. Т. 46.

№ 3. С. 267–277.

3. Серафимов Л.А., Раева В.М. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 1. С. 43–50.

4. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. // Теор. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 2. С. 174–183.

5. Серафимов Л.А., Раева В.М., Фролкова А.К. // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 5. С. 57–64.

6. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 6. С. 611–617.

7. Раева В.М., Фролкова А.К. // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 4. С. 31–39.

8. Раева В.М., Фролкова А.К. // Хим. технология. 2012. № 12. С. 719–724.

9. Раева В.М. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 1. С. 1–8.

10. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.

11. Серафимов Л.А., Раева В.М. // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 6. С. 683–692.

12. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1971. Т. XLV. Вып. 7. С. 1620–1625.

13. Демусенко Е.В., Мозжухин А.С. // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 5. С. 491–494.

14. Раева В.М. Особенности поведения азеотропных смесей и их разделение при варьировании давления: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1998. 168 с.

15. Фиалков Ю.А., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия. 1973. 376 с.

16. Серафимов Л.А., Раева В.М. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 235–242.

References:

1. Raeva V.M., Serafimov L.A., Stepanov V.N. // Zhurn. fiz. khimii (Journal of Physical Chemistry). 2011. V. 85. № 4. P. 605–613.

2. Serafimov L.A., Raeva V.M., Stepanov V.N. // Teor. osnovy khim. tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Engineering). 2012. V. 46. № 3. P. 267–277.

3. Serafimov L.A., Raeva V.M. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2013. V. 8. № 1. P. 43–50.

4. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Raeva V.M. // Teor. osnovy khim. tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Engineering). 2003. V. 37. № 2. P. 174–183.

5. Serafimov L.A., Raeva V.M., Frolkova A.K. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2012. V. 7. № 5. P. 57–64.

6. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Raeva V.M. // Teor. osnovy khim. tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Engineering). 1996. V. 30. № 6. P. 611–617.

7. Raeva V.M., Frolkova A.K. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2009. V. 4. № 4. P. 31–39.

8. Raeva V.M., Frolkova A.K. // Khim. tekhnologiya (Chemical Technology). 2012. № 12. P. 719–724.

9. Raeva V.M. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2013. V. 8. № 1. P. 1–8.

10. Zharov V.T., Serafimov L.A. Fiziko-khimicheskie osnovy distillyacii i rektifikacii (Physico-chemical principles of distillation and rectification). L.: Khimiya, 1975. 240 p.

11. Serafimov L.A., Raeva V.M. // Teor. osnovy khim. tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Engineering). 2004. V. 38. № 6. P. 683–692.

12. Serafimov L.A. // Zhurn. fiz. khimii (Journal of Physical Chemistry). 1971. T. XLV. Is. 7. P. 1620–1625.

13. Demusenko E.V., Mozzhukhin A.S. // Teor. osnovy khim. tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Engineering). 1997. V. 31. № 5. P. 491–494.

14. Raeva V.M. Osobennosti povedeniya azeotropnykh smesey i ikh razdelenie pri var'irovanii davleniya (Features of the behavior of azeotropic mixtures and their separation by varying the pressure): PhD dissertation. M.: MITHT, 1998. 168 p.

15. Fialkov Yu.A., Zhitomirskij A.N., Tarasenko Y.A. Fizicheskaya khimiya nevodnykh rastvorov (Physical Chemistry of Non-aqueous Solutions). L.: Khimiya, 1973. 376 p.

16. Serafimov L.A., Raeva V.M. // Zhurn. fiz. khimii (Journal of Physical Chemistry). 2011. V. 85. № 2. P. 235–242.