

СВОЙСТВА МАТРИЦЫ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ЛЕТУЧЕСТЕЙ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЗЕОТРОПНЫХ И АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ

К.Ю. Тархов, аспирант, Л.А. Серафимов, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: kirill-tarkhov@yandex.ru

С привлечением понятий, определений и математического аппарата линейной алгебры рассмотрены основные свойства, в том числе условие азеотропии для матрицы относительных летучестей многокомпонентных смесей различной физико-химической природы.

Using definitions, concepts and the mathematical apparatus of linear algebra the basic regularities including the condition of azeotropy for the matrix of relative volatilities are considered in the paper.

Ключевые слова: коэффициент распределения, матрица, кратность, размерность, минор, порядок, единичное α -многообразие, зеотропные и азеотропные смеси.

Key words: distribution coefficient, matrix, dimensionality, minor, determinant, $\alpha=1$ -manifold, zeotropic and azeotropic mixtures.

Как известно, относительной летучестью компонентов i и j называется отношение их коэффициентов распределения K_i и K_j между паровой и жидкой фазой, находящихся в равновесии, соответственно:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j}. \quad (1)$$

$$\text{Учитывая, что при этом } K_i = \frac{y_i}{x_i}, \text{ а } K_j = \frac{y_j}{x_j}.$$

Таким образом, выражение (1) можно переписать в следующем виде:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i x_j}{x_i y_j}. \quad (1a)$$

Выражение для относительной летучести компонентов в неидеальных двухфазных системах жидкость–пар можно представить в виде:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i^0 \gamma_i}{P_j^0 \gamma_j}, \quad (2)$$

где P_i^0 – давление насыщенного пара i -го компонента при температуре кипения раствора; γ_i – коэффициент активности i -го компонента в жидкой фазе. Введение коэффициента активности учитывает отклонение от идеальности компонента в жидкой фазе при допущении об идеальности паровой фазы. При $\gamma_i=1$ выражение (2) переходит в выражение для относительной летучести компонентов в идеальных смесях.

Уравнение фазового равновесия, записанное через величины относительной летучести компонентов, имеет вид:

$$y_j = \frac{\alpha_{jk} x_j}{\sum_{i=1}^{n-1} (\alpha_{ik} - 1) x_i + 1}, \quad (3)$$

где индекс k может принадлежать любому компоненту и принимать значения $k=1, 2, 3, \dots, n$, причем величина k сохраняется для всех элементов суммы. Индекс i при закреплённом k в

свою очередь принимает значения $i=1, 2, 3, \dots, n; i \neq k$.

В случае бинарных смесей можно качественно судить о большой или малой величине относительной летучести по диаграмме фазового равновесия жидкость–пар [1].

При осуществлении процесса ректификации в любой двухсекционной колонне имеются ограничения, наличие которых приводит к тому, что не все составы являются достижимыми. Эти ограничения носят термодинамический характер и обусловлены топологическими и геометрическими особенностями структур диаграмм фазового равновесия жидкость–пар, на законах которого базируется процесс ректификации. Эти особенности довольно часто играют существенную роль в организации процесса ректификации (определяют область развития процесса и достижимость тех или иных конечных составов продуктов ректификационного разделения).

К таким особенностям фазовых диаграмм многокомпонентных зеотропных и азеотропных смесей относятся сепаратрические многообразия или разделяющие линии процесса ректификации [2], изотермо–изобарические многообразия, складки на поверхностях равновесных температур кипения двухфазных систем жидкость–пар [3, 4], единичные К-линии, единичные α -многообразия, псевдоидеальные многообразия [5] и многие другие [6]. Все перечисленные многообразия могут быть как граничными, так и внутренними, иметь прямолинейную или криволинейную форму.

Особый интерес представляют так называемые единичные α -многообразия, которые впервые были рассмотрены в работе [7], в которой был исследован ход единичных α -линий для различных типов диаграмм фазового равновесия двухфазных трехкомпонентных смесей, а также приведено следующее определение: единичным α -многообразием, вложенным в концентрационное пространство, соответствующее жид-

кой или паровой фазе, принято называть такое многообразие, для которого относительная летучесть определенной пары компонентов или некоторой совокупности пар компонентов равна единице.

