Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. И. Сечной, Использование линейного программирования для разбиения полиэдров составов физико-химических систем, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2004, выпуск 27, 42–47

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu265>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.209.52.79

26 апреля 2023 г., 17:44:16

Физическая химия

УДК 541.123.7

А.И. Сечной

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИНЕЙНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ ДЛЯ РАЗБИЕНИЯ ПОЛИЭДРОВ СОСТАВОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В рамках создания общего алгоритма исследования равновесного соотношения смесей фаз решена задача разбиения полиэдров составов физико-химических систем с любым типом взаимодействия компонентов с использованием линейного программирования. Определены характерные особенности разбиения полиэдров физико-химических систем с твердыми растворами, с «выклинивающими» соединениями и с образованием более двух соединений на бинарных элементах ограничения.

Изучение стабильного комплекса взаимных физико-химических (ФХС) представляет большой практический интерес, особенно в приложении к многокомпонентным ФХС, так как полное изучение диаграмм фазового равновесия (ДФР) часто затруднено по различным причинам. Между тем, изучение стабильного комплекса или его отдельных элементов может дать много информации о смесях, получаемых в результате взаимодействия солей, образующих данную ФХС. Можно проводить предварительное определение элементов стабильного комплекса, используя условные тепловые эффекты реакций обменного разложения взаимных пар солей [1].

После задания полиэдра составов ФХС в многомерном пространстве и определения возможных соединений [2] следующим этапом моделирования взаимодействия компонентов является разбиение полиэдра данной ФХС. Полиэдры составов являются геометрическим отображением реальных соотношений фаз в ФХС. Отражением факта существования определенного химического соединения является особая точка на диаграмме состав – свойство. Полнос определенное химическое соединение (вершина полиэдра составов) является основанием для разбиения ДФР на связные части – симплексы [3].

Комплекс K называется связным, если его невозможно разбить в сумму непустых подкомплексов L и M без общих симплексов. Комплекс K связан только тогда, когда для каждого его двух вершин a и e существует последовательность вершин: $a = a_1, a_2, \dots, a_q = e$, причем любые две соседние вершины этой последовательности служат вершинами одномерного комплекса из K [4].

Идея разбиения полиэдра составов на симплексы прямо следует из определения компоненты комплекса. Компонентой некоторого комплекса K называется такой связный его подкомплекс L , что K распадается в сумму непересекающихся подкомплексов L и M . Если $K_1, \dots, K_p$ – совокупность всех компонент комплекса K , то они попарно не пересекаются и в сумме составляют весь комплекс K [4]. В [5] было введено понятие триангуляции для описания разбиения треугольного комплекса трехкомпонентных ФХС на вторичные треугольники – симплексы. Секущим элементом в этом случае является квазибинарная ФХС, на которой располагается сингулярная складка. Приведены примеры деления тройных ФХС на симплексы, образованные несколькими бинарными соединениями. Определено, что число и расположение секущих линий подчиняется следующим правилам:

- a) так как двойные и тройные соединения располагаются в вершинах вторичных треугольников, то точки пересечения сингулярных секущих друг с другом и сторонами первичного треугольника должны соответствовать стабильным и лабильным формам реально существующих соединений;
- b) каждому вторичному треугольнику принадлежит взаимная трехлучевая звезда с центром в эвтектической или эвтонической точке;
- c) сингулярные секущие получают свое начало во всех полюсах двойных и тройных соединений системы.

Сочетание вторичных треугольников дает плоские древа или карты химических диаграмм, которые представляют геометрические изображения основных реакций соединения, вытеснения (замещения) и обменного разложения. Число вторичных треугольников на единицу больше числа секущих линий. Примеры диаграмм взаимного вытеснения приведены в [5].

Введено понятие изомерии древ, обусловленное различным расположением центра сингулярной звезды. При увеличении числа соединений, увеличивается число секущих элементов и число вторичных треугольников. Была установлена связь между главными элементами, обуславливающими строение химической диаграммы: числом двойных C_2 и тройных C_3 соединений, числом сингулярных секущих линий q , вторичных треугольников k , тройных эвтектических точек E , седловидных точек (Ван-Рейна) m : $q = m - C_2 + 3C_3$, $k = E = 1 + C_2 + 2C_3$.

На основании вышеизложенного в приложении к сингулярной триангуляции были сделаны выводы [5]: сингулярная триангуляция дает геометрическое изображение реакций растворения, соединения, замещения и обмена в трехкомпонентной ФХС; при одинаковом числе, но различном расположении секущих элементов, наблюдается топологическая изомерия химических реакций; ДФР «состав – свойство» имеют одинаковое топологическое строение.

Политоп составов определен как многомерный аналог многоугольников (полигонов) на плоскости и многогранников (полиэдров) в трехмерном пространстве. Указано, что n -мерный политоп ограничивает часть n -мерного пространства своими $(n - 1)$ -мерными гранями (элементы ограничения). Смежные $(n - 1)$ -мерные грани стыкуются в плоских $(n - 2)$ -мерных гранях и т.д. n -мерный политоп составов разбивается на группу простейших политопов той же мерности, получивших название *симплексы*. n -мерным симплексом $S_{(n+1)}$ называют выпуклую замкнутую фигуру, определяемую $(n + 1)$ независимо расположенными точками (вершинами) [1].

Стабильный комплекс взаимных ФХС определен как комплекс геометрических элементов, определяемый стабильными диагоналями в полиэдрах отдельных простейших взаимных ФХС ограничения. Стабильным комплексом полиэдр составов разделяется на ряд стабильных клеток или ячеек, совокупность которых может быть рассматриваема как «древо» фигур [1].

Была сформулирована задача изучения стабильного комплекса взаимных ФХС как совокупности трех сторон проблемы, связанных между собой: 1) изучение геометрической структуры комплекса; 2) определение типов реакций обменного разложения, связанных с комплексом; 3) установление общих термодинамических соотношений в системе [1].

В [6–10] отмечено, что особенно важно уметь предсказывать стабильные элементы ДФР «состав – свойство», тем самым и направление протекающих в системе реакций, на основании свойств входящих в нее компонентов. Определено направление реакции обмена во взаимной ФХС $AX + BY \rightarrow AY + BX$ в связи со свойствами входящих в уравнение реакции атомов и ионов: массой и радиусами атомов, температурой плавления и т.д. На основании имеющихся экспериментальных данных показано, что наиболее пригодной закономерностью для определения направления реакции обмена во взаимных ФХС служит удельная энтальпия реакции $\Delta_r H$, так как изменение энтропии $\Delta_r S$ конденсированных фаз, как правило, незначительно и величина $\Delta_r G$, в основном, определяется величиной $\Delta_r H$ реакции [3].

Рассмотрена топология трехкомпонентных взаимных ФХС с одним и двумя соединениями на боковых сторонах, а также с одним и двумя гетеросоединениями, расположенными на стабильной или лабильной диагонали. Сделано заключение о том, что иногда можно ограничиться изучением лишь сингулярного комплекса или его отдельных элементов, чтобы составить суждение о взаимодействии компонентов в ФХС [11–13].

Рассмотрена топология четырехкомпонентных взаимных ФХС с образованием одного двойного соединения на одном из вертикальных ребер призмы составов и на бинарной стороне одного из пинакоидов. Показано, что при наличии одного соединения на ребре, грани или внутри призмы имеется 17 основных видов тетраэдрации, причем призма составов может разбиваться на 4–8 вторичных тетраэдров, что говорит о сложных отношениях компонентов при образовании комплексов. Приведенные схемы древ дают возможность наглядно иллюстрировать разнообразие химического взаимодействия компонентов [6,7,10,13–16].

В [3] применена булева алгебра для описания триангуляции комплекса K^n с множеством вершин $E = e_1, \dots, e_N$. Введя высказывания: 1) $\Lambda(Y)$ – «подмножество вершин Y порождает n -мерный симплекс триангуляции комплекса K^n »; 2) A_{i_k} – « e_{i_k} не принадлежит Y », получили логическое выражение: $\Lambda(Y) \Leftrightarrow \chi (A_{i_1} \vee A_{i_2} \vee \dots \vee A_{i_k}), i_1 < i_2 < \dots < i_k$, где χ – конъюнкция, которая распространяется на все совокупности попарно смежных вершин $e_{i_1}, \dots, e_{i_k}$, таких, что натяну-

тый на них $(k - 1)$ -мерный симплекс не принадлежит комплексу, тогда как его граница принадлежит данному комплексу K^n . Раскрыв скобки, $\Lambda(Y)$ приводится к нормальной дизъюнктивной форме $\bigvee_{l=1}^m \theta_l$, в которой каждый член θ_l имеет вид: $A_{i_0} \chi A_{i_1} \chi \dots \chi A_{i_k}$.

