

РОЛЬ МАТЕМАТИКИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Л.А. Серафимов, профессор, А.К. Фролкова, профессор,

В.С. Тимофеев, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: frolova@mitht.ru

Рассмотрен ряд аспектов, определяющих роль классической и прикладной математики в химии и химической технологии. Приведены примеры выявления новых закономерностей с использованием математических понятий и математического аппарата.

A number of aspects determining the role of classical and applied mathematics in natural and applied sciences, particularly, in chemistry and chemical technology is considered. Examples of finding new regularities with the use of mathematical concepts and mathematical tools are given.

Ключевые слова: математические понятия, математический аппарат, химия, химическая технология, теоретические основы, математическое моделирование.

Key words: mathematical concepts, mathematical apparatus, chemistry, chemical technology, theoretical basis, mathematical simulation.

Вопрос о месте математики и ее методов в разработке теорий фундаментальных и прикладных наук, в решении различных проблем химии и химической технологии является весьма актуальным [1]. Сама по себе математика не создает химических продуктов и не управляет химическим производством. Однако ее использование позволяет резко поднять уровень технологической науки, находить наилучшие технические решения, разрабатывать сложные технологические схемы и системы управления процессами, решать насущные экономические задачи. Иными словами, математика в наше время превратилась в реальную силу, оказывающую огромное воздействие на всю химическую науку в целом и на химическую технологию, в частности. Игнорирование ее роли может привести к ухудшению качества предпроектной стадии разработки технологий, потерям инженерного времени, снижению производительности труда, непроизводительным затратам химического сырья [2]. Еще в 18 веке М.В. Ломоносов придавал большое значение изучению математики, которую считал необходимой для познания химических закономерностей. Он писал: «Химия руками, математика очами физическими по справедливости называться может» [3].

На определенном этапе развития химической промышленности инженеры-химики, оперируя предельными законами типа законов Рауля-Дальтона, уравнениями состояния идеальных газов и совершенных растворов, элементарными термодинамическими закономерностями, довольно дальними аналогиями, переносили результаты лабораторных исследований в производство, дорабатывали и совершенствовали процесс при его реализации. Прогресс в данной области, таким образом, стал возможным, благодаря не только простейшим математическим моделям, но и проницательности и профессиональной смелости химиков-технологов.

Выделим разделы математики, которые зна-

чительно продвинули химико-технологическую науку [1]. Это линейная алгебра, теория динамических систем, теория множеств, топология, планирование эксперимента, математическое моделирование, методы оптимизации, синтез и анализ технологических объектов и другое. Очевидно, что в полной мере потенциал инженерной химической науки раскрывается тогда, когда в ней сочетаются синтетический и аналитический методы, в которых математика используется и как лаконичный, строгий язык, и как мощный инструмент исследования. Причем, манипуляции на определенном этапе становятся, как правило, столь сложными, что требуют привлечения не только абстрактных математических понятий, но и быстродействующей компьютерной техники и современных программных средств.

В полной мере возможности математики проявляются при анализе химических процессов, когда выявленные математические закономерности позволяют прогнозировать конкретное поведение системы в целом и конкретный результат ее функционирования при заданных условиях. Поэтому союз математика и инженера-химика всегда плодотворен, но при одном существенном условии: они должны понимать друг друга. В чем выигрывают оба специалиста от такого сотрудничества? Первый будет удовлетворен тем, что появилась возможность исследования новых математических объектов в естественном мире, а второй – в получении возможности проникновения в структуру того или иного процесса и уточнения концепций и гипотез. Но чтобы выработать язык общения, инженеру-химику необходимо знать основы математики, ибо он ставит и формулирует задачу, оценивает конечный результат в его практическом аспекте.

Имеется и другой, более перспективный путь, по которому идут сегодня ведущие химико-технологические вузы, – соединить в одном человеке-специалисте математические и

инженерно-химические знания. Здесь можно привести позитивный опыт подготовки инженерных кадров в области химической кибернетики, математического моделирования, систем автоматизированного проектирования (САПР), автоматизированных систем научных исследований (АСНИ). Однако и этот путь не исключает, а только усиливает необходимость прочного союза математиков и химиков, что иллюстрируют приведенные ниже примеры решения инженерных задач с применением различных математических подходов.

