

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТОПОЛОГИЯ ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ
ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

© 2019 г. В. И. Косяков^{а,*}

^аРоссийская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. Ф.В. Николаева,
630090 Новосибирск, Россия

*e-mail: vkosyakov@mail.ru

Поступила в редакцию 27.09.2018 г.

После доработки 29.01.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Простейшую изобарно-изотермическую фазовую диаграмму пятикомпонентной системы можно рассматривать как четырехмерный симплекс (пентатоп), содержащий 5 вершин, 10 ребер, 10 трехугольных граней, 5 тетраэдрических гиперграней. Добавление в систему одного соединения, образованного из r компонентов ($2 \leq r \leq 5$), приводит к разбиению симплекса на 2–5 дочерних пентатопов, причем соседние пентатопы имеют общую тетраэдрическую грань. Предложено описывать топологию системы двумя графами. Вершины графа диаграммы помечены символами компонентов и соединений, а его ребра указывают, какие из этих фаз находятся в термодинамическом равновесии. Вершины графа смежности пентатопов символизируют пентатопы, ребро соединяет два соседних пентатопа с общей тетраэдрической гипергранью. Знание графа смежности позволяет перечислить все элементы диаграммы и определить их взаимное расположение в 4D-пространстве. Рассмотрены топологические свойства фазовых диаграмм.

Ключевые слова: строение фазовых диаграмм, пятикомпонентные системы, графы

DOI: 10.1134/S0044453719090097

К настоящему времени хорошо изучено строение фазовых диаграмм бинарных и тройных систем, в существенно меньшей степени исследованы четверные системы, а для систем из большего числа компонентов получены лишь отдельные результаты (см., например, [1–5]). Тем не менее, работы в этом направлении необходимы как для развития общей теории фазовых диаграмм многокомпонентных систем, так и для решения разнообразных прикладных задач материаловедения, переработки сырья, геохимии, экологии и т.д.

Пространство фазовой диаграммы системы из t компонентов можно рассматривать как произведение пространства параметров состояния системы R (обычно это одномерное T -пространство или двумерное P – T -пространство) на пространство составов X , являющееся $(t - 1)$ -мерным симплексом. Каждой точке пространства R соответствует определенное разбиение симплекса составов на области существования фаз и фазовых ассоциаций, которые представляют в виде изобарно-изотермических сечений фазовых диаграмм [6]. Поэтому исследование свойств таких сечений целесообразно рассматривать в качестве начального этапа изучения фазовых диаграмм в R -пространстве. Для описания сложных диа-

грамм целесообразно, в первую очередь, задать их пространственное устройство в виде перечня компонентов и соединений в системе, и затем перечислить фазовые комплексы, образованные из фаз, находящихся в равновесии друг с другом. Для фазовых диаграмм тройных и тройных взаимных систем эта информация содержится в изобарно-изотермических сечениях, изображаемых в двумерном пространстве составов (x_1, x_2) . Примеры решения задач перечисления таких изобарно-изотермических фазовых диаграмм с заданными топологическими свойствами описаны в [7, 8].

Симплекс составов четверной системы является тетраэдром, т.е. такие диаграммы необходимо изображать в трехмерном пространстве составов (x_1, x_2, x_3) [1–4, 9]. Это приводит к определенным трудностям, которых можно частично избежать, описывая строение таких систем в виде графов [10]. В настоящей работе подобный подход используется для описания строения простейших фазовых диаграмм пятерных систем с одним соединением в четырехмерном пространстве составов (x_1, x_2, x_3, x_4) . Рассматриваются системы с фазами постоянного состава. Отметим, что, в принципе, все фазы системы имеют области гомогенности по всем компонентам, но мы

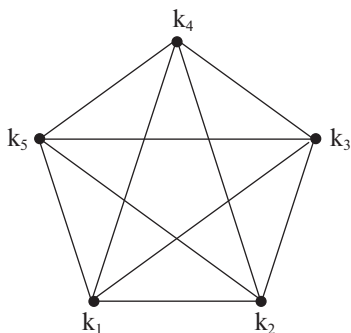


Рис. 1. Граф пятикомпонентного симплекса.

будем рассматривать системы, в которых эти области малы, и строение диаграммы с реальными и стехиометрическими фазами на основе компонентов и соединений можно считать одинаковым.

ТЕОРИЯ

Фазовая диаграмма изобарно-изотермической пятерной системы, содержащей s соединений, в 4D-пространстве составов представляет собой разбиение выпуклого многогранника с $5 + s$ вершинами системы на пятифазные комплексы – пентатопы. Их вершины соответствуют компонентам и соединениям, а каждое ребро соединяет две фазы, находящиеся в термодинамическом равновесии друг с другом. Дополнительные элементы диаграммы – трехфазные комплексы в виде треугольных граней и четырехфазные комплексы в виде тетраэдрических гиперграней. Проекция диаграммы на плоскость является непланарным графом. Проблему генерации изобарно-изотермических сечений пятерной системы можно свести к проблеме генерации таких графов с ограничениями, вытекающими из правила фаз.

Симплекс составов. Граф симплекса составов пятикомпонентной системы является проекцией выпуклого пентатопы на плоскость (рис. 1). Отмеченные точками вершины графа соответствуют фазам компонентов k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 . Каждая из них соединена ребрами со всеми остальными вершинами. Поэтому грани графа – треугольники, а все вершины четырехвалентны. Кроме того, элементами пентатопы являются также тетраэдры (гиперграны). Количество вершин v , ребер e , треугольных граней f и тетраэдров t определяется числом сочетаний r элементов из n [11]:

$$\begin{aligned} v &= C_1^5 = 5, & e &= C_2^5 = 10, & f &= C_3^5 = 10, \\ t &= C_4^5 = 5. \end{aligned} \quad (1)$$

Перечислим элементы симплекса:

вершины $v = 5 = \{k_1, k_2, k_3, k_4, k_5\}$;

ребра $e = 10 = \{k_1k_2, k_1k_3, k_1k_4, k_1k_5, k_2k_3, k_2k_4, k_2k_5, k_3k_4, k_3k_5, k_4k_5\}$;

грани $f = 10 = \{k_1k_2k_3, k_1k_2k_4, k_1k_2k_5, k_1k_3k_4, k_1k_3k_5, k_1k_4k_5, k_2k_3k_4, k_2k_3k_5, k_2k_4k_5, k_3k_4k_5\}$;

гиперграны $t = 5 = \{k_1k_2k_3k_4, k_1k_2k_3k_5, k_1k_2k_4k_5, k_1k_3k_4k_5, k_2k_3k_4k_5\}$.

Графы фазовой диаграммы с бинарным соединением. Кроме фаз компонентов в системе могут присутствовать бинарные А, тройные В, четверные С и пятерные D соединения. На рис. 2 приведена фазовая диаграмма с бинарным соединением А состава $(k_1)_m(k_2)_{1-m}$. При добавлении вершины А к графу, приведенному на рис. 1, возникает пять новых ребер ($k_1A, k_2A, k_3A, k_4A, k_5A$) и исчезает ребро k_1k_2 , поэтому количество ребер у новой фигуры $e = 14$. Пентатоп $k_1k_2k_3k_4k_5$ разделяется на два пентатопы – $k_1k_5k_4k_3A$ и $k_2k_3k_4k_5A$, имеющих общую гипергрань $k_3k_4k_5A$ (рис. 2). Граф смежности пентатопов позволяет перечислить все тетраэдрические гиперграны и все треугольные грани. При образовании новой фигуры исчезают три тетраэдра с ребром k_1k_2 , и возникает семь тетраэдров с вершиной А, следовательно, $t = 9$. В новой фигуре отсутствуют грани $k_1k_2k_3, k_1k_2k_4, k_1k_2k_5$, но появляются грани $k_1k_3A, k_1k_4A, k_1k_5A, k_2k_3A, k_2k_4A, k_2k_5A, k_3k_4A, k_3k_5A, k_4k_5A$. Поэтому на рис. 2 число граней $f = 16$. Количество пентатопов на фигуре обозначим через q . Перечислим элементы фигуры, изображенной на рис. 2:

$v = 6 = \{k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, A\}$;

$e = 14 = \{k_1A, k_2A, k_3A, k_4A, k_5A, k_1k_3, k_1k_4, k_1k_5, k_2k_3, k_2k_4, k_2k_5, k_3k_4, k_3k_5, k_4k_5\}$;

$f = 16 = \{k_1k_3A, k_1k_4A, k_1k_5A, k_2k_3A, k_2k_4A, k_2k_5A, k_3k_4A, k_3k_5A, k_4k_5A, k_1k_3k_4, k_1k_3k_5, k_1k_4k_5, k_2k_3k_4, k_2k_3k_5, k_2k_4k_5, k_3k_4k_5\}$;

$t = 9 = \{k_1k_3k_4A, k_1k_3k_5A, k_1k_4k_5A, k_2k_3k_4A, k_2k_3k_5A, k_2k_4k_5A, k_3k_4k_5A, k_1k_3k_4k_5, k_2k_3k_4k_5\}$;

$q = 2 = \{k_1k_5k_4k_3A, k_2k_3k_4k_5A\}$.

Описанный граф имеет две четырехвалентных и четыре пятивалентных вершины ($v_4 = 2, v_5 = 4$).

Граф смежности пентатопов, показанный на рис. 2, можно рассматривать как топологическую схему диаграммы с бинарным соединением, так как из него можно определить все элементы диаграммы и порядок их связи между собой. Например, список граней фигуры на рис. 2, эквивалентный списку трехфазных равновесий, несложно составить из перечня тетраэдров. При этом каждая из граней, записанных простым шрифтом, – общая для двух тетраэдров, а грани, записанные жирным шрифтом, – общие для трех тетраэдров. Например, грань k_1k_3A принадлежит тетраэдрам

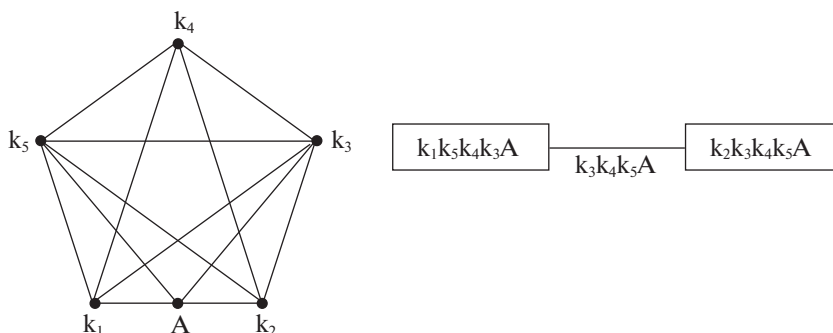


Рис. 2. Граф пятикомпонентной фазовой диаграммы с бинарным соединением А на ребре k_1k_2 и граф смежности пентатопов.

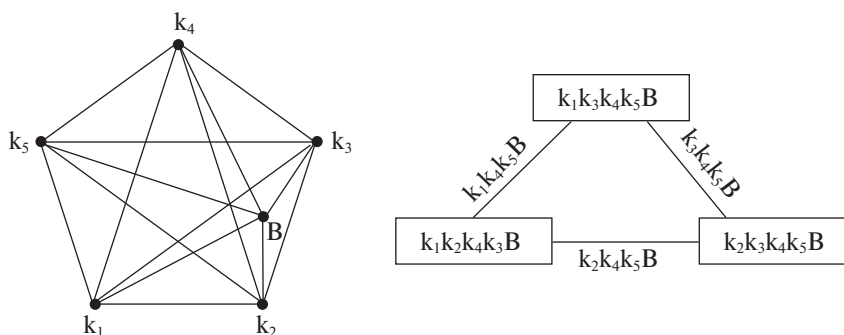


Рис. 3. Граф пятикомпонентной фазовой диаграммы с тройным соединением В на грани $k_1k_2k_3$ и граф смежности пентатопов.

