

Mathematica 编程技术在相图绘制中的应用

李 强, 王 惠, 段锦霞, 李亚红, 冉新权

(西北大学 化学系, 陕西 西安 710069)

摘要:基于 Mathematica 系统研发了三元及四元水盐体系相平衡溶度图的计算机辅助绘制程序,介绍了程序的设计思想、编制方法及功能与特色。应用该程序绘制了三元体系 $\text{RbCl-SbCl}_3\text{-HOAc}$ (25 C)、四元水盐体系 $\text{CsCl-PrCl}_3\text{-42\%HOAc-H}_2\text{O}$ (30 C) 及 $\text{CsBr-NdBr}_3\text{-13\%HBr-H}_2\text{O}$ (25 C) 的溶度图。该程序操作便捷,绘制相图准确、美观,且易于编辑排版,同时有助于相化学数据库的建立。

关键词:相平衡;相图绘制;Mathematica;坐标转换

中图分类号: O642.4⁺2 TP391.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274 X (2003)03-0299-05

“相平衡”是在 Gibbs 相律指导下研究物质系统的强度性质(温度、压力或浓度)与状态之间关系的规律。由于我们面对的绝大多数系统是实际系统,不能像理想系统那样利用数学模型来论述系统的状态与强度性质之间的关系,因而研究实际系统“相平衡”的方法就是直接通过实验测定的数据,用图形来表示相平衡系统的组成与温度、压力之间的关系。这种图即为相图。

根据相律:对于单元体系,用双坐标(以温度为横坐标,压力为纵坐标)的平面图就能表示出单元体系的相图;对于二元体系,一般我们只需知道某一温度或某一压力下的相图,用二维平面图就可以表示出二组分系统的压力-组成图或沸点-组成图;对于三元水盐体系,由于压力变化对系统状态影响较小,若温度再保持恒定则可忽略压力和温度的变量,最常用的描述三元体系组成的方法是三角形表示法;对于四元体系,要描述其组成必须指出 3 个组分的质量(或体积)分数,简单四元体系的组成常用正四面体表示。本文所涉及的四元水盐体系相图,是通过固定溶液的酸度而得到的正四面体的一个截面在其底面三角形上的投影图。所以,也可以用三角形表示法描述四元水盐体系的相化学行为。

传统的相图绘制是利用一种三角坐标纸手工绘制(见图 1),等边三角形的每条边均被等分为 100 份,再从所得的点做各边的平行线,组成了规则的网

格。在这样的坐标纸上即可按照吉布斯(J. W. Gibbs)等边三角形表示法(垂线法)做图,又可按照罗塞布姆(H. W. B. Roozeboom)等边三角形法(平行线法)做图^[1]。这种传统手工制图误差较大且图形粗糙,更重要的是耗时、耗力。

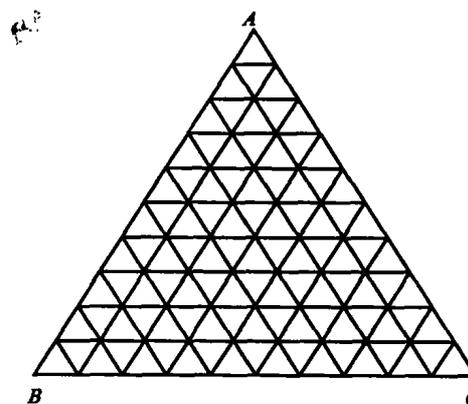


图 1 绘制相图用的三角坐标

Fig. 1 Trigonal coordination for plotting phase diagram

本文尝试利用计算机的高速计算能力与无限重绘能力,运用 Mathematica 程序设计语言编制相图绘制程序,从而实现计算机辅助绘制三角相图。

1 Mathematica 简介^[2]

Mathematica 是一种数学分析(Math Analysis)型的软件,由美国 Wolfram 公司研制开发,能够

收稿日期:2001-03-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29371023)

作者简介:李 强(1975-),男,陕西咸阳人,西北大学硕士生,从事物理化学研究。

完成符号运算、数学图形绘制,甚至动画制作等多种操作。Mathematica 的原始系统是由美国物理学家 Stephen Wolfram 领导的一个课题小组开发的,最初的目的是用来进行量子力学研究的。Mathematica 的基本系统主要是用 C 语言编写的,因此能够很方便地移植到各种计算机系统上。它是由 Front end 和 Kernel 两个基本系统组成,Front end 系统用来管理 Mathematica 与用户的交互,而 Kernel 系统在计算中起主要作用。Mathematica 的优势主要是符号运算和强大的图形处理功能,用户可以得到解析符号解,而且利用 Mathematica 处理的图形质量好,自成一统。

