

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.344.015.3: 544.344.016

К ВОПРОСУ КЛАССИФИКАЦИИ ПЛОСКИХ
ЧЕТЫРЕХУГОЛЬНЫХ ДИАГРАММ

В.М. Раева, доцент, А.С. Рим, студент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

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

e-mail: raevalentina1@gmail.com

Рассмотрены нелокальные закономерности четырехугольных диаграмм изолиний скалярных свойств; проведен анализ и сопоставление существующих классификаций таких диаграмм; обсуждены различные группы подтипов диаграмм.

Ключевые слова: классификация, плоские четырехугольные диаграммы, скалярное свойство, изолиния, особые точки, узел, седло, эллиптическая точка, гиперболическая точка, тип, подтип.

Диаграммы состав–свойство n -компонентных систем необходимы для решения различных задач во многих областях знаний. При обсуждении множества диаграмм можно выделить две группы: фазовые диаграммы (или диаграммы состояния), поскольку они непосредственно связаны с гетерогенными равновесиями в системах с разным числом фаз, и диаграммы состав – скалярное свойство, которое может быть связано напрямую с фазовым равновесием или иметь самостоятельное значение. Состояние макроскопической системы определяется с помощью конечного набора свойств. В условиях термодинамического равновесия их наименьшее число – это термодинамические интенсивные переменные [1].

Взаимосвязь переменных Ψ , определяющих состояние системы, и ее свойства σ , выражается посредством некоторых диаграмм. Фазовые диаграммы графически отображают состояния равновесной системы в пространстве термодинамических переменных, например: температуры T , давления P и состава X . Диаграммы состав – свойство относятся, как правило, к постоянным условиям ($T=const$, $P=const$) и отражают зависимость величины скалярного свойства σ от состава смеси.

При разработке химико-технологических процессов используют оба типа диаграмм. Исследование диаграмм состояния при изменении условий позволяет определять особенности фазового равновесия и условия разделения смесей, прогнозировать появление в системе новых фаз и химических соединений. Данные состав – скалярное свойство σ необходимы для расчетов инженерного оборудования (плотность, вязкость, объем, теплопроводность и пр.), реже они отражают характер влияния какого-либо параметра (параметров) Ψ ($\Psi \neq T$, $\Psi \neq P$) на величину σ .

Процесс построения двумерных плоских диаграмм из трехмерных диаграмм связан с многократным сечением поверхности σ (Ψ) плоскостями постоянного значения выбранной координаты. Полученные при этом проекции сечений поверхности на координатную плоскость образуют множество линий уровня (изо-

линий или изоплет), формирующих внутреннюю структуру изучаемой плоской диаграммы. Двумерные диаграммы используют в различных областях знаний [2–5].

Наиболее часто в литературе обсуждают плоские треугольные диаграммы, отражающие зависимости состав – скалярное свойство для трехкомпонентных жидких гомогенных смесей. Первая классификация диаграмм изолиний интенсивного скалярного свойства предложена для трехкомпонентных смесей [6]. В виде подмножества она включена в общую классификацию диаграмм изолиний скалярных свойств (интенсивных, удельных), в рамках которой определено общее число возможных структур диаграмм с различным числом особых точек на открытых множествах концентрационного треугольника (ребра без вершин, внутренняя область треугольника без ребер) [7–9].

Плоские четырехугольные диаграммы используются для иллюстрации влияния какого-либо параметра (параметров) Ψ ($\Psi \neq T$, $\Psi \neq P$) на величину σ . Плоские четырехугольные диаграммы конкретных систем для представления диаграмм состояния опубликованы, например, в [10, 11], а для изолиний скалярного свойства трехкомпонентной системы – в работе [12]. Поверхности состав – параметры процесса, проекции которых на плоскость также относятся к плоским четырехугольным диаграммам, приведены в [13]. Важное практическое значение имеют плоские четырехугольные диаграммы, являющиеся графическими представлениями поверхностей отклика [14].

Следует различать диаграммы с четкими или условными границами. Например, при рассмотрении диаграмм изолиний поверхностей отклика некоторого свойства границы определяются лишь диапазоном задаваемых значений параметров Ψ_1 и Ψ_2 и, в общем случае, могут быть расширены или сужены при исследовании некоторого свойства.

Четкими являются границы концентрационных симплексов трехкомпонентных систем (фазовые диаграммы и диаграммы состав – скалярное свойство). Сечения $T=const$ или

$P=const$ полных фазовых диаграмм трехкомпонентных систем в координатах $(x_1; x_2; P; T)$ или сечения $x_i = const$ концентрационного тетраэдра при представлении зависимости состав – свойство четырехкомпонентной смеси также являются плоскими треугольными диаграммами.

Данная работа посвящена обсуждению систематизации плоских четырехугольных диаграмм, содержащих не более одной особой точки на каждом элементе диаграммы, а именно, определению общего числа таких теоретически возможных диаграмм. Данные известных сегодня классификаций не совпадают: 170, 126, 74 и 126 диаграмм соответственно в работах [14–17].

Мы будем рассматривать плоские четырехугольные диаграммы с четкими границами, используя обозначения, введенные авторами в работах [14, 15, 17], что обусловлено удобством сравнения диаграмм разных классификаций. Однако будем применять терминологию, принятую в рамках термодинамико-топологического анализа фазовых диаграмм и диаграмм изоплет скалярных свойств.

Плоские четырехугольные диаграммы, отражающие влияние внешнего параметра (параметров) на некоторые свойства изучаемой системы, могут быть представлены и в топографической системе, где простыми особыми являются эллиптические $\mathcal{E}t$ и гиперболические $\mathcal{G}t$ особые точки. Классификация в таком виде представлена, например, для диаграмм изолиний скалярных свойств трехкомпонентных смесей [6, 8]. Отметим, что существует определенное соответствие между диаграммами процесса равновесной дистилляции и соответствующими им диаграммами, представляющими ход изотермо-изобарических линий (уравнение Ван дер Ваальса – Сторонкина). Указанное соответствие обусловлено наличием однозначной взаимосвязи между векторным полем равновесных пар жидкость – пар (диаграммы траекторий динамической системы) и скалярным полем температур (диаграммы изолиний свойства) [18, 19].

В случае рассматриваемых в настоящей работе плоских четырехугольных диаграмм [14, 15, 17] о подобных связях говорить не корректно, так как не известны уравнения, связывающие ход траекторий конкретной динамической системы и векторное поле градиента скалярного свойства.

Ранее установлено, что особым точкам типа узел Nm и седло Cm диаграмм хода траекторий, индуцированных градиентом любого (интенсивного или удельного) скалярного свойства σ , в топографической системе соответствуют точки $\mathcal{E}t$ и $\mathcal{G}t$ [7]:

$$N_m \Leftrightarrow \mathcal{E}_m, C_m \Leftrightarrow \mathcal{G}_m. \quad (1)$$

Здесь m – размерность элемента концентрационного симплекса или плоского симплицеального комплекса: 0 – вершина, 1 – ребро, 2 – внутренняя область.

Каждая траектория ортогонально пересекает каждую изолинию только один раз. По аналогии связаны диаграммы на рис. 1: верхний ряд – диаграммы хода траекторий динамической системы, нижний – изолинии. Обозначения диаграмм взяты в [14, 15, 17].

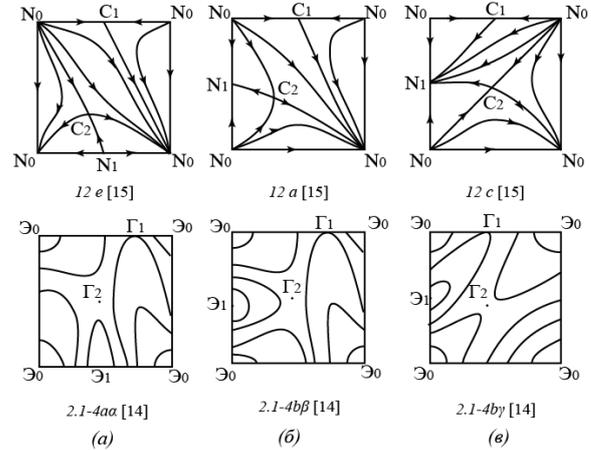


Рис. 1. Подтипы диаграмм, которые можно рассматривать как траектории динамической системы (верхний ряд) и соответствующие им диаграммы изолиний скалярного свойства (нижний ряд).

Класс объединяет диаграммы, характеризующиеся определенным суммарным числом особых точек на граничных и внутренних элементах концентрационного симплекса или плоского симплицеального комплекса (ребра без вершин, внутренняя область без ребер). Тип характеризуется конкретным набором особых точек разного типа, а подтип определяется взаимным относительным расположением граничных и внутренних особых точек (рис. 1).

Классификация плоских четырехугольных диаграмм равновесной реакционной дистилляции впервые предложена в работе [16] на основе правила, устанавливающего соотношение между особыми точками различного типа [20]:

$$2N_2 + N_1 + N_0 = 2C_2 + C_1 + 2. \quad (2)$$

Нижний индекс – размерность элемента концентрационного комплекса.

Здесь плоская диаграмма является проекцией поверхности химического равновесия в четырехкомпонентной системе, причем в качестве особых точек выступают вершины концентрационного тетраэдра (N_0), отвечающие чистым компонентам, бинарные (N_1, C_1), а также четырехкомпонентные (N_2, C_2) азеотропы. В [16] приведено 74 диаграммы.

В работе [17] синтез плоских четырехугольных диаграмм для процесса равновесного открытого испарения с мгновенной двух-

сторонней реакцией $A_1 + A_2 \leftrightarrow A_3 + A_4$ проведен на основе соотношения, предложенного в [21] для случая двумерного концентрационного комплекса

$$(N_0 - C_0) + 2(N_1 - C_1) + 4(N_2 - C_2) = 0, \quad (3)$$

и представлено 126 диаграмм. Здесь так же, как в [16], диаграммы представляют собой отражения на плоскость поверхности химического равновесия концентрационного тетраэдра, а особыми точками являются чистые компоненты, бинарные и четырехкомпонентные азеотропы.

В работе [15] приведен набор 126 диаграмм тройных взаимных систем с непрерывными жидкими и твердыми растворами между образующими их солями. Понятие тройных взаимных систем относится к растворам двух солей ($A_a X_b, B_c Y_d$), между которыми возможно протекание обменной реакции, приводящей к появлению еще двух веществ:



Такие диаграммы при выборе в качестве компонентов указанных выше соединений получают топологическим преобразованием криволинейной поверхности. Ее особые точки – точки, соответствующие чистым компонентам (твердые соли), а также бинарные и трехкомпонентные особые точки, отвечающие равенству составов твердой и жидкой фаз (конгруэнтному плавлению) [15]. Для определения числа возможных типов диаграмм авторы использовали уравнение (2).

В работе [14] приведен набор из 170 видов плоских четырехугольных диаграмм, представляющих собой двумерные сечения поверхностей отклика некоторого скалярного свойства, каждая из которых содержит множество изолиний. Для подсчета числа типов диаграмм использовалось условие:

$$4\Xi_2 + 2\Xi_1 + \Xi_0 = 4\Gamma_2 + 2\Gamma_1 + \Gamma_0. \quad (4)$$

В основу обсуждаемых классификаций поставлены топологические характеристики диаграмм, но авторы [14, 15, 17] используют различную терминологию. Классификация [15] содержит 10 классов, включающих диаграммы с разным количеством бинарных и внутренних особых точек: число внутренних – 0 или 1, граничных – 0, 1, 2, 3 или 4. Классы разбиты на семейства (всего 28), отличающиеся наборами особых точек типа N_m и C_m . В пределах каждого семейства выделяется несколько видов, обозначенных буквами латинского алфавита.

Понятие вида в классификации [15] тождественно понятию подтипа классификации [17]. Автором [14] введено понятие подтипа для обозначения диаграмм с различным взаимным расположением одного набора особых точек с

помощью букв латинского алфавита. Понятие же вида в работе [14] относится к диаграммам одного и того же подтипа, отличающихся ходом линий во внутренней области диаграммы и обозначенных литерными наращениями в виде греческих букв. Далее мы будем использовать только терминологию, принятую в рамках термодинамико-топологического анализа.

Определение всех возможных подтипов диаграмм в рамках типа является достаточно сложной задачей, т.к. мы не располагаем формулой для подсчета возможных вариантов взаимного расположения особых точек плоской диаграммы. Поэтому для диаграмм изолиний скалярных свойств с несколькими особыми точками на элементе концентрационного треугольника [8] и диаграмм фазовых портретов трехкомпонентных би- [22] и триазеотропных смесей [23] классификации приведены с точностью до типа.

Однако авторы классификаций [14, 15, 17], проведя сложную и трудоемкую процедуру синтеза диаграмм, представили результаты с точностью до подтипа. Далее в рамках рассматриваемых классификаций мы будем различать несколько групп подтипов плоских четырехугольных диаграмм:

I. Отличаются только различным взаимным расположением граничных особых точек (табл. 1). Примеры таких подтипов представлены на рис. 1а, б. Положение внутренних особых точек относительно граничного контура в этих примерах неизменно.

II. Характеризуются одинаковым расположением особых точек, но различным ходом линий во внутренней области диаграммы (рис. 1б, в; рис. 2). В данной группе можно выделить структуры, отличающиеся положением внутренней особой точки относительно постоянного граничного контура (рис. 3).

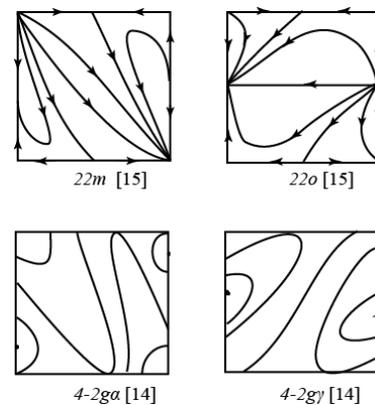


Рис. 2. Примеры подтипов диаграмм, отличающихся ходом изолиний внутри диаграммы при одинаковом расположении граничных особых точек.

Таблица 1. Подтипы диаграмм, для которых возможно различное взаимное расположение только граничных особых точек. Всего: 51 подтип

Набор особых точек диаграммы					Обозначение типа		Число подтипов*
\mathcal{E}_2	Γ_2	\mathcal{E}_1	Γ_1	\mathcal{E}_0	[14]	[15]	
0	0	0	0	2	0-1	1	2
0	0	1	0	1	1-1	3	2
0	0	0	1	3	1-2	4	2
0	0	2	0	0	2-1	8	2
0	0	1	1	2	2-2	7	10
0	0	0	2	4	2-3	9	2
0	0	2	1	1	3-1	15	6
0	0	1	2	3	3-2	14	7
0	0	2	2	2	4-2	22	8
1	0	0	1	1	1.1-1	5	2
0	1	1	0	3	1.1-2	6	2
1	0	1	1	0	2.1-1	13	2
0	1	3	0	1	3.1-3	19	2
1	0	2	2	0	4.1-1	23	2

*Примечания: здесь и далее в таблицах число подтипов определено нами по (5).

