

ТЕРМОДИНАМИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ ВНУТРЕННИХ ТАНГЕНЦИАЛЬНЫХ АЗЕОТРОПОВ В БИНАРНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

**Л.А. Серафимов, профессор, Т.В. Челюскина, профессор,
Р.А. Якушев[@], студент**

*Кафедра химии и технологии основного органического синтеза,
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: yakushev-htoos@rambler.ru

Проведен анализ набора свойств, характерных для внутреннего тангенциального азеотропа, образование которого в результате бифуркации приводит к биазеотропии. Показан переход от зеотропной бинарной смеси к биазеотропной через образование внутреннего и граничных тангенциальных азеотропов. Для определения основных свойств внутреннего тангенциального азеотропа было использовано уравнение Ван-дер-Ваальса, а дополнительных свойств – анализ с точки зрения избыточных термодинамических функций.

Ключевые слова: биазеотропия, внутренний тангенциальный азеотроп, бифуркация, термодинамико-топологический анализ, уравнение Ван-дер-Ваальса, избыточные термодинамические функции.

THERMODYNAMIC AND TOPOLOGICAL ANALYSIS OF THE FORMATION OF INTERNAL TANGENTIAL AZEOTROPES IN BINARY TWO-PHASE SYSTEMS

L.A. Serafimov, T.V. Chelyuskina, R.A. Yakushev[@]

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

[@]Corresponding author e-mail: yakushev-htoos@rambler.ru

The analysis of properties of the internal tangential azeotrope that leads to biazeotropy as a result of the bifurcation was carried. Internal tangential azeotrope has a number of specific properties, some of which is identical to usual binary azeotropes, and the other part of properties has certain characteristics peculiar only to this type of singular points. There was considered the evolution of binary zeotropic mixture to binary biazeotropic mixture in two ways: through the formation of boundary tangential azeotropes and through the formation of internal tangential azeotropes (ITA). As the mathematical model for description of basic properties of ITA van der Waals equation was used. To describe additional properties the analysis of ITA in terms of excess thermodynamic functions was carried.

Keywords: biazeotropy, internal tangential azeotrope, bifurcation, thermodynamic and topological analysis, van der Waals equation, excess thermodynamic functions.

Введение

Явление азеотропии в бинарных смесях открыто Дальтоном в 1802 году, в 1968 году обнаружено, что бинарные смеси могут содержать два азеотропа одновременно. В работе [1] был введен термин «биазеотропия». Ранее Свентославским было введено понятие «тангенциальный азеотроп», который является сложной особой точкой и при изменении

внешних условий переходит в обычный азеотроп с максимумом или минимумом температуры кипения [2]. Теория тангенциальной азеотропии, подробно рассмотренная в работах [3–6], по существу является теорией бифуркаций, развиваемой в области качественных исследований дифференциальных уравнений [7]. На сегодня, благодаря работам [8–14], явление биазеотропии выявлено не только в бинарных, но и в многокомпонентных смесях, что позволяет выделить это явление

в самостоятельную область исследований.

В связи с развитием термодинамико-топологического анализа был решен вопрос разделения азеотропных смесей методом ректификации [6]. В отличие от зеотропных смесей, разделение которых обычно производят на линейных технологических схемах, состоящих из $n-1$ колонн, где n – число компонентов в разделяемой многокомпонентной смеси, азеотропные смеси делят с помощью так называемых функциональных комплексов [15–17]. Эти комплексы применяются для разделения различных моноазеотропных смесей. Что касается биазеотропных смесей, то единственным на сегодняшний момент функциональным комплексом, использование которого позволяет успешно разделять такие смеси [14], является комплекс экстрактивной ректификации. Таким образом, с появлением биазеотропии исследования в практике разделения еще больше смещаются в сторону физико-химических основ процессов ректификации, а подбор эффективного экстрактивного агента является одним из основных этапов научных исследований. В работе [6] рассмотрены некоторые свойства бинарных биазеотропных смесей, образующих тангенциальные азеотропы.

Аналитическая часть

Как известно [18], биазеотропия в бинарных смесях возникает двумя путями. Первый путь предусматривает последовательную бифуркацию зеотропной смеси, например, с образованием на первом этапе граничного тангенциального азеотропа (ГТА) в точке, соответствующей чистому легкокипящему компоненту, с последующим продвижением состава азеотропа с минимумом температуры кипения вглубь диаграммы при изменении внешних условий. Вторым этапом в этом случае является возникновение граничного тангенциального азеотропа в точке чистого тяжелокипящего компонента с образованием в дальнейшем азеотропа с максимумом температуры кипения (рис. 1а).

