

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Викторова Алексея Исмаиловича о диссертации Тойкка Марии Александровны на тему «Критические состояния в многокомпонентных жидкофазных системах с химическим взаимодействием веществ», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертация Марии Александровны Тойкка посвящена экспериментальному исследованию и термодинамико-топологическому анализу фазовых диаграмм расслаивающихся многокомпонентных жидких смесей с химическими превращениями. **Актуальность и практическая ценность** данного направления исследований очевидны и определяются тем, что процессы реакционного разделения веществ, в частности реакционной экстракции, находят все более широкое применение в химической технологии. Знание особенностей фазовых диаграмм – необходимая основа для разработки технологической схемы процесса разделения. К сожалению, в настоящее время основной акцент физико-химических исследований все больше переносится на моделирование, поэтому особенно ценно, что в центре работы – эксперимент. Особое внимание автор уделяет экспериментальному определению положения критических многообразий в смесях с химическими реакциями, используя при этом два независимых метода измерений. В эксперименте, проведенном для целого ряда четверных смесей, автор устанавливает расположение поверхности химического равновесия, а также бинодальной поверхности жидкость-жидкость на фазовых диаграммах. При этом подробные экспериментальные данные о равновесии жидкость-жидкость получены для всех расслаивающихся тройных и бинарных составляющих исследованных в работе четверных смесей.

Научная новизна и оригинальность представленного исследования в значительной степени определяется двумя факторами: а) получен большой массив новых экспериментальных данных о равновесии жидкость-жидкость и химическом равновесии в четверных системах с химической реакцией; б) экспериментально определены положения критических многообразий на фазовых диаграммах для исследуемых систем. В частности, автором впервые получены экспериментальные данные о политермических критических поверхностях в многокомпонентных системах с химическими реакциями. Таким образом, впервые стал доступен обширный экспериментальный материал, на основании которого строятся подробные фазовые диаграммы четверных химически реагирующих смесей.

Большая часть **выводов, сделанных в диссертации**, подкреплена значительным экспериментальным материалом и имеет явную практическую

ценность, так как может непосредственно использоваться при разработке схем процессов разделения промышленных и природных смесей, включающих компоненты реакций синтеза и гидролиза сложных эфиров.

Диссертация включает введение, 3 главы, выводы, список литературы и изложена на 106 страницах текста. Первая глава содержит обзор литературы, вторая глава посвящена описанию методик и результатов экспериментальных измерений, в третьей обсуждается структура полученных автором диаграмм состояния. Диссертация четко структурирована и написана хорошим языком, содержит мало опечаток. Автореферат с достаточной полнотой отражает содержание диссертации, а полученные в ней новые результаты подробно представлены в статьях автора, опубликованных в журналах WOS/Scopus с хорошим рейтингом.

По тексту диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. Представленный литературный обзор ограничивается рассмотрением имеющихся экспериментальных данных о фазовых и химических равновесиях в четверных смесях и характеристикой исследованных ранее систем. Автору следовало бы включить в обзор анализ существующих экспериментальных методов определения критических состояний жидкость-жидкость, подчеркнуть особую сложность проведения измерений, провести сравнительную оценку погрешностей разных методов, рассмотреть причины их возникновения.
2. При экспериментальном определении критических точек равновесия жидкость-жидкость автор пользуется экстраполяцией найденных им бинодальных кривых жидкость-жидкость, а также визуальной фиксацией наличия критической опалесценции с целью верификации полученных данных. Однако известно, что бинодаль вблизи критической точки может иметь весьма плоскую форму, а опалесценция вызывается разрастанием флуктуаций и может наблюдаться уже в некоторой окрестности критического состояния. Это делает затруднительной количественную оценку погрешности полученных данных. По моему мнению, автору следовало бы привлечь дополнительно независимый метод определения критического состояния, основанный на измерении физического свойства системы, например, теплоемкости, оценить критические индексы и провести такие измерения хотя бы для нескольких систем. Каким образом получена даваемая автором на стр. 26 оценка ошибки определения критических составов ± 0.005 мол доли?

3. Третья глава диссертации содержит как описание классических термодинамических представлений о равновесии и устойчивости системы, так и оригинальные результаты автора. На мой взгляд, следовало бы вынести часть обсуждения в литературный обзор, а в данной главе сконцентрироваться на развитии собственных представлений. Рассмотрев в общем виде термодинамические условия критического состояния совместно с условием химического равновесия, автор приходит к выводу: «обобщение результатов раздела 3.2 на четверные системы приводит к достаточно громоздким уравнениям, несмотря на сокