

СИНТЕЗ ФАЗОВЫХ ПОРТРЕТОВ ДИАГРАММ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКА ИНДЕКСА ОСОБОЙ ТОЧКИ, СООТВЕТСТВУЮЩЕЙ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОМУ АЗЕОТРОПУ

Л.А. Серафимов, профессор, А.В. Фролкова, ассистент,
Д.В. Медведев, аспирант, Г.А. Семин, студент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: medvedev-dv@bk.ru

Рассмотрена методика определения знака индекса особой точки, соответствующей четырехкомпонентному азеотропу, на основе развертки граничного пространства тетраэдра с использованием правила азеотропии в форме Серафимова.

A method of Poincaré index determination for a singular point corresponding to a 4-component azeotrope is proposed. The method is based on the equation of azeotropic relationship. 2-Dimensional diagram covering the 3-dimensional residue curve map as a surface is meant to be given originally.

Ключевые слова: фазовый портрет диаграммы дистилляционных линий, особая точка векторного поля над жидкость-пар, седло, узел, азеотроп, правило азеотропии, синтез диаграмм, знак индекса Пуанкаре, развертка диаграммы четырехкомпонентной системы.

Key words: phase portrait of residue curve map, singular point of a vector field formed by liquid-vapor equilibrium nodes, saddle point, node point, azeotrope, azeotropic relationship, Poincaré index sign.

Как известно [1, 2], знание диаграммы дистилляционных линий многокомпонентной системы имеет решающее значение для проектирования процессов разделения этой системы на целевые продукты или фракции. Область науки, в которой изучаются структуры фазовых портретов, называется термодинамико-топологическим анализом.

Подавляющее большинство диаграмм дистилляционных линий распадается на отдельные области развития фазовых процессов, границы между которыми определяют термодинамические ограничения на процесс разделения. В связи с этим необходимые составы конечных продуктов разделения зачастую могут быть недостижимы.

Для трехкомпонентных систем имеется всего 49 фазовых портретов с различной структурой [1]. Исследования показали, что для четырехкомпонентных смесей число фазовых портретов резко возрастает, причем классификация только по типам позволяет выделить 530 групп диаграмм [1]. С учетом подтипов это число достигает нескольких сотен тысяч. Составление полного атласа диаграмм четырехкомпонентных смесей наталкивается таким образом на серьезные трудности. В связи с этим рекомендуется термодинамико-топологический анализ проводить для каждой конкретной четырехкомпонентной смеси с целью выявления ее поведения, например, при ректификации.

В настоящее время можно в зависимости от исходной информации определить следующие задачи синтеза фазовых портретов четырехкомпонентных смесей:

1) даны температуры кипения всех чистых компонентов и азеотропов; необходимо определить качественную структуру фазового портрета;

2) даны параметры уравнений локальных составов всех бинарных составляющих; необходимо определить все составы азеотропов и структуру фазового портрета;

3) даны температуры кипения чистых компонентов, бинарных и тройных азеотропов; необходимо определить возможные в этом случае структуры фазового портрета (в том числе отсутствие или наличие четырехкомпонентного азеотропа).

Так как в настоящее время данных по азеотропии четырехкомпонентных смесей очень мало, в основном актуальны задачи типа 2 и 3.

Решение задачи типа 3 подразумевает: 1) определение знака индекса особой точки, соответствующей четырехкомпонентному азеотропу (если он имеется), и 2) определение типа этой точки.

Настоящая статья посвящена определению знака индекса особой точки, соответствующей четырехкомпонентному азеотропу, при известной структуре развертки – поверхности диаграммы-тетраэдра дистилляционных линий.

В общем случае особые точки граничного пространства тетраэдра входят в уравнение правила азеотропии в форме Серафимова, которое имеет вид [3]

$$(N_3 - C_3) + (N_2 - C_2) + N_1 = 2, \quad (1)$$

здесь N – число особых точек типа «узел», C – число особых точек типа «седло», нижний индекс соответствует компонентности особой точки, т.е. числу образующих ее компонентов.

Уравнение, записанное для полного пространства диаграммы дистилляционных линий четырехкомпонентной системы, выглядит следующим образом [4]:

$$2(N_4^+ - N_4^- + C_4^+ - C_4^-) + (N_3^+ - N_3^- + C_3^+ - C_3^-) + (N_2^+ - N_2^- + C_2^+ - C_2^-) + (N_1^+ - N_1^-) = 0 \quad (2)$$

Верхний индекс здесь соответствует знаку индекса Пуанкаре особой точки. Дело в том, что на двумерной поверхности особые точки типа «узел» всегда имеют положительный индекс, точки типа «седло» – отрицательный, поэтому в уравнении (1) эти знаки опущены. В случае же трехмерного концентрационного пространства как узлы, так и седла могут быть и положительными, и отрицательными. Так, в отличие от индекса устойчивого узла, всегда положительного, индекс неустойчивого узла зависит от размерности пространства:

$$i_{N^H} = (-1)^{n-1}, \quad (3)$$

где n есть компонентность системы, а $(n-1)$, таким образом, – размерность концентрационного симплекса. Что касается седла, то знак индекса этой особой точки определяет число отрицательных характеристических корней матрицы линейного приближения системы уравнений открытого равновесного испарения – т. н. порядок седла (r) [5]:

$$i_C = (-1)^r. \quad (4)$$

В уравнения (1) и (2) не входят особые точки типа «седлоузел», которые могут быть расположены на ребрах тетраэдра или в его вершинах (CN_2 и CN_1), так как индекс Пуанкаре этих точек, определенный относительно поверхности, равен нулю.

Общее число особых точек на развертке равно:

$$M_3 + M_2 + M_1 = (N_3 + C_3) + (N_2 + C_2 + CN_2) + (N_1 + CN_1). \quad (5)$$

Максимальное же число особых точек на развертке определяется числом концентрационных треугольников, ребер и вершин тетраэдра (случаи полиазеотропии, когда на одном элементе концентрационного симплекса расположено более одной азеотропной точки, мы здесь не рассматриваем), т.е.:

$$(M_3 + M_2 + M_1)_{\max} = \alpha_2 + \alpha_1 + \alpha_0 = 4 + 6 + 4 = 14, \quad (6)$$

где α_i – элемент поверхности тетраэдра размерности i : грань, ребро или точка.

Справедливость сказанного подтверждает расчет характеристики Эйлера, которая в случае двумерных замкнутых поверхностей должна быть равна 2 [6]:

$$\mathcal{E} = \alpha_2 - \alpha_1 + \alpha_0 = 4 - 6 + 4 = 2. \quad (7)$$

Поверхность тетраэдра гомеоморфна двумерной сфере, поэтому все особые точки в уравнении (1) равноправны, чего нельзя сказать о внутренней особой точке, соответствующей че-

тырехкомпонентному азеотропу, входящей в уравнение Серафимова (2) с коэффициентом повторяемости 2.

Число граничных особых точек при переходе от развертки к полной диаграмме остается неизменным, а из вида уравнений (1) и (2) следует, что это число всегда четно. Вместе с тем при таком переходе изменяется картина распределения особых точек по знакам индекса и по типам в соответствии со следующей схемой:

$$\begin{array}{lll} N_3^Y \rightarrow N_3^+(\vee\vee)C_3^- & N_2^Y \rightarrow N_2^+ & \\ N_3^H \rightarrow N_3^-(\vee\vee)C_3^+ & N_2^H \rightarrow N_2^- & N_1^Y \rightarrow N_1^+ \\ C_3 \rightarrow C_3^+(\vee\vee)C_3^- & C_2 \rightarrow C_2^+ & N_1^H \rightarrow N_1^- \\ & C_2 \rightarrow C_2^- & \end{array} \quad (8)$$

Здесь знак $(\vee\vee)$ означает «либо, либо» [7], верхние индексы «Y» и «H» введены для обозначения, соответственно, устойчивых и неустойчивых узловых точек поверхности тетраэдра.

Причина такого изменения заключается в том, что индекс особой точки определяется произведением характеристических корней системы, рассматриваемой в m -мерном пространстве:

$$\text{sign}(i) = \text{sign} \left(\prod_i^m \lambda_i \right). \quad (9)$$

Переход от поверхности тетраэдра к полному объему приводит, таким образом, к появлению третьего характеристического корня. Данное обстоятельство можно интерпретировать графически. Для этого надо вспомнить, что рассматриваемые особые точки типа обобщенного узла или седла характеризуют траектории открытого равновесного испарения и ректификации, движение вдоль которых, следовательно, может быть разложено по координатным осям. Если использовать треугольники и тетраэдры Розебума, то первые характеризуются двумя независимыми координатными осями, а вторые – тремя; естественными координатными осями выступают при этом концентрации компонентов, которые могут быть изменены независимо друг от друга. Преобразования точек (8) связаны с переходом от двумерного пространства к трехмерному, при котором данная особая точка как центр системы координат приобретает дополнительную координатную ось, причем соответствующая этой оси интегральная кривая в общем случае может быть направлена как к особой точке, так и от нее. Так как в дифференциальных уравнениях открытой равновесной дистилляции параметр dt меньше нуля, то в случае если фигуративная точка, движущаяся по траектории, приближается к особой точке, $\lambda_i > 0$; в случае же ее удаления от особой точки $\lambda_i < 0$.

Рассматривая особую точку, соответствующую

щую тройному азеотропу, в пространстве развертки, можно выделить две координатные оси, которые сохраняются при переходе к тетраэдру. Третья координатная ось здесь принадлежит исключительно внутреннему пространству тетраэдра, а потому развертка не несет о ней

никакой информации и не определяет знака третьего характеристического корня. Последний, следовательно, может быть как положительным, так и отрицательным, обуславливая бивариантность перехода (8) для точки тройного азеотропа (рис. 1).

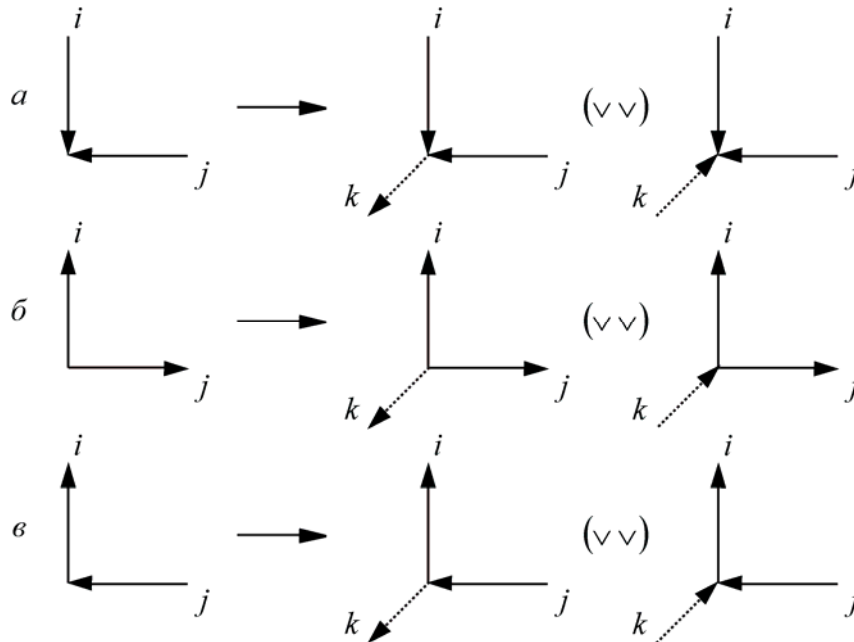


Рис. 1. Возможное изменение типа и знака индекса особой точки, соответствующей тройному азеотропу, при переходе от развертки к тетраэдру в случае: а – устойчивого узла; б – неустойчивого узла; в – седла.

Для особой точки, принадлежащей ребру тетраэдра (т.е. для бинарного азеотропа), координатные оси выделяются следующим образом: две из них расположены в плоскостях соответствующих тройных диаграмм, для которых данный двойной азеотроп является общим, а третья ось совпадает с ребром тетраэдра, на котором расположен данный азеотроп. Все три соответствующие траектории присутствуют на развертке диаграммы, поэтому знаки всех трех характеристических корней, характеризующих поведение траекторий в окрестности бинарного азеотропа в пространстве тетраэдра, могут быть определены уже по развертке, обуславливая однозначность перехода (8). Аналогично обстоит дело с вершинами тетраэдра – особыми точками, соответствующими чистым компонентам. В качестве координатных осей здесь можно рассматривать три сходящихся в данной точке ребра тетраэдра, которые в полном составе присутствуют на развертке.