Так как истинность высказывания θ_l обеспечивает истинность всей дизъюнкции $\bigvee_{l=1}^m \theta_l$, то множество вершин Y , для которого высказывание $e_{i_0} \notin X \chi e_{i_1} \notin X \chi \dots \chi e_{i_k} \notin X$ истинно, порождает в K^n $(N - k - 2)$ -мерный симплекс, причем $X = (E \setminus \{e_{i_0}, e_{i_1}, \dots, e_{i_k}\})$.

Поставив в соответствие дизъюнкции – сложение, конъюнкции – умножение, равнозначности – равенство, упорядочив множество вершин комплекса K^n , используя закон поглощения, получили минимальную дизъюнктивную форму $\bigvee_{l=1}^p \theta_l$, для которой никакие два ее члена не поглощаются один другим. Поскольку вся дизъюнкция $\bigvee_{l=1}^p \theta_l$ равнозначна $\Lambda(Y)$, то ее членам взаимно однозначно соответствуют всевозможные симплексы в K^n максимальной размерности. Выписав после этого для каждого слагаемого полученной суммы номера вершин, не входящие в него, получают все искомые симплексы. Показано, что минимальная дизъюнктивная форма содержит только слагаемые с числом символов, равным $N - n - 1$, а число слагаемых равно числу n -мерных симплексов комплекса K^n [3].

Несмотря на наличие большого числа способов, был выявлен ряд ФХС (с твердыми растворами, с «выклинивающимися» соединениями, с образованием более двух соединений на бинарных элементах ограничения), для которых оказалось невозможным провести разбиение полиэдров составов. Суть предлагаемого метода, учитывающего все возможные типы ФХС, заключается в анализе числа сопряженных вершин полиэдра составов, являющихся геометрическим отображением физико-химического взаимодействия компонентов.

Блок-схема алгоритма разбиения полиэдров X многокомпонентных ФХС представлена на рис. 1. Составляется матрица смежности (МС) компонентов, которая представляет собой компактную форму записи схемы сопряжений вершин полиэдра составов в виде квадратной таблицы, в которой по строкам и столбцам единицей («1») отмечены сопряженные компоненты и фазы исследуемой ФХС, а нулем («0») – несопряженные.

1. В первой строке МС выбирается компонент C_1 (являющийся геометрическим аналогом фазы постоянного или переменного состава), соответствующий вершине 1 полиэдра.

1.1. Определяются сопряжения вершины 1 с другими вершинами полиэдра, в результате чего первая строка МС заполняется некоторой последовательностью из «1» и «0».

1.2. В первой строке МС отмечаются первая i и вторая j вершины, с которыми связана выбранная вершина 1, и определяется наличие или отсутствие связи между ними.

1.2.1. Если вершины i и j связаны между собой («1»), то делается вывод об образовании 3-вершинного связанного графа $\{1, i, j\}$, являющегося геометрическим отображением фазового симплекса $C_1 - C_i - C_j$.

1.2.2. Если вершины не связаны («0»), то осуществляется переход к вершине $j + 1$.

1.3. В случае реализации п. 1.2.1 проводится анализ размерности графа $\{1, i, j\}$ сравнением числа вершин, входящих в граф $\{1, i, j\}$, с числом независимых компонентов ФХС.

1.3.1. Если получен набор связанных графов набора A_2^+ , то проводится операция блока F5 по поиску внутренних секущих (рис. 1).

1.3.2. Если получен набор связанных графов набора A_3^+ , то проводится операция блока F6 по выбору выявленных ранее внутренних секущих.

1.3.3. Если получен набор связанных графов набора A_1^+ , то данный граф $\{1, i, j\}$ является геометрическим отображением одного из искомым фазовых симплексов.

1.4. Для следующих вершин 1, i и $j + 1$ повторяются операции п.п. 1.2.

1.4.1. Если между парой вершин, не входящих в $\{1, i, j\}$ и $\{1, i, j+1\}$, т.е. между j и $j + 1$, отсутствует связь, то осуществляется переход от вершины $j + 1$ к вершине $j + 2$.

1.4.2. Если вершины j и $j + 1$ связаны между собой, то делается вывод об образовании 4-вершинного связанного графа $\{1, i, j, j+1\}$, являющегося геометрическим отображением фазового симплекса $C_1 - C_i - C_j - C_{j+1}$.

1.5. Повторяется операция п. 1.3.

1.6. Операции п.п. 1.1–1.5 повторяются до тех пор, пока не будут рассмотрены все вершины полиэдра, сопряженные с компонентом, соответствующим первой строке МС.

2. Во второй строке МС выбирается компонент C_2 , соответствующий вершине 2 полиэдра.

В последующем, рассматриваются все вершины полиэдра, для которых повторяются операции п.п. 1.1–1.6.