Переходный режим обычного реактора с мешалкой может быть смоделирован системой нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка. Здесь математическая теория хорошо разработана, и задача химика-технолога заключается в осмысленном ее использовании в конкретной области. Аналогично, при нелинейности аррениусовской температурной зависимости констант скоростей реакции инженеру-химику приходится сталкиваться с трудностями в нахождении функций Ляпунова. А математиками эти задачи решены. Эти два примера характеризуют ситуацию, когда математик может выступать в качестве консультанта. Но для некоторых технологических задач, таких как расчет пластинчатого реактора или рассмотрение частиц катализатора, математический аппарат разработан менее полно, поэтому исследование уравнений, описывающих такие объекты, может подсказать направление развития данной области математической науки. В частности, существует тесная аналогия между распределением и стабильностью неустойчивых состояний реактора с мешалкой и каталитической частицей. Анализ, проведенный методом операторов сокращения, принципа максимумов и функций Ляпунова, показал, что различные классы условий, достаточных для однозначности, имеют для этих объектов совершенно одинаковую форму. Здесь математики могут выступать как авторы новых идей и разработок, результаты которых, безусловно, выйдут за пределы химической технологии, хотя и окажутся полезными химику-технологу [4, 5]. Приведенный пример подтверждает тот факт, что математика довольно часто развивалась и развивается в тесной связи с физическими моделями, идеализируя описание какого-то определенного класса явлений, существующих в реальном мире.

Но может быть математика, опираясь на прикладные технологические науки, не касается химии как фундаментальной науки о превращении вещества? Опыт мировой науки показывает, что это тоже не так. В органической химии, например, широко применяется теория групп – один из сложнейших разделов математики. Известно, что численные квантово-механические

модели электронного строения атомов и молекул могут служить при использовании ЭВМ надежным источником разносторонних химических знаний наряду с традиционными экспериментальными методами химии. Этот путь исследования позволяет химикам проследить в мельчайших подробностях и в любом масштабе времени за различными стадиями химических процессов, такими как столкновение, возбуждение, образование, ионизация и диссоциация молекул и т.д.

Здесь уместно упомянуть о возможностях компьютерной химии получать на основе уравнения Шредингера ценную информацию и передавать ее исследователям в виде, удобном для приложения. В частности, в МИТХТ им. М.В. Ломоносова еще в 1974 году было издано учебное пособие «Теория групп симметрии для квантово-химических расчетов» [6], в котором рассмотрены элементы и операции симметрии, абстрактная теория групп, теория представления групп и квантовая механика. Несомненно, данное пособие относится к области химических знаний, но материал в нем изложен с использованием строгих математических понятий.

Любое уравнение химической реакции представляет собой линейную комбинацию химических символов, поэтому здесь можно обратиться к матричному исчислению [7]. Например, реакцию $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ можно записать в матричном виде:

$$\begin{vmatrix} 2 & 1 & -2 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \text{H}_2 \\ \text{O}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{vmatrix} = 0$$

Используя баланс по каждой атомарной частице, получим с учетом стехиометрических коэффициентов уравнение:

$$\begin{vmatrix} 2 & 1 & -2 \end{vmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \\ 2 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{vmatrix} = 0.$$

Такая форма записи химической реакции является источником весьма интересной информации, которая позволяет автоматизировать поиск подходящего механизма реакции, представленной суммарным выражением, строго определить число независимых реакций и т.д. Все эти вопросы были выделены в самостоятельную область знаний – стехиометрический анализ [7]. Значительный вклад в развитие этого направления внесен зарубежными исследователями, использующими методы комбинаторного анализа.

Анализ химических уравнений возможен не только матричными методами, но и на основе модулей и морфизмов. Здесь баланс реакции определяется соотношением между морфизмами, что является кардинальной проблемой многих областей математики, а химику дает ясный логический язык и хороший аппарат для

глубокого понимания химических закономерностей и законов. Установление механизма реакции формально отражается диаграммами алгебры, а сама техника алгебры и ее логика могут служить целям химии при установлении всех возможных механизмов реакций. Использование химиками гипотезы о псевдостационарном состоянии полностью соответствует теории сингулярных возмущений, дающей аналитическую структуру этого использования.

Вот что писал Сильвестр, автор знаменитой теоремы линейной алгебры в 1878 году: «Чем больше я изучаю ..., тем более глубоко поражает меня гармония или гомология (скорее аналогия), которая существует между химическими и алгебраическими теориями... Какое несказанное богатство еще нераскрытого алгебраического содержания заключается в результатах, достигнутых терпеливым и продолжительным трудом наших даже и не осознавших это коллег-химиков» [8].

Гениальный физико-химик академик Н.С.Курнаков, развивая физико-химический анализ, всегда придавал большое значение математизации этой области на основе топологии [9]. В МИТХТ основные идеи Н.С.Курнакова получили дальнейшее развитие в работах целого ряда кафедр (Химии и технологии основного органического синтеза, Химии и технологии редких и рассеянных элементов, неорганической химии и др.). Необходимо вспомнить заведующую кафедрой математики нашего вуза, известного исследователя, профессора О.Н.Цубербиллер, которая принимала активное участие в математизации физико-химического анализа. Нельзя не упомянуть также заведующего кафедрой физики профессора А.Б. Млодзеевского, который создал новую область – геометрическую термодинамику [10]. Наконец, нужно обратиться и к трудам гениального Гиббса – основателя учения о химическом потенциале, ученого, который, занимаясь термодинамикой, широко использовал в своих трудах понятие вектора, достижения дифференциальной геометрии [11].

Итак, во многих разделах химии как науки (при составлении уравнений химических реакций, в катализе и кинетике [12], строении вещества, изучении нелинейной динамики необратимых процессов и др.) широко используется довольно сложный математический аппарат, позволяющий описывать качественную и количественную стороны химических явлений. Этот аппарат неотделим от химической науки и является ее неотъемлемой частью, позволяющей проникнуть вглубь явлений, порождаемых превращением вещества. Только качественными методами математики новосибирским ученым, работающим в области катализа, удалось показать взаимосвязь закономерностей молекулярного уровня с работой химического реактора

[4]. Для этого пришлось привлечь качественную теорию дифференциальных уравнений, основу которой заложил французский математик Анри Пуанкаре. Изучение фазовых портретов процессов, протекающих в химическом реакторе, позволяет математически обосновать такие свойства реакторов как устойчивость, управляемость, сложность и многие другие [13]. Это направление интенсивно разрабатывается химиками и математиками с широким использованием машинного эксперимента.

При исследовании различных свойств сложных молекул используют методы формирования гипотез «структура-свойство» еще не синтезированных химических соединений, основанные на приемах математической логики. К этим методам относятся методы интервального анализа, выделенные в самостоятельную область прикладной математики и позволяющие учитывать конформационную гибкость молекул и получать как качественные, так и количественные прогнозы интересующих исследователя свойств. Интервальный анализ позволяет оперировать недоопределенными значениями, являющимися оценкой реального значения на основе доступной в данный момент информации. Эта оценка представляется как интервал допустимых или возможных значений. Метод комплексных интервальных моделей основан на использовании интервальных оценок квантово-химических параметров органических соединений. Использование интервальных методов позволяет выявлять и анализировать неоднозначные зависимости «структура–активность». Вместо рассмотрения набора отдельных значений квантово-химического параметра осуществляется переход к рассмотрению непрерывного интервала, расположенного между минимальным и максимальным значениями параметра, полученными для данного соединения [14, 15].

Метод был использован при компьютерном решении задач прогнозирования противотуберкулезной активности производных дитиокарбаминовой кислоты; биологической активности производных тетрагидроимидазобензодиазепина и фенилэтилтиазолилтиомочевины; максимума поглощения производных хлорофилла, позволившего из группы соединений отобрать наиболее перспективные базовые структуры препаратов для фотодинамической терапии рака [14, 15].

Любая технология состоит не только из стадии химического превращения, проводимого в химическом реакторе, но и процессов выделения целевого химического продукта из многокомпонентной реакционной смеси. С 1960-ых годов сформировалось и активно развивается сегодня направление, которое охватывает все стадии химической технологии и называется «Теоретические основы химической

