

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 02.00.04. – физическая химия

Диссертация А.Д. Голиковой посвящена экспериментальному исследованию тепловых эффектов в многокомпонентной флюидной системе с возможным протеканием химической реакции. Работа продолжает исследования, проводимые на кафедре химической термодинамики и кинетики СПбГУ в области термодинамики и термохимии сложных физико-химических систем. Конкретным объектом – модельной системой для смесей с химическим взаимодействием компонентов – служила система с реакциями синтеза/гидролиза этилацетата, причем в состоянии химического равновесия, в химически неравновесном состоянии (реакция в присутствии катализатора) и в «замороженном» состоянии (катализатор отсутствует). В последнем случае возможно изучение фазовых равновесий и термохимических параметров, фактически, для химически неравновесных состояний. В свете проведенного анализа мировых литературных источников термохимические свойства, несмотря на практическую значимость этилацетата, мало изучены. В этом отношении результаты А.Д. Голиковой имеют **научную и практическую значимость и новизну** не только для развития базы данных о термохимических свойствах многокомпонентных систем с химическими реакциями, но будут полезны для организации процессов выделения указанного эфира из природных и синтетических смесей, технологий синтеза и разделения. Учитывая промышленную значимость этилацетата, эти аспекты, в первую очередь, определяют **актуальность** исследования А.Д. Голиковой.

Результаты диссертации А.Д. Голиковой являются, преимущественно, экспериментальными:

- комплекс новых экспериментальных данных о теплотах смешения в бинарных системах этанол – уксусная кислота, этилацетат – уксусная кислота, этанол – вода и четверной системе в целом;
- новые данные о фазовом и химическом равновесии в системе этанол – уксусная кислота – этилацетат – вода, взаимном расположении поверхностей указанных равновесий (бинодальной поверхности и поверхности химического равновесия);
- данные о параметрах химического равновесия в системе с реакцией синтеза этилацетата, в первую очередь, точные и новые данные о тепловом эффекте реакции (малые значения указанного эффекта обуславливают необходимость высокоточных измерений, проведенных автором).

Теоретическая и расчетная часть имеет меньший объем (моделирование, термодинамическая проверка, анализ топологии диаграмм), но это не снижает уровня работы А.Д. Голиковой, в силу проведенного комплекса надежных и значимых экспериментов. В частности, автором был впервые применен калориметр титрования NANO ITC для одновременного определения растворимости и дифференциальной теплоты растворения этилацетата. Последние данные, как указывает автор, получены впервые. Также можно указать на применение метода ЯМР для количественного анализа составов, что также является нестандартным подходом в термодинамических исследованиях.

Надежность и достоверность результатов диссертации не вызывают сомнений, все методики достаточно подробно описаны, в работе применялось современное и высокотехнологичное оборудование Научного парка СПбГУ. В то же время, применяя указанное оборудование автор разрабатывал оригинальные методики, например, в целях разделения тепловых эффектов смешения и химической реакции.

Наконец, новые экспериментальные данные являются существенным развитием баз термодинамических данных о термохимических параметрах многокомпонентных химически реагирующих смесей.

Все положения и результаты диссертации четко сформулированы в выводах, в полной мере обоснованы. Они же выносятся на защиту. Неправомерные заимствования в тексте работы отсутствуют. Публикации по итогам работы также полно отражают ее содержание: опубликовано семь статей в международных журналах первого и второго квартриля, индексируемых в базах Scopus и Web of Science, с достаточно высокими импакт-факторами: Fluid Phase Equilibria, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Journal of Solution Chemistry, Fuel (импакт-фактор 5.578). Апробация (тезисы докладов на конференциях разного уровня) обширна, и даже, возможно, избыточна (28 тезисов докладов).

Работа оформлена в соответствии с требуемыми критериями, написана вполне логично и ясно, текст, в целом, выверен.

Диссертация соответствует профилю специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Тем не менее, следует сделать ряд замечаний к тексту работы:

1. На стр. 16 при описании метода ЯМР для количественного анализа составов автор указывает, что «для расчёта мольных долей в химически равновесной системе уксусная кислота – этиловый спирт – этилацетат – вода была получена система уравнений с пятью неизвестными», но уравнения не приводятся (или же просто нет на них ссылки). Имеется в виду система уравнений (7), на стр. 18?
2. Стр. 22. Указано: «Теплоты смешения в четверных системах определялись путем смешивания двух бинарных систем». То есть дополнительно суммировались теплоты смешения и указанных бинарных систем? Это следовало указать в тексте.
3. Стр. 24. При описании работы на калориметре титрования NANO ITC указано: «Этилацетат вводили порциями по 0.86 мкл с интервалом в 1000 секунд при перемешивании со скоростью 300 об/мин. Общая длительность эксперимента составляла 34–36 часов». Автор сам выбирал такие условия? Тогда почему? 34-36 часов – это работа в автоматическом режиме?
4. Учитывая гигроскопичность этанола, возникает вопрос о методике получения данных о системе этанол – вода, ее термохимическом исследовании. То же относится к применению этанола в качестве компонента-шивки при газохроматографическом анализе.
5. Несмотря на то, что реакция в четверной системе без катализатора не идет, не было ли, все-таки, взаимодействия в бинарной системе кислота – спирт? Уксусная кислота, как известно, относится к слабым кислотам, но, возможно, даже небольшое число ионов водорода может обеспечивать кислотный катализ? Проверялось ли это экспериментально?

Вышеприведенные замечания не снижают оценку диссертации А.Д. Голиковой. Работа вполне отвечает требованиям, предъявляемым к научно-квалификационным работам, представленным на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа А.Д. Голиковой является законченным и цельным исследованием, выполненным на

хорошем исследовательском уровне, в первую очередь, в экспериментальном отношении. Следует вновь отметить уровень журналов, в которых опубликованы статьи по результатам диссертации, а также их число (7 статей).

В целом, диссертация Александры Дмитриевны Голиковой 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 Александра Дмитриевна Голикова 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



доктор химических наук, профессор
Института химии
Санкт-Петербургского государственного
университета

С.И. Лопатин

20.03.2021