Второй путь предусматривает образование внутреннего тангенциального азеотропа (ВТА), который при изменении внешних условий распадается на азеотропы с минимумом и максимумом температуры кипения (рис. 1б). В отличие от первого случая, когда азеотропы движутся навстречу друг другу, во втором случае азеотропы удаляются друг от друга.

На рис. 1 приведены кривые фазового равновесия на разных этапах образования биазеотропии в бинарных смесях через граничную (рис. 1а) и внутреннюю (рис. 1б) тангенциальную азеотропию. Температуры кипения чистых компонентов задаются в этом случае неравенством $T_1^0 < T_2^0$. Таким образом, легкокипящим является компонент 1.

Кривые фазового равновесия биазеотропной смеси, образованные по двум механизмам, являются

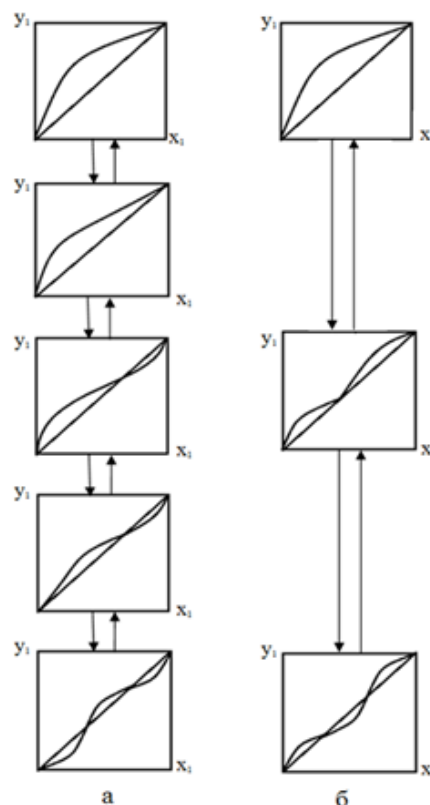


Рис. 1. Переход от зеотропной смеси к биазеотропной:

а) через граничные тангенциальные азеотропы;

б) через внутренний тангенциальный азеотроп.

Состав смеси определяется по легкокипящему компоненту.

симметричными относительно диагонали диаграммы, для которой справедливо $y_1 = x_1$. Отметим, что на рис. 1а азеотроп с минимумом температуры кипения примыкает к углу диаграммы, который соответствует чистому легкокипящему компоненту, в то время как на рис. 1б к этому углу примыкает азеотроп с максимумом температуры кипения. Азеотропы имеют следующие характеристики:

с минимумом температуры кипения – $-T_{az} < T_1^0 < T_2^0$,

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = 1, \quad \frac{dy_1^{az}}{dx_1} < 1, \quad \frac{dT^{az}}{dx_1} = 0, \quad \frac{d^2T^{az}}{dx_1^2} > 0;$$

с максимумом температуры кипения – $T_1^0 < T_2^0 < T_{az}$,

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = 1, \quad \frac{dy_1^{az}}{dx_1} > 1, \quad \frac{dT^{az}}{dx_1} = 0, \quad \frac{d^2T^{az}}{dx_1^2} < 0.$$

Настоящая статья посвящена исследованию механизма образования биазеотропии в бинарных смесях через ВТА с выявлением полной характеристики внутреннего тангенциального азеотропа.

В качестве математической модели, с помощью которой исследован механизм образования и распада внутреннего тангенциального азеотропа, использовано уравнение Ван-дер-Ваальса. Для бинарной смеси уравнение Ван-дер-Ваальса для жидкой фазы имеет вид [19]:

$$\Delta SdT - \Delta VdP + \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} (y_1 - x_1) dx_1 = 0. \quad (1)$$

Здесь:

$$\Delta S = S^V - S^L - (y_1 - x_1) \frac{\partial S^L}{\partial x_1},$$

$$\Delta V = V^V - V^L - (y_1 - x_1) \frac{\partial V^L}{\partial x_1},$$

$S^V - S^L$ – интегральная энтропия фазового перехода, $V^V - V^L$ – интегральный объем фазового перехода, индексы V и L означают паровую (varor) и жидкую (liquid) фазы, g – функция Гиббса; T – температура; P – давление; y_1 – концентрация легкокипящего компонента в паровой фазе; x_1 – концентрация легкокипящего компонента в жидкой фазе.