технологии». Важной составляющей этой области знаний являются физико-химические основы процессов разделения, интенсивно разрабатываемые в МИТХТ на кафедре Химии и технологии основного органического синтеза. Изучение физико-химической природы смеси позволяет не только вполне обоснованно выбрать метод ее разделения, но и выявить термодинамические ограничения в процессе разделения [16, 17]. Первичной информацией здесь выступает структура диаграмм «состав–свойство» в системах жидкость–пар, жидкость–твердое тело, жидкость–жидкость. По меткому выражению Курнакова [9], «со времени глубокой древности изучение отношений между веществом и пространством является основным вопросом нашего знания...». Уже простой взгляд на диаграмму («состав–свойство») указывает на ее сходство с географической картой. Прежде всего мы замечаем здесь вершины гор и плоскогория, впадины и долины. Уже в работах Ван-дер-Ваальса, Курнакова и других исследователей были заложены основы физико-химического анализа как учения о структурах диаграмм фазового равновесия. Сочетание этих фундаментальных работ с трудами А. Пуанкаре [18], посвященными изучению топологических пространств, позволило в 70-ых годах 20 века осуществить переход к выявлению общих законов формирования структуры диаграмм фазового равновесия сложных гомо- и гетероазеотропных систем, а также систем, содержащих эвтектики, перитектики и точки Ван-Рейна. На базе этих законов были сформулированы основы термодинамико-топологического анализа (ТТА) как одного из направлений физико-химического анализа [16, 17, 19].

Развитие ТТА рассматривалось преимущественно в приложении к многокомпонентным системам жидкость–пар как с гомогенной, так и расслаивающейся жидкой фазой, встречающимся в процессах дистилляции и ректификации. Сам переход к исследованию многокомпонентных систем потребовал использования векторных величин (вектор состава, ноды, градиента) и учета существенной нелинейности зависимостей свойств от состава. Была получена новая форма уравнения взаимосвязи векторного поля нод и скалярного поля температур кипения (давления) [20].

Плодотворным стало использование операций отображения концентрационного симплекса как пространства с краем на замкнутое многообразие (сферу), характеристики Эйлера замкнутого многообразия, понятия топологического индекса особых точек векторных полей нод жидкость–пар и градиентов температур (давления), с использованием которых выведены правила азеотропии – уравнения нелокальных закономерностей структур фазовых диаграмм

[16, 17, 19]. Данные уравнения связывают особые точки, которыми являются точки азеотропов и чистых компонентов, и имеют прямое отношение к геоморфологии – науке о рельефах поверхности земли, к метеорологии, где изучается распределение давления и температуры в атмосфере и соотношение циклонов и антициклонов, к физико-химическому анализу, исследующему «рельеф» свойств в диаграммах состояния и др. Так как число компонентов и азеотропов целочисленно, то уравнения нелокальных закономерностей являются диофантовыми, позволяющими путем численного решения α рiогу выявить и термодинамически обосновать все возможные типы диаграмм фазового равновесия жидкость–пар для любого числа компонентов.

Здесь как раз и проявляется обобщающий характер математики, позволяющий представителям других наук выявить оригинальные закономерности изучаемых ими явлений. Как в химии закон сохранения вещества, так и в топологии имеет место закон сохранения индекса особой точки, используя который можно исследовать особенности формирования многообразий состав–свойство.

В основе трансформации структур диаграмм лежит теория бифуркаций и явление тангенциальной азеотропии. С ней связывают особенности эволюции азеотропных систем, в том числе биазеотропных и триазеотропных.

В работах [21, 22] использование классических математических определений понятия экстремума и минимакса, а также типов последних (аналитические, топологические, смешанные) позволило доказать выполнимость закона Гиббса-Коновалова для любых особых точек – простых и сложных, расположенных как внутри концентрационного симплекса, так и на его границе, в том числе и для точек чистых компонентов, что позволило расширить область действия закона и на зеотропные системы. Впервые было показано, что в случае топологического и смешанного экстремума (минимакса) те частные производные, которые не равны нулю в окрестности особой точки, являются односторонними производными. Предложена новая классификация особых точек с позиции дифференциальной геометрии (эллиптические, гиперболические и параболические).

При исследовании многокомпонентных многофазных систем предложен [23] инвариант области расслаивания в виде прямой суммы (прямого произведения) двух множеств: линейного симплекса расслаивания размерности на единицу меньше числа жидких фаз и нелинейного, размерность которого равна вариантности области расслаивания.

Подробная библиография работ, в которых отражены в историческом и современном аспек-

те результаты, полученные Л.А.Серафимовым с учениками в области физико-химических основ процессов разделения, представлена в обзорах [17, 24–26] и монографиях [27, 28].

