

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Семёнова Константина Николаевича 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.

Диссертация М. А. Тойкка посвящена новой теме, комплексные и детальные исследования в этом направлении, фактически, были впервые проведены именно автором представленной работы. Действительно, несмотря на определенную разработанность теории критических явлений в однокомпонентных и, отчасти, бинарных системах, имеющейся базе экспериментальных результатов, критические состояния в многокомпонентных системах с химическим взаимодействием веществ ранее практически не исследовались. Следует подчеркнуть, что существующая современная база экспериментальных данных о критических состояниях указанных систем, фактически, сформирована на основе результатов данной диссертации, ее автора и соавторов ряда опубликованных статей в рейтинговых международных журналах. Несомненно, результаты, представленные в диссертации, имеют более широкое значение, так как рассматривались не только критические состояния, но и общие вопросы термодинамики многокомпонентных систем с совмещенными фазовыми и химическими равновесиями. Полученный в этом отношении комплекс экспериментальных данных имеет прямое практическое значение для организации совмещенных реакционно-массообменных процессов в современной химической технологии. Это отражает не только безусловную **актуальность и новизну** диссертационного исследования, но и высокую **практическую значимость**, в том числе, для развития экологически чистых технологий.

Особое значение имеет теоретическая часть, в которой рассматриваются проблемы термодинамического анализа многокомпонентных гетерогенных систем с химическим взаимодействием, включая критические фазы. Так как первое (основное) уравнение критического состояния одновременно является условием границы устойчивости, этим вопросам уделено центральное внимание. Автору удалось преодолеть искушение применить давно уже рутинный подход в области исследования фазовых равновесий, основанный на применении полуэмпирических моделей. Действительно, теоретическая часть базируется на фундаментальных термодинамических положениях, их глубоком критическом анализе: представленные результаты имеют общее термодинамическое значение. Можно, например, выделить, новые формы условий устойчивости и критических состояний в многокомпонентных системах с химическими реакциями (не имеющие аналогов в современной литературе), четкое представление ряда форм границ термодинамической устойчивости. Эти результаты имеют безусловное значение и для развития общей термодинамической теории совмещенных реакционно-массообменных процессов. Одновременно отмечу, что методы термодинамического моделирования всегда применялись для проверки и корреляции полученных экспериментальных данных. Таким образом, **научная новизна** теоретических выводов диссертации высока и не подлежит сомнению.

Диссертация написана достаточно кратко, что связано с тем, что автор не стал включать в ее текст громоздкие традиционные таблицы данных, отсылая читателя к оригинальным статьям. В то же время, диссертация хорошо структурирована, в соответствии с требованиями, предъявляемыми к докторским диссертациям, содержит достаточное описание экспериментальных и теоретических работ. Представленные рисунки и графики отражают новизну результатов, их оригинальность, являются хорошими иллюстрациями практической

значимости полученных диаграмм совмещенных фазовых и химических равновесий в системах с критическими многообразиями. Особую значимость и новизну имеют такие новые для современной теории критических явлений прямые экспериментальные данные о критических многообразиях, как, например, данные о критических поверхностях и химически равновесных критических кривых (а не о хорошо известных критических точках в простых системах) с их ясным иллюстративным представлением. Эти данные являются крайне эффектными, так как ранее они не имели аналогов в мировой литературе.

Публикации по результатам исследования и их апробация включают 45 статей в рейтинговых журналах и доклады на многочисленных конференциях различного уровня. Работа была поддержана грантами Российского Научного Фонда (РНФ) и Российского Фонда Фундаментальных исследований (РФФИ). Русскоязычный текст включает 106 страниц с рисунками и таблицами, списком литературы (183 наименования).

Замечания и вопросы:

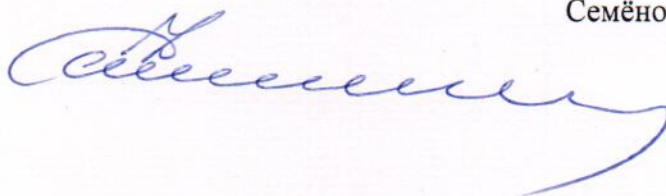
1. Насколько добавление катализатора (2-3 капли – это, видимо, немало) могло отразиться на корректности данных о химическом равновесии? Или проводился дополнительный учет указанного фактора. Это следовало более подробно описать в работе.
2. Также недостаточно ясен выбор аналитических методов. Для каких систем целесообразным является использование ЯМР-спектроскопии, а для каких – газовой хроматографии? Насколько автор уверен в тождественности получаемых результатов в отношении точности экспериментальных данных.
3. Понимая, что графическое представление данных о равновесиях и критических свойствах четырехкомпонентных смесей в прямоугольной системе координат («неправильный тетраэдр») упрощало их обработку, это, одновременно, несколько усложняет восприятие иллюстративного материала. В то же время, ряд данных о некоторых системах представлен в традиционном правильном тетраэдре. То есть, видимо, можно было бы выбрать «единое» представление указанных результатов. На некоторых рисунках, кроме того, пропущены указания на все компоненты системы (например, на рис. Рис. 3.6.2.2).
4. Теоретический вопрос. Автор ограничивается первым уравнением критического состояния. Проводились ли работы в области формулировки второго уравнения критических фаз в системах с химическим взаимодействием веществ? Если нет, то почему?
5. Понимая, что общие термодинамические результаты в данном случае (многокомпонентные системы с совмещенным фазовым и химическим равновесием) достаточно сложно иллюстрировать конкретными примерами по экспериментальным данным, автор, возможно, мог бы дать хотя бы некоторые избранные иллюстрации.
6. Несмотря на то, что, как уже указано выше, включение громоздких таблиц с опубликованными данными несоразмерно увеличило бы объем текста, автору следовало учесть, что далеко не все статьи опубликованы в журналах открытого доступа. По-видимому, можно было бы часть данных, все-таки, привести, например, в электронном дополнении.

Перечисленные замечания не влияют на общую оценку этого глубокого исследования, имеющего безусловные перспективы для развития термодинамической теории критических явлений. В целом, работа отличается высокой оригинальностью и содержит принципиально новые и важные научные положения, результаты и данные. Таким образом, диссертация Тойки Марины 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 научной специальности 1.4.4. Физическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии твёрдого тела Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет"

Семёнов Константин Николаевич



18 апреля 2025 г.