Таким образом, тип особой точки, соответствующей лишь тройному азеотропу, не может быть однозначно определен исходя из развертки; более того, одной развертке в общем случае может соответствовать несколько диа-

грамм, отличающихся типом и знаком своего тройного азеотропа (или азеотропов).

С помощью ЭВМ ранее нами было подсчитано общее число возможных разверток диаграмм четырехкомпонентных систем. Оно составляет 69848. Поэтому проследим лишь общие закономерности построения диаграммы на основе ее развертки.

Рассмотрим для начала системы без тройных и четырехкомпонентных азеотропов. Так как максимальное число особых точек при этом может быть равно 10, в соответствии с уравнением (2) имеем:

$$(N_2^+ + C_2^+) + N_1^+ = (N_2^- + C_2^-) + N_1^-. \quad (10)$$

Т.е. число точек с положительным знаком индекса, определенным относительно тетраэдра, в данном случае должно быть равно числу точек с отрицательным индексом. В зависимости от числа особых точек все возможные диаграммы можно разбить на 5 групп (табл. 1). При этом по-прежнему не принимаются в расчет седлоузловые точки CN_2 и CN_1 .

В качестве примера на рис. 2 проиллюстрировано построение одной из подобных диаграмм.

Таблица 1. Распределение особых точек в соответствии со знаком индекса на поверхности диаграммы дистилляционных линий четырехкомпонентной системы и в ее объеме в случае отсутствия тройных и четырехкомпонентных азеотропов.

№ п.п.	Развертка диаграммы		Полная диаграмма	
	Точки с положительным индексом	Точки с отрицательным индексом	Точки с положительным индексом	Точки с отрицательным индексом
1	2	0	1	1
2	3	1	2	2
3	4	2	3	3
4	5	3	4	4
5	6	4	5	5

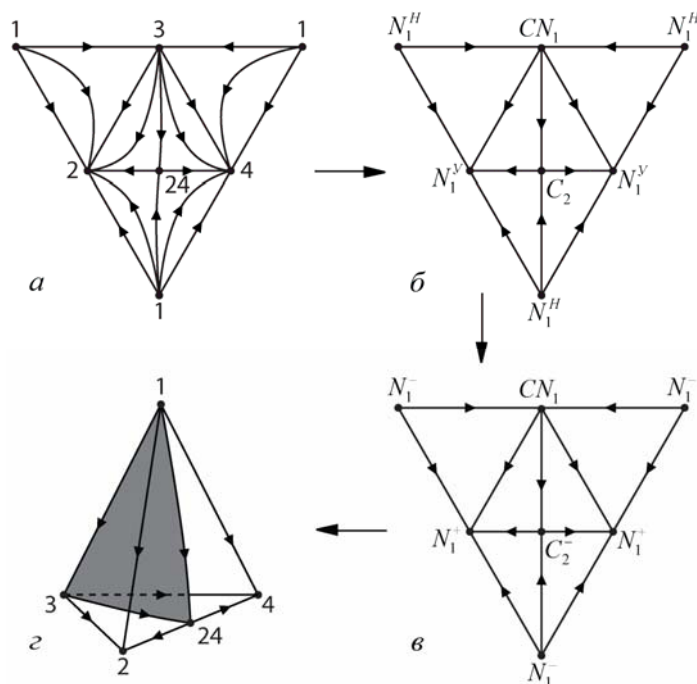


Рис. 2. Построение диаграммы четырехкомпонентной системы на основе ее развертки в случае отсутствия тройных и четырехкомпонентного азеотропов: *а* – развертка диаграммы дистилляционных линий; *б* – граф развертки с определенными относительно двумерного пространства типами особых точек; *в* – граф развертки с определенными относительно трехмерного пространства типами и знаками особых точек; *г* – диаграмма дистилляционных линий.