$k_1k_3k_4A$ и $k_1k_3k_5A$, а грань k_3k_4A – тетраэдр $k_1k_3k_4A$, $k_2k_3k_4A$ и $k_3k_4k_5A$. В списке гиперграней жирным шрифтом выделен внутренний тетраэдр, остальные образуют гиперповерхность фазовой диаграммы.

Тройное соединение. На фазовой диаграмме тройное соединение В состава $(k_1)_m(k_2)_n(k_3)_{l-m-n}$ соответствует вершине, расположенной на грани $k_1k_2k_3$ (рис. 3). При добавлении вершины В появляются пять новых ребер ($Bk_1, Bk_2, Bk_3, Bk_4, Bk_5$), поэтому количество ребер новой фигуры $e = 15$. При этом также исчезает грань $k_1k_2k_3$ и возникают 10 граней с вершиной В, следовательно, на диаграмме присутствует 19 граней. Тетраэдры $k_1k_2k_3k_4$ и $k_1k_2k_3k_5$ также исчезают, но появляются девять тетраэдров с вершиной В, т.е. число тетраэдров равно 12. Симплекс $k_1k_2k_3k_4k_5$ разделяется на три пентатопы: $k_1k_2k_4k_5B, k_1k_3k_4k_5B, k_2k_3k_4k_5B$. Два соседних пентатопы имеют общую тетраэдрическую гипергрань. Эти тетраэдры расположены внутри фазовой диаграммы, остальные принадлежат ее гиперповерхности. Граф смежности пентатопов для диаграммы с тройным соединением показан на рис. 3.

Список элементов фазовой диаграммы с тройным соединением имеет следующий вид:

$$v = 6 = \{k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, B\};$$

$$e = 15 = \{k_1B, k_2B, k_3B, k_4B, k_5B, k_1k_2, k_1k_3, k_1k_4, k_1k_5, k_2k_3, k_2k_4, k_2k_5, k_3k_4, k_3k_5, k_4k_5\};$$

$$f = 19 = \{k_1k_2B, k_1k_3B, \mathbf{k_1k_4B, k_1k_5B}, k_2k_3B, \mathbf{k_2k_4B, k_2k_5B, k_3k_4B, k_3k_5B, k_4k_5B}, k_1k_2k_4, k_1k_2k_5, k_1k_3k_4, k_1k_3k_5, \mathbf{k_1k_4k_5}, k_2k_3k_4, k_2k_3k_5, \mathbf{k_2k_4k_5, k_3k_4k_5}\};$$

$$t = 12 = \{k_1k_2k_4B, k_1k_2k_5B, k_1k_3k_4B, k_1k_3k_5B, \mathbf{k_1k_4k_5B, k_2k_3k_4B, k_2k_3k_5B, k_2k_4k_5B, k_3k_4k_5B}, k_1k_2k_4k_5, k_1k_3k_4k_5, k_2k_3k_4k_5\};$$

$$q = 3 = \{k_1k_2k_4k_5B, k_1k_3k_4k_5B, k_2k_3k_4k_5B\}.$$

В полном списке граней девять принадлежит двум, а 10 – трем тетраэдрам.

Все вершины графа пятивалентны, т.е. $v = v_5 = 6$.

Четверное соединение. На графе фазовой диаграммы, приведенной на рис. 4, четверное соединение С состава $(k_1)_m(k_2)_n(k_3)_p(k_4)_{l-m-n-p}$ изображено вершиной, расположенной в тетраэдре $k_1k_2k_3k_4$. При добавлении вершины С на графе появляются четыре ребра внутри этого тетраэдра. Появление еще одного ребра k_5C связано с тем, что граф диаграммы на рис. 4 является полным.

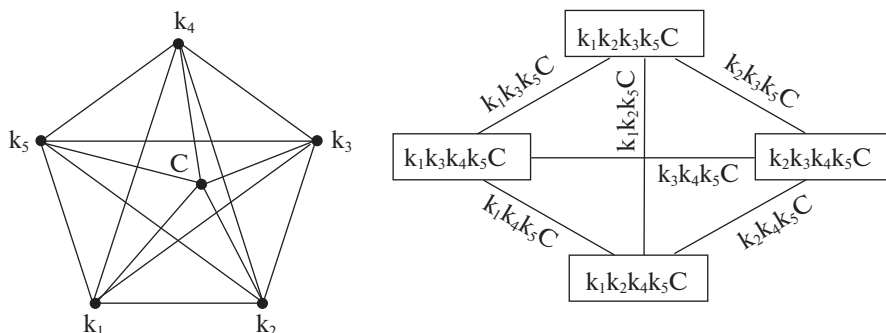


Рис. 4. Граф пятикомпонентной фазовой диаграммы с четверным соединением С в тетраэдре $k_1k_2k_3k_4$ и граф смежности пентагонов.

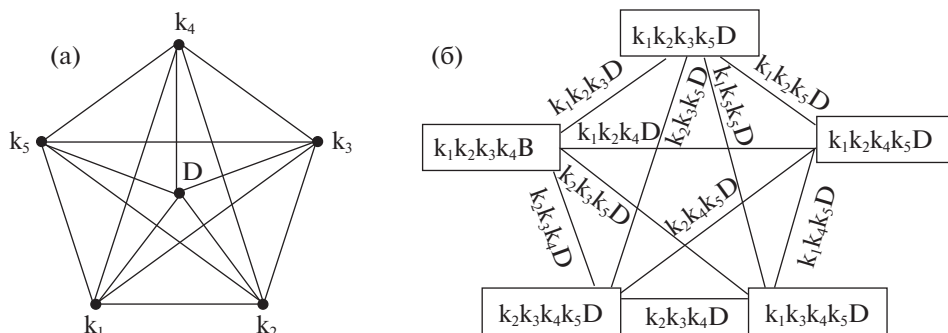


Рис. 5. Граф пятикомпонентной фазовой диаграммы с пятерным соединением D (а) и граф смежности пентагонов (б).

Симплекс $k_1k_2k_3k_4k_5$ разбивается на четыре пентагопа, разделенных шестью внутренними гипергранями. Перечислим элементы диаграммы с четверным соединением:

$$v = 6 = \{k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, C\};$$

$$e = 15 = \{k_1C, k_2C, k_3C, k_4C, k_5C, k_1k_2, k_1k_3, k_1k_4, k_1k_5, k_2k_3, k_2k_4, k_2k_5, k_3k_4, k_3k_5, k_4k_5\};$$

$$f = 20 = \{k_1k_2C, k_1k_3C, k_1k_4C, k_1k_5C, k_2k_3C, k_2k_4C, k_2k_5C, k_3k_4C, k_3k_5C, k_4k_5C, k_1k_2k_3, k_1k_2k_4, k_1k_2k_5, k_1k_3k_4, k_1k_3k_5, k_1k_4k_5, k_2k_3k_4, k_2k_3k_5, k_2k_4k_5, k_3k_4k_5\};$$

$$t = 14 = \{k_1k_2k_3C, k_1k_2k_4C, k_1k_2k_5C, k_1k_3k_4C, k_1k_3k_5C, k_1k_4k_5C, k_2k_3k_4C, k_2k_3k_5C, k_2k_4k_5C, k_3k_4k_5C, k_1k_2k_3k_5, k_1k_2k_4k_5, k_1k_3k_4k_5, k_2k_3k_4k_5\};$$

$$q = 4 = \{k_1k_2k_3k_5C, k_1k_2k_4k_5C, k_1k_3k_4k_5C, k_2k_3k_4k_5C\}.$$

В списке граней четыре встречаются по 2 раза, а 16 граней – по 3 раза. Из 14 тетраэдров восемь – внешние и шесть – внутренние. Для графа на рис. 4 $v = v_5 = 6$. Граф смежности пентагонов – тетраэдр.