В случаях, когда относительная летучесть одной или нескольких пар компонентов равна единице, в концентрационных симплексах наблюдается единичное α -многообразие, которое характеризуется тем, что вдоль него одна относительная летучесть или несколько относительных летучестей равны единице, т.е. выполняется следующее условие:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i x_j}{x_i y_j} = 1. \quad (4)$$

Каждое единичное α -многообразие имеет определенную кратность и размерность [8, 9]. Под кратностью ρ единичного α -многообразия понимается число относительных летучестей, величины которых равны единице или, другими словами, число пар компонентов, для которого выполняется равенство (4).

Равенство кратности нулю ($\rho=0$) означает отсутствие единичных α -многообразий в концентрационных симплексах. Наличие единичного α -многообразия, кратность которого равна $n-1$, соответствует n -компонентному азеотропу, т.е. азеотропной точке, находящейся внутри концентрационного симплекса.

Кратность единичного α -многообразия заключена в пределах:

$$1 \leq \rho \leq n-1. \quad (5)$$

Это означает, что минимальное значение кратности всегда равно 1 ($\rho_{\min}=1$), т.е. имеется лишь одна пара компонентов, величина относительной летучести которой равна единице. Максимальная кратность единичного α -многообразия на единицу меньше числа компонентов и равна $\rho_{\max}=n-1$.

Размерность единичного α -многообразия m_ρ в общем случае равна

$$m_\rho = n - \rho - 1, \quad (6)$$

где n – число компонентов.

Таким образом, единичное α -многообразие первой кратности имеет размерность $n-2$, т.е. меньше размерности концентрационного симплекса, равной $n-1$, на единицу. Нулевая размерность при любом числе компонентов n соответствует азеотропной точке. Из вышесказанного следует, что размерность единичного α -многообразия изменяется в интервале:

$$0 \leq m_\rho \leq n-2. \quad (7)$$

В табл. 1 представлены кратность и размерность единичных α -многообразий для смесей, число компонентов которых изменяется от двух до десяти.

Для любой многокомпонентной смеси может быть записана матрица относительных летучестей:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \dots & \alpha_{1n} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} & \dots & \alpha_{2n} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} & \dots & \alpha_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{n1} & \alpha_{n2} & \alpha_{n3} & \dots & \alpha_{nn} \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Таблица 1. Размерность единичных α -многообразий различной кратности для смесей с числом компонентов от 2 до 10.

n	Кратность единичного α -многообразия ρ								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	0								
3	1	0							
4	2	1	0						
5	3	2	1	0					
6	4	3	2	1	0				
7	5	4	3	2	1	0			
8	6	5	4	3	2	1	0		
9	7	6	5	4	3	2	1	0	
10	8	7	6	5	4	3	2	1	0

Матрица относительных летучестей является квадратной, т.к. в ней число строк совпадает с числом столбцов. Порядок α -матрицы (число столбцов и число строк) равен числу компонентов рассматриваемой смеси [10].

Для любой матрицы относительных летучестей справедливы следующие соотношения:

$$\alpha_{ii} = 1, \quad (9)$$

$$\alpha_{ij} \alpha_{ji} = 1, \quad (10)$$

$$\frac{\alpha_{ik}}{\alpha_{jk}} = \alpha_{ij}, \quad (11)$$

$$\frac{\alpha_{ki}}{\alpha_{kj}} = \alpha_{ji}. \quad (12)$$

Очевидно, что основой для вывода записанных выше соотношений (9)–(12) является выражение (1). В свою очередь, из соотношения (9) следует, что элементы на главной диагонали матрицы относительных летучестей всегда равны 1 и тогда матрица (8) принимает следующий вид:

$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \dots & \alpha_{1n} \\ \alpha_{21} & 1 & \alpha_{23} & \dots & \alpha_{2n} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 1 & \dots & \alpha_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{n1} & \alpha_{n2} & \alpha_{n3} & \dots & 1 \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Также из выражений (9)–(12) следует, что любая квадратная матрица относительных летучестей является сингулярной (вырожденной), т.к. ее определитель всегда равен нулю.

В общем случае число независимых относительных летучестей β на единицу меньше числа компонентов и равно

$$\beta = n - 1, \quad (14)$$

т.е. размерности концентрационного симплекса для рассматриваемой смеси. Это число намного меньше числа относительных летучестей, входящих в α -матрицу и равного n^2 .

