

# КОНФИГУРАЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ СИМПЛЕКСОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ 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

e-mail: frolova\_nastya@mail.ru

**В** статье рассмотрена конфигурация концентрационных симплексов многокомпонентных смесей и ее различное представление. Проведен анализ фазовой диаграммы пятикомпонентной смеси.

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, конфигурация фазового портрета, концентрационный симплекс, особая точка, характеристика Эйлера, развертка, граничные составляющие.

## Введение

В создании технологических схем разделения многокомпонентных смесей методом непрерывной ректификации ключевую роль играет структура фазовой диаграммы, т.е. физико-химические характеристики разделяемой системы. Исследование бинарных, трех- и даже четырехкомпонентных смесей на сегодняшний день не вызывает особых затруднений, что объясняется, в том числе, возможным графическим построением фазовой диаграммы, т.е. наглядным ее представлением. Знание фазовой диаграммы позволяет определить возможные термодинамические ограничения, накладываемые на процесс разделения, выявить число областей непрерывной ректификации и в конечном итоге предложить варианты принципиальных технологических схем разделения. Ранее в работах [1–3] был предложен подход к получению полной структуры диаграммы четырехкомпонентных систем на основе ее развертки.

При переходе к системам с числом компонентов больше четырех графическая интерпретация затруднительна (минимальная размерность фазовой диаграммы равна четырем), здесь необходимы другие подходы, позволяющие анализировать фазовые диаграммы и их составляющие.

В связи с этим, опираясь на работы [1–3], в настоящей статье будет представлен анализ топологической структуры различных концентрационных симплексов (комплекс) и их разверток с позиции числа и взаимного расположения их граничных составляющих.

## Теоретический анализ

Согласно [4], конфигурацией в общем понимании называют общий вид, очертание, взаимное расположение элементов рассматриваемого предмета. В математике конфигурация на плоскости – конечная система  $n$  точек и  $m$  прямых на плоскости, расположенных таким образом, что всякая точка системы инцидентна с одним и тем же числом прямых этой системы, а всякая

прямая инцидентна с одним и тем же числом точек этой системы [5]. Каждой конфигурации в пространстве  $m$  соответствует  $m+1$ -точка. Через каждую точку проходит определенное количество отрезков, плоскостей, гиперплоскостей. Используя это понятие, можно представить симплекс любой размерности в виде некоторой конфигурации, состоящей из точек и отрезков.

В химической технологии каждая динамическая система, соответствующая стационарному или нестационарному процессу, может быть охарактеризована совокупностью траекторий в концентрационных симплексах. Конфигурация любого симплекса может быть получена путем построения ортонормированного базиса, число ортов которого равно числу компонентов ( $n$ ). На соответствующие орты натягивается гиперплоскость размерности  $n-1$ . Соединив концы ортов отрезками так, чтобы каждая точка соединялась со всеми точками, получим конфигурацию  $n$ -мерного симплекса, который будет характеризоваться соотношением:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1, \quad 0 \leq x_i \leq 1. \quad (1)$$

Откинув ортонормированный базис, можно рассматривать отдельно конфигурацию, дополняя ее мысленно плоскостями и гиперплоскостями различной размерности по определенным правилам: любая гиперплоскость размерности  $m$  проходит через  $m+1$  вершин. При этом каждая точка конфигурации соответствует чистому компоненту. Отрезок соответствует бинарной составляющей многокомпонентной системе. Он соединяет две точки конфигурации. Тройной системе соответствует концентрационный треугольник, который опирается на три вершины многомерной конфигурации. Четырехкомпонентной системе отвечает концентрационный тетраэдр, размерность которого равна трем и который может рассматриваться как трехмерная гиперплоскость. Таким образом, любой элемент конфигурации, соответствующей  $n$ -компонентной

системе, является в свою очередь конфигурацией более низкой размерности.

Общее число элементов одной размерности любой  $n$ -компонентной системы определяется с помощью соотношения [6]:

$$z_i = \frac{n!}{(n-i)!}, \quad i < n. \quad (2)$$

В табл. 1 представлены элементы конфигурации симплексов, соответствующие  $n$ -компонентным системам,  $1 \leq n \leq 10$ .