При постоянном давлении получаем:

$$\Delta SdT + \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} (y_1 - x_1) dx_1 = 0. \quad (2)$$

Перенеся член ΔSdT в другую часть уравнения и разделив обе его части на dx_1 , получаем:

$$-\Delta S \frac{dT}{dx_1} = \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} (y_1 - x_1). \quad (3)$$

Так как $S^V - S^L - (y_1 - x_1) \frac{\partial S^L}{\partial x_1}$ является дифференциальной энтропией фазового перехода, то эта величина всегда положительна в состояниях, далеких от критических, то есть $\Delta S > 0$. Выражение $\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}$ больше нуля в силу устойчивости жидкой фазы относительно непрерывных изменений. Таким образом, производная $\frac{dT}{dx_1}$ является функцией разности $y_1 - x_1$. Эта разность есть равновесная мода жидкость – пар.

Сначала рассмотрим условия азеотропии. Для любого азеотропа реализуется равенство $y_1 = x_1$, то есть равенство состава жидкости и пара. При этом, согласно (3), $\frac{dT}{dx_1} = 0$.

Перепишем уравнение (3), вынеся x_1 за скобки, с получением:

$$-\Delta S \frac{dT}{dx_1} = \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} x_1 (K_1 - 1). \quad (4)$$

Очевидно, что в азеотропной точке $K_1 = 1$, поэтому $\left(\frac{dT}{dx_1}\right)^{аз} = 0$.

Продифференцируем уравнение (4) по x_1 и наложим условия азеотропии:

$$-\Delta S \frac{d^2 T}{dx_1^2} = \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} [(K_1 - 1) + x_1 \frac{dK_1}{dx_1}]. \quad (5)$$

Так как K_1 в точке азеотропа равно единице, получаем:

$$-\Delta S \frac{d^2 T}{dx_1^2} = \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \cdot x_1 \frac{dK_1}{dx_1}. \quad (6)$$

Следовательно, для азеотропов с минимумом температуры кипения, учитывая, что $\frac{d^2 T}{dx_1^2} > 0$, получаем $\frac{dK_1}{dx_1} < 0$.

Учитывая, что $x_1 \frac{dK_1}{dx_1} = \frac{dy_1}{dx_1} - 1$, получаем:

$$-\Delta S \frac{d^2 T}{dx_1^2} = \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \left(\frac{dy_1}{dx_1} - 1\right). \quad (7)$$

Поэтому для азеотропов с минимумом температуры кипения имеем:

$$\left(\frac{dy_1}{dx_1}\right)^{аз} < 1. \quad (8)$$

Для азеотропов с максимумом температуры кипения из уравнений (6) и (7) следует:

$$\frac{dK_1}{dx_1} > 0 \text{ и } \left(\frac{dy_1}{dx_1}\right)^{аз} > 1. \quad (9)$$

Таким образом, для азеотропов в бинарных смесях уравнение Ван-дер-Ваальса воспроизводит математически закон Коновалова и закон Гиббса – Коновалова. В самом деле, согласно первому закону Коновалова, при $y_1 > x_1$ $\frac{dT}{dx_1} < 0$.

Согласно закону Гиббса – Коновалова при $y_1 = x_1$ $\frac{dT}{dx_1} = 0$. Все эти закономерности получаются из уравнения Ван-дер-Ваальса.

Перейдем к исследованию внутреннего тангенциального азеотропа. В этом случае, так как кривая фазового равновесия касается диагонали (рис. 1б), очевидно $K_1 = 1$, то есть $y_1 = x_1$ и, следовательно, согласно уравнению Ван-дер-Ваальса при $P = \text{const}$ $\left(\frac{dT_1}{dx_1}\right)^{ВТА} = 0$, что полностью соответствует уравнению (4).

Рассмотрим условие существования ВТА, в этом случае:

$$\left(\frac{dy_1}{dx_1}\right)^{ВТА} = 1.$$

Следовательно, $\frac{d^2 T}{dx_1^2}$, согласно уравнению (7), равно нулю, а это влечет за собой равенство нулю величины $\frac{dK_1}{dx_1}$.

Таким образом, по ряду свойств внутренний тангенциальный азеотроп является неустойчивым

образованием, а именно: сложной особой точкой типа положительно-отрицательный узел. На рис. 2 представлены устойчивый узел (рис. 2а), который соответствует азеотропу с максимумом температуры кипения, неустойчивый узел (рис. 2б), который соответствует азеотропу с минимумом температуры кипения, и устойчиво-неустойчивый узел (рис. 2в), который соответствует внутреннему тангенциальному азеотропу.

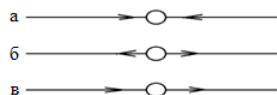


Рис. 2. Различные случаи азеотропии:
а) устойчивый узел; б) неустойчивый узел;
в) внутренний тангенциальный азеотроп.

Потенциальная возможность существования ВТА. В целом, потенциальная возможность образования азеотропов определяется наличием в одной из фаз избыточной энергии Гиббса.

$$g = -SdT + VdP + \sum_1^2 x_i \ln x_i + \sum_1^2 x_i \ln \gamma_i. \quad (10)$$

Здесь $\sum_1^2 x_i \ln x_i$ – энергия Гиббса смеси, обозначаемая $g^{ид}$;
 $\sum_1^2 x_i \ln \gamma_i$ – избыточная энергия Гиббса жидкой фазы, обозначаемая g^E .

При наличии избыточной энергии Гиббса g^E азеотроп возникает всякий раз, когда величина относительной летучести равна единице, то есть:

$$\frac{P_1^0 \gamma_1}{P_2^0 \gamma_2} = 1. \quad (11)$$

Отметим, что возможны случаи, когда соотношение давлений паров чистых компонентов равно 1 при определенной температуре. Точка, в которой реализуется условие $\frac{P_1^0}{P_2^0} = 1$, названа точкой Банкрофта,

а температура её реализации – температурой Банкрофта по имени исследователя, открывшего это явление. В этом случае при постоянной температуре должно было бы наблюдаться явление полиазеотропии, при котором любой состав являлся бы азеотропом. Однако в силу нелинейности реализуется при наличии точки Банкрофта всего одна азеотропная точка, согласно известному правилу Банкрофта [20].

В работах [21,22] была изучена плоскость энергетического баланса, элементы которой (секторы) различаются соотношением знаков избыточных термодинамических функций: Δg^E – избыточной энергии Гиббса, ΔH^E – избыточной энтальпии и ΔS^E – избыточной энтропии. Эти функции в бинарной

системе связаны уравнением:

$$\Delta g^E = \Delta H^E - T\Delta S^E.$$

Вся плоскость разбивается на шесть секторов, границами которых являются прямые, соответствующие регулярным, атермическим и компенсированным растворам (рис. 3).

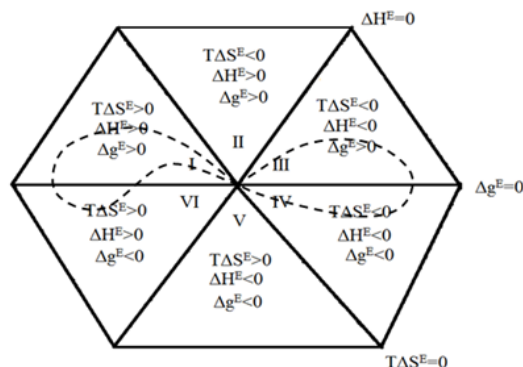


Рис. 3. Балансовая плоскость избыточных термодинамических функций. Римскими цифрами помечены секторы.

Совокупность значений избыточных функций, характерных для бинарной смеси, образует «петлю», которая начинается и кончается в точке, соответствующей идеальной смеси, то есть в нулевой точке.

В целом, совокупность одноименных отклонений избыточных функций соответствует потенциально возможному наличию моноазеотропии. В трех верхних секторах это моноазеотропные смеси с минимумом температуры кипения ($\Delta g^E > 0$), а в трех нижних секторах ($\Delta g^E < 0$) – с максимумом температуры кипения. Для реализации биазеотропии необходимо, чтобы «петля», соответствующая бинарной смеси, обязательно проходила через точку компенсации, в которой $\Delta g^E = 0$. Эта возможность может реализоваться в двух случаях: на границе сектора I и VI (рис. 3) и на границе сектора III и IV. В зависимости от того, в каком секторе расположена первая и вторая часть петли, возможны два случая, изображенные на рис. 4.

Рисунки 4а и 4б соответствуют случаям моноазеотропии при реализации азеотропа с минимумом температуры кипения (рис. 4а) и максимумом температуры кипения (рис. 4б).

Рисунки 4в и 4г соответствуют случаям, когда возможна реализация биазеотропии через граничную тангенциальную азеотропию (в) или через внутреннюю тангенциальную азеотропию (г). Точка состава при нулевом значении Δg^E характеризует состояние системы, в котором возможно появление внутреннего тангенциального азеотропа. Этому состоянию соответствует примыкание области с отрицательным отклонением от закона Рауля к точке чистого легкокипящего компонента ($x_1=1$). Необходимо отметить,

что все кривые Δg^E функции приведены при постоянном давлении и переменной температуре.