Число независимых относительных летучестей, определяющее фазовое равновесие в любой точке концентрационного симплекса – это наименьшее число α_{ij} относительных летучестей, которые нельзя получить друг из друга, но из которых могут быть получены все остальные относительные летучести. Следует отметить, что для любой многокомпонентной смеси независимыми будут относительные летучести, образующие первую строку матрицы (13). Последнее можно проиллюстрировать на примере матрицы относительных летучестей для четырехкомпонентной смеси, которая имеет вид:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \alpha_{14} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} & \alpha_{24} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} & \alpha_{34} \\ \alpha_{41} & \alpha_{42} & \alpha_{43} & \alpha_{44} \end{pmatrix}.$$

Учитывая, что $\alpha_{11}=\alpha_{22}=\alpha_{33}=\alpha_{44}=1$, получим

$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \alpha_{14} \\ \alpha_{21} & 1 & \alpha_{23} & \alpha_{24} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 1 & \alpha_{34} \\ \alpha_{41} & \alpha_{42} & \alpha_{43} & 1 \end{pmatrix}.$$

Так как

$$\alpha_{21} = \frac{1}{\alpha_{12}}, \alpha_{31} = \frac{1}{\alpha_{13}}, \alpha_{41} = \frac{1}{\alpha_{14}},$$

$$\frac{\alpha_{13}}{\alpha_{12}} = \alpha_{23}, \frac{\alpha_{14}}{\alpha_{12}} = \alpha_{24}, \frac{\alpha_{14}}{\alpha_{13}} = \alpha_{34}$$

$$\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{13}} = \alpha_{32}, \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{14}} = \alpha_{42}, \frac{\alpha_{13}}{\alpha_{14}} = \alpha_{43}.$$

то матрица относительных летучестей для четырехкомпонентной смеси может быть записана в виде:

$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \alpha_{14} \\ \frac{1}{\alpha_{12}} & 1 & \frac{\alpha_{13}}{\alpha_{12}} & \frac{\alpha_{14}}{\alpha_{12}} \\ \frac{1}{\alpha_{13}} & \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{13}} & 1 & \frac{\alpha_{14}}{\alpha_{13}} \\ \frac{1}{\alpha_{14}} & \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{14}} & \frac{\alpha_{13}}{\alpha_{14}} & 1 \end{pmatrix}.$$

В табл. 2 приведены число независимых относительных летучестей (β), их общее число (n^2) для смесей, число компонентов (n) в которых меняется от двух до десяти.

Выделим в матрице относительных летучестей k произвольных строк и k произвольных столбцов. Тогда минором матрицы называется определитель k -го порядка, составленный из

элементов матрицы, расположенных на пересечении выделенных строк и столбцов [11]. Таким образом, минором первого порядка будет определитель, составленный путем пересечения одной строки и одного столбца, пересечение двух строк и двух столбцов даст минор второго порядка и т.д.

Таблица 2. Число независимых относительных летучестей в смесях с $n=2 \div 10$.

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n^2	4	9	16	25	36	49	64	81	100
β	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Минорами первого порядка будут сами элементы матрицы относительных летучестей. Например, в матрице относительных летучестей для четырехкомпонентной смеси выделим вторую строку и третий столбец, тогда получим минор первого порядка:

$$M_{23}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \alpha_{14} \\ \alpha_{21} & 1 & \alpha_{23} & \alpha_{24} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 1 & \alpha_{34} \\ \alpha_{41} & \alpha_{42} & \alpha_{43} & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow |\alpha_{23}|.$$

Если номера отмеченных строк совпадают с номерами отмеченных столбцов, то минор называется главным. Другими словами: главными минорами являются миноры, включающие элементы главной диагонали. Свойство матрицы относительных летучестей таково, что ее главные миноры первого порядка равны единице:

$$M_{ii}^{(1)} = 1. \quad (15)$$

Число главных миноров первого порядка матрицы относительных летучестей тогда будет равно числу компонентов рассматриваемой смеси или, соответственно, порядку этой матрицы:

$$N_{M_{ii}^{(1)}} = n. \quad (16)$$

Например, в матрице относительных летучестей для четырехкомпонентной смеси, выделяя вторую строку и второй столбец (их номера совпадают), получим главный минор первого порядка, равный единице:

$$M_{22}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \alpha_{14} \\ \alpha_{21} & 1 & \alpha_{23} & \alpha_{24} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 1 & \alpha_{34} \\ \alpha_{41} & \alpha_{42} & \alpha_{43} & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow |\alpha_{22}| = 1.$$

Минор любого порядка, выше первого и включающий в себя элементы главной диагонали матрицы относительных летучестей, равен нулю. Проиллюстрируем данное утверждение на примере вычисления миноров, включающих элементы главной диагонали, для матриц относительных летучестей трех- и четырехкомпонентных смесей.