На рис. 2а представлена исходная развертка диаграммы класса 4.1.0. На рис. 2б представлен граф развертки (граф, кстати говоря, должен быть полным в терминах работы [8]); типы особых точек определены здесь относительно поверхности. На рис. 2в типы точек определены уже относительно трехмерного пространства тетраэдра, но сделано это без построения полной диаграммы на основании одной лишь развертки (или же схемы (8)). В соответствии с уравнениями (1) и (2) имеем:

$$N_1^Y = 2; N_1^H = 1; C_2 = 1; \quad 2 + 1 - 1 = 2;$$

$$N_1^+ = 2; N_1^- = 1; C_2^- = 1; \quad 2 - 1 - 1 = 0,$$

что соответствует одному из представленных в таблице случаев. Полная диаграмма изображена на рис. 2г.

Перейдем к следующей группе диаграмм, которую отличает от только что рассмотренной

наличие четырехкомпонентного азеотропа. По подсчетам Жарова [9] общее число таких диаграмм составляет шестьдесят.

Уравнение (2) в этом случае приобретает вид:

$$2(N_4^+ + C_4^+) + (N_2^+ + C_2^+) + N_1^+ =$$

$$= 2(N_4^- + C_4^-) + (N_2^- + C_2^-) + N_1^-$$

причем ввиду моноазеотропии

$$M_4 = (N_4^+ + C_4^+) + (N_4^- + C_4^-) = 1.$$

Все неустойчивые узлы по-прежнему меняют знак своего индекса на отрицательный при переходе от развертки к тетраэдру. Однако в отличие от диаграмм первой группы в зависимости от знака индекса особой точки, соответствующей четырехкомпонентному азеотропу, положительных граничных точек оказывается на две больше или же меньше, нежели отрицательных (табл. 2).

Таблица 2. Распределение особых точек в соответствии со знаком индекса на поверхности диаграммы дистилляционных линий четырехкомпонентной системы и в ее объеме в случае отсутствия тройных азеотропов при имеющемся четырехкомпонентном азеотропе.

№ п.п.	Развертка диаграммы		Полная диаграмма		Знак M_4
	Точки с положительным индексом	Точки с отрицательным индексом	Граничные точки с положительным индексом	Граничные точки с отрицательным индексом	
1	2	0	2	0	–
2	3	1	0	2	+
3	4	2	3	1	–
4	5	3	1	3	+
5	6	4	4	2	–
6			2	4	+
7			5	3	–
8			3	5	+
9			6	4	–
10			4	6	+

Пример построения диаграммы данной группы представлен на рис. 3.

Распределение особых точек на границе по типам и знакам индекса позволяет записать:

$$N_2^H = 2; N_1^Y = 2; C_2 = 2; \quad 2 + 2 - 2 = 2;$$

$$N_1^+ = 2; N_2^- = 2; C_2^- = 2; \quad 2 - 2 - 2 = -2.$$

Как видно, баланс индексов в соответствии с уравнением (2) не сходится, поэтому необходимым является наличие в данной системе четырехкомпонентного азеотропа. Вообще же, обобщая оба рассмотренных случая, нетрудно заметить, что в четырехкомпонентных системах,

имеющих бинарные, но не имеющих тройных азеотропов, легко предсказуемо наличие или отсутствие четырехкомпонентного азеотропа. Если при переходе от развертки к тетраэдру число граничных особых точек с положительным индексом оказывается равным числу особых точек с отрицательным индексом (табл. 1), четырехкомпонентный азеотроп отсутствует. Если же эти числа не равны (табл. 2), в частности одно из них больше на 2, в системе должен быть четырехкомпонентный азеотроп, причем баланс индексов определяет знак индекса этой точки.