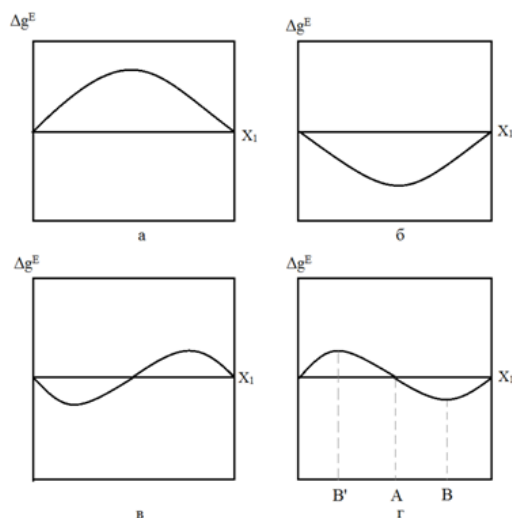


Рис. 4. Возможные зависимости избыточной функции Гиббса от состава бинарной смеси:

- а) секторы I-II-III; б) секторы IV-V-VI;
в) секторы VI-I; IV-III; г) секторы I-VI; III-IV.

Точка А (рис. 4г), соответствующая ВТА на диаграмме фазового равновесия (рис. 1б), является неустойчивой и распадается на два азеотропа, которые изменяют свой состав в противоположных направлениях. Азеотроп с максимумом температуры кипения изменяет свой состав в направлении обогащения легкокипящим компонентом, а азеотроп с минимумом температуры кипения обогащается тяжелокипящим компонентом. По мере приближения к точке В (и/или В') возможны два случая.

1. Температура точек В и В' не соответствует точке Банкрофта. Тогда при $\gamma_1 = \gamma_2$ $P_1^0 \neq P_2^0$ и эти точки непреодолимы азеотропами. Поэтому, если в точках В и В' происходит инверсия парциальных мольных теплот испарения, то азеотропы движутся в обратную сторону до слияния друг с другом с образованием внутреннего тангенциального азеотропа с переходом к зетропной смеси. Такой ход азеотропов маловероятен. Более вероятным является асимптотическое приближение составов азеотропов к точкам В и В' на сколь угодно малую величину.

2. Температура точки В (или В') соответствует температуре Банкрофта. В этом случае точка, отвечающая экстремуму избыточной функции Гиббса, переходима азеотропом, состав которого изменяется вплоть до достижения граничного тангенциального азеотропа.

Рассмотрим более подробно точки А и В. Для этого используем диаграммы зависимости натуральных логарифмов коэффициентов активности компонентов в жидкой фазе $\ln \gamma_1$ и $\ln \gamma_2$ от состава. Последнее обусловлено тем, что жидкая фаза по принятым

нами условиям является азеотропообразующей. Искомые зависимости приведены на рис. 5 [23].

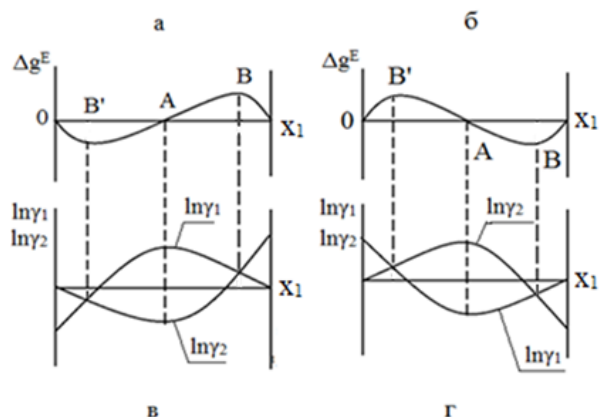


Рис. 5. Зависимости избыточной энергии Гиббса (а,б) и натуральных логарифмов коэффициентов активности компонентов (в,г) от состава жидкой фазы при $P = \text{const}$ в случае биазеотропных систем.

Как видно из рисунка, расположение областей положительного и отрицательного значения величин Δg^E влияет на ход зависимости $\ln \gamma_1$ и $\ln \gamma_2$ от состава. В случае а (рис. 5) биазеотропия образуется за счет двукратного образования граничных азеотропов со стороны легкокипящего и тяжелокипящего компонентов. Последовательность образования граничных тангенциальных азеотропов здесь не играет роли.

В случае б (рис. 5) образуется внутренний тангенциальный азеотроп, который распадается на два азеотропа.

