

ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЙЛЕРА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ, СОДЕРЖАЩИХ ОТКРЫТЫЕ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ

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 четырехкомпонентных систем, характеризующихся наличием открытых областей двухфазного расслаивания, показана возможность применения подхода, основанного на анализе характеристики Эйлера как топологического инварианта диаграммы расслаивания, для систем с трехфазным расслаиванием.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, расслаивание, характеристика Эйлера, открытая бинодаль, четырехкомпонентные системы.

Введение

При разработке технологических схем разделения многокомпонентных смесей исследователи часто встречаются с многофазными системами, состоящими из комплекса жидких фаз и паровой фазы. Максимальное количество жидких фаз в комплексе равно числу компонентов (n).

Первичной причиной появления областей расслаивания в многокомпонентных системах является наличие областей расслаивания в бинарных составляющих (максимальное число жидких фаз равно двум). Если учесть, что расслаивающиеся смеси могут быть гетероазеотропны, то общее число возможных диаграмм бинарных систем согласно работе [1] равно 61.

Эти диаграммы согласно [2] легко воспроизводятся уравнением NRTL. Согласно условию примыкания [3, 4] расслаивание в бинарных составляющих может породить закрытые или открытые области расслаивания в концентрационном симплексе n -компонентной системы. Согласно данным работы [5] в трехкомпонентных системах количество типов диаграмм расслаивания с учетом того, что максимальное количество областей трехфазного расслаивания равно трем, равно 327.

В четырехкомпонентных системах на сегодня число диаграмм с расслаиванием не подсчитано, поскольку оно слишком велико. Общей закономерностью является тот факт, что чем больше практически не растворимых друг в друге компонентов, тем выше вероятность появления открытых областей расслаивания и диаграмм с максимально возможным числом фаз.

В настоящей работе будет показана возможность применения подхода [6], основанного на анализе характеристике Эйлера как топологического инварианта диаграммы расслаивания, к четырехкомпонентным системам со сложной структурой диаграммы расслаивания, а именно: наличием открытых областей двухфазного расслаивания и областей трехфазного расслаивания. Как известно характеристика Эйлера

замкнутых, например двумерных, многообразий определяется уравнением:

$$\mathcal{E} = (1 - R)(1 + (-1)^2) = 2, \quad (1)$$

где R – род двумерной поверхности.

Поверхность тетраэдра гомеоморфна двумерной сфере, однако, в отличие от сферы, может быть представлена в виде графа. При этом характеристика Эйлера для гомогенных смесей будет определяться уравнением [7]:

$$\mathcal{E} = \alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2, \quad (2)$$

где α_0 – число вершин, равное 4, α_1 – число бинарных составляющих, представленных отрезками, α_2 – число тройных составляющих, представленных треугольником.

Если появляется область расслаивания, то на поверхности тетраэдра образуется «дырка», ограниченная определенным числом точек, отрезков и двумерных областей. В этом случае получаем плоский граф, для которого характеристика Эйлера будет уменьшаться на единицу, если одна «дырка», и на два, если «дырок» будет две.

Теоретический анализ

Согласно предложенному подходу проводится отображение концентрационного симплекса, соответствующего диаграмме расслаивания, на сферу той же размерности. Т.е. для поверхности четырехкомпонентной системы это будет сфера второй размерности, характеристика Эйлера которой равна 2. Наличие одной или двух областей расслаивания закрытого типа приведет к образованию «дыр» на сфере, а следовательно, к уменьшению характеристики Эйлера на единицу или на два [6].

Наличие в системе трех областей расслаивания открытого типа приведет к разбиению двумерной сферы на две части (рис. 1), каждая из которых будет характеризоваться своей характеристикой Эйлера. Так, например, если «разрезать» сферу плоскостью на две части, получим две полусферы с характеристикой Эйлера равной единице (рис. 1а). Разбиение сферы двумя параллельными плоскостями

приведет к образованию трех ее составляющих, характеристика Эйлера которых будет равна единице, нулю, единице, соответственно (рис.

1б). Полученные в результате разбиения сферы отдельные ее части являются ее двумерными многообразиями.