Для матрицы относительных летучестей тройной смеси найдем минор второго порядка, полученный выделением 1 и 2 столбца и 2 и 3 строки и содержащий один элемент, равный единице, главной диагонали. После чего вычисляем полученный определитель стандартным методом, учитывая выражение (1):

$$M^{(2)} = \begin{vmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & 1 & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha_{21} & 1 \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} \end{vmatrix} =$$

$$= \alpha_{21} \cdot \alpha_{32} - 1 \cdot \alpha_{31} = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{K_3}{K_2} - \alpha_{31} =$$

$$= \frac{K_3}{K_1} - \alpha_{31} = \alpha_{31} - \alpha_{31} = 0$$

Для матрицы относительных летучестей четырехкомпонентной смеси:

$$M^{(3)} = \begin{vmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \alpha_{14} \\ \alpha_{21} & 1 & \alpha_{23} & \alpha_{24} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 1 & \alpha_{34} \\ \alpha_{41} & \alpha_{42} & \alpha_{43} & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha_{12} & \alpha_{13} & \alpha_{14} \\ 1 & \alpha_{23} & \alpha_{24} \\ \alpha_{32} & 1 & \alpha_{34} \end{vmatrix} = \alpha_{12} \begin{vmatrix} \alpha_{23} & \alpha_{24} \\ 1 & \alpha_{34} \end{vmatrix} - \alpha_{13} \begin{vmatrix} 1 & \alpha_{24} \\ \alpha_{32} & \alpha_{34} \end{vmatrix} + \alpha_{14} \begin{vmatrix} 1 & \alpha_{23} \\ \alpha_{32} & 1 \end{vmatrix} =$$

$$= \alpha_{12}(\alpha_{23} \cdot \alpha_{34} - 1 \cdot \alpha_{24}) - \alpha_{13}(1 \cdot \alpha_{34} - \alpha_{24} \cdot \alpha_{32}) + \alpha_{14}(1 - \alpha_{23} \cdot \alpha_{32}) = \alpha_{12} \left(\frac{K_2}{K_3} \cdot \frac{K_3}{K_4} - \alpha_{24} \right) -$$

$$- \alpha_{13} \left(\alpha_{34} - \frac{K_2}{K_4} \cdot \frac{K_3}{K_2} \right) + \alpha_{14} \left(1 - \frac{K_2}{K_3} \cdot \frac{K_3}{K_2} \right) = \alpha_{12} \left(\frac{K_2}{K_4} - \alpha_{24} \right) - \alpha_{13} \left(\alpha_{34} - \frac{K_3}{K_4} \right) + \alpha_{14}(1 - 1) =$$

$$= \alpha_{12}(\alpha_{24} - \alpha_{24}) - \alpha_{13}(\alpha_{34} - \alpha_{34}) + \alpha_{14}(1 - 1) = 0$$

Количество миноров (C) определенного порядка k для матрицы размерности $A \times B$ вычисляется по формуле:

$$C_{A \times B}^{(k)} = \frac{A!B!}{(k!)^2(A-k)!(B-k)!}. \quad (17)$$

а) выделяя 2 и 3 столбцы, 1 и 2 строки, получим минор второго порядка, включающий единичный элемент главной диагонали:

$$M^{(2)} = \begin{vmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \alpha_{14} \\ \alpha_{21} & 1 & \alpha_{23} & \alpha_{24} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 1 & \alpha_{34} \\ \alpha_{41} & \alpha_{42} & \alpha_{43} & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ 1 & \alpha_{23} \end{vmatrix} =$$

$$\alpha_{12} \cdot \alpha_{23} - 1 \cdot \alpha_{13} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{K_2}{K_3} - \alpha_{13} =$$

$$\frac{K_1}{K_3} - \alpha_{13} = \alpha_{13} - \alpha_{13} = 0.$$

б) минор третьего порядка, содержащий уже два единичных элемента главной диагонали, получим, выделяя 1, 2, 3 строку и 2, 3, 4. Далее, учитывая соотношение (1), применяем разложение по 1 строке полученного определителя:

В табл. 3 приведено количество миноров разных порядков, вычисленных по формуле (17) для квадратной ($A=B$) матрицы относительных летучестей различной размерности, соответствующей смесям, содержащим от двух до десяти компонентов.