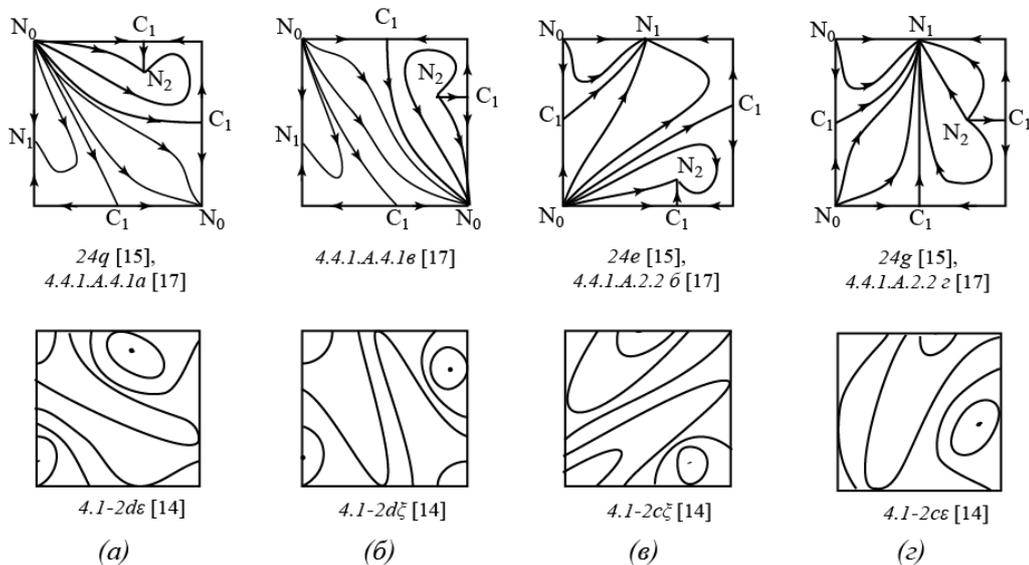


Рис. 3. Примеры пар подтипов (а и б, в и г) с различным положением внутренней особой точки относительно граничного контура. Подтип (б) отсутствует в классификации [15].

Большинство типов плоских четырехугольных диаграмм с внутренними особыми точками включают подтипы, различающиеся взаимным положением граничных и внутренних особых точек (табл. 2). Подтипы, характеризующиеся

различным положением внутренней особой точки относительно точек граничного контура, также учтены в табл. 2. В табл. 3 объединены диаграммы, имеющие только один подтип.

Таблица 2. Подтипы диаграмм, для которых возможно различное взаимное расположение всех особых точек. Всего: 63 подтипа

Набор особых точек диаграммы					Обозначение типа		Число подтипов
\mathcal{E}_2	Γ_2	\mathcal{E}_1	Γ_1	\mathcal{E}_0	[14]	[15]	
1	0	0	2	2	2.1-2	10	8
0	1	2	0	2	2.1-3	11	7
0	1	1	1	4	2.1-4	12	3
1	0	1	2	1	3.1-1	18	10
1	0	0	3	3	3.1-2	16	4
0	1	2	1	3	3.1-4	17	12
1	0	1	3	2	4.1-2	24	9
0	1	3	1	2	4.1-5	27	6
0	1	2	2	4	4.1-6	28	4

Таблица 3. Типы диаграмм, имеющих единственный подтип. Всего: 6 подтипов

Набор особых точек диаграммы					Обозначение типа	
\mathcal{E}_2	Γ_2	\mathcal{E}_1	Γ_1	\mathcal{E}_0	[14]	[15]
0	0	3	1	0	4-1	20
0	0	1	3	4	4-3	21
1	0	0	0	0	0.1-1	–
0	1	0	0	4	0.1-2	2
1	0	0	4	4	4.1-3	25
0	1	4	0	0	4.1-4	26

Как уже отмечено, основное различие обсуждаемых классификаций – разное число подтипов плоских четырехугольных диаграмм. Выражения (3) и (4), с учетом соотношения (1), эквивалентны и дают одинаковое число типов плоских четырехугольных диаграмм. Аналогично, выражению (2) соответствует условие (5):

$$2\mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_0 = 2\Gamma_2 + \Gamma_1 + 2, \quad (5)$$

т.е. число подтипов также должно быть одинаково.

Уравнение (2) ранее уже использовали для определения общего числа типов фазовых портретов трехкомпонентных би- [22] и триазеотропных смесей [23], уравнение (5) – для треугольных диаграмм изолиний скалярных свойств, имеющих не более трех особых точек на ОТК-рытом элементе концентрационного треугольника (ребра без вершин, внутренняя область без границ) [8]. Для фазовых портретов трехкомпонентных биазеотропных систем и диаграмм изолиний скалярных свойств трехкомпонентных смесей с не более чем двумя особыми точками на открытом множестве концентрационного симплекса по выражениям (2) и (5) получены одинаковые результаты: 74 диаграммы в каждом случае.

Очевидно, что результаты подсчета общего числа типов плоских диаграмм хода траекторий динамической системы и соответствующих диаграмм изолиний с использованием выражений (2) и (5) или (3) и (4), должны совпадать. По формулам (2) и (5) достаточно просто определить число типов диаграмм, каждый из которых характеризуется собственным набором особых точек [14, 15, 17].

Автором [17] на основе специально разработанной программы для каждого типа (набора особых точек) были синтезированы все возможные подтипы, т.е. диаграммы с различной внутренней структурой хода траекторий динамической системы (группа II). Для определения хода изолиний диаграмм поверхностей отклика [14] такой формализованный подход не применялся, а была формализована только процедура перебора возможных взаимных перестановок граничных особых точек плоских четырехугольных диаграмм (группа I).

Диаграммы, различающиеся положением внутренней особой точки относительно постоянного граничного контура (например, рис. 3), получены с использованием формализованного подхода в работе [17]: проведен перебор всех возможных связей внутренних особых точек с граничными. Авторами [15, 16] формализованный подход при синтезе полного множества подтипов диаграмм не использовался.

Мы самостоятельно провели процедуру синтеза подтипов плоских четырехугольных диаграмм и получили 120 подтипов, перечисленных в табл. 1–3. При неформализованной процедуре достаточно сложно не пропустить или не повторить какую-то структуру. Именно с этим связано, на наш взгляд, несоответствие числа диаграмм в обсуждаемых классификациях.

Для наглядного сопоставления классификаций [14, 15] и дальнейшего сравнения с нашим результатом мы посчитали целесообразным совершить переход от диаграмм изолиний к диаграммам траекторий динамической системы (рис. 4).

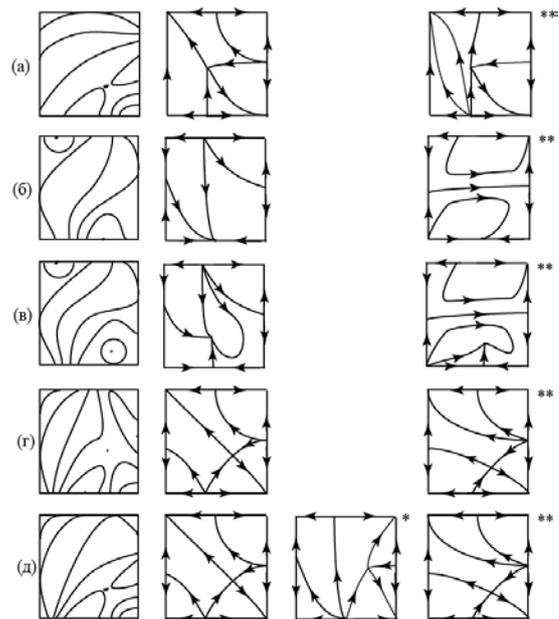


Рис. 4. Различные варианты хода траекторий для диаграмм изолиний [14]:

- а) $3.1 - 4e\alpha$; б) $4 - 2g\beta$; в) $4.1 - 2d\delta$;
- г) $4.1 - 6b\beta$; д) $4.1 - 6b\alpha$.

Установлено, что в некоторых случаях одной диаграмме изолиний может отвечать несколько диаграмм траекторий динамической системы. Тогда для каждой из 165 диаграмм изолиний [14] имеем один вариант диаграмм траекторий динамической системы (получаем 165 таких диаграмм), для каждой из приведенных на рис. 4а–г, – по два варианта, а для последней (рис. 4д) – три варианта. Первый из вариантов получаемых диаграмм будем обозначать аналогично классификации диаграммы

изолиний, которой он ставится в соответствие, последующие же – пометим дополнительно знаками «*» и «**». В результате на первом этапе получаем для классификации [14] полный набор из 176 диаграмм траекторий динамической системы.

Анализ полученных диаграмм траекторий динамической системы позволил провести дискриминацию повторяющихся диаграмм классификаций [14] и [15], приведенных на рис. 5 и 6, соответственно.

