

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Голиковой Александры Дмитриевны на тему: «Тепловые эффекты фазовых и химических процессов в многокомпонентной системе с химическим взаимодействием», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 00.00.04. – физическая химия

Основной целью диссертационной работы А.Д.Голиковой являлось комплексное экспериментальное изучение и термодинамический анализ и расчет фазовых равновесий (расслаивания и жидкость-пар, включая критическое состояние), химических равновесий, тепловых эффектов в многокомпонентной системе с обратимой химической реакцией (этанол-уксусная кислота-этилацетат-вода) в полигермических условиях.

Научная новизна диссертационной работы А.Д.Голиковой заключается в следующем:

1. Получены оригинальные экспериментальные данные по теплотам смешения, избыточным энталпиям, теплотах реакции синтеза этилацетата, химическом равновесии и фазовом равновесии в системе этанол-уксусная кислота-этилацетат-вода при 313 К.
2. Экспериментально установлен ход критических кривых для температур 323 и 333 К.
3. Проведен цикл модельных расчетов фазовых и химических равновесий и избыточных термодинамических функций по групповой модели UNIFAC.

Практическая значимость диссертационной работы А.Д.Голиковой заключается в следующем:

1. Полученные оригинальные экспериментальные данные являются пополнением базы данных о термохимических свойствах, фазовых и химических равновесиях по многокомпонентной системах химической реакцией. Полученные данные могут быть использованы для реализации и оптимизации процессов синтеза этилацетата в промышленности.
2. Результаты термодинамического моделирования, представленные в работе могут быть использованы для предсказания и тестирования получаемых экспериментальных данных.
3. Результаты анализа топологических особенностей структуры диаграмм химического равновесия и растворимости изучаемой системы с реализацией одновременно фазовых и химических равновесий, может быть распространено на многокомпонентные системы аналогичного типа.

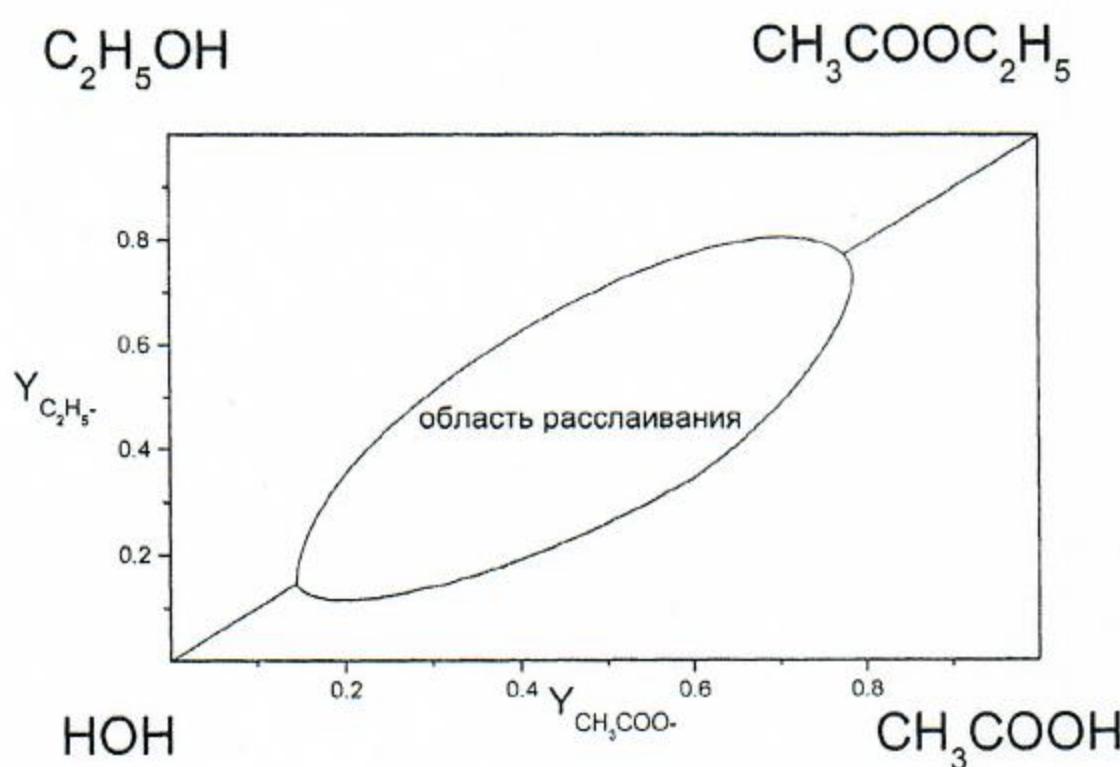
Положения, выносимы на защиту в диссертации А.Д.Голиковой, представляются вполне обоснованными и соответствующими содержанию диссертационной работы.

Основное содержание работы А.Д.Голиковой полно опубликовано в 7 статьях из международных баз цитирования Scopus and Web of Science. По диссертационной работе опубликовано 28 тезисов докладов международных и всероссийских конференций, рецензенту такое количество аprobаций представляется несколько избыточным. Диссертационная работа А.Д.Голиковой соответствует профилю специальности – Физическая химия. Работа А.Д.Голиковой изложена последовательно и логично, написана грамотным языком, легко читается. В целом, диссертационная работа А.Д.Голиковой производит самое благоприятное впечатление как объемом выполненных исследованиями, так и высоким научно-техническим уровнем работы.