В результате проведенной процедуры выявляются все возможные комбинации вершин полиэдра, т.е. генерируются наборы A_1^+ и/или A_2^+ равновершинных связанных графов, из которых формируется набор фазовых симплексов и «дерево фаз» исследуемой ФХС [1,5].

Рассмотрим разбиение полиэдра составов четырехкомпонентной ФХС $Na, K, Ca // Cl, MoO_4$ [17] с использованием разработанного алгоритма. МС (табл. 1) составлена на основе схемы связи вершин полиэдра составов, представленного на рис. 2 а.

МС составлена в рациональной форме, в которой вершины полиэдра расположены в порядке увеличения числа связей (последний столбец МС). Для простейших ФХС оказывается возможным определить симплексы непосредственно из таких МС, составленных в рациональной форме. Однако, если в ФХС присутствуют внутренние секущие (появление графов набора A_2^+), это невозможно сделать без проведения дополнительной операции поиска и выбора реальных секущих. Поиск внутренних секущих осуществляется следующим образом. К каждому графу набора A_2^+ применяется логическая операция

$$\sum_{i,j=1; i \neq j}^F (A_{2i} \cup A_{2j}) \setminus (A_{2i} \cap A_{2j}) \text{ с учетом закона}$$

поглощения [3]. Из полученного в результате набора 2-вершинных связанных графов A_4^+ выбираются те графы, которые не принадлежат элементам ограничения, иными словами, проходят в объеме полиэдра составов. Полученные внутренние секущие вносятся в исходную МС, а затем повторяются все операции п.п. 1.1–1.6 алгоритма и далее.

Р и с. 1. Блок - схема алгоритма разбиения полиэдров составов МК ФХС методом последовательного попарного перебора вершин, соответствующих сопряженным компонентам

Т а б л и ц а 1

МС четырехкомпонентной ФХС $Na, K, Ca // Cl, MoO_4$

Вещество	№ вершины	2	5	8	4	9	1	3	7	6	Σ_1
Na_2MoO_4	2	1	0	1	0	0	0	0	1	1	4
$CaCl_2$	5		1	0	0	1	1	0	0	1	4
$NaKMoO_4$	8			1	1	0	0	0	1	1	5
K_2MoO_4	4				1	0	0	1	1	1	5
$KCaCl_3$	9					1	1	1	0	1	5
$NaCl$	1						1	1	1	1	6
KCl	3							1	1	1	6
Na_3ClMoO_4	7								1	1	7
$CaMoO_4$	6									1	9

Р и с. 2. Моделирование четырехкомпонентной взаимной ФХС $Na, K, Ca // Cl, MoO_4$:
а) полиэдр составов; б) схема совмещения фазовых симплексов

Если в результате поиска на основе новой МС был получен набор A_3^+ равновершинных связанных графов, то это свидетельствует о том, что одна или несколько из введенных внутренних секущих пересекаются в объеме полиэдра составов. Это приводит к нарушению правила фаз, так как число сосуществующих фаз превышает мерность ФХС. В этом случае применяется операция выбора тех внутренних секущих, введение которых не приводит к появлению набора A_3^+ . Учитываются вершины, которые входят в каждый симплекс набора A_3^+ . Вершины, которые входят в каждый из этих симплексов, исключаются из них. Полученный остаток – графы набора A_2^+ , добавляются теперь попарно к каждому из симплексов набора A_3^+ , в результате чего получается только искомый набор A_1^+ равновершинных связанных симплексов.

Схема поиска наборов связанных графов в четырехкомпонентной взаимной ФХС $Na, K, Ca // Cl, MoO_4$ методом последовательного перебора вершин полиэдра приведена в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Определение симплексов в системе $Na, K, Ca // Cl, MoO_4$

2	25	24	28	29	21	23	27	<78>	26	<68>		F4
								278		268	<67>	2678
5	58	54	59	51	<19>	53	57	56	<69>			F3
					159				569	<16>		1569
8	84	89	81	83	87	<47>	86	<46>				F6
						478		468	<67>			4678
4	49	41	43	47	<37>	46	<36>		F5			
					347		346	<67>	3467			
9	91	93	<13>	97	96	<36>		F2				
			139			369	<16>	1369				
1	13	17	<37>	16	<36>			F1				
			137		136	<67>		1367				

В результате применения описанной выше операции поиска набора связанных графов A_1^+ было получено шесть 4-вершинных связанных графов:

$F1 \{1, 3, 6, 7\}$, $F2 \{1, 3, 6, 9\}$, $F3 \{1, 5, 6, 9\}$, $F4 \{2, 6, 7, 8\}$, $F5 \{3, 4, 6, 7\}$, $F6 \{4, 6, 7, 8\}$.

