

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета на диссертацию Тойкка Марии Александровны на тему: «Критические состояния в многокомпонентных жидкофазных системах с химическим взаимодействием веществ», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Развитие теоретических подходов к описанию критических явлений и околокритических состояний в сложных многокомпонентных гетерогенных системах, в особенности при протекании химических реакций в критических фазах, является одним из новых активно развивающихся направлений современной физической химии и химической термодинамики, как ее фундаментального раздела. Поэтому тематика работы М.А. Тойкка, посвященной теоретическому и экспериментальному исследованию критических явлений в многокомпонентных флюидных системах с химическим взаимодействием веществ является, несомненно, **актуальной**.

В качестве объектов исследования автором были выбраны четырехкомпонентные смеси с ограниченной растворимостью компонентов в которых протекают химические реакции этерификации-гидролиза. Совокупности критических состояний таких систем представлены как двумерные или многомерные области в термодинамическом пространстве (поверхности и гиперповерхности). Изучены системы уксусная кислота – н-пропиловый спирт/н-бутиловый спирт/н-амиловый спирт – н-пропилацетат/н-бутилацетат/н-амилацетат – вода, пропионовая кислота – этиловый спирт/н-пропиловый спирт/н-бутиловый спирт – этилпропионат/н-пропилпропионат/н-бутилпропионат – вода и олеиновая кислота – метиловый спирт – метилолеат – вода. Как отмечается в диссертации, полученные экспериментальные результаты составляют основной массив мировой базы данных о критических состояниях многокомпонентных жидкофазных систем с химическими реакциями. Не менее важны полученные в работе данные об одновременном фазовом и химическом равновесии (совмещенных равновесиях) – топологии соответствующих диаграмм, закономерностей в изменении их структуры, смещении параметров критических фаз и совмещенных равновесий.

Научная новизна исследования, в первую очередь, связана с полученным впервые большим комплексом экспериментальных данных о поведении
№ 36-06-508 от 05.05.2025

четырёхкомпонентных флюидных систем, что важно для развития фундаментальных представлений о физической химии сложных многокомпонентных систем с критическими фазами. Следует особо выделить такие новые, ранее не имевшие аналогов результаты, как данные о политермических критических поверхностях, что позволило охарактеризовать совмещенное фазовое и химическое равновесие и топологические особенности критических многообразий в случае химического взаимодействия в многокомпонентной смеси. Автором предложены новые формы условий устойчивости и соотношений, определяющих границы устойчивости многокомпонентных фаз, а также развит подход к формулировке термодинамических условий критического состояния в случае одновременного фазового и химического равновесия. В теоретической части автор также рассматривает более широкие вопросы из теории термодинамической устойчивости, что вполне обосновано: первое уравнение критической фазы является и уравнением спинодали, то есть границы устойчивости. В частности, рассмотрены условия устойчивости химически равновесных систем относительно нехимических возмущений.

Именно новая экспериментальная информации о структуре диаграмм состояния многокомпонентных систем с критическими фазами и химическими реакциями дает возможность формирования общенаучных представлений о закономерностях поведения широкого круга других типов систем со столь сложным поведением, что позволяет достаточно высоко оценить **фундаментальную значимость** работы.

Несомненной является и **практическая значимость** работы М.А. Тойкка, поскольку исследованные системы из четырех веществ с реакциями этерификации и гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот содержат востребованные в практике реагенты органической химии и химической технологии. Полученные для этих систем данные о критических фазах, химическом и фазовом равновесиях, совмещенных равновесиях, безусловно, необходимы для оптимизации энерго- и ресурсосберегающих экологически чистых технологий, включающих реакционно-массообменные процессы, в том числе таких, как реакционная ректификация и экстракция.

Достоверность полученных в работе М.А. Тойкка результатов подтверждается использованием современного научного оборудования и применением широкого спектра методов исследования характеристик четырехкомпонентных жидкофазных

систем, а также тройных и бинарных подсистем (газохроматографический анализ, метод ядерного магнитного резонанса, изотермическое титрование, различные методы определения составов критических фаз).