Любой симплекс, а, следовательно, и его конфигурация, может рассматриваться как топо-

логического многообразие с краем [7]. Краем в этом случае выступает граница симплекса, включающая все его составляющие. Следовательно, любой конфигурации, независимо от ее размерности, можно поставить в соответствие топологический инвариант, называемый характеристикой Эйлера [8]. Последний для многообразий с краем определяется алгебраической суммой составляющих:

$$\mathcal{E}_K = \alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 + \dots + (-1)^m \alpha_m, \quad (3)$$

здесь  $\alpha_m$  – элемент многообразия размерности  $m$ .

Таблица 1. Число элементов симплексов размерности от 0 до 9, характеристика Эйлера симплекса и его поверхности

|   | $\alpha_0$ | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $\alpha_3$ | $\alpha_4$ | $\alpha_5$ | $\alpha_6$ | $\alpha_7$ | $\alpha_8$ | $\alpha_9$ | $\mathcal{E}_K$ | $\mathcal{E}_{TK}$ |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------------|--------------------|
| 0 | 1          |            |            |            |            |            |            |            |            |            | 1               | 2                  |
| 1 | 2          | 1          |            |            |            |            |            |            |            |            | 1               | 0                  |
| 2 | 3          | 3          | 1          |            |            |            |            |            |            |            | 1               | 2                  |
| 3 | 4          | 6          | 4          | 1          |            |            |            |            |            |            | 1               | 0                  |
| 4 | 5          | 10         | 10         | 5          | 1          |            |            |            |            |            | 1               | 2                  |
| 5 | 6          | 15         | 20         | 15         | 6          | 1          |            |            |            |            | 1               | 0                  |
| 6 | 7          | 21         | 35         | 35         | 21         | 7          | 1          |            |            |            | 1               | 2                  |
| 7 | 8          | 28         | 56         | 70         | 56         | 28         | 8          | 1          |            |            | 1               | 0                  |
| 8 | 9          | 36         | 84         | 126        | 126        | 84         | 36         | 9          | 1          |            | 1               | 2                  |
| 9 | 10         | 45         | 120        | 210        | 252        | 210        | 120        | 45         | 10         | 1          | 1               | 0                  |

Примечание:  $\alpha_i$  – число составляющих, размерности  $i$ ,  $\mathcal{E}_K$  – характеристика Эйлера конфигурации,  $\mathcal{E}_{TK}$  – характеристика Эйлера границы конфигурации.

Независимо от размерности концентрационного симплекса, для полной конфигурации характеристика Эйлера всегда равна единице (табл. 1).

Граница симплекса, а, следовательно, и ее конфигурация, может быть рассмотрена отдельно. В этом случае характеристика Эйлера равна:  $\mathcal{E}_{TK} = \alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 + \dots + (-1)^{m-1} \alpha_{m-1} = 1 + (-1)^m$ . (4)

Топологически граница любого симплекса (его конфигурация) является замкнутым многообразием и, следовательно, ее характеристика Эйлера является функцией размерности: четная размерность –  $\mathcal{E}_{TK} = 2$ , нечетная –  $\mathcal{E}_{TK} = 0$  (табл. 2) [8].

Любой комплекс, который можно также рассматривать как многообразие с краем, подчиняется тем же закономерностям. В табл. 2 приведены так называемые комбинаторно-правильные многогранники, размерность границы которых равна двум [5]. Комбинаторно-правильными они названы потому, что их граница составлена из одних и тех же многоугольников, а именно: треугольников, квадратов и пятиугольников. Топологически все эти фигуры являются многообразием с краем, поэтому характеристика Эйлера их полной конфигурации равна единице, а граница конфигурации – двум.