Пятерное соединение. Вершина, соответствующая пятерному соединению, находится внутри пентагопа, она соединена конодами с каждой из

его вершин.¹ Рассматриваемая фазовая диаграмма образована из пяти пентагопов. Перечислим ее элементы:

$$v = 6 = \{k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, D\};$$

$$e = 15 = \{k_1D, k_2D, k_3D, k_4D, k_5D, k_1k_2, k_1k_3, k_1k_4, k_1k_5, k_2k_3, k_2k_4, k_2k_5, k_3k_4, k_3k_5, k_4k_5\};$$

$$f = 20 = \{k_1k_2D, k_1k_3D, k_1k_4D, k_1k_5D, k_2k_3D, k_2k_4D, k_2k_5D, k_3k_4D, k_3k_5D, k_4k_5D, k_1k_2k_3, k_1k_2k_4, k_1k_2k_5, k_1k_3k_4, k_1k_3k_5, k_1k_4k_5, k_2k_3k_4, k_2k_3k_5, k_2k_4k_5, k_3k_4k_5\};$$

$$t = 15 = \{k_1k_2k_3D, k_1k_2k_4D, k_1k_2k_5D, k_1k_3k_4D, k_1k_3k_5D, k_1k_4k_5D, k_2k_3k_4D, k_2k_3k_5D, k_2k_4k_5D, k_3k_4k_5D, k_1k_2k_3k_4, k_1k_2k_3k_5, k_1k_2k_4k_5, k_1k_3k_4k_5, k_2k_3k_4k_5\};$$

$$q = 5 = \{k_1k_2k_3k_4D, k_1k_2k_3k_5D, k_1k_2k_4k_5D, k_1k_3k_4k_5D, k_2k_3k_4k_5D\}.$$

Каждая грань принадлежит трем тетраэдрам. Из 15 тетраэдров пять – внешние и 10 – внутренние. Для графа на рис. 5 $v = v_5 = 6$.

¹ Проекция диаграмм с четверным и пятерным соединениями на рис. 4 и 5 являются изоморфными, так как из них неясно, лежит ли точка соединения внутри тетраэдра или внутри пентагопа. Различить эти варианты можно минимум из двух проекций диаграммы на разные плоскости. Принципиальное различие между диаграммами отражено на графе смежности пентагопов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отметим, что список пентатопов позволяет перечислить все элементы фазовой диаграммы. Однако граф смежности пентатопов более наглядно отражает строение диаграммы. Такие графы удобно использовать для сопоставления разных диаграмм, синтеза новых типов диаграмм и решения ряда других задач. Граф диаграммы, показывающий ее проекцию на плоскость, является более привычным способом демонстрации ее строения.

Построенные выше графы иллюстрируют принципиальные различия между строением изобарно-изотермических фазовых диаграмм четырехкомпонентных систем в 3D-пространстве и пятикомпонентных систем в 4D-пространстве. Симплекс четверной фазовой диаграммы со стехиометрическими фазами является трехмерным тетраэдром, а изобарно-изотермическая фазовая диаграмма представляет собой его разбиение на тетраэдры меньшего размера. Диаграмма в целом или ее фрагменты представляют собой конечное количество тетраэдров, соединенных внутренними гранями. Остальные грани, каждая из которых принадлежит только одному тетраэдру, — внешние и образуют поверхность тетраэдрической конструкции. Рассмотренные выше пятикомпонентные диаграммы представляют собой конструкцию из пентатопов, соединенных тетраэдрическими внутренними гипергранями в четырехмерном пространстве. Диаграмма из пентатопов окружена внешними тетраэдрами, образующими гиперповерхность конструкции из пентатопов. Тетраэдры, принадлежащие гиперповерхности, соединены друг с другом треугольными гранями. Для системы без соединений (рис. 1) эта гиперповерхность состоит из пяти тетраэдров, соединенных десятью гранями. Каждая из треугольных граней принадлежит двум тетраэдрам. Как это ни странно выглядит, в подобной конструкции внешние треугольные грани отсутствуют.

В рассмотренных диаграммах могут присутствовать треугольные грани двух типов — грани первого типа принадлежат двум тетраэдрам, грани второго типа — трем тетраэдрам. Диаграмма без соединения содержит только грани первого типа, диаграмма с пятерным соединением — только грани второго типа. Остальные три диаграммы содержат грани двух типов.