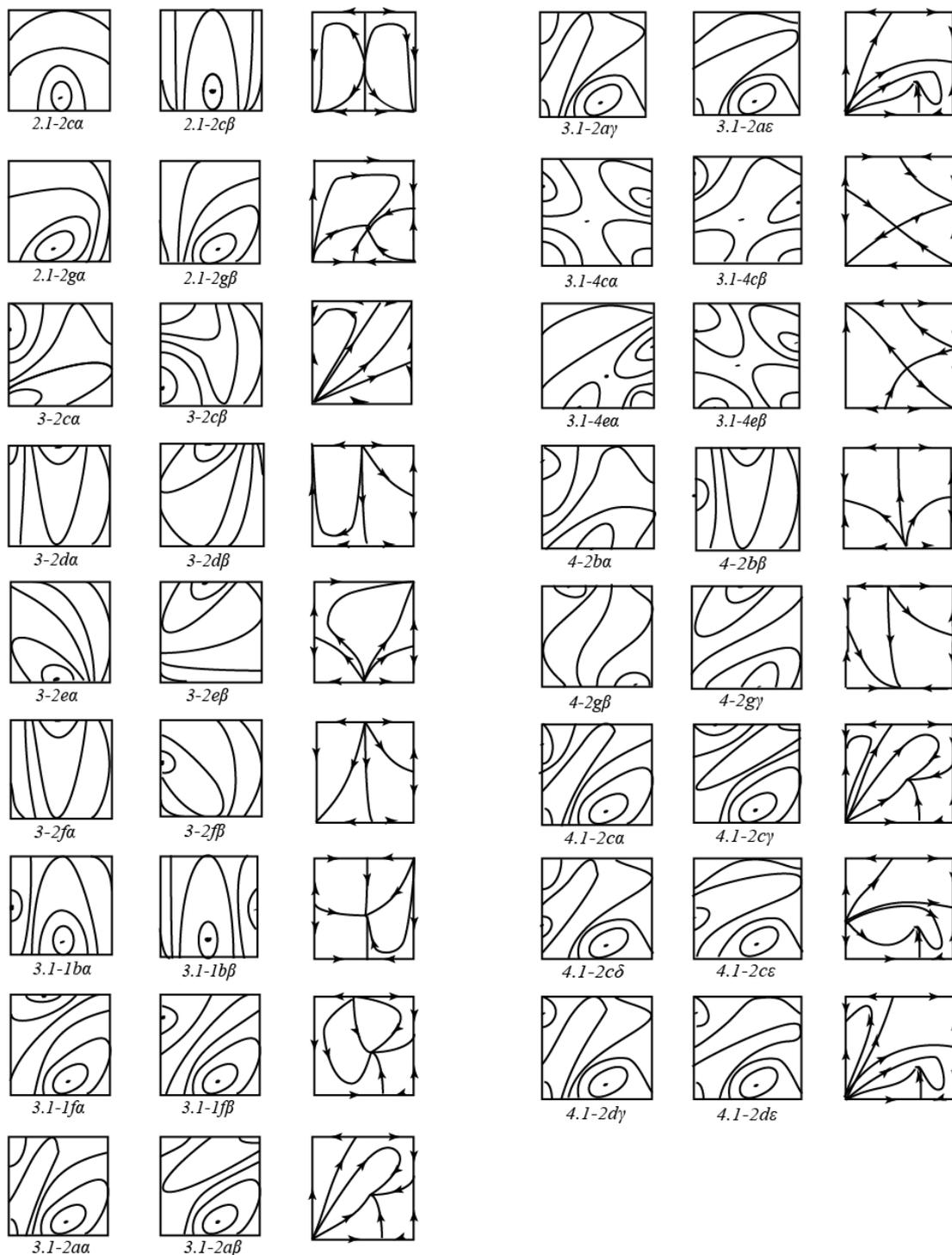


Рис. 5. Повторяющиеся подтипы диаграмм в классификации [14].

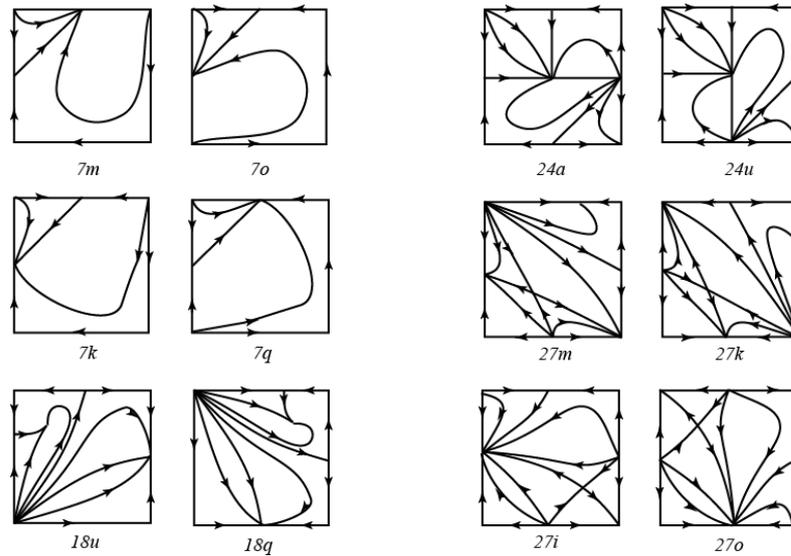


Рис. 6. Повторяющиеся виды диаграмм классификации [15].

Условно выделим две группы повторяющихся диаграмм. Во-первых, это все диаграммы, которые могут быть получены друг из друга посредством поворота на угол, кратный $\frac{\pi}{2}$, или опрокидыванием относительно диагоналей и линий, проходящих через середины противоположных сторон [24, 25]. Кроме указанных на рис. 5 к повторяющимся относятся все подтипы $3.1-2b(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \xi)$, $4-3a(\alpha, \beta, \gamma)$, $4.1-2b(\alpha, \beta, \gamma)$, $4.1-3a(\alpha, \beta, \gamma)$, а также подтипы $\{4.1-2d\alpha; 4.1-2d\beta; 4.1-2d\delta^*\}$, $\{4.1-6b\alpha; 4.1-6b\beta; 4.1-6b\varepsilon\}$, $\{4.1-6b\alpha^*; 4.1-6b\gamma; 4.1-6b\delta\}$ и $\{4.1-6b\alpha^{**}; 4.1-6b\beta^{**}\}$. Другую группу повторяющихся диаграмм можно интерпретировать как геометрические подтипы: в рамках топологического анализа они эквивалентны, однако различаются геометрическим ходом линий внутри диаграммы (например, диаграммы $2.1-2c\alpha$ и $2.1-2c\beta$ (рис. 5)). Их можно рассматривать также как диаграммы с различными деформациями изо-

линий, которые могут быть зафиксированы при обработке результатов натуральных или расчетных данных (рис. 7).