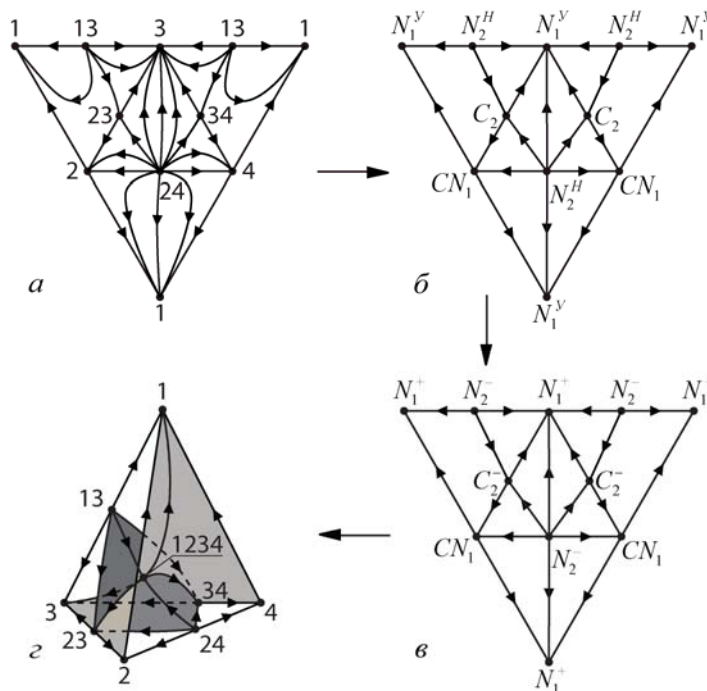


Рис. 3. Построение диаграммы четырехкомпонентной системы на основе ее развертки в случае отсутствия тройных, азеотропов, но наличия четырехкомпонентного: а – развертка диаграммы дистилляционных линий; б – граф развертки с определенными относительно двумерного пространства типами особых точек; в – граф развертки с определенными относительно трехмерного пространства типами и знаками особых точек; z – диаграмма дистилляционных линий.

Наконец, рассмотрим диаграммы систем, имеющих в своем составе тройные азеотропы. Максимальное число граничных точек здесь равно 14. Рассматриваемые диаграммы по-прежнему могут включать в себя особые точки с нулевым индексом (седлоузлы); неустойчивые узлы при переходе от развертки к тетраэдру, как и прежде, меняют свой знак на отрицательный. Однако на основе любой развертки, имеющей по меньшей мере один тройной азеотроп, в соответствии со схемой (8) можно построить диаграмму-тетраэдр как с четырехкомпонентным азеотропом, так и без него.

В зависимости от наличия четырехкомпонентного азеотропа или его отсутствия уравнение (2) может принимать здесь различный вид:

1) четырехкомпонентный азеотроп является отрицательным узлом или седлом:

$$\begin{aligned} & (N_3^+ + C_3^+) + (N_2^+ + C_2^+) + N_1^+ = \\ & = 2 + (N_3^- + C_3^-) + (N_2^- + C_2^-) + N_1^-; \end{aligned}$$

2) четырехкомпонентный азеотроп является положительным узлом или седлом:

$$\begin{aligned} & 2 + (N_3^+ + C_3^+) + (N_2^+ + C_2^+) + N_1^+ = \\ & = (N_3^- + C_3^-) + (N_2^- + C_2^-) + N_1^-; \end{aligned}$$

3) четырехкомпонентного азеотропа нет:

$$\begin{aligned} & (N_3^+ + C_3^+) + (N_2^+ + C_2^+) + N_1^+ = \\ & = (N_3^- + C_3^-) + (N_2^- + C_2^-) + N_1^-. \end{aligned}$$

Как видно, в первом случае число граничных особых точек с положительным индексом на 2 больше, во втором – на 2 меньше числа граничных особых точек с отрицательным индексом, в третьем же случае эти числа совпадают. Все возможные здесь группы диаграмм сведены в табл. 3.

Таблица 3. Распределение особых точек в соответствии со знаком индекса на поверхности диаграммы дистиляционных линий четырехкомпонентной системы и в ее объеме в случае наличия тройных азеотропов.

№ п.п.	Развертка диаграммы		Полная диаграмма		Знак M_4
	Точки с положительным индексом	Точки с отрицательным индексом	Граничные точки с положительным индексом	Граничные точки с отрицательным индексом	
1	2	0	2	0	–
			0	2	+
			1	1	0
			3	1	–
2	3	1	1	3	+
			2	2	0
			4	2	–
			2	4	+
3	4	2	3	3	0
			5	3	–
			3	5	+
			4	4	0
4	5	3	6	4	–
			4	6	+
			5	5	0
			7	5	–
5	6	4	5	7	+
			6	6	0
			8	6	–
			6	8	+
6	7	5	7	7	0
			7	7	0

Разберем в качестве примера систему, развертка диаграммы которой представлена на рис. 4а.