Отметим, что значения основных топологических характеристик однозначно зависят от компонентности соединения r . Для рассматриваемых диаграмм $q = r$. Тетраэдрические гиперграни делятся на t' внешних, принадлежащих одному пентатопу, (они образуют гиперповерхность диаграммы) и t'' внутренних, принадлежащих двум пентатопам. Количество внутренних тетраэдров

равно количеству ребер в графе смежности пентатопов, которое является суммой первых $r - 1$ членов натурального ряда. Так как каждый пентатоп включает в себя пять тетраэдров, общее количество тетраэдров равно $t = 5q - t''$. Четырехмерная конструкция диаграммы построена из q пентатопов, каждый из них образован из пяти тетраэдров. Так как один из тетраэдров принадлежит двум соседним пентатопам, общее количество тетраэдров равно $t = 5q - t''$. Количество ребер определяется из графа диаграммы, а количество граней — из графа смежности полиэдров, строение которых однозначно связано с величиной r .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Н.С. Курнаков [1] характеризовал сложность концентрационных симплексов диаграмм общим числом геометрических элементов. Сложность рассмотренных выше диаграмм $\Omega = v + e + f + t + q$ при изменении r от 1 (система без соединений) до 5 характеризуется следующими величинами: 31, 47, 55, 59, 61. Для сравнения отметим, что для тетраэдра $\Omega = 15$. Очевидно, что наглядное традиционное исчерпывающее геометрическое описание диаграмм высокой сложности в виде совокупности двумерных сечений практически невозможно из-за их разнообразия, а использование таких рисунков для восприятия основных особенностей строения диаграмм нереально. Однако, как показано выше, строение диаграммы удобно описывать в виде ее графа и графа смежности пентатопов, позволяющих перечислить геометрические элементы фазовых диаграмм и определить их относительное расположение в четырехмерном пространстве. Такая информация более наглядна. Ее удобно использовать для планирования экспериментов по их построению, исследования возможных процессов, сопровождаемых фазовыми превращениями, в таких системах. Очевидна полезность изучения множеств диаграмм с заданными характеристиками, в частности, решения задач перечисления диаграмм, использования субсолидусных диаграмм для построения возможных диаграмм плавкости, а также для решения прикладных задач, требующих знания информации о фазовых соотношениях в многокомпонентных химических системах.

Отметим, что фазовую диаграмму можно считать из термодинамических моделей всех фаз, присутствующих в химической системе [12]. Однако существует множество ситуаций, когда такая информация отсутствует или неполна. Такие задачи решаются с использованием только топологического подхода, либо на основе комбинации такого подхода с термодинамическим моделированием. В настоящей работе продемонстрировано решение задачи генерации фазовых

диаграмм пятерных систем, которые принципиально невозможно решать термодинамическими методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курнаков *Н.С.* Введение в физико-химический анализ. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 562 с.
2. Райнз *Ф.* Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М.: Металлургия, 1960. 376 с.
3. *Vögel R.* Die heterogenen Gleichgewichte. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft, 1959. 728 s.
4. Захаров *А.М.* Диаграммы состояния четверных систем. М.: Металлургия, 1964. 240 с.
5. Аносов *В.Я.*, Озерова *М.И.*, Фиалков *Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
6. *Косяков В.И.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1886, 1894.
7. *Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В., Комаров В.Ю.* // Там же. 2014. Т. 59. № 12. С. 1747.
8. *Kosyakov V., Shestakov V., Grachev E.V.* // Match-Commun. Math. Co. 2013. V. 69. № 3. P. 795.
9. *Петров Д.А.* Четверные системы. Новый подход к построению и анализу. М.: Металлургия, 1991. 283 с.
10. *Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В., Комаров В.Ю.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1325.
11. *Казик Ю.А.* Математический словарь. Таллин: Валгус, 1985. 296 с.
12. *Воронин Г.Ф., Восков А.Л.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2013. Т. 54. № 1. С. 3.