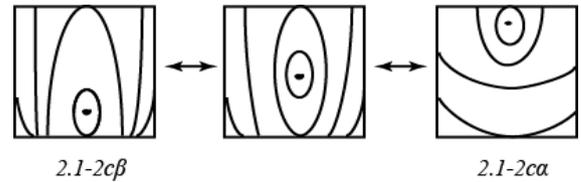


Рис. 7. Возможные геометрические преобразования изолиний с сохранением топологической структуры диаграммы.

Кроме того, было замечено, что диаграммы подтипов $3.1-4d\beta$ и $3.1-4e\gamma$ являются тождественными, поэтому необходимо исключить одну из них.

На данном этапе, оставляя для каждого набора повторяющихся лишь одну диаграмму, мы вычитаем 36 и получаем 140 диаграмм для классификации [14]. Из классификации [15] по аналогичному признаку исключаем 6 диаграмм (рис. 6). Табл. 4 иллюстрирует этапы анализа.

Таблица 4. Определение общего числа подтипов плоских четырехугольных диаграмм

Классификация	[14]	[15]	[17]
Число диаграмм	170	126	126
Для них траекторий динамической системы	176	126	126
Исключены:			
повторяющиеся	36	6	0
нереализуемые	20	7	7
Добавлены	0	7	1
Общее число диаграмм:			
формализованный синтез	98	–	120
графический синтез	120	120	–

Таким образом, процедура «графического» синтеза плоских четырехугольных диаграмм, включающая творческий подход исследователя, позволяет получать большее число структур

диаграмм, несомненно, имеющих практическое значение (табл. 4). Затем мы исключили из классификаций [14, 15, 17] неустойчивые структуры (рис. 8). В соответствии с теоремой

Пейксото [26], это диаграммы, в которых сепаратриса, соединяющая два седла, проходит по внутренней области плоского многоугольника. Отметим, что такие структуры можно рассматривать как бифуркационные, которые существуют при единственном значении параметра (или условий), т.е. являются тонкими структурами. Зафиксировать их в натурном эксперименте достаточно сложно. Однако они представляют теоретический интерес, например, при обсуждении преобразований диаграмм под воздействием внешних параметров (условий), а также могут быть получены при моделировании.

Затем мы провели сравнение только топологически различных структур плоских четырехугольных диаграмм, которые должны составлять основу строгой классификации. При сопоставлении данных [15, 17] было выявлено 6 неучтенных в [15] структур, присутствующих в классификации [17]: 4.2.0.2.1б, 4.2.0.4.2, 4.2.0.4.3, 4.3.1.В.3.1а, 4.3.1.В.3.1б, 4.4.1.А.4.1б.

В итоге получаем в классификациях [15, 17] по 119 различных структур плоских четырехугольных диаграмм, а в классификации [14] – 120 подобных диаграмм (табл. 4). Отличие в количестве диаграмм связано с наличием в классификации [14] диаграммы 0.1–1а (рис. 9).

Структура диаграммы 0.1–1а трактуется автором [14] как минарет, или, напротив, колодец на ровном месте. В [27] такой случай описан для трехкомпонентных смесей как остров в океане, уровень которого можно рассматривать как нулевую отметку и границу, вдоль которой нет ни одной особой точки. А в работе [4] такая диаграмма отражает зависимость интенсивности звука от расстояния до его источника.

Процедура синтеза плоских диаграмм в рассмотренных работах была формализована полностью [17], частично [14] или вообще не формализована [15]. Сравнение классификаций с позиции термодинамико-топологического анализа позволило выявить общее для всех классификаций число топологически различных подтипов диаграмм (табл. 4). Наиболее сложным этапом нам представляется синтез диаграмм с различным характером относительного расположения внутренних особых точек. Надеемся, что в ходе сравнения классификаций и проведения синтеза полного множества диаграмм учтены все возможные структуры.

Таким образом, строгая классификация плоских четырехугольных диаграмм включает 120 топологических подтипов диаграмм.



Рис. 8. Нереализуемые структуры диаграмм [14, 15, 17].