Ход зависимости величин $\ln \gamma_1$ и $\ln \gamma_2$ отличается на рис. 5в и рис. 5г, хотя в обоих случаях точка $x_1 = 1$ находится справа, а точка $x_2 = 1$ – слева. В случае ВТА (рис. 5б,г) в точке А при нулевом значении избыточного потенциала Гиббса величина $\ln \gamma_1$ достигает минимума ($\ln \gamma_1 < 0$), в то же время $\ln \gamma_2$ достигает максимума ($\ln \gamma_2 > 0$). При этом их модули равны, то есть $|\ln \gamma_1| = |\ln \gamma_2|$, и поэтому $\Delta g^E = 0$. Минимуму (максимуму) Δg^E соответствует точка В (В'), для которой оба значения $\ln \gamma_1$ и $\ln \gamma_2$ отрицательны (положительны) и равны друг другу.

Необходимо отметить, что общая конфигурация кривой фазового равновесия не является инвариантом, характеризующим внутренний тангенциальный азеотроп, без указания, к какому компоненту относится диаграмма [24]. На рис. 6 приведены кривые фазового равновесия диаграмм $y_2 = f(x_2)$. Напомним, что $T_1^0 < T_2^0$. Отметим, что, в отличие от рис. 1, на рис. 6 две стадии образования граничных тангенциальных азеотропов объединены в одну, в которой два граничных тангенциальных азеотропа образуются одновременно.

Сравнивая рис. 1 и рис. 6, нетрудно установить, что формы кривых при переходе от перемен-

ных $x_1 - y_1$ к переменным $x_2 - y_2$ меняются местами для случаев возникновения биазеотропии. Таким образом, приступая к анализу свойств внутреннего тангенциального азеотропа, необходимо всегда указывать последовательность компонентов по температурам кипения и то, концентрация какого компонента используется в анализе.

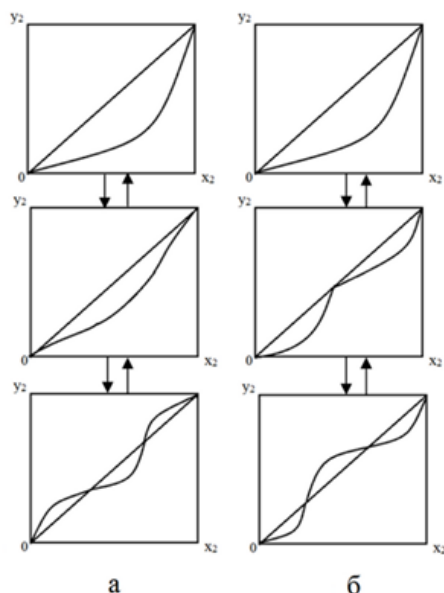


Рис. 6. Переход от азеотропной смеси к биазеотропной: а) через граничные тангенциальные азеотропы; б) через внутренний тангенциальный азеотроп. Состав смеси определяется по тяжелокипящему компоненту.

Вид кривых фазового равновесия для легкокипящего и тяжелокипящего компонентов объясняется тем фактом, что в концентрационных симплексах ис-

пользуются координаты Мёбиуса, в которых каждая ось содержит на самом деле две оси одного и другого компонента, наложенных друг на друга. Поэтому каждой точке оси соответствуют две концентрации x_1 и x_2 , сумма которых равна единице.

Заключение

Таким образом, анализ показывает, что внутренний тангенциальный азеотроп обладает вполне определенным набором свойств (таблица).

Из таблицы видно, что внутренний тангенциальный азеотроп, являясь сложной особой точкой, подчиняется закону Гиббса – Коновалова. Вместе с тем, в отличие от обычных азеотропов, вместо минимума и максимума реализуется точка перегиба на зависимости температуры кипения от состава. В связи с этим, по последовательности температур кипения азеотропа и чистых компонентов, а также по величинам $\frac{dy_1}{dx_1}$, $\frac{dK_1}{dx_1}$, $\frac{d \ln \gamma_1}{dx_1}$, $\frac{d \ln \gamma_2}{dx_1}$ и Δg^E в азеотропной точке внутренний тангенциальный азеотроп отличается от обычных.

Необходимо отметить, что на сегодня натурным экспериментом обнаружено 12 бинарных систем с двумя азеотропами. С помощью математического моделирования найдена новая биазеотропная смесь (метилэтилкетон – перфторбензол) [25], а также смесь, содержащая гетероазеотроп и гомоазеотроп одновременно (метил-трет-бутиловый эфир – вода) [26].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-05291-а).