Таблица 2. Число элементов одной размерности симплексов комбинаторно-правильных многоугольников, характеристика Эйлера симплекса и его поверхности

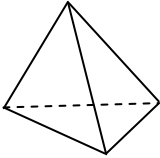
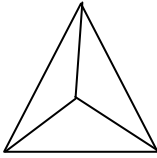
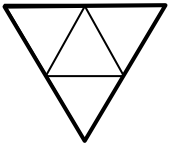
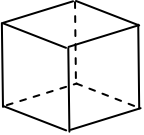
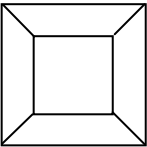
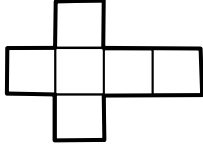
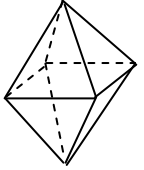
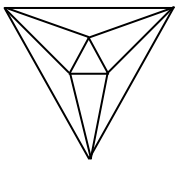
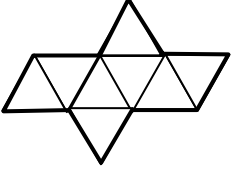
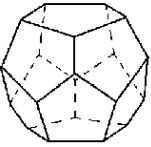
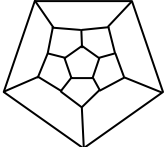
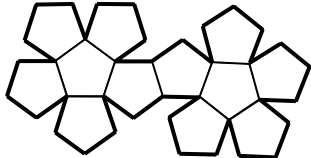
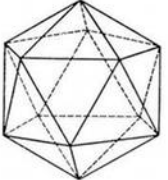
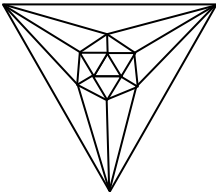
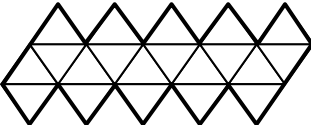
| Многоугольник | $\alpha_0$ | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $\alpha_3$ | $\mathcal{E}_K$ | $\mathcal{E}_{TK}$ |
|---------------|------------|------------|------------|------------|-----------------|--------------------|
| Тетраэдр      | 4          | 6          | 4          | 1          | 1               | 2                  |
| Куб           | 8          | 12         | 6          | 1          | 1               | 2                  |
| Октаэдр       | 6          | 12         | 8          | 1          | 1               | 2                  |
| Додекаэдр     | 20         | 30         | 12         | 1          | 1               | 2                  |
| Икосаэдр      | 12         | 30         | 20         | 1          | 1               | 2                  |

Для трехмерных конфигураций, размерность поверхности которых равна двум, часто используют диаграммы Шлегеля. Если смотреть на такую трехмерную модель из точки, лежащей в точности напротив центра одной из его граней, то эта грань будет представляться большим многоугольником, внутри которого лежат все остальные грани. Такой рисунок

многогранников был назван Гильбертом диаграммой Шлегеля. В табл. 3 приведены конфигурации пяти комбинаторно-правильных многогранников [5].

Диаграммы Шлегеля помогают представить структуру граничного пространства трехмерного полиэдра, но они не могут использоваться для исследования многомерных полиэдров.

Таблица 3. Диаграммы комбинаторно правильных многогранников и соответствующие им диаграммы Шлегеля и развертки

| Название  | Трехмерный образ                                                                    | Двумерная диаграмма Шлегеля                                                          | Развертка                                                                             |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Тетраэдр  |    |    |    |
| Куб       |    |    |    |
| Октаэдр   |    |    |    |
| Додекаэдр |   |   |   |
| Икосаэдр  |  |  |  |

Для исследования фазовой диаграммы часто требуется предварительный анализ развертки концентрационного симплекса. В данном случае под разверткой понимается некоторое множество симплексов меньшей размерности, для которых указан порядок их склеивания по элементам с получением этого симплекса. Из всякой развертки можно склеить концентрационный симплекс, если она удовлетворяет условиям:

- 1) характеристики Эйлера развертки и базового симплекса должны быть равны [9];
- 2) сумма углов, подходящих к вершине, должна быть меньше  $2\pi$  ( $180^\circ$ ).