Рис. 9. Диаграмма типа 0.1–1а [14] и ее представление в виде траекторий динамической системы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971. 296 с.
2. Yoshioka H., Miura T., Dematté J.A.M., Batchily K., Huete A.R. Soil line influences on two-band vegetation indices and vegetation isolines: A numerical study // *Remote Sens.* 2010. № 2. P. 545–561.
3. Covas E., Tavakol R., Moss D., Tworowski A. Torsional oscillations in the solar convection zone // *Astronomy & Astrophysics.* arXiv:astro-ph/0010323v1 17 Oct. 2000.
4. Shang D., Liu Y. The investigation on sound source identification in semi-space by NАН. www.acoustics08-paris.org
5. Sun N. Experimental investigation and numerical modeling of radially stratified low – Nox natural gas flames : dis. ... Master Sci. in Mechan. Eng. Massachusetts Institute of Technology, 1994. 182 p.
6. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Уткин О.В. Топологические структуры диаграмм состав свойство многокомпонентных смесей. Физико-химические основы ректификации // *Труды МИТХТ / под ред. С.В. Львова.* М.: МИТХТ, 1970. С. 5–21.
7. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Нелокальные закономерности диаграмм изолиний скалярных свойств гомогенных трехкомпонентных смесей // *Журн. физ. химии.* 2011. Т. 85. № 4. С. 605–612.
8. Серафимов Л.А., Раева В.М., Степанов В.Н. Классификация диаграмм изолиний скалярных свойств гомогенных трехкомпонентных смесей // *Теор. основы хим. технологии.* 2012. Т. 46. № 3. С. 267–277.
9. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Диаграммы состав – избыточное термодинамическое свойство трехкомпонентных смесей // *Вестник МИТХТ.* 2012. Т. 7. № 1. С. 51–60.
10. Lupeiko T.G., Tarasov N.I., Zyablin V.N. Parametric design of fusion diagrams and solubility of phases // *Inorganic Materials.* 2003. V. 39. Suppl. 1. S11–S24.
11. Bluma M., Deiters U.K. A classification of phase diagrams of ternary fluid systems // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 4307–4313.
12. Mahendra Nath Roy, Bipul Kumar Sarkar, Biswajit Sinha. Densities and viscosities of ternary mixtures of cyclohexane + cyclohexanone + some alkyl acetates at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data.* 2009. V. 54. № 3. P. 1076–1083.
13. Nguen Van Duc Long, Moonyong Lee. Optimal retrofit design of extractive distillation to energy efficient thermally coupled distillation cheme // *AIChE J.* doi: 10.1002/aic.13906 (on line version).
14. Агаянц И.М. Азы статистики в мире химии. М.: Изд-во МИТХТ, 2012. 440 с.
15. Федоров П.П., Бучинская И.И., Серафимов Л.А. Фазовые портреты тройных взаимных систем с непрерывными твердыми растворами // *Журн. неорг. химии.* 2002. Т. 47. № 8. С. 1371–1377.
16. Серафимов Л.А., Балашов М.И. Реакционно-ректификационные процессы // *Астарита Дж. Массопередача с химической реакцией.* Л.: Химия, 1971. 224 с. Гл. 17. С. 186–215.
17. Шалунова С.Ю. Теоретические основы организации реакционно-ректификационных процессов с несколькими химическими реакциями: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2007. 246 с.
18. Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of liquid-vapor phase equilibrium diagrams and problems of rectification of multicomponent mixtures. Chapter 10 / In: *Mathematical Methods in Contemporary Chemistry.* Gordon & Breach Publishers, 1996. P. 557–602.
19. Фролкова А.К., Серафимов Л.А. Закономерности отображения векторного поля над жидкость – пар на поле градиентов температур (давлений) в многофазных системах // *Теор. основы хим. технологии.* 1999. Т. 33. № 6. С. 622–628.
20. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей : дис. ... докт. техн. наук. М.: МИТХТ, 1968. 373 с.
21. Серафимов Л.А., Благов С.А., Солохин А.В. Новые формы правил азеотропии для двухмерных концентрационных комплексов // *Теор. основы хим. технологии.* 2000. Т. 34. № 2. С. 178–182.
22. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. Принципы классификации диаграмм различных типов биазеотропных тройных смесей // *Журн. физ. химии.* 2011. Т. 85. № 5. С. 854–863.
23. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Диаграммы парожидкостного равновесия трехкомпонентных систем с тремя азеотропами // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 7. С. 1177–1185.
24. Александров П.С. Введение в теорию групп. М.: Наука, 1980. 143 с.
25. Гроссман И., Магнус В. Группы и их графы : пер. с англ. М.: Мир, 1971. 244 с.
26. Гукенхеймер Дж., Холмс Ф. Нелинейные колебания, динамические системы и бифуркации векторных полей. М. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2002. 560 с.
27. Серафимов Л.А., Раева В.М. Взаимосвязь диаграмм скалярных свойств трехкомпонентных смесей // *Вестник МИТХТ.* 2012. Т. 7. № 3. С. 33–38.

CLASSIFICATION OF PLANAR QUADRANGULAR DIAGRAMS

V.M. Raeva[®], A.S. Rim

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

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

Analysis of classifications of planar quadrangular diagrams published in the literature was carried out. These classifications deal with projections of chemical equilibrium surfaces in a quaternary system, with ternary intermutual systems containing liquid and solid solutions between constituent salts and also with graphical representation of response surfaces.

The synthesis of the complete set of topological types of planar quadrangular diagrams was carried out. The complete set includes 98 types, which differ in boundary and inner simple singular points (elliptic and hyperbolic); the total amount of subtypes is 120. The subtypes of the diagrams may differ in the mutual arrangement of either boundary or both boundary and inner singular points. In previously published classifications, repeating diagram structures and unstable structures were revealed. The most accurate results are achieved by a formalized procedure of synthesis of a topologically possible set of planar quadrangular diagrams. By "formalized procedure" we mean the use of a specific program for variants enumeration of possible mutual arrangement of singular points in planar quadrangular diagrams. This procedure in the most correct way allows to take into account diagrams differing in the mutual arrangement of not only boundary, but also inner singular points.

Keywords: *classification, planar quadrangular diagram, scalar property, contour line, singular points, node, saddle, elliptic point, the hyperbolic point, type, subtype, boundary points.*