

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета о диссертации 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

В диссертационной работе А.Д.Голиковой проведено экспериментальное исследование тепловых эффектов в многокомпонентной системе с химической реакцией (на примере системы с реакциями синтеза/гидролиза этилацетата), включая анализ термодинамических свойств на основе полученных данных. Подобные катализитические реакции заторможены в отсутствии катализатора, что дало возможность рассмотреть фазовые равновесия и для химически неравновесных состояний. Несмотря на то, что исследованиям данной системы уделено достаточно внимания в существующей литературе, столь важные характеристики, как термохимические свойства, были мало изучены. Это, в частности, связано с небольшими величинами тепловых эффектов в системе, определение которых требует высокоточной приборной базы. Таким образом, поставленная задача обладает необходимой **научной новизной**, а значимость организации процессов разделения и синтеза многокомпонентных систем, включающих сложные эфиры, с учетом термохимических характеристик отражает **актуальность** исследования А.Д. Голиковой.

Решаемые в работе экспериментальные задачи, помимо их практической значимости, следует отнести и к развитию фундаментальной базы данных о фазовых равновесиях в системах с химическими реакциями, термохимических свойств данных систем. Отмечу, что, судя по тексту диссертации, несмотря на развитую экспериментальную базу СПбГУ, автор решил ряд методических задач, связанных, например, с раздельным определением теплоты реакции и энталпий смешения.

Основные результаты диссертационной работы А.Д.Голиковой включают, безусловно, именно новые оригинальные данные об избыточных энталпиях смешения, теплотах реакции синтеза этилацетата, химическом равновесии и фазовом равновесии в системе этанол - уксусная кислота – этилацетат - вода при 313.15, 323.15 и 333.15 К. Особо следует выделить результаты, связанные с проведением калориметрических экспериментов в системе с небольшими тепловыми эффектами (реакция этерификации). По методике автора учитываются избыточные энталпии бинарных подсистем и четверной системы, тепловые эффекты при введении катализатора. Эту часть работы можно отнести к развитию методик точного калориметрического определения термохимических характеристик в системах с малыми теплотами реакций. Следует отметить и проведенный анализ топологических особенностей структуры диаграмм: критические многообразия, взаимное расположение поверхностей химического равновесия и бинодальной поверхности в тетраэдре составов.

Кроме того, как уже указано, новые экспериментальные данные являются существенным пополнением баз данных о термохимических свойствах в многокомпонентных системах с химической реакцией. Отмечу, что результаты опубликованы в международных рейтинговых журналах, Fluid Phase Equilibria, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Fuel, то есть в изданиях, в которых публикуемые данные в обязательном порядке включаются в базу NIST (после дополнительной проверки).

**Корректность** полученных данных обеспечивается надежной экспериментальной базой, включающей ресурсы Научного Парка СПбГУ, тщательностью проведенного эксперимента, согласием ряда полученных результатов с уже имеющимися.

**Практическая значимость** определяется конкретным объектом экспериментального исследования (системы, включающие этиловый эфир уксусной кислоты). Данные будут полезны для организации и оптимизации процессов синтеза этилацетата, выделения его из многокомпонентных смесей, включая природные объекты, в химической технологии, пищевой, фармацевтической промышленности и других сферах.

Все положения, выносимые на защиту, вполне обоснованы и соответствуют содержанию диссертации. Публикации полно отражают содержание диссертации: 7 статей в международных журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science с достаточно высокими импакт-факторами, более 2 (включая журнал Fuel с импакт-фактором 5,578). Результаты работы широко представлены на конференциях разного уровня (28 тезисов докладов).

Диссертация соответствует профилю специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Основные замечания и вопросы включают следующее:

1. С точки зрения рецензента, автор недостаточно использовал метод калориметрии титрования. Представленные результаты (раздел 3 и рис. 6 и 7) относятся только к бинарной системе этилацетат-вода. Метод калориметрии титрования дает возможность непосредственно получать значения дифференциальных теплот процессов, он является относительно новым, его более полное использование существенно обогатило бы результаты.
2. Включение в диссертацию анализа критических составов не вполне соответствует основным задачам работы, так как термохимические свойства для этих составов не исследовались.
3. Выбор метода ЯМР для количественного анализа составов недостаточно обсуждается в тексте диссертации; целесообразно было бы сопоставить точность этого метода и метода газовой хроматографии.
4. Очевидно, что современные возможности компьютерной графики позволяют представлять составы четырехкомпонентной системы в правильном тетраэдре (то есть в традиционном виде); использованная автором прямоугольная система координат (рис. 18, 26 и 34) затрудняет восприятие работы.

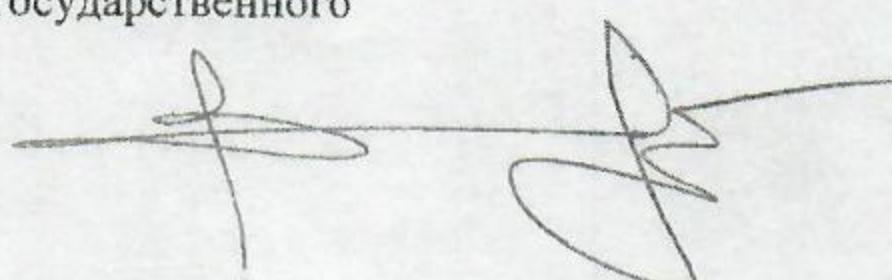
Данные вопросы и замечания не отражаются на общей оценке диссертации А.Д.Голиковой, выполненной как законченное научно-квалификационное исследование. Объем работы и качество полученных данных, а также публикаций, находятся на достаточно высоком уровне. Текст диссертации имеет ясную структуру, логичен, выводы аргументированы.

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 Голикова Александра Дмитриевна

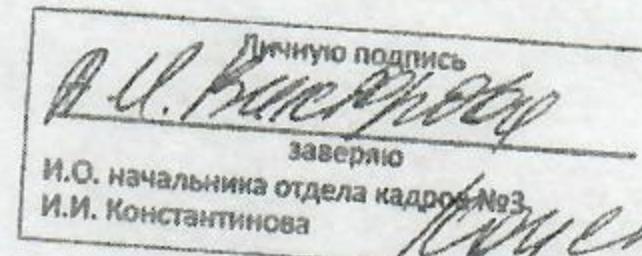
заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. – физическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета  
доктор химических наук, профессор,  
профессор с возложенными обязанностями  
заведующего кафедрой физической химии  
Института химии  
Санкт-Петербургского государственного  
университета

19.03.2021



А.И. Викторов



19.03.2021