2 编程技术思想

2.1 坐标系转换

对于一个图形,它的基本元素是点与线,而线其实也是由两个端点所决定的,所以在本处理方法中以点作为出发点。计算机绘图一般采用的是直角坐标系,而三角相图中组成点的坐标则按照三角形坐标系,因此首先要解决的是坐标转换问题。利用等边三角形的性质推导出直角坐标系和三角形坐标系间的映射关系,并建立相应的数学函数关系式,进行等效变换。

设三角形坐标系中任一点 $O(u, v)$ 对应于直角坐标系中的点 $O'(x, y)$, 对应的坐标转换函数关系为 $f(u, v) = g(x, y)$ 。

式中: u 代表三角相图右下角化合物溶度组成(%); v 代表三角相图左下角化合物溶度组成(%); x 为直角坐标系中点的横坐标; y 为直角坐标系中点的纵坐标。

再设等边三角形的边长为单位 1, 过三角相图中点 $O(u, v)$ 分别作 AB, AC 的平行线交 AC, AB 于 E, D 两点, 如图 2 所示。

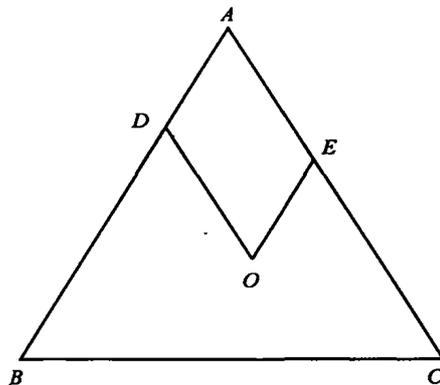


图 2 直角坐标和三角坐标间的转换

Fig. 2 Conversion between right angle and trigonal coordination

根据等边三角形的性质,可推得 D 点直角坐标为 $(\frac{100-v}{200}, \frac{(100-v)\sqrt{3}}{200})$, E 点直角坐标为 $(\frac{100+u}{200}, \frac{(100+u)\sqrt{3}}{200})$ 。直线 OD, OE 的斜率

分别为 $\text{tg} \frac{2\pi}{3}, \text{tg} \frac{\pi}{3}$, 则可得到 OD, OE 的直线方程, 解方程组

$$\begin{cases} y = \text{tg} \frac{2\pi}{3} * x + \frac{(100-v)\sqrt{3}}{200} - \text{tg} \frac{2\pi}{3} * \frac{100-v}{200} \\ y = \text{tg} \frac{\pi}{3} * x + \frac{(100+u)\sqrt{3}}{200} - \text{tg} \frac{\pi}{3} * \frac{100+u}{200} \end{cases}$$

简化之,得

$$\begin{cases} y = \frac{\sqrt{3}(100-v)}{100} - \sqrt{3}x \\ y = \frac{\sqrt{3}(100x-u)}{100} \end{cases}$$

解之,得 O' 点坐标 $\begin{cases} x = \frac{100+u-v}{200} \\ y = \frac{\sqrt{3}(100-u-v)}{200} \end{cases}$ 。

即可将三角形坐标系中点 $O(u, v)$ 转化为直角坐标系中的点 $O'(x, y)$, 从而解决坐标转换的问题。Mathematica 实现如下

$$f[\{u, v\}] := \text{Solve}[\{y == \text{tg} \frac{2\pi}{3} * x + \frac{(100-v)\sqrt{3}}{200} - \text{tg} \frac{2\pi}{3} * \frac{100-v}{200}, y == \text{tg} \frac{\pi}{3} * x + \frac{(100+u)\sqrt{3}}{200} - \text{tg} \frac{\pi}{3} * \frac{100+u}{200}\}, \{x, y\}].$$

函数初始为 $f[\{u, v\}]$, u 代表三角形右下角化合物数据, v 代表三角形左下角化合物数据, 适合于 $\{R, L\}$ 型数据。若原始数据为 $\{L, R\}$, 调换 u, v 位置为 $f[\{v, u\}]$ 即可。

2.2 图形背景设计

利用 Mathematica 绘制背景图, 如图 3, 4 所示。其中: 图 3 是简化了的三角坐标纸背景, 简洁美观; 图 4 是一般论文发表的背景。另外, 可以根据需要设计相应的背景图, 由于篇幅所限, 文中没有列出我们