Промышленные смеси, как правило, содержат значительное количество азеотропов разного типа и имеют сложные структуры фазовых диаграмм. Поэтому логично привлекать для ТТА таких диаграмм электронно-вычислительную технику. Впервые в 1970-ых годах Ф.Б. Петлюк совместно с Л.А.Серафимовым [27] создали программу для ЭЦВМ, позволяющую провести ТТА структуры фазовой диаграммы 99-компонентной системы, содержащей до 300 бинарных и тройных азеотропов. Сам термодинамический анализ фазовых диаграмм как составляющая САПР стал базой для синтеза принципиальных технологических схем разделения смесей органических продуктов. Полученные в МИТХТ им. М.В. Ломоносова в последующие годы результаты в этой области использованы зарубежными учеными (США, Канада и др.) при создании программного комплекса «Husys».

Бурное развитие компьютерной техники и программных продуктов придает особую значимость математическому моделированию фазового поведения гетерогенных систем. Важной проблемой исследования физико-химических свойств технологических систем здесь является выбор адекватных математических моделей. Для описания фазового равновесия жидко-пар широко используются уравнения локальных составов, уравнения состояния, групповые модели [29]. Сегодня методы математического моделирования не только позволяют получать массивы данных по парожидкостному равновесию многокомпонентных смесей при заданных условиях для дальнейшего расчета массообмен-

ного процесса, но и используются самостоятельно как инструмент научного поиска общих закономерностей термодинамического поведения систем. И здесь очень важно, с одной стороны, получить статистически достоверные результаты, а с другой, – быть уверенными в термодинамической адекватности модели. Этим проблемам посвящены работы [30, 31], в том числе по исследованию параметрических пространств моделей.

Областью успешного применения матриц и операций с ними в химической технологии является графометрия структур фазовых диаграмм и схем разделения [32–34], которая позволяет осуществить репрографию информации, формализовать структуру объекта и использовать для их изучения компьютерную технику.

Приведенные примеры конечно же подтверждают важную роль классической и прикладной математики в химии и химической технологии. Их ряд далеко не исчерпан. Можно задать вопросом: оправдано ли привлечение столь мощного математического аппарата для решения технологических задач? Мы бы ответили следующим образом: «Не только оправдано, но и необходимо, ибо мы не представляем дальнейшего развития теоретических основ химической технологии – области, в которой мы работаем, вне достижений математической науки, – вне использования современной компьютерной техники и программных средств. И в этом, нам кажется, просматривается общая закономерность процесса научного познания, где на стыке самых разных наук возникают новые направления и получаются оригинальные технологические решения. Мы считаем, что содружество математиков и химиков даст еще много новых открытий в химии и химической технологии».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов, Л. А. Качественное исследование технологических процессов и производств как этап их интенсификации на основе математического моделирования с помощью ЭВМ / Л. А. Серафимов, А. К. Фролова, В. С. Тимофеев // Интенсификация технологий: материалы, технологии, оборудование. – 2009. – № 6. – С. 9–32.
2. Телков Ю.К. Разработка методов и средств оптимального проектирования производств основного органического и нефтехимического синтеза : автореф. дисс....док. тех. наук : 05.17.08 / Телков Юрий Константинович. – М., 1984. – 44 с.
3. Биографии великих химиков: пер. с нем. / Под ред. Г. В. Быкова и С. А. Погодина. – М. Мир, 1981. – 386 с.
4. Слинько, М. Г. Основные принципы математического моделирования каталитических процессов / М. Г. Слинько. – Новосибирск : Ин-т катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, 2004. – 468 с.
5. Нелинейная динамика необратимых процессов в химии и химической технологии / Э. М. Кольцова, Ю. Д. Третьяков, Л. С. Гордеев, А. А. Вертегел. – М. : Химия, 2001. – 408 с.
6. Клименко, Н. М. Теория групп симметрии для квантово-химических расчетов / Н. М. Клименко, Г. Н. Карцев. – М. : МИТХТ, 1974. – 282 с.
7. Солохин, А. В. Стехиометрия сложных реакций / А. В. Солохин, О. Н. Темкин. – М. : МИТХТ, 1984. – 55 с.
8. Соколов, В. И. Химическая топология / В. И.Соколов. – М. : Знание, 1981. – 63 с.
9. Курнаков, Н. С. Введение в физико-химический анализ / Н. С. Курнаков. – М. : ОНТИ Химтеорет., 1936. – 92 с.