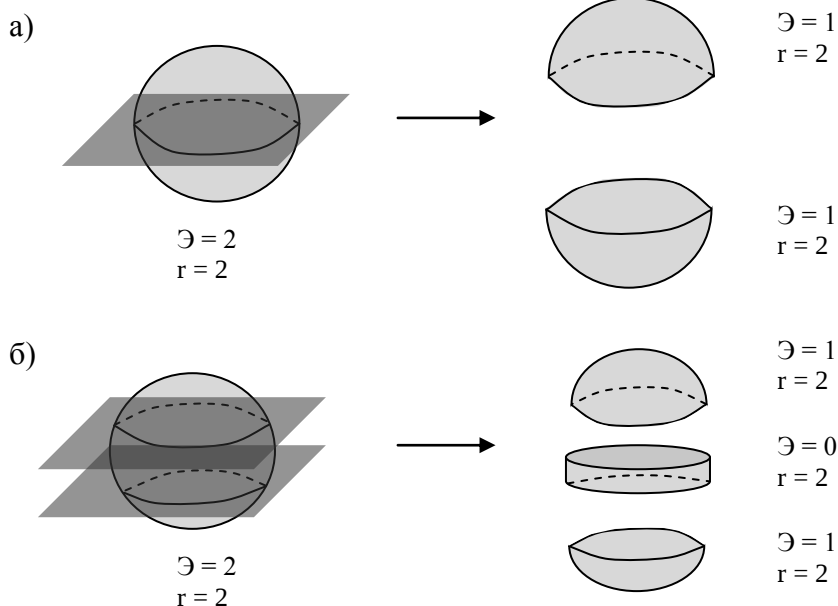


Рис. 1. Характеристика Эйлера двумерной сферы при ее разбиении одной (а) и двумя (б) плоскостями.
 r – размерность, $\mathfrak{E}$ – характеристика Эйлера.

На рис. 2 представлены примеры производных двумерной сферы и их характеристики Эйлера.

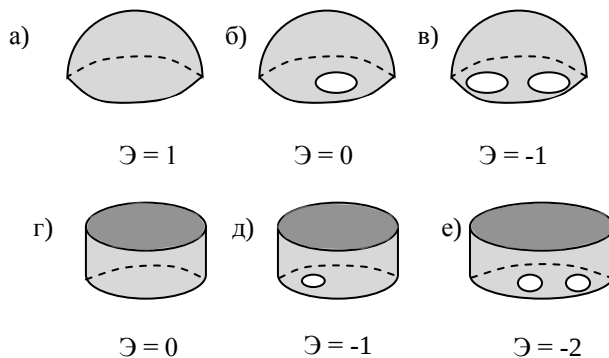


Рис. 2. Примеры производных двумерной сферы с «дырками» и их характеристики Эйлера.

На рис. 3 представлен пример развертки четырехкомпонентной системы с открытой областью расслаивания. Из рисунка видно, что два бинодальных многообразия разбивают поверхность концентрационного тетраэдра на две

части (случай б рис. 1). Характеристика Эйлера каждой из указанных частей как алгебраическая сумма элементов размерности будет равна единице (рис. 3).

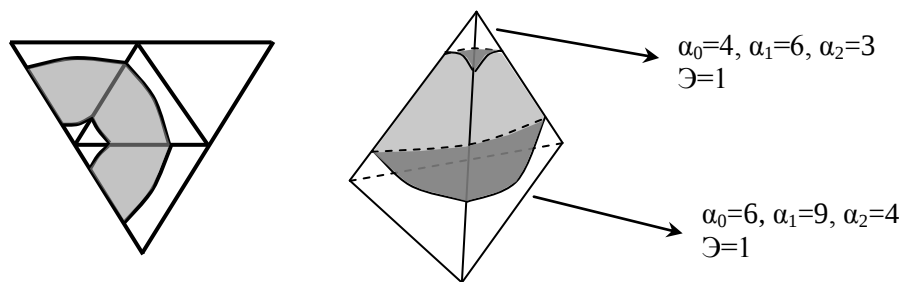


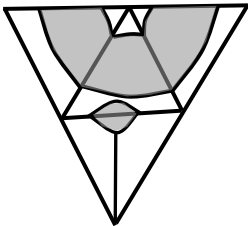
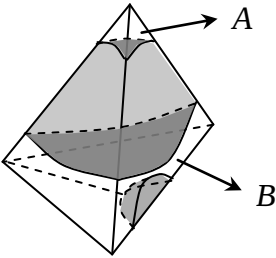
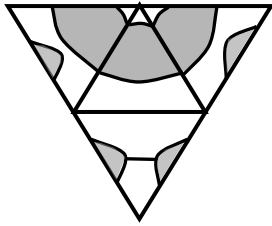
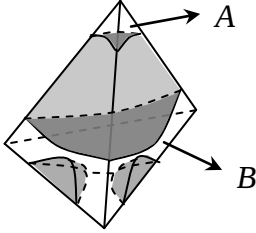
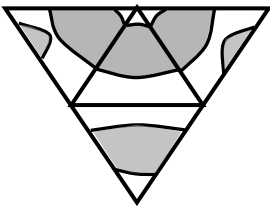
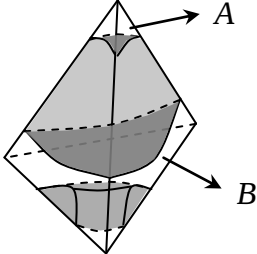
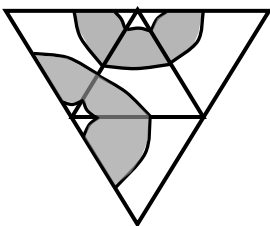
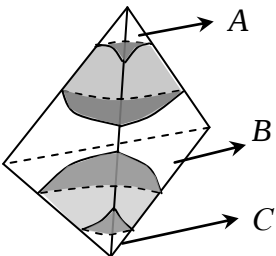
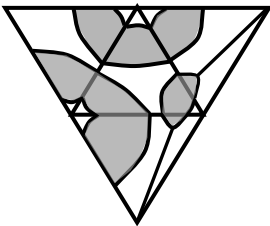
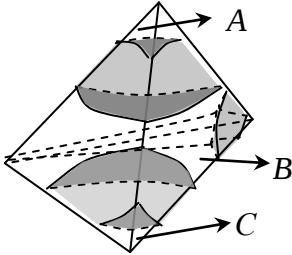
Рис. 3. Развертка и поверхность концентрационного симплекса четырехкомпонентной системы с открытой областью двухфазного расслаивания.

Если рассмотреть «дырку», как отдельный элемент двумерной сферы («деформированное кольцо»), то ее характеристика Эйлера будет равна нулю. Действительно, $\alpha_0=6$, $\alpha_1=9$, $\alpha_2=3$, т.е. $6-9+3=0$.

В табл. 1 рассмотрены примеры четырехкомпонентных систем с различной структурой диаграммы расслаивания, определено количество

элементов различной размерности, рассчитана характеристика Эйлера. Для всех пяти систем часть поверхности тетраэдра A и C отображается на производную двумерной сферы, изображенную на рис. 2 а, часть B для систем 1, 3, 5 находит отображение на двумерной поверхности типа д рис. 2. Для системы 2 часть B соответствует случаю е рис. 2, системы 4 – случаю г рис. 2.

Таблица 1. Примеры четырехкомпонентных систем с различной структурой диаграммы расслаивания и их характеристики Эйлера

Развертка тетраэдра	Поверхность тетраэдра	Количество элементов, характеристика Эйлера
		A) $\alpha_0=4$, $\alpha_1=6$, $\alpha_2=3$ $\mathfrak{E}=1$ B) $\alpha_0=10$, $\alpha_1=15$, $\alpha_2=5$ $\mathfrak{E}=0$ (одна «дырка»)
		A) $\alpha_0=4$, $\alpha_1=6$, $\alpha_2=3$ $\mathfrak{E}=1$ B) $\alpha_0=14$, $\alpha_1=20$, $\alpha_2=5$ $\mathfrak{E}=-1$ (две «дырки»)
		A) $\alpha_0=4$, $\alpha_1=6$, $\alpha_2=3$ $\mathfrak{E}=1$ B) $\alpha_0=12$, $\alpha_1=17$, $\alpha_2=5$ $\mathfrak{E}=0$ (одна «дырка»)
		A) $\alpha_0=4$, $\alpha_1=6$, $\alpha_2=3$ $\mathfrak{E}=1$ B) $\alpha_0=9$, $\alpha_1=13$, $\alpha_2=4$ $\mathfrak{E}=0$ C) $\alpha_0=4$, $\alpha_1=6$, $\alpha_2=3$ $\mathfrak{E}=1$
		A) $\alpha_0=4$, $\alpha_1=6$, $\alpha_2=3$ $\mathfrak{E}=1$ B) $\alpha_0=14$, $\alpha_1=22$, $\alpha_2=7$ $\mathfrak{E}=-1$ (одна «дырка») C) $\alpha_0=4$, $\alpha_1=6$, $\alpha_2=3$ $\mathfrak{E}=1$

При изменении внешних условий диаграмма расслаивания может эволюционировать, проходя через бифуркационные состояния. Ниже на рис. 4 представлены примеры эволюции областей расслаивания и рассчитанные для них характеристики Эйлера. В первом случае (рис. 4 а) мы наблюдаем слияние двух областей расслаивания закрытого типа (слияние двух «дыр» на поверхности двумерной сферы); во втором – образование открытой области расслаивания (разбиение сферы на две двумерные производные). В третьем случае диаграмма расслаивания принципиально изменяется, поскольку при определенных условиях появляется расслаивание в еще одной бинарной составляющей, однако при этом двумерная сфера с «дыркой», на которую проводится отображение, топологически остается неизменной, не меняется и характеристика Эйлера.

