

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Литвиновой Татьяны Евгеньевны 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 научной специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность избранной темы

Получение сведений фундаментального характера, установление закономерностей взаимодействия в многокомпонентных гетерогенных системах, с учетом критических и околокритических состояний и протекания химических превращений следует считать актуальной задачей, которая, в перспективе, позволит решать практические вопросы, в частности, совершенствования технологий органического синтеза. Тематика диссертации направлена на решение важной научной проблемы, заключающейся в разработке методологии описания многокомпонентных гетерогенных реакционных систем, имеющих практическое значение в области глубокой переработки природных энергоносителей.

Степень разработанности проблемы исследования

Частные случаи гетерогенных равновесий ограниченно смешивающихся жидкостей достаточно описаны в литературе; оригинальность диссертационного исследования Тойкка М.А. состоит в совмещении физико-химических параметров фазовых равновесий и критических состояний гетерогенных систем, осложнённых наличием химических реакций.

Цель работы в достаточной мере обоснована актуальностью исследования и отсутствием цельных, систематических исследований в направлении исследования и описания многокомпонентных гетерогенных систем с учётом протекания химических реакции и критических состояний.

Задачи исследования в достаточной степени раскрывают пути и методы достижения цели исследования.

Положения диссертации, выносимые на защиту, соответствуют цели и задачам исследования, отражают новизну и практическую значимость исследования.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость

Научная новизна работы состоит в комплексном исследовании и получении для гетерогенных систем с химическим взаимодействием веществ

- = новых сведений о критических состояниях, химическом и фазовом равновесии;
- = формировании экспериментальной базы данных о критических явлениях;
- = проведении термодинамического анализа и получении условий устойчивости и критических состояний;
- = построении диаграмм состояния с учётом химических и фазовых превращений и критических состояний системы.

К **теоретической значимости** диссертационной работы можно отнести формирование нового подхода к исследованию и описанию гетерогенных систем, учитывающему протекание химического взаимодействия и критических состояний.

Полученные результаты теоретических и экспериментальных исследований имеют **практическую значимость** для технологии органических веществ, в частности для формирования технических решений синтеза технически значимых сложных эфиров.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации обусловлена применением современных физико-химических методов анализа, математических методов обработки данных и моделирования, сходимостью теоретических и экспериментальных результатов, значимым объёмом лабораторных исследований.

По теме диссертации опубликовано 45 печатных работ, в том числе 33 в высокорейтинговых журналах, индексируемых в базе Scopus (Q1, Q2).

Общая характеристика работы

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы из 183 источников, содержит 106 страниц машинописного текста, 41 рисунок, 9 таблиц.

Во Введении обоснована актуальность исследования, сформулирована научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

Первая глава содержит критический анализ и обобщение сведений о химическом и фазовом равновесии в многокомпонентных системах, подходах к физико-химическому описанию указанных систем, формированию диаграмм состояния; аналитический обзор служит обоснованием новизны и оригинальности выполненных исследований.

Вторая глава посвящена общему описанию методологии экспериментальных и теоретических исследований; приведены основные результаты экспериментальных исследований.

Третья глава диссертации последовательно раскрывает сущность защищаемых положений, новых подходов к математическому описанию и графической интерпретации сложных химически реагирующих гетерогенных систем с критическими областями.

Диссертационная работа написана грамотным языком с использованием общепринятых терминов и определений, полученные результаты достаточно аргументированы в тексте работы.

Диссертационная работа Тойкка М.А. безусловно *соответствует паспорту специальности* 1.4.4 «Физическая химия».

Замечания

Не вполне корректны формулировки цели, задач исследования, а также теоретической и практической значимости: непропорционально много внимания уделено получению данных эксперимента и собственно исследовательскому процессу и слишком мало решению поставленных в части «актуальность исследования» научных задач. Сделанное замечание относится и к формулировке защищаемых положений.

Отсутствие вывода или заключения по главе 1 осложняет оценку новизны и оригинальности исследования, обоснование выбора объекта и предмета исследования.

Впечатление, что автор несколько небрежно обращается с понятиями «составляющее вещество» и «компонент» системы, часто смешивая эти понятия или подменяя одно другим. Из-за этого не вполне понятен принцип построения диаграмм состояния (п. 2.6, 3.6): автор упоминает то количество компонентов системы, то число составляющих веществ.

Автор настойчиво упоминает математическую сложность описания заявленных систем, однако современные технологии позволяют решать системы уравнений почти любой сложности.

На странице 17-18, п.2.1 повторно сформулированы объект и задачи исследования, причём они отличаются от указанных в части Введение. В этой же части приведено краткое

содержание глав диссертации, и другая интерпретация новизны, теоретической и практической значимости – обычно эту информацию выносят в части Введение и более в тексте не повторяют.

Выводы или заключение по разделу отсутствует, что снижает общее впечатление от проделанной, весьма масштабной и сложной работы.

Присутствует досадная небрежность при обращении с условными обозначениями и понятиями.

П.3.2, стр. 43 количество вещества обозначено символом m и x , а на стр. 50, п. 3.3 символ x используется, как массовая доля; не указано, что есть D в формуле 3.2.1 и аналогичных ей.

Не вполне понятно,

= что автор вкладывает в понятие «мольная энергия Гиббса»? Каков физический смысл второй производной (для уравнения 3.2.2 использование второй производной не очевидно)?

= с какой целью автор вводит понятие «обобщённое число молей» п. 3.2 и каков физический смысл вещественного коэффициента c_{ij} в формуле 3.2.7?

= с какой целью выполнен переход к трансформированным /концентрационным/ переменным п.3.3, п. 3.5 и массовым величинам п. 3.3, если это не даёт заметного упрощения математического описания систем?

= чем обусловлен возврат к трансформированным концентрационным переменным п. 3.5. и что положено в основу их расчётов стр. 53?

Какой же вариант описания состава системы автор порекомендует использовать для построения диаграмм состояния и термодинамического описания систем?

Из текста диссертации не вполне ясно, какие «практически важные типы диаграмм» состояния (п.3.1) выделяет автор и каковы особенности диаграмм состояния с химическим взаимодействием?

Текст про иллюстрацию результатов (стр. 46, п. 3.2) без собственно иллюстрации в виде рисунка, полученного на основании авторских экспериментов и расчётов.

Досадное отсутствие использования приводимой математики для обработки и интерпретации авторских экспериментальных данных в п.п. 3.3 – 3.5 снижает общее положительное впечатление.

П. 3.5 содержит много повторов из других разделов. На основании каких сведений построены рисунки 3.5.1 - 3.5.4?

П. 3.6 слишком повторяет п. 2.6, но с комментариями к рисункам. Какие «классические соотношения» автор имеет в виду п.3.6.2, стр. 77 и что является «альтернативными уравнениями»?

Высказанные замечания снижают хорошего впечатления от работы в целом и носят дискуссионный характер.

Диссертация Тойка 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 Тойка Мария Александровна заслуживает присуждения ученой

степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.
Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета

Литвинова Татьяна Евгеньевна,



доктор технических наук, профессор, профессор

кафедры общей и физической химии

факультета переработки минерального сырья

федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования

«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

199106, г. Санкт-Петербург, ул. 21 линия, д. 2

+7(812) 993-01-03

litvinova_te@pers.spmi.ru

Дата 5.05.2025