По работе можно сделать следующие замечания.

1. Учитывая практическую значимость экспериментальных объектов (системы с реакциями синтеза и гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот) было бы целесообразным включить в работу кинетические исследования, в том числе, в окрестности критического состояния. Так как данные о химически равновесных состояниях были, естественно, получены в ходе изучения конкретных химических реакций синтеза/гидролиза, почему не приводятся никакие кинетические данные, которые, по-видимому, были у автора?

2. Заметна неоднородность представления фазовых диаграмм и поверхностей химического равновесия четырехкомпонентных систем: в ряде случаев это концентрационный тетраэдр, но чаще всего – декартова система прямоугольных координат (неправильный тетраэдр). Почему автор выбрал такое не слишком удачное представление данных? Это различие связано с чисто техническими сложностями или с другими причинами?

3. Фиксация состава по появлению критической опалесценции, как следует из текста диссертации, проводилась только визуально. Наверное, можно было бы привлечь инструментальные методы, например, спектральные, которые, возможно, увеличили бы точность определения критических параметров. Можно ли как-то оценить реальные размеры зародышей возникающих и исчезающих фаз?

4. По-видимому, изменение структур диаграмм, в том числе, совмещенного фазового и химического равновесия, должно быть связано, каким-то образом, со свойствами эфиров («длина углеродной цепочки», гомологический ряд). Рассматривались ли эти вопросы в ходе работы над диссертацией?

5. К наиболее интересным результатам работы можно отнести политермические критические поверхности. Автор, к сожалению, не поясняет выбранные для различных систем интервалы исследованных температур. Кроме того, можно было бы дать более полное представление этих поверхностей, причем (как уже выше сказано) – в классическом правильном тетраэдре составов, хотя бы схематично. В приведенном в

диссертации виде (Рис. 3.6.3.1. 3.6.3.3., отчасти 3.6.3.4.) иллюстративность существенно снижается.

6. Избыточная лаконичность текста диссертации, особенно в экспериментальной части, приводит к тому, что для читателя теряется реальный огромный объем выполненных исследований, наличие в работе полного комплекса экспериментальных данных хотя бы для одной из многочисленных изученных систем только увеличило бы ценность диссертационной работы как отдельно взятого научного труда.

Приведенные замечания не снижают положительной оценки диссертации М.А. Тойкка, а полученные в ней результаты открывают перспективы для дальнейшего развития теории критических явлений в многокомпонентных системах, а также для оптимизации реакционно-массообменных процессов, используемых в химических технологиях.

Диссертация М.А. Тойкка, состоящая из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, структуры диаграмм состояния и термодинамические особенности многокомпонентных систем жидкость-жидкость с химическими реакциями и критическими фазами), основных выводов и списка литературы, достаточно хорошо написана, литературный обзор – 183 ссылки – в достаточной мере отражает современное состояние исследований в области тематики диссертации.

Работа прошла всестороннюю **апробацию**, результаты выполненных исследований были представлены более чем на 30 на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах. **Основные результаты работы** отражены в 45 статьях в рецензируемых международных и отечественных журналах.

Личный вклад автора состоял в постановке практических и теоретических задач, планировании и проведении экспериментальных исследований, анализе, интерпретации и обобщении полученных данных, подготовке и написании научных статей по результатам диссертации. Необходимо отметить, что проводившиеся в рамках диссертационной работы исследования были поддержаны 4-мя грантами Российского фонда фундаментальных исследований и 3-мя грантами Российского

научного фонда, причем руководителем четырех грантов (2 гранта РФФИ и 2 гранта РНФ) являлась М.А. Тойкка.

Диссертация Тойкка Марии Александровны на тему: «Критические состояния в многокомпонентных жидкофазных системах с химическим взаимодействием веществ» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Тойкка Мария Александровна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Председатель диссертационного совета,
доктор химических наук, старший научный сотрудник,
профессор Кафедры коллоидной химии,
Института химии Санкт-Петербургского государственного
университета

Л.Э. Ермакова
06.05.2025 г.