Примеры, представленные на рис. 4, являются реальными. Так, например, эволюция диаграммы расслаивания, отвечающая случаю а

рис. 4 имеет место в системе ацетонитрил – вода – бутанол (изобутанол) – метанол; случаю б – система ацетонитрил – вода – бутанол (изобутанол) – бензол; случаю в – система ацетон – анлилин – нитрометан – гексан.

Предложенный в работе [6] подход может быть использован и для систем с областью трехфазного расслаивания. В качестве примера рассмотрим два случая (рис. 5). На рисунке представлены развертки поверхности тетраэдра, конфигурация дырки, число элементов различной размерности и характеристика Эйлера. В обоих случаях стороны симплекса трехфазного расслаивания при определении числа элементов единичной размерности не учитываются. Связано это с тем, что они не являются границей «дырки», а расположены внутри нее (область трехфазного расслаивания расположена внутри области двухфазного расслаивания, что находится в полном соответствии с правилом соприкосновения [3, 4].

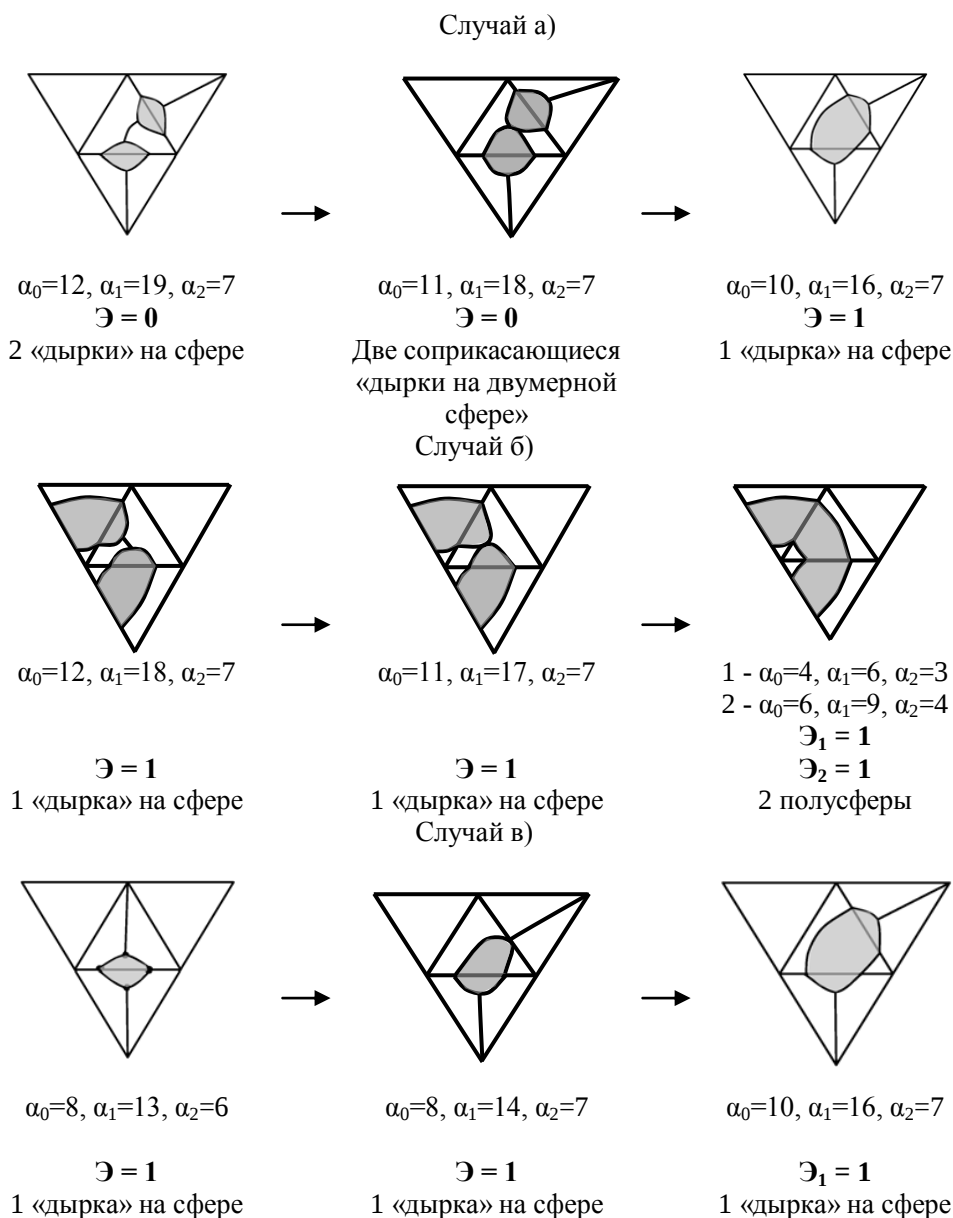


Рис. 4. Примеры эволюции областей расслаивания при изменении внешних условий.