10. Млодзеевский, А. Б. Геометрическая термодинамика / А. Б. Млодзеевский. – М. : МГУ, 1956. – 91 с.
11. Гиббс, Д. В. Термодинамика, статистическая механика / Д. В. Гиббс : пер. с англ. / Под ред. Д. Н. Зубарева. – М. : Наука, 1962. – 584 с.
12. Горбань, А. Н. Обход равновесия / А. Н. Горбань. – Новосибирск : Наука, 1984. – 226 с.
13. Вальтер, Б. В. Устойчивость режимов работы химических реакторов / Б. В. Вальтер, И. Е. Сальников. – М. : Химия, 1981. – 199 с.
14. Бурляева, Е. В. Система управления принятием решений при выборе перспективных сложных органических соединений / Е. В. Бурляева, А. В. Гаврилов // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2002. – № 11. – С. 9–13.
15. Бурляева, Е. В. Применение методов констрейнт-программирования для принятия решений при выборе перспективных сложных органических соединений / Е. В. Бурляева, А. В. Гаврилов // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2003. – № 3. – С. 14–17.
16. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – Л. : Химия, 1975. – 240 с.
17. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 8. – С. 1351–1368.
18. Пуанкаре, А. О кривых, определяемых дифференциальными уравнениями / А. Пуанкаре : пер. с франц. / Под ред. А. А. Андропова. – М.-Л. : ОГИЗ Теорет., 1947. – 392 с.
19. Гуриков Ю.В. Некоторые вопросы структуры диаграмм двухфазного равновесия жидкость-пар тройных гомогенных растворов // Журн. физ. химии. - 1958. – Т.32, № 9, с. 1980-1996.
20. Серафимов, Л. А. Исследование модифицированной формы уравнения Ван-дер-Ваальса-Сторонкина / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова // Теор. основы хим.технологии. – 1999. – Т. 33, № 4. – С. 341–349.
21. Закон Гиббса – Коновалова в простых особых точках диаграмм двухфазных многокомпонентных систем / Л. А. Серафимов, О. Б. Разова, А. В. Фролкова, Т. В. Челюскина // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82, № 6. – С. 1078–1082.
22. Соблюдение закона Гиббса – Коновалова в сложных точках диаграмм двухфазных многокомпонентных систем / Л. А. Серафимов, О. Б. Разова, А. В. Фролкова, Т. В. Челюскина // Теор. основы хим. технологии. – 2008. – Т. 42, № 4. – С. 429–433.
23. Серафимов, Л. А. Локальные закономерности диаграмм состояния многофазных систем / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова // Теор. основы хим. технологии. – 1998. – Т. 32, № 4. – С. 388–397.
24. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей / Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1987. – Т. 21, № 1. – С. 74–85.
25. Serafimov, L. A. Thermodynamic and Topological Analysis of Liquid-Vapor Phase Equilibrium Diagrams and Problems of Rectification of Multicomponent Mixtures / L. A. Serafimov // Mathematical Methods in Contemporary Chemistry. –Amsterdam, 1996. – P. 557–605.
26. Фролкова, А. К. Фундаментальные проблемы технологии разделения сложных многокомпонентных смесей / А. К. Фролкова, Л. А. Серафимов // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 1. – С. 3–14.
27. Петлюк, Ф. Б. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет / Ф. Б. Петлюк, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1983. – 304 с.
28. Фролкова, А. К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. Монография. / А. К. Фролкова. – М. : Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2010. – 192 с.
29. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии (в 2-х частях) / С.Уэйлес. – М. : Мир, 1989. – 664 с.
30. Серафимов, Л. А. Термодинамический анализ модели NRTL с использованием концентрационных зависимостей избыточных функций / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова, В. М. Раева // Теор. основы хим. технологии. – 2002. – Т. 36, № 4. – С. 388–394.
31. Серафимов, Л. А. Термодинамический анализ модели Вильсона с использованием парциальных избыточных функций / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова, В. М. Раева // Теор. основы хим. технологии. – 2003. – Т. 37, № 2. – С. 174–183.
32. Серафимов, Л. А. Структурные оргграфы и матрицы фазовых портретов трехкомпонентных смесей / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова. – М. : МИТХТ, 1998. – 59 с.
33. Тимошенко, А. В. Графометрия как метод системного анализа поливариантности организации технологических схем ректификационного разделения / А. В. Тимошенко, Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1997. – Т. 31, № 5. – С. 527–538.
34. Тимошенко, А. В. Синтез технологических схем со связанными тепловыми и материальными потоками на основе теории графов / А. В. Тимошенко // Теор. основы хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 3. – С. 269–278.