На поверхности тетраэдра имеются следующие граничные точки:

$$N_3^Y = 1; N_1^Y = 1; N_1^H = 1; C_2 = 1; 1 + 1 + 1 - 1 = 2.$$

Следовательно, система принадлежит группе 2 табл. 3. Однако при определении знаков индексов в трехмерном пространстве возможны два варианта диаграммы (рис. 4в и 4г):

$$N_3^+ = 1; C_2^+ = 1; N_1^+ = 1; N_1^- = 1; 1 + 1 + 1 - 1 = 2;$$

$$C_2^+ = 1; N_1^+ = 1; C_3^- = 1; N_1^- = 1; 1 + 1 - 1 - 1 = 0.$$

Так как в первом случае не сходится баланс индексов, в системе должен присутствовать четырехкомпонентный азеотроп с отрицательным знаком индекса. Таким образом, переход от развертки рис. 4г к развертке рис. 4в неизбежно связан с появлением внутренней азеотропной точки.

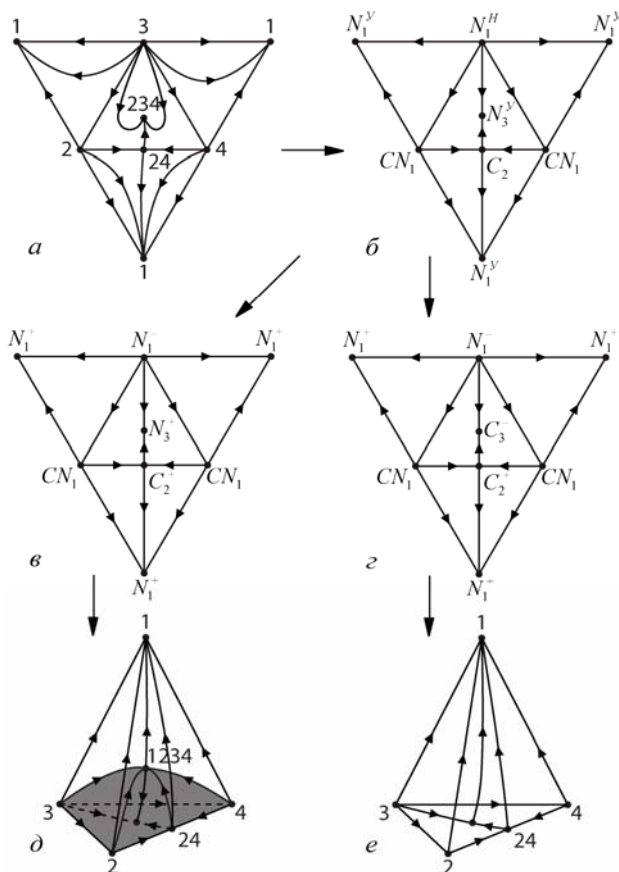


Рис. 4. Построение диаграммы четырехкомпонентной системы на основе ее развертки в случае наличия тройного азеотропа: *a* – развертка диаграммы дистилляционных линий; *б* – граф развертки с определенными относительно двумерного пространства типами особых точек; *в, з* – граф развертки с определенными относительно трехмерного пространства типами и знаками особых точек; *д, е* – диаграммы дистилляционных линий.

Рассмотрим также случай, когда число тройных азеотропов в системе превышает единицу. Пример развертки такой диаграммы представлен на рис. 5*a*.