Применение данного алгоритма не привело к формированию набора связанных графов A_3^+ , что говорит об отсутствии в теле полиэдра дополнительных связей (внутренних секущих), приводящих к нарушению правила фаз.

Эти наборы связанных графов (симплексов) являются геометрическим отображением набора фазовых симплексов:

$F1 = NaCl - KCl - CaMoO_4 - Na_3ClMoO_4$; $F2 = NaCl - KCl - CaMoO_4 - K_2CaCl_3$;

$F3 = NaCl - CaCl_2 - CaMoO_4 - K_2CaCl_3$; $F4 = Na_2MoO_4 - CaMoO_4 - Na_3ClMoO_4 - NaKMoO_4$;

$F5 = KCl - K_2MoO_4 - CaMoO_4 - Na_3ClMoO_4$; $F6 = K_2MoO_4 - CaMoO_4 - Na_3ClMoO_4 - NaKMoO_4$.

Учитывая, что симплексы правильно примыкают друг к другу и определяют схему разбиения, можно составить «дерево фаз» [5] или совмещение фазовых симплексов (рис. 2 б), составляющих фазовый комплекс ФХС $Na, K, Ca // Cl, MoO_4$.

Если в ФХС образуются твердые растворы, то задача поиска набора фазовых симплексов решается аналогично с учетом кратности твердых растворов.

Следует отметить, что представленный алгоритм поиска стабильных ассоциаций фаз может решить поставленную задачу поиска набора фазовых симплексов и в случае, если по ряду ФХС ограничения отсутствуют надежные экспериментальные данные. В данном случае в качестве исходных внутренних секущих будут выступать различные элементы ФХС ограничения, и, применяя соответствующую операцию их поиска, можно восстановить картину взаимодействия компонентов в ФХС меньшей мерности.

Данные по стабильным ассоциациям фаз в многокомпонентных ФХС являются ценной информацией для использования ее при планировании экспериментального исследования отношения фаз, включающем: а) определение области составов, которая соответствует материалу с заданным набором физико-химических свойств; б) изучение физических свойств образцов; в) выбор оптимальных условий синтеза материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Радищев В.П. Многокомпонентные системы. М.: ИОНХ АН СССР. 1963. 502 с. Деп. в ВИНТИ 30.01.57. № Т – 15616 – 63.
2. Сечной А.И. Моделирование взаимодействия в системе $LiF - NaF - KF - AlF_3$. // Современные неорганические фториды. Сборник трудов I Международного сибирского семинара ISIF-2003 по современным неорганическим фторидам. Новосибирск: ИОНХ СО РАН – ОАО НЗХК, 2003. С. 240–243.
3. Краева А.Г. Определение комплексов триангуляции n -мерных полиэдров // Прикладная многомерная геометрия. Труды МАИ. № 187. 1969. С. 76–82.
4. Понтрягин Л.С. Основы комбинаторной топологии. М.: Наука, 1986. 120 с.
5. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 563 с.
6. Палкин А.П. Взаимосвязь и развитие тройных и четверных взаимных систем в расплавленном состоянии. Харьков: Харьковский ГУ, 1960. 338 с.
7. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наук. думка, 1970. 544 с.
8. Зедгендзе И.Г. Планирование эксперимента при исследовании многокомпонентных систем. М.: Наука, 1976. 390 с.
9. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Харьковский ГУ, 1961. 406 с.
10. Лупейко Т.Г. Анализ солевых систем. Ростов: Ростовский ГУ, 1981. 144 с.
11. Петров Д.А. Тройные системы. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 315 с.
12. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1978. 296 с.
13. Захаров А.М. Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами. М.: Металлургия, 1985. 133 с.
14. Воловик Б.Е., Захаров М.В. Тройные и четверные системы. М.: Металлургиздат, 1948. 228 с.
15. Захаров А.М. Диаграммы состояния четверных систем. М.: Металлургия, 1966. 240 с.
16. Посыпайко В.И. Методы исследования многокомпонентных солевых систем. М.: Наука, 1978. 255 с.
17. Сечной А.И., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Дифференциация четырехкомпонентной взаимной системы из шести солей $Na, K, Ca // Cl, MoO_4$ и схема описания химического взаимодействия // Журн. неорганической химии. 1988, Т. 33. № 3. С. 752–755.

Поступила 8.04.2003 г.