Таблица 3. Количество миноров разных порядков для матрицы относительной летучести различной размерности.

n	Порядок минора k									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	4	1								
3	9	9	1							
4	16	36	16	1						
5	25	100	100	25	1					
6	36	225	400	225	36	1				
7	49	441	1225	1225	441	49	1			
8	64	784	3136	4900	3136	784	64	1		
9	81	1296	7056	15876	15876	7056	1296	81	1	
10	100	2025	14400	44100	63504	44100	14400	2025	100	1

Из анализа данных, представленных в табл. 3, следует, что для любой матрицы относительных летучестей существуют миноры, порядок k которых изменяется в пределах $1 \leq k \leq n$.

(18)

Таким образом, минимальный порядок минора равен 1 ($k_{min}=1$), а максимальный порядок соответствует числу компонентов ($k_{max}=n$).

Также из табл. 3 видно, что для любой матрицы относительных летучестей количество ми-

норов первого (минимального) порядка вычисляется по простой формуле:

$$C^{(1)} = n^2. \quad (19)$$

а количество миноров максимального порядка всегда равно единице:

$$C^{(n)} = 1. \quad (20)$$

Рассмотрим для бинарной смеси матрицу относительных летучестей, которая с учетом допущений (9) и (10) имеет вид: $\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & 1 \end{pmatrix}$. В

случае наличия азеотропа, очевидно, что $\alpha_{12}=1$ (в силу соотношения (10) $\alpha_{21}=1$), тогда матрица относительных летучестей для азеотропной

бинарной смеси запишется в виде: $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$, т.е. все ее элементы будут равны 1.

Таблица 4. Матрица относительных летучестей для трехкомпонентных смесей с одним бинарным азеотропом.

Компоненты, образующие азеотроп	Условие азеотропии	Вид матрицы относительных летучестей
1 и 2	$\alpha_{12}=\alpha_{21}=1$	$\begin{pmatrix} \boxed{1} & \boxed{1} & \alpha_{13} \\ \boxed{1} & \boxed{1} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 1 \end{pmatrix}$
1 и 3	$\alpha_{13}=\alpha_{31}=1$	$\begin{pmatrix} \boxed{1} & \alpha_{12} & \boxed{1} \\ \alpha_{21} & 1 & \alpha_{23} \\ \boxed{1} & \alpha_{32} & \boxed{1} \end{pmatrix}$
2 и 3	$\alpha_{23}=\alpha_{32}=1$	$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \boxed{1} & \boxed{1} \\ \alpha_{31} & \boxed{1} & \boxed{1} \end{pmatrix}$

Если в трехкомпонентной смеси наблюдается тройной азеотроп, то $\alpha_{12}=\alpha_{13}=1$ (α -многообразие второй кратности), $\frac{\alpha_{13}}{\alpha_{12}} = \alpha_{23} = 1$ (из соотношения (10) в свою очередь следует $\alpha_{12}=\alpha_{21}=1$, $\alpha_{13}=\alpha_{31}=1$ и $\alpha_{23}=\alpha_{32}=1$), тогда все элементы матрицы относительных летучестей

будет равны единице: $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$.

Перейдем к рассмотрению трехкомпонентной смеси, для которой, учитывая соотношения (9), матрица относительных летучестей имеет

вид: $\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & 1 & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 1 \end{pmatrix}$. В табл. 4 представлен

вид матрицы относительных летучестей в зависимости от наличия азеотропа между тем или иным компонентом в тройной смеси. Как видно из табл. 4, возможны три случая единичных α -многообразий первой кратности, в каждом из которых появляются миноры второго

порядка вида $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$. Назовем единичным минором k -го порядка минор, все элементы которого равны единице.

В четырехкомпонентных смесях уже возможно шесть случаев (по числу возможных бинарных азеотропов, образованных разными компонентами и порождаемых α -многообразиями первой кратности), когда в матрице относительных летучестей можно выделить

миноры второго порядка вида $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$.

$$\begin{pmatrix} \boxed{1} & \boxed{1} & \alpha_{13} & \alpha_{14} \\ \boxed{1} & \boxed{1} & \alpha_{23} & \alpha_{24} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 1 & \alpha_{34} \\ \alpha_{41} & \alpha_{42} & \alpha_{43} & 1 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_{12}=\alpha_{21}=1$$

$$\begin{pmatrix} \boxed{1} & \alpha_{12} & \boxed{1} & \alpha_{14} \\ \alpha_{21} & 1 & \alpha_{23} & \alpha_{24} \\ \boxed{1} & \alpha_{32} & \boxed{1} & \alpha_{34} \\ \alpha_{41} & \alpha_{42} & \alpha_{43} & 1 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_{13}=\alpha_{31}=1$$

$$\begin{pmatrix} \boxed{1} & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \boxed{1} \\ \alpha_{21} & 1 & \alpha_{23} & \alpha_{24} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 1 & \alpha_{34} \\ \boxed{1} & \alpha_{42} & \alpha_{43} & \boxed{1} \end{pmatrix}$$

$$\alpha_{14}=\alpha_{41}=1$$

$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} & 1 \\ \alpha_{21} & \boxed{1} & \boxed{1} & \alpha_{24} \\ \alpha_{31} & \boxed{1} & \boxed{1} & \alpha_{34} \\ \alpha_{41} & \alpha_{42} & \alpha_{43} & 1 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_{23}=\alpha_{32}=1$$

$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \alpha_{14} \\ \alpha_{21} & \boxed{1} & \alpha_{23} & \boxed{1} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 1 & \alpha_{34} \\ \alpha_{41} & \boxed{1} & \alpha_{43} & \boxed{1} \end{pmatrix}$$

$$\alpha_{24}=\alpha_{42}=1$$

$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} & 1 \\ \alpha_{21} & 1 & \alpha_{23} & \alpha_{24} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \boxed{1} & \boxed{1} \\ \alpha_{41} & \alpha_{42} & \boxed{1} & \boxed{1} \end{pmatrix}$$

$$\alpha_{34}=\alpha_{43}=1$$

В случае единичных α -многообразий второй кратности в четырехкомпонентных смесях наблюдается тройной азеотроп, а в матрице

относительных летучестей можно выделить миноры третьего порядка вида $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$ (табл. 5).

Таблица 5. Матрица относительных летучестей для четырехкомпонентных смесей с тройным азеотропом.

Компоненты, образующие азеотроп	Соотношения азеотропии	Вид матрицы относительных летучестей
1, 2, 3	$\alpha_{12}=\alpha_{21}=1$	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & \alpha_{14} \\ 1 & 1 & 1 & \alpha_{24} \\ 1 & 1 & 1 & \alpha_{34} \\ \alpha_{41} & \alpha_{42} & \alpha_{43} & 1 \end{pmatrix}$
	$\alpha_{13}=\alpha_{31}=1$	
	$\alpha_{23}=\alpha_{32}=1$	
1, 2, 4	$\alpha_{12}=\alpha_{21}=1$	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & \alpha_{13} & 1 \\ 1 & 1 & \alpha_{23} & 1 \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 1 & \alpha_{34} \\ 1 & 1 & \alpha_{43} & 1 \end{pmatrix}$
	$\alpha_{14}=\alpha_{41}=1$	
	$\alpha_{24}=\alpha_{42}=1$	
1, 3, 4	$\alpha_{13}=\alpha_{31}=1$	$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} & 1 & 1 \\ \alpha_{21} & 1 & \alpha_{23} & \alpha_{24} \\ 1 & \alpha_{32} & 1 & 1 \\ 1 & \alpha_{42} & 1 & 1 \end{pmatrix}$
	$\alpha_{14}=\alpha_{41}=1$	
	$\alpha_{34}=\alpha_{43}=1$	
2, 3, 4	$\alpha_{23}=\alpha_{32}=1$	$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \alpha_{14} \\ \alpha_{21} & 1 & 1 & 1 \\ \alpha_{31} & 1 & 1 & 1 \\ \alpha_{41} & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$
	$\alpha_{24}=\alpha_{42}=1$	
	$\alpha_{34}=\alpha_{43}=1$	

Проведем краткий анализ и обобщим полученные результаты.