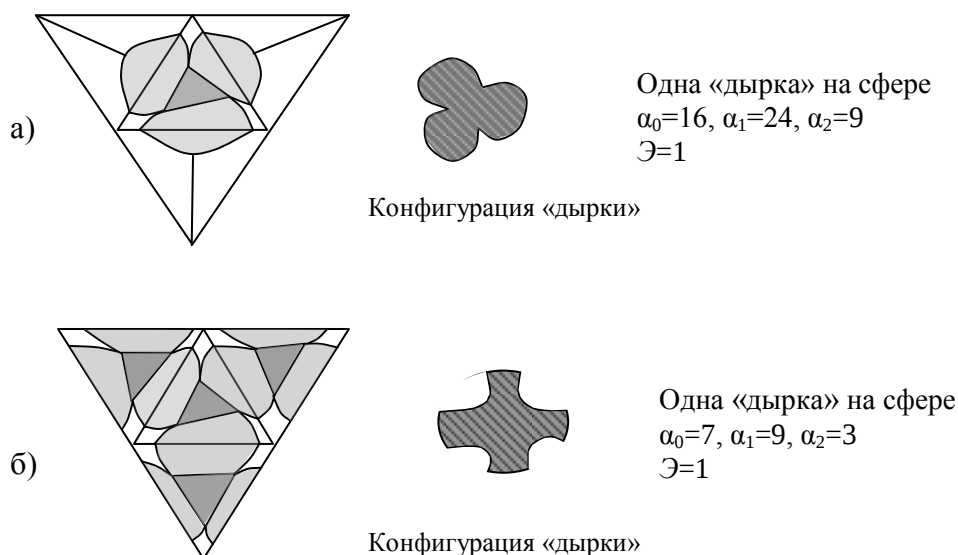


Рис. 5. Примеры четырехкомпонентных систем с одной (а) и четырьмя (б) областями трехфазного расслаивания.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе была показана и проиллюстрирована возможность использования подхода, основанного на анализе характеристики Эйлера как альтернативной суммы элементов различной размерности, к

четырёхкомпонентным системам с диаграммой расслаивания любой сложности, в том числе с областями трехфазного расслаивания.

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

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. Классификация бинарных систем // Теор. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 3. С. 354–358.
2. Бабурина Л.В., Маклашина Н.С. Качественный анализ модели фазового равновесия жидкость-жидкость-пар на основе уравнения NRTL // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 637–641.
3. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Локальные закономерности диаграмм состояния многофазных систем // Теор. основы хим. технологии. 1998. Т. 32. № 4. С. 388–397.
4. Сперанский А.В., Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Нелокальные закономерности диаграмм расслаивания многокомпонентных многофазных систем // Теор. основы хим. технологии. 2002. Т. 36. № 2. С. 147–155.
5. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. Классификация диаграмм состояния тройных расслаивающихся систем // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 2. С. 98–103.
6. Фролкова А.В., Серафимов Л.А., Семин Г.А. Характеристика Эйлера как инвариант структуры диаграмм состояния многокомпонентных многофазных систем // Теор. основы хим. технологии. 2013. Т. 48. № 2. С. 173–181.
7. Зейферт Т., Трельфаль П. Топология. М. Л.: Гос. НТИ, 1938. 400с.

EULER CHARACTERISTIC OF PHASE DIAGRAMS CONTAINING SPLITTING AREAS OF OPEN TYPE

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

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

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

The analysis of phase diagrams of quaternary systems with open splitting arrears was made. In relation to these diagrams an approach based on the analysis of Euler characteristic as a topological invariant of splitting diagrams was used. From one hand, Euler characteristic depends from the spheres dimension (for the second dimension it is 2). From the other hand, for diagram graphs it can be determined as a sum of elements of different dimensions. The presence of the open splitting area breaks the surface of the tetrahedron homeomorphic to the sphere into two parts. In this way Euler characteristic changes.

Keywords: phase diagram, open splitting area, Euler characteristic, quaternary system.