Первое условие, в случае концентрационных симплексов (комплексов), может быть представлено следующим образом. Поскольку любая развертка есть многообразие с краем, и, следовательно, ее характеристика Эйлера равна единице, очевидно симплекс или комплекс

должен также иметь ту же характеристику Эйлера, равную единице. Второе условие выполняется для симплексов автоматически.

Рассмотрим развертки комбинаторно-правильных многогранников (табл. 2). Не трудно убедиться, что характеристики Эйлера самой фигуры и ее развертки будут равны единице.

Один и тот же симплекс может иметь не одну, а несколько разверток, общее число которых будет равно  $n - 2$ . Число возможных вариантов развертки равно числу компонентов системы (табл. 4). Варианты развертки отличаются способом разреза симплекса по определенным ребрам.

Анализируя диаграмму фазового равновесия многокомпонентной системы, важно понимать из каких граничных элементов состоит ее концентрационный симплекс. Как указывалось ранее, для перечисления граничных составляющих одной размерности можно воспользоваться формулой (2).

Таблица 4. Составляющие десятикомпонентной системы

| Количество компонентов в составляющих | Размерность концентрационного симплекса составляющих | Размерность развертки составляющих | Количество возможных вариантов развертки |
|---------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------|
| 10                                    | 9                                                    | 8                                  | 10                                       |
| 9                                     | 8                                                    | 7                                  | 9                                        |
| 8                                     | 7                                                    | 6                                  | 8                                        |
| 7                                     | 6                                                    | 5                                  | 7                                        |
| 6                                     | 5                                                    | 4                                  | 6                                        |
| 5                                     | 4                                                    | 3                                  | 5                                        |
| 4                                     | 3                                                    | 2                                  | 4                                        |
| 3                                     | 2                                                    | 1                                  | 3                                        |
| 2                                     | 1                                                    | 0                                  | 2                                        |
| 1                                     | 0                                                    | –                                  | 1                                        |
| $n$                                   | $n - 1$                                              | $n - 2$                            | $n$                                      |

В работе [10] предложен подход, позволяющий определять число составляющих любой размерности, включающих различное число компонентов, например, число примыкающих к вершине (отрезку, треугольнику и т.д.) треугольников, тетраэдров и т.д. Для этого была предложена формула:

$$z'_i = \frac{(n-k)!}{(n-i)!(i-k)!}, \quad (5)$$

где  $k=2, \dots, m$ .

Здесь  $i < n$  и  $k \leq m$ ,  $n$  – число компонентов в системе,  $k$  – число закрепленных компонентов,  $i$  – число компонентов в составляющих.

Используя представленную формулу, можно определить топологию полной структуры фазовой диаграммы  $n$ -компонентной системы. В качестве примера в табл. 5 представлена информация о взаимном расположении граничных составляющих (прилегании составляющих друг к другу) в десятикомпонентной системе.

Таблица 5. Взаимное расположение граничных составляющих десятикомпонентной системы

| Размерность элемента | Количество прилегающих к элементу составляющих |    |    |     |     |     |    |    |   |
|----------------------|------------------------------------------------|----|----|-----|-----|-----|----|----|---|
|                      | 1                                              | 2  | 3  | 4   | 5   | 6   | 7  | 8  | 9 |
| 1                    | 1                                              | 9  | 36 | 84  | 126 | 126 | 84 | 36 | 9 |
| 2                    | 2                                              | 1  | 8  | 28  | 56  | 70  | 56 | 28 | 8 |
| 3                    | 3                                              | 3  | 1  | 7   | 21  | 35  | 35 | 21 | 7 |
| 4                    | 4                                              | 6  | 4  | 1   | 6   | 15  | 20 | 15 | 6 |
| 5                    | 5                                              | 10 | 10 | 5   | 1   | 5   | 10 | 10 | 5 |
| 6                    | 6                                              | 15 | 20 | 15  | 6   | 1   | 4  | 6  | 4 |
| 7                    | 7                                              | 21 | 35 | 35  | 21  | 7   | 1  | 3  | 3 |
| 8                    | 8                                              | 28 | 56 | 70  | 56  | 28  | 8  | 1  | 2 |
| 9                    | 9                                              | 36 | 84 | 126 | 126 | 84  | 36 | 9  | 1 |

Примечание: Ниже единичной диагонали в затемненных ячейках указано число составляющих меньшей размерности, входящих в элемент симплекса.

В качестве примера рассмотрим пятикомпонентную систему, общая конфигурация которой представлена на рис. 1а.

Там же (рис. 1б) представлен один из пяти возможных вариантов развертки пентатоп (разрез проведен по ребрам 12, 13, 14, 15).

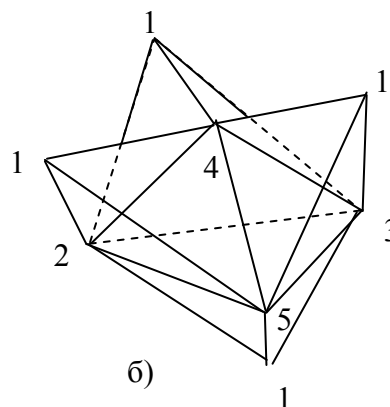
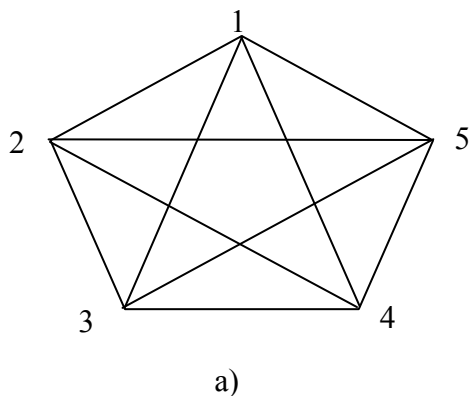


Рис. 1. Диаграмма пятикомпонентной системы и ее развертка.

Характеристики Эйлера ( $\mathcal{E}_K$ ) для полной конфигурации (пентатоп с внутренней областью) и для ее развертки равны единице.

В табл. 6 представлен анализ числа и взаимного расположения составляющих пентатоп. Для расчета использованы формулы (2) и (4).

Таблица 6. Взаимное расположение граничных составляющих пятикомпонентной системы

| Элемент пентатоп | Количество прилегающих к элементу составляющих |         |             |          |
|------------------|------------------------------------------------|---------|-------------|----------|
|                  | Вершина                                        | Отрезок | Треугольник | Тетраэдр |
| Вершина          | 1                                              | 4       | 6           | 4        |
| Отрезок          | 2                                              | 1       | 3           | 3        |
| Треугольник      | 3                                              | 3       | 1           | 2        |
| Тетраэдр         | 4                                              | 6       | 4           | 1        |
| Пентатоп         | 5                                              | 10      | 10          | 5        |

Примечание: Ниже единичной диагонали в затемненных ячейках указано число составляющих меньшей размерности, входящих в элемент симплекса.

С понижением размерности на два, можно получить развертку, состоящую из 10 треугольников (табл. 6, рис. 2), размерность которой равна двум. Для каждого треугольника характеристика Эйлера ( $\mathcal{E}_K$ ) равна единице.

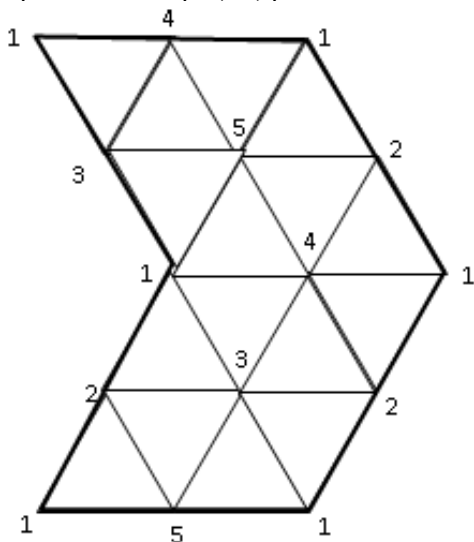


Рис. 2. Развертка пентатоп, состоящая из треугольников.

В общем случае характеристику Эйлера развертки, состоящей из треугольников можно определить по формуле:

$$\sum_{\alpha_2} \mathcal{E}^{(\alpha_2)} = 1. \quad (6)$$

Характеристика Эйлера ( $\mathcal{E}_{ГК}$ ) поверхности, как и в случае пентатоп, равна двум.

В работах [11–13] представлена развертка пентатоп, полученная путем склеивания треугольников для реальной пятикомпонентной системы ацетон – бензол – циклогексан – изопропанол – толуол.

Если в системе имеются бинарные и тройные азеотропы, достаточно использовать развертку пентатоп, представленную на рис. 2. В случае наличия четырехкомпонентных азеотропов в анализ должны вовлекаться и развертка, составленная из тетраэдров.

Развертка может быть также построена на основе отрезков. Ее размерность равна единице ( $\mathcal{E}_K=1$ ). Использовать такую развертку желательно для идеальных и зеотропных систем.

### Заключение

Таким образом, в зависимости от структуры фазовой диаграммы и наличия в ней тех или иных особых точек, можно составить различные развертки, каждая из которых будет соответствовать определенной конфигурации. Важно при этом пометить вершины, которые в дальнейшем определяют порядок сборки симплекса (комплекса) из развертки. Для построения развертки любой размерности необходимо знать количество граничных составляющих одной размерности и их взаимное расположение в концентрационном симплексе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13030222а).

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов Л.А., Фролова А.В., Медведев Д.А., Семин Г.А. Синтез фазовых портретов диаграмм четырехкомпонентных смесей. Определение знака индекса особой точки, соответствующей четырехкомпонентному азеотропу // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 2. С. 104–111.
2. Серафимов Л.А., Фролова А.В., Медведев Д.А., Семин Г.А. Синтез фазовых портретов диаграмм четырехкомпонентных смесей. Определение типа четырехкомпонентного азеотропа и цепи возможных структур // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 55–60.
3. Серафимов Л.А., Фролова А.В., Медведев Д.А., Семин Г.А. Определение структуры диаграммы четырехкомпонентной смеси на основе ее развертки // Теор. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 2. С. 154–161.

4. Большой энциклопедический словарь / Под ред. И.Ю. Лапина, Е.Н. Маталина. – М.: АСТ, Астрель, 2008. 1248 с.
5. Энциклопедия элементарной математики / Под ред. В.Г. Болтянского, И.М. Яглома. – М.: Госиздат физ.-мат. лит-ры, 1963. 586 с.
6. Виленкин Н.Я. Комбинаторика. – М.: Наука, 1969. 323 с.
7. Зейферт Т., Трельфаль П. Топология. – М.-Л.: Гос. НТИ, 1938. 400 с.
8. Шаикин Ю.А. Эйлерова характеристика. – М.: Наука, 1984. 94 с.
9. Люстерник Л.А. Выпуклые фигуры и многогранники. – М.: Гос. изд-во технико-теор. лит-ры, 1956. 212 с.
10. Фролкова А.К., Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Шаронова Е.А. Топологический анализ диаграмм расслаивания многокомпонентных систем с бинальным многообразием закрытого типа // Теор. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 1. С. 49–55.
11. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – М.: Химия, 1975. 240 с.
12. Витман Т.А., Жаров В.Т. // Вестник ЛГУ. 1971. №16. С. 69–74.
13. Витман Т.А., Жаров В.Т. Равновесие жидкость–пар в системе циклогексан–изопропиловый спирт–бензол–толуол // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 1. С.147–149.

## **CONFIGURATION OF THE CONCENTRATION SIMPLEXES OF MULTICOMPONENT SYSTEMS**

**L.A. Serafimov, A.V. Frolkova<sup>@</sup>, G.A. Semin**

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

<sup>@</sup> *Corresponding author e-mail: frolkova\_nastya@mail.ru*

*The article deals with the configuration of the concentration simplexes of multicomponent mixtures and its different representations. The analysis of the phase diagram of a five-component mixture was made.*

**Key words:** *phase diagram, configuration of phase diagram, concentration simplex, singular point, Euler characteristic, simplex, scan, boundary components.*