

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Блохина Андрея Викторовича
на диссертационную работу Голиковой Александры Дмитриевны
«Тепловые эффекты фазовых и химических процессов в многокомпонентной системе
с химическим взаимодействием»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Диссертационная работа Голиковой А.Д. посвящена комплексному физико-химическому исследованию четверной системы уксусная кислота – этанол – этилацетат – вода и составляющих ее подсистем с определением тепловых эффектов процессов смешения и взаимодействия компонентов, параметров фазового и химического равновесия при различных условиях, составов критических фаз и особенностей топологии диаграмм состояния. **Актуальность** темы определяется необходимостью получения корректных и согласованных термохимических данных для важной в промышленном плане многокомпонентной системы с химическим взаимодействием с учетом разделения тепловых эффектов смешения реагентов и собственно химической реакции. Рассматриваемая работа как по объектам исследования (технологически значимая система с реакцией синтеза этилацетата), так и по предмету исследования (термохимические параметры, диаграммы состояния) отвечает запросам современной науки и химической технологии.

Научная новизна работы не вызывает сомнений. Положения, выносимые на защиту, и выводы диссертационной работы основаны на конкретном и достаточном материале, полученном с применением современных методов исследования, аргументированы, следуют из обобщения полученных экспериментальных и теоретических результатов и находятся в согласии с современными научными положениями физической химии. Исследования расчетно-теоретического характера основаны на принципах максимального использования опытных данных. Необходимо отметить следующие наиболее существенные научные результаты, свидетельствующие о новизне, **научной и практической значимости** выполненных исследований:

- успешная апробация метода калориметрического титрования для одновременного определения растворимости в системе этилацетат – вода и теплоты растворения этилацетата;
- получение комплекса согласованных данных по энталпиям смешения трех бинарных систем и аппроксимация зависимостей избыточных энталпий от состава классическим и модифицированным уравнением Редлиха-Кистера;
- определение зависимости избыточных энталпий четверной системы от химически равновесных составов, которая в трансформированных α -переменных имеет форму седловидной поверхности;
- разработка методики точного калориметрического определения небольших тепловых эффектов химических реакций с учетом избыточных энталпий бинарных и четверной систем и теплот взаимодействия компонентов с катализатором и ее апробация для определения энталпии реакции образования этилацетата;

- определение расположения бинодальных поверхностей в изученной четверной системе при трех температурах и установление хода критических кривых равновесия жидкость – жидкость в тетраэдре составов этой системы;
- доказательство того, что поверхности химического равновесия и растворимости в системе уксусная кислота – этанол – этилацетат – вода не пересекаются при температурах 313.15 К и 323.15 К, то есть реакция этерификации при указанных температурах протекает только в гомогенной области;
- подтверждение факта отсутствия азеотропов в изученной четверной системе при температурах 313.15 К и 323.15 К на основе прогнозирования равновесия жидкость – пар с применением групповой модели UNIFAC.

Достоверность представленных в диссертации результатов обусловлена надежностью использованных экспериментальных и теоретических методов (газожидкостная хроматография, изотермическое титрование, калориметрия, спектроскопия ЯМР, корреляционный метод, термодинамическое моделирование), хорошей воспроизводимостью, относительно малой погрешностью (учитывая особенности экспериментальных методик) и взаимной согласованностью полученных различными методами и исследователями значений физико-химических величин. Обработка экспериментальных данных выполнена корректно с использованием методов математической статистики. Следует отметить большой объем выполненных соискателем экспериментальных исследований, включая трудоемкие и длительные опыты по изучению химического равновесия и определению тепловых эффектов различных процессов. Использование метода ЯМР для определения состава многокомпонентной системы представляется весьма перспективным и придает рассматриваемой работе дополнительную ценность.

Научная значимость результатов исследования заключается в развитии экспериментальных методов исследования и способов прогнозирования физико-химических свойств многокомпонентных систем с химической реакцией. **Практическая значимость** результатов диссертации определяется тем, что полученные данные могут быть использованы: в научных центрах, занимающихся научными и прикладными задачами химической термодинамики органических соединений; для термодинамического анализа и оптимизации реакционно-массообменных промышленных процессов; в учебном процессе при преподавании общих курсов «Физическая химия» и «Строение вещества»; при создании баз данных и справочных изданий по термохимическим свойствам многокомпонентных органических систем.

Результаты диссертации опубликованы в 7 статьях в высокорейтинговых научных журналах дальнего зарубежья (первого и второго квартиля) и тезисах 28 докторов. Рассмотренные публикации достаточно полно отражают содержание диссертационной работы и свидетельствуют о высоком уровне **апробации** представленных в ней результатов.

Диссертация Голиковой А.Д. полностью соответствует специальности 02.00.04 – «Физическая химия» по химическим наукам. Содержание отдельных глав и диссертации в целом изложено довольно четко и последовательно, оформлено в соответствии с требуемыми критериями. Существенных недостатков общего характера, которые могли бы значительно изменить или опровергнуть представленные автором результаты, характер их обсуждения, корректность выводов и научных положений, в

диссертации не обнаружено. Цель исследования и решаемые задачи четко сформулированы и, по сути, определяют стиль и порядок представления экспериментального и теоретического материала. Результаты исследования, сформулированные в виде выводов и научных положений, отражают взаимосвязь отдельных этапов работы, ее внутреннее единство и направленность на решение поставленной цели. Несмотря на то, что в тексте диссертации встречаются опечатки и неточности, неудачные выражения, иногда неудобное для чтения расположение рисунков, качество оформления работы следует признать довольно высоким.

К основным замечаниям по тексту рассматриваемой диссертации и пожеланиям следует отнести следующие:

- 1) В таблице 2 (стр. 13) следовало бы привести погрешности определенных соискателем значений показателя преломления и температуры кипения веществ.
- 2) В конце раздела 2.3 (на стр. 18) следовало бы привести оцениваемую ошибку определения мольных долей компонентов четверной системы методом ЯМР (как, например, это было сделано на стр. 15 для ошибки анализа методом ГЖХ).
- 3) Раздел 2.5.2 (стр. 22). Непонятно, почему состав конечной химически равновесной смеси в каждой ячейке определялся только методом ЯМР.
- 4) Глава 3 (стр. 25-26). На стр. 25 сказано, что «первая часть пиков (инъекции 1-88) относятся к экзотермическому процессу растворения этилацетата в воде». На стр. 26 сказано, что «первые 34 инъекции соответствуют процессу растворения этилацетата в воде». Какова правильная интерпретация зависимости, представленной на рис. 6? Какова погрешность найденного значения энталпии растворения этилацетата в воде?
- 5) При изучении растворимости в четверной системе (стр. 30-45) непонятно, почему для температур 313.15 К и 333.15 К использовался один набор соотношений мольных долей кислоты и спирта (3:1, 5:3, 1:1, 3:5, 1:3), а для температуры 323.15 К – другой (1:1, 1:2, 2:1, 1:5, 5:1). Представляется, что в таблице 7 эти соотношения приведены неверно.
- 6) Непонятно, почему в формуле (14) на стр. 63 «парциальное давление димеров учитывается дважды».
- 7) Представляется, что в формуле (17) правильным было бы ставить корень квадратный из суммы, а не сумму квадратных корней. Иначе получается не «среднеквадратичное отклонение», а среднее арифметическое значение среднеквадратичных отклонений для отдельных конкретных составов.
- 8) Стр. 77. Представляется, что наилучшие результаты были получены с помощью уравнения четвертой степени (с пятью коэффициентами), а не пятой степени.
- 9) Уравнение (29) на стр. 80 требует хотя бы краткого, но обоснования. На основании каких положений (предположений) оно было получено?
- 10) В таблице 29 (стр. 85) следовало указать, что расчеты выполнены при 298.15 К. Раздел 6.3 следовало бы закончить приведением средневзвешенного значения энталпии этерификации (по всем данным) в качестве рекомендованной величины.
- 11) Очень интересным было бы сопоставить полученные зависимости избыточных энталпий от состава для бинарных систем и четверной системы с их изотермическими зависимостями общего давления насыщенного пара от состава и обсудить положительные и отрицательные отклонения растворов от закона Рауля (а, возможно, и их причины).

Приведенные выше замечания не имеют принципиального характера и не могут повлиять на положительную оценку работы. Диссертация Голиковой А.Д. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу и свидетельствует о том, что её автор владеет как экспериментальными, так и теоретическими методами физической химии на уровне, необходимом для проведения и планирования научных исследований, соответствующих степени кандидата химических наук.

В целом, диссертация Голиковой Александры Дмитриевны на тему «Тепловые эффекты фазовых и химических процессов в многокомпонентной системе с химическим взаимодействием» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», и соискатель Голикова Александра Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия. Пункты 9 и 11 указанного «Порядка» диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета

Заведующий кафедрой физической химии
Белорусского государственного университета,
доктор химических наук, профессор

А.В. Блохин

18.03.2021