在实验过程中所设计的其他样式的背景。

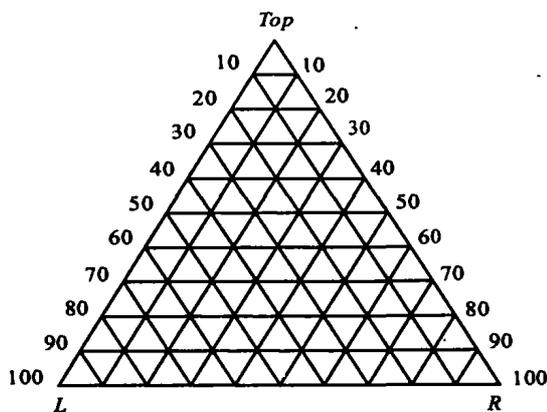


图 3 用 Mathematica 绘制相图的坐标系

Fig. 3 The coordination for plotting phase diagram in Mathematica

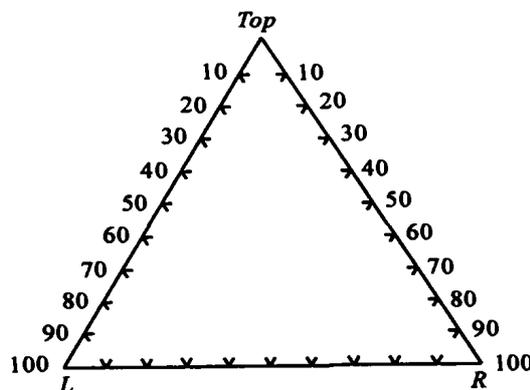


图 4 发表论文时使用的坐标系

Fig. 4 Coordination used for publishing article

2.3 相图绘制

2.3.1 结线的绘制 结线是液相点与固相点的连线, 绘制出结线图后就可以大致看出三元或四元体系中的相区范围以及有无化合物生成的趋势。图 5 为应用 Mathematica 编程技术绘制的四元体系 CsBr-NdBr₃-13% HBr-H₂O 在 25℃ 时的结线图。

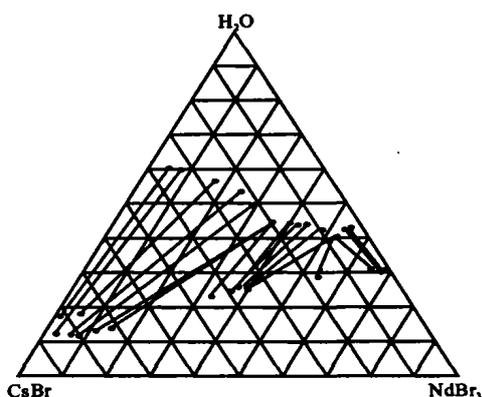


图 5 液相点和湿渣点的连结线

Fig. 5 Tie lines of liquied phase and wet residue phase

2.3.2 曲线的绘制 根据液相点的数据进行多项式拟合, 得到曲线方程进而绘制曲线。Mathematica 中构造了对各种数据求最小拟合的方法, 拟合的过程是先选定一组函数, 通过对它们的线性组合来近似求得原函数。拟合的准确度通过表达式 $\chi^2 = \sum |F_i - f_i|^2$ 来计算。其中 F_i 是在第 i 个数据点的函数值, f_i 是拟合得到的函数值, 拟合的原则就是使 χ^2 取得最小值。Mathematica 中用于曲线拟合的函数是 Fit 函数。

本文采用对液相点数据进行 n 阶多项式拟合:

Fit[solution data, Table[xⁱ, {i, 0, n}], x], 再

由拟合得到的函数利用 Mathematica 提供的 Plot 函数绘制曲线(见图 6)。

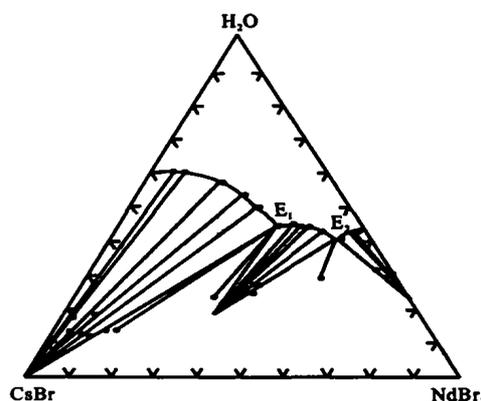


图 6 CsBr-NdBr₃-13% HBr-H₂O(25℃) 四元体系在三角底面上的投影图

Fig. 6 Phase diagram of quaternary system CsBr-NdBr₃-13% HBr-H₂O (25℃) projected on the trigonal basal face CsBr-NdBr₃-H₂O

2.4 如何得到相图中数据点的坐标

用户只要在 Mathematic 的 Notebook 接口中选中三角相图, 然后按住“Ctrl”键, 把鼠标移动到图形上的某一点, 就可以从窗口的状态栏中看到这个点的坐标了。再利用 Mathematica 实现如下函数 $g(x, y) = f(u, v)$, 可得三角形坐标系中对应点的坐标, 方便的确定相图中任一点的组成质量分数。Mathematica 实现如下

$g[\{x-, y-\}]: =$

$$\text{Solve}[\{v == 100 \left(1 - \frac{2\sqrt{3}}{3} * y\right) - u, v == 100(1 - 2x) + u\}, \{u, v\}].$$

3 功能与特点

3.1 程序运行环境

中文 Windows98 操作系统,采用 Mathematica4.0 编程实现三角相图计算机辅助绘制。

3.2 特点

本程序使用 Mathematica 的 Notebook-Based 接口,输出的图形都放在用户的 notebook 中,复制图形非常方便,只要利用系统中通用的 copy 命令即可。Mathematica 允许用户用多种方法进行图形的运算,如对图形大小的调整、不同方式的显示等。

图形输出分以下 3 步来进行。

1) 执行类似于 Plot 的图形函数,得到 Mathematica 的原始图形。这些原始图形代表了 Mathematica 形成的图形结构,包括点、线、多边形等。

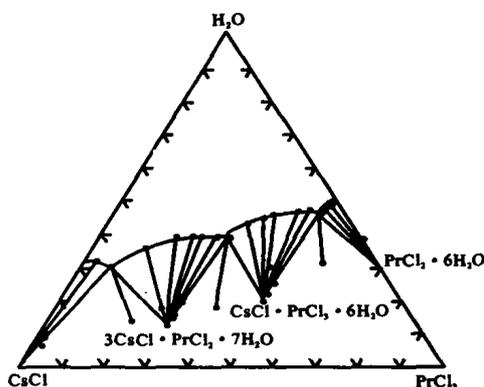


图 7 CsCl-PrCl₃-42% HAc-H₂O (30 C) 四元体系溶度图

Fig. 7 Phase diagram of quaternary system CsCl-PrCl₃-42% HAc-H₂O (30 C)

2) 将这些原始图变换成与设备无关的标准图,这些标准图是用通用的 PostScript 描述语言形成的。

3) 利用图形的 PostScript 描述语言在所需的设备上输出。

PostScript 描述语言的重要作用在于它的通用性,它可以在显示器和打印机等各种不同的设备上绘图,而且它也可以输入到许多程序中进行处理。Mathematica 系统还能形成压缩的 PostScript 形式和其他多种标准图形格式。例如: MPS, EPS, EPSI, EPSTIFF, PDF, PICT, Metafile, TIFF, GIF, PImage, Xbitmap 和 PCL 等图形格式。

3.3 应用

本文根据多位老师提供的原始实验数据,利用 Mathematica 编程技术绘制三元及四元水盐体系的相图^[3~5](见图 6, 7, 8),取得了较为满意的结果。

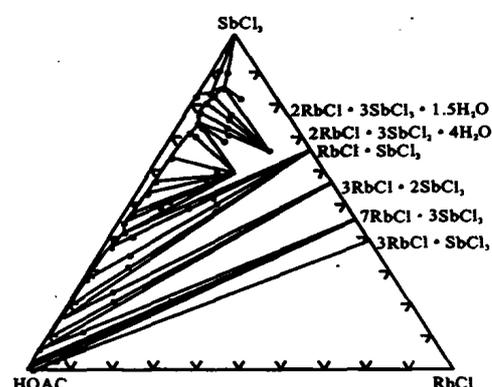


图 8 RbCl-SbCl₃-HOAc (25 C) 三元体系溶度图

Fig. 8 Phase diagram of ternary system RbCl-SbCl₃-HOAc (25 C)

4 研究意义

利用计算机辅助绘制相图,以图形直观地表示体系中相平衡的变化规律,对于相化学的研究具有重要意义。本文首次使用 Mathematica 编程技术绘制相图,用户界面友好,使用方便,具有高效、准确、美观等优点,而且减少人为因素引起的绘图偏差,减轻实验工作者的工作量,尤其是解决了目前相化学中亟待解决的计算机绘制三元或四元水盐体系相图和计算机排版中手工绘制相图不易处理的难题。本程序绘制的相图可直接作为数据库的图形数据录入计算机,为进一步制作相化学数据库作准备。

要建立相化学数据库,必须有足够的相化学实

验数据作数据源。相化学数据库是对前人工作的总结,从中寻找规律性的东西,用于指导实验工作。西北大学化学系无机教研室的老师对相化学的研究进行了多年的辛勤工作,积累了大量可信的原始实验数据。如果能够借助计算机高速的运算能力和强大的存储能力,对已做过的工作进行归纳、整理,建立相化学数据库(Data-Base)系统,用图形的直观方式表示体系中相平衡变化的规律,并实现计算机检索^[6],以方便他人的查询和使用,将是一项具有深远意义的工作。

参考文献:

- [1] 陈运生. 物理化学分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988. 327-333.

- [2] 杨 珏,何旭洪,赵昊彤,等. Mathematica 应用指南 [M]. 北京:人民邮电出版社,1999. 1-9.
- [3] 王 惠,冉新权,陈佩珩. 碱金属和稀土溴化物 Meyer 反应的相化学研究 (I): CsBr-REBr₃-13% HBr-H₂O (RE=La,Pr,Nd,Sm) 四元体系在 25℃ 时的相图研究 [J]. 高等学校化学学报,1997,18(9):1 420-1 424.
- [4] 李亚红,冉新权,陈佩珩. 四元体系 CsCl-PrCl₃-13% HCl-H₂O (25℃) 和 CsCl-PrCl₃-42% HAc-H₂O (30℃) 的相平衡研究 [J]. 高等学校化学学报,1997,18(3): 353-356.
- [5] 冉新权,郭志箴,陈佩珩,等. 三元体系 RbCl-SbCl₃-HOAc (25℃) 的研究 [J]. 化学学报,1985,43: 1 048-1 052.
- [6] 张 通,孙怀宇,张晨鼎. 水盐体系溶解度数据库系统的研究 [J]. 计算机与应用化学,2000,17(2):157-158.

(编 辑 张银玲)

The application of mathematica program technique for constructing phase diagram

LI Qiang, WANG Hui, DUAN Jin-xia, LI Ya-hong, RAN Xin-quan

(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Mathematica program technique was first used to constructed ternary and quaternary system equilibrium diagram. The design idea and preparing method was introduced. The character and specialty of the program was also presented. Besides, the phase diagram of ternary system RbCl-SbCl₃-HOAc (25℃) and the phase diagrams of quaternary system CsCl-PrCl₃-42% HAc-H₂O (30℃) and CsBr-NdBr₃-13% HBr-H₂O (25℃) were constructed by the program. In addition to the convenience of the application, the diagram constructed by the program are accurate, pretty and easy to edit. Meanwhile, the program contributes to establishing of the phase chemistry Data-Base.

Key words: phase equilibrium; construction of phase diagram; Mathematica; conversion of the coordination

· 学术动态 ·

2001 年我国高等学校科技论文被引用频次前 50 名

(据 2001 年中国科技论文与引文数据库统计)

名 次	高等学校	论文数	名 次	高等学校	论文数
1	北京大学	5723	26	中国地质大学	1354
2	浙江大学	4399	27	西北农林科技大学	1329
3	清华大学	4196	28	东南大学	1310
4	华中科技大学	3583	29	中国农业大学	1188
5	复旦大学	3203	30	中山大学	1173
6	第二军医大学	2660	31	大连理工大学	1154
7	四川大学	2644	32	厦门大学	1147
8	第四军医大学	2519	33	中国协和医科大学	1053
9	西安交通大学	2457	34	南开大学	1018
10	武汉大学	2349	35	南京农业大学	998
11	中南大学	2307	36	中国医科大学	973
12	上海第二医科大学	2185	37	东北大学	929
13	吉林大学	2139	38	北京航空航天大学	925
14	中山医科大学	2117	39	华东理工大学	867
15	南京大学	2097	40	西北大学	861
16	上海交通大学	2051	41	北京师范大学	858
17	哈尔滨工业大学	2005	42	福建农林大学	835
18	第三军医大学	1986	43	西北工业大学	824
19	同济大学	1668	44	石油大学	817
20	天津大学	1643	45	国防科技大学	811
21	第一军医大学	1624	46	南京医科大学	811
22	首都医科大学	1583	47	重庆大学	760
23	山东大学	1564	48	苏州大学	715
24	中国科技大学	1499	49	兰州大学	695
25	华南理工大学	1431	50	北京科技大学	673

(薛 鲍)