Свойства внутреннего тангенциального азеотропа в сравнении со свойствами обычных азеотропов в бинарной смеси

Вид азеотропа	Последовательность температур кипения	Δg^E	K_1	α_{12}	$\frac{dT}{dx_1}$	$\frac{d^2T}{dx_1^2}$	$\frac{dy_1}{dx_1}$	$\frac{dK_1}{dx_1}$	$\frac{d \ln \gamma_1}{dx_1}$	$\frac{d \ln \gamma_2}{dx_1}$
Азеотроп с минимумом температуры кипения	$T_{\min}^{az} < T_1^0 < T_2^0$	>0	1	1	0	>0	<1	<0	<0	>0
ВТА	$T_1^0 < T^{BTA} < T_2^0$	0	1	1	0	0	1	0	0	0
Азеотроп с максимумом температуры кипения	$T_1^0 < T_2^0 < T_{\max}^{az}$	<0	1	1	0	<0	>1	>0	>0	<0

Список литературы:

1. Серафимов Л.А., Комарова Л.Ф., Гарбер Ю.Н. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 6. С. 1391–1393.
2. Свентославский В.В. Азеотропия и поли-

азеотропия: пер. с англ. / под ред. Л.А. Серафимова. М.: Химия, 1968. 169 с.

3. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 5. С. 1140–1147.
4. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1971.

Т. 45. № 6. С. 1473–1478.

5. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 7. С. 1620–1625.

6. Жаров В. Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.

7. Баутин Н.Н., Леонтович Е.Л. Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука. 1976. 496 с.

8. Кушнер Т.М., Челюскина Т.В., Серафимов Л.А. Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. С.-Пб : Изд. СПбГУ, 1996. С. 26–55.

9. Серафимов Л.А., Раева В.М., Черных Л.И. // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4 № 2. С. 45–52.

10. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. №.5. С. 854–863.

11. Челюскина Т.В. Термодинамико-топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2001. 169 с.

12. Мягкова Т.О. Физико-химические основы разделения биазеотропных смесей: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2007. 175с.

13. Митюшкина И.А. Разделение бинарных биазеотропных смесей с использованием дополнительных веществ различной летучести: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2011. 217 с.

14. Челюскина Т.В. Теоретические основы ректификационного разделения биазеотропных смесей: дис. ... докт. техн. наук. М.: МИТХТ, 2011. 196 с.

15. Серафимов Л.А. Построение технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: дис. ... докт. техн. наук. М.: МИТХТ, 1968. 373 с.

16. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т 31. № 2. С. 193–201.

17. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2010. 192 с.

18. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. Закономерности поведения биазеотропных систем. М.: МИТХТ, 2003. 44 с.

19. Додж Б. Ф. Химическая термодинамика: пер. с англ. / под ред. В.А. Киреева. М.: ИЛ, 1956. 787 с.

20. Демусенко Е.В., Мозжухин А.С. // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 5. С. 491–494.

21. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Общие закономерности и классификация бинарных жидких растворов в терминах избыточных термодинамических функций. М.: МИТХТ, 1992. 37 с.

22. Фролкова А.К., Раева В.М., Серафимов Л.А. Классификация бинарных жидких растворов в терминах избыточных термодинамических функций. М.: МИТХТ, 2010. 34 с.

23. Серафимов Л. А., Раева В. М. // Теор. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 3. С. 272–277.

24. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Мавлеткулова П.О. // Теор. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 3. С. 286–293.

25. Chelyuskina T.V., Perenlei A. // 19th Int. Conf. on Chemical Thermodynamics in Russia. Moscow, June 24 – 28, 2013. P. 217

26. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Шаронова Е.А. // Вестник МИТХТ (Тонк. Хим. Тех.). 2010. Т. 5. № 5. С. 52–57.

References:

1. Serafimov L.A., Komarova L.F., Garber Ju.N. // Zhurnal fiz. himii (Russian Journal of Physical Chemistry A). 1974. V. 48. № 6. P. 1391–1393. (in Russ.).

2. Sventoslavskij V.V. Azeotropija i poliazeotropija [Azeotropy and polyazeotropy]. / V.A. Sventoslavskij. : per. s angl. / pod red. L.A. Serafimova. – Moscow: Himija, 1968. 169 p. (in Russ.).

3. Serafimov L.A. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 1971. V.45. № 5. P. 1140–1147. (in Russ.).

4. Serafimov L.A. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 1971. V.45. № 6. P. 1473–1478. (in Russ.).

5. Serafimov L.A. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 1971. V.45. № 7. P. 1620–1625. (in Russ.).

6. Zharov V.T., Serafimov L.A. Fiziko-himicheskie osnovy distillacii i rektifikacii [Physical and chemical bases of distillation and rectification]. – Leningrad: Himija, 1975. 240 p. (in Russ.).