По диссертационной работе А.Д.Голиковой имеются следующие вопросы и замечания, не носящие принципиального характера:

1. В главах 3-5 диссертации автором последовательно исследуются: фазовые равновесия жидкость-жидкость (диаграммы расслаивания), жидкость-пар, критические явления и химическое равновесие в системе этиловый спирт – уксусная кислота – этилацетат – вода. При этом в этих главах и, например в разделе “Научная новизна” (с.4)

указанная система рассматривается автором как четверная. Возникает вопрос, насколько правомочно такое соотнесение с реальной компонентностью системы? Обычно под числом компонентов понимается число масс веществ, которые могут изменяться независимо; либо альтернативно: число веществ составляющих систему минус число независимо протекающих химических реакций; либо еще раз альтернативно: число независимых переменных состава плюс один. В любом случае (если принимать за факт осуществление обратимой химической реакции типа этерификации), указанная система – трехкомпонентная взаимная. Стандартно ее можно записать через функциональные группы: $H-$, C_2H_5- , $/OH-$, CH_3COO- – или в форме обратимой химической реакции между четырьмя составляющими веществами: $CH_3COOH + C_2H_5OH \leftrightarrow HOH + CH_3COOC_2H_5$. В этом случае диаграммы фазовых равновесий в указанной системе привычно изображать не в концентрационном тетраэдре с вершинами: H_3COOH , C_2H_5OH , HOH , $CH_3COOC_2H_5$, а в квадрате Йенеке с теми же вершинами (т.е. в концентрационном симплексе меньшей на единицу размерности). Например, изотермическая диаграмма расслаивания в указанном квадрате будет схематично выглядеть нижеследующим образом:



При этом индексы Йенеке составляющих группировок (Y_i) легко связываются со стандартными мольными долями веществ (X_i), например:

$Y_{CH_3COO} = X_{CH_3COOH} + X_{CH_3COOC_2H_5}$, $Y_{C_2H_5} = X_{C_2H_5OH} + X_{CH_3COOC_2H_5}$. Возможное объяснение рассмотрения такой системы как четырехкомпонентной может заключаться в том, что реакция этерификации в отсутствие катализатора (сильной минеральной кислоты) практически заторможена. В этом случае описание рассматриваемой системы в концентрационном тетраэдре конечно вполне естественно. С другой стороны, автор понимает, что выбранное описание системы как классической четырехкомпонентной ни в коем случае не является ошибочным, просто непривычным именно для исследователя русской школы фазовых равновесий. Первое замечание получилось несколько более назидательным, и изобилующим банальными умозаключениями, чем хотелось бы члену совета.

2. В разделе “Оценка влияния теплоты реакции на результаты калориметрических измерений” на рис.65 для демонстрации незначительности вклада химической реакции образования этилацетата в первые 4 часа реакции в тепловой баланс системы, измерены зависимости концентраций этилацетата от времени $C_{CH_3COOC_2H_5}(t)$ при разных молярных соотношениях реагентов CH_3COOH/C_2H_5OH – 9/1, 1/1, 1/9. При этом установлено, что скорости образования эфира во всех случаях постоянны во времени, т.е. реакция характеризуется псевдонулевым порядком по реагентам. Возникает вопрос, связан ли этот факт с незначительной скоростью протекания реакции образования эфира, т.е. с

практической неизменностью концентраций реагентов в ходе наблюдения, и будет ли наблюдаваться такая линейная зависимость и при больших временах наблюдений вплоть до исчерпания одного из реагентов ? Вероятно, это не так, поскольку из сравнения 2-х верхних графиков на рис.65 видно, что скорость образования эфира практически пропорциональна начальной концентрации CH_3COOH в смеси, т.е. порядок реакции по этом компоненту вероятно первый. Это, в общем, неудивительно, т.к. относительно слабая уксусная кислота все же генерирует H^+ , которые являются катализаторами реакций этерификации, т.е. имеет место явление автокатализа. Первый порядок реакции по гомогенному катализатору вполне тривиален. Непонятно, почему на 3-ем – нижнем графике зависимости $C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}(t)$ при соотношении $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1/9$, концентрация эфира все время остается нулевой, хотя, например, для $t=16$ ч. ожидаемая концентрация эфира $C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}=1/9 \cdot 0.025 \approx 0.0028$ мольной доли (по 1-му графику) или $1/5 \cdot 0.011 \approx 0.0022$ мольной доли (по 2-му графику). Может быть, следовало бы ожидать даже больших значений концентраций образовавшегося эфира, поскольку в разбавленных растворах степень диссоциации кислоты ожидаемо должна быть выше, чем в концентрированных. Вполне понятно, что этот график носит сугубо вспомогательный - демонстрационный характер, и не имеет прямого отношения к результатам работы.

Высказанные вопросы и замечания не затрагивают существа диссертационной работы А.Д.Голиковой, которая, повторюсь, производит самое благоприятное впечатление.

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», соискатель Голикова Александра Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 00.00.04. – физическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета
доктор химических наук, профессор, профессор
21.03.2012

(Чарыков Н.А.)

Подпись	<i>Голикова Н.А.</i>
Начальник отдела	<i>М.И. Чарыков</i>



10.04.2012

Чарыков

М.И.

Чарыков

М.И.

Чарыков

М.И.