Любая многокомпонентная смесь может быть охарактеризована квадратной сингулярной матрицей относительных летучестей, для которой выполняются соотношения (9–12), при этом число независимых относительных летучестей на единицу меньше числа компонентов, составляющих ту или иную смесь.

Для любой матрицы относительных летучестей по формуле (17) может быть рассчитано количество миноров определенного порядка, причем главные миноры первого порядка равны единице, а их количество соответствует числу компонентов. Следует отметить, что минимальный порядок минора равен единице, а максимальный – количеству компонентов рассматриваемой смеси. Для матрицы относительных летучестей всегда существует лишь один минор максимального порядка.

В n -компонентной смеси могут присутствовать бинарные, тройные, четверные и другие азеотропы, т.е. азеотропы, содержащие разное число компонентов и порождающие α -многообразия различной кратности и размерности.

Бинарные азеотропы дают начало α -многообразиям первой кратности и размерности $n-2$, тройные – второй кратности (размерность $n-3$), четверные – третьей кратности с размерностью $n-4$. n -компонентный азеотроп будет соответствовать α -многообразию $(n-1)$ кратности и нулевой размерности.

Если в n -компонентной смеси присутствует бинарный азеотроп, то в матрице относительных летучестей для такой смеси появляются единичные миноры второго порядка, тройной азеотроп приводит к наличию миноров третьего порядка в матрице относительных летучестей и т.д. Обобщая, получим следующее правило: в n -компонентной смеси в случае наличия азеотропа, содержащего n компонентов, матрица относительных летучестей становится единичной, т.е. каждый ее элемент равен 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №10-08-00785-а).

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

C – количество миноров; K – коэффициент равновесного распределения компонента между паром и жидкостью; M – минор; N – количество главных миноров первого порядка; P – парциальное давление компонента; P^0 – давление насыщенного пара компонента при температуре кипения раствора; T – температура кипения компонента; k – порядок минора; m – размерность единичного α -многообразия; n – число компонентов; x – концентрация компонента в жидкости; y – концентрация компонента в паре; α – относительная летучесть компонентов; ρ – кратность единичного α -многообразия; β – число независимых относительных летучестей.

СПИСОК ИНДЕКСОВ

1, 2, 3, i, j, n – номер компонента, номер строки/столбца

ЛИТЕРАТУРА:

1. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. 168 с.
2. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – М.: Химия, 1975. 240 с.
3. Бушина Д.И., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Складки на поверхности равновесных температур конденсации двухфазных многокомпонентных смесей, относящейся к паровой фазе // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 2. С. 46–51.
4. Серафимов Л.А., Бушина Д.И. Складки на температурных поверхностях многокомпонентных гетерогенных систем жидкость–пар // Теорет. основы хим. технологии. 2008. Т. 32. № 3. С. 290–302.
5. Серафимов Л.А., Писаренко Ю.А., Усольцева О.О. О проявлении идеальности в неидеальных тройных смесях // Теорет. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 4. С. 429–435.
6. Серафимов Л.А. Закономерности равновесия жидкость–пар в многокомпонентных двухфазных системах различной природы // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 1–12.
7. Серафимов Л.А., Гольберг Ю.Е., Кива В.Н., Витман Т.А. Основные свойства единичных α -многообразий и их расположение в концентрационных пространствах // Сб. научных трудов Ивановского энергетического ин-та. Иваново–Владимир, 1972. Вып. 14. С. 166–179.
8. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А. Некоторые свойства векторных полей над жидкость–пар диаграмм многокомпонентных смесей // Ученые записки МИТХТ. 2003. № 8. С. 13–18.
9. Серафимов Л.А., Писаренко Ю.А. Единичные α -многообразия двухфазных многокомпонентных смесей // Теорет. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 3. С. 261–267.
10. Кушнер Т.М., Тациевская Г.И., Серафимов Л.А. О взаимном расположении единичных K - и α -линий в тройных системах, содержащих один нелетучий компонент // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 18. № 4. С. 583–586.
11. Апатенок Р.Ф., Маркина А.М., Попова Н.В., Хейнман В.Б. Элементы линейной алгебры. – Минск: Вышэйшая школа, 1977. 256 с.