Как видно, здесь на поверхности тетраэдра имеются две особые точки, соответствующие

трехкомпонентным азеотропам, – устойчивый узел и неустойчивый узел. Баланс индексов развертки дает:

$$N_3^V = 1; N_3^H = 1; N_1^V = 1; N_1^H = 1; C_2 = 2; \\ 1 + 1 + 1 + 1 - 2 = 2.$$

При переходе к полной трехмерной диаграмме возможны четыре различных случая, отличающиеся друг от друга знаком индекса и типом тройных азеотропов:

$$N_3^+ = 1; C_2^+ = 1; N_1^+ = 1; N_3^- = 1; C_2^- = 1; N_1^- = 1; \\ 1 + 1 + 1 - 1 - 1 - 1 = 0;$$

$$C_3^+ = 1; C_2^+ = 1; N_1^+ = 1; C_3^- = 1; C_2^- = 1; N_1^- = 1; \\ 1 + 1 + 1 - 1 - 1 - 1 = 0;$$

$$N_3^+ = 1; C_3^+ = 1; C_2^+ = 1; N_1^+ = 1; C_2^- = 1; N_1^- = 1; \\ 1 + 1 + 1 + 1 - 1 - 1 = 2;$$

$$C_2^+ = 1; N_1^+ = 1; N_3^- = 1; C_3^- = 1; C_2^- = 1; N_1^- = 1; \\ 1 + 1 - 1 - 1 - 1 - 1 = -2.$$

Первые два отличаются также отсутствием четырехкомпонентного азеотропа, так как баланс индексов в полном соответствии с уравнением (2) здесь оказывается нулевым. Две последние диаграммы, напротив, должны включать в себя четырехкомпонентный азеотроп: в третьем случае с отрицательным знаком индекса, в четвертом – с положительным.

Таким образом, наличие на развертке более чем одного тройного азеотропа приводит к заметному увеличению числа соответствующих ей различных вариантов диаграммы-тетраэдра. Что касается четырехкомпонентного азеотропа, то в любой из рассмотренных нами групп диаграмм изменение баланса знаков индексов при переходе от развертки к полному концентрационному пространству позволяет определить лишь знак этой особой точки, но не тип. Определение ее типа невозможно без анализа геометрической структуры разделяющих многообразий, в том числе сепаратрис и добавленных ребер. При этом оказывается эффективным использование матрицы смежностей, соответствующей данной структуре.

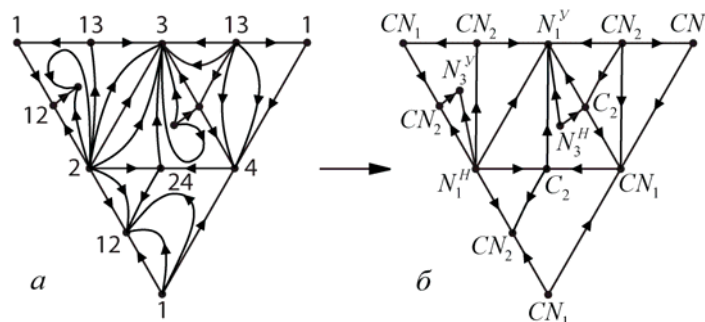


Рис. 5. Развертка диаграммы четырехкомпонентной системы с двумя тройными азеотропами: *a* – развертка диаграммы дистилляционных линий; *б* – граф развертки с определенными относительно двумерного пространства типами особых точек.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: дис. ... д-ра техн. наук. – М., 1968. 373 с.
2. Жаров В.Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. 240 с.
3. Серафимов Л.А., Бабич С.В. Новые формы правил азеотропии // Теорет. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 2. С. 140–150.
4. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. III. Распределение особых точек на диаграммах фазового равновесия четырехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 1. С. 252–256.
5. Красносельский М.А., Забрейко П.П. Геометрические методы нелинейного анализа // М.: Наука, 1975. 512 с.
6. Серафимов Л.А., Тациевская Г.И., Медведев Д.В. О различных формах правила азеотропии // Теорет. основы хим. технологии. 2010. Т. 44. № 2. С. 174–180.
7. Кондаков Н.И. Логический словарь-справочник. – М.: Наука, 1975. 219 с.
8. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Структурные оргграфы и матрицы фазовых портретов трехкомпонентных смесей. – М.: ИПЦ МИТХТ, 1998. 60 с.
9. Жаров В.Т. Азеотропные свойства многокомпонентных смесей / Сб. «Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений». – Л.: ЛГУ, 1971. С. 70–124.