7. Bautin N.N., Leontovich E.L. Metody i priemy kachestvennogo issledovanija dinamicheskikh sistem na ploskosti [Methods and techniques of the qualitative study of dynamical systems on the plane]. – Moscow: Nauka. 1976. 496 p. (in Russ.).

8. Kushner T.M., Chelyuskina T.V., Serafimov L.A. // Voprosy termodinamiki geterogennyh sistem i teorii poverhnostnyh javlenij (Aspects of the thermodynamics of heterogeneous systems and the theory of surface phenomena). – S.-Peterburg: Izd. SpbGU, 1996. P. 26–55. (in Russ.).

9. Serafimov L.A., Raeva V.M., Chernyh L.I. // Vestnik MITHT (MSUFCT Messenger). 2009. V. 4. №2. P. 45–52. (in Russ.).

10. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2011. V. 85 №5 P. 767–776.

11. Chelyuskina T.V. Termodinamiko-topologicheskij analiz trehkomponentnyh sistem s dvumja trojnymi azeotropami. [Thermodynamic and topological analysis of ternary systems with two ternary azeotropes] : dis... kand. tehn. nauk. - M.: MITHT, 2001. 169 p.

12. Mjagkova T.O. Fiziko-himicheskie osnovy razdelenija biazotropnyh smesej [Physical and chemical bases of separation of biazotropic mixtures]: dis....kand.

tehn. nauk. – Moscow: MITHT, 2007. 175 p. (in Russ.).

13. Mitjushkina I.A. Razdelenie binarnykh biazotropnykh smesey s ispol'zovaniem dopolnitel'nykh veshchestv razlichnoj letuchesti [Separation of binary biazotropic mixtures by using additional substances with different volatility]: dis....kand. tehn. nauk. M.: MITHT, 2011. 217 s. (in Russ.).

14. Chelyuskina T.V. Teoreticheskie osnovy rektifikatsionnogo razdeleniya biazotropnykh smesey [Theoretical bases of rectificative separation of biazotropic mixtures]: dis... dokt. tehn. nauk. - Moscow: MITHT, 2011. 196 p. (in Russ.).

15. Serafimov L.A. Postroenie tehnologicheskikh shem rektifikatsii neideal'nykh mnogokomponentnykh smesey [Modeling of technological schemes of rectification of unideal multicomponent mixtures]: dis... dokt. tehn. nauk. - Moscow: MITHT, 1968. 373 p. (in Russ.).

16. Serafimov L.A., Frolkova A.K. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 1997. V. 31. №5. P. 159-166.

17. A.K. Frolkova. Razdelenie azeotropnykh smesey. Fiziko-himicheskie osnovy i tehnologicheskie priemy. Monografija. – M.: Gumanitar. izd. centr VLADOS, 2010.

18. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V. Zakonomernosti povedeniya biazotropnykh sistem. – M.: MITHT, 2003. 44 p.

19. Dodzh B.F. Himicheskaja termodinamika [Chemical thermodynamics]. Per.s angl. pod red. V. A. Kireeva I. L. - Moscow: 1956. 787 p. (in Russ.).

20. Demusenko E.V., Mozzhuhin A.S. // Theoretical

Foundations of Chemical Engineering. 1997. V. 33 № 5. P. 444-447.

21. Serafimov L.A., Frolkova A.K. Obshhie zakonomernosti i klassifikacija binarnykh zhidkikh rastvorov v terminah izbytochnykh termodinamicheskikh funktsij [General rules and classification of binary liquid solutions in terms of the excess thermodynamic functions]. - Moscow: MITHT, 1992. 37 p. (in Russ.).

22. Frolkova A.K., Raeva V.M., Serafimov L.A. Klassifikacija binarnykh zhidkikh rastvorov v terminah izbytochnykh termodinamicheskikh funktsij [Classification of binary liquid solutions in terms of the excess thermodynamic functions]. - Moscow: MITHT, 2010. 34 p. (in Russ.).

23. Serafimov L. A., Raeva V. M. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2003. V. 37. №3. P. 250-255.

24. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V., Mavletkulova P.O. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2013. V. 47. №3. P. 231-238.

25. Chelyuskina T.V., Perenlei A. Sbornik tezisov «19th Int. Conf. on Chemical Thermodynamics in Russia» [Books of abstracts 19th Int. Conf. on Chemical Thermodynamics in Russia]. Moscow, June 24 – 28, 2013. P. 217.

26. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V., Sharonova E.A. // Vestnik MITHT (Fine chem. tech.). 2010. V. 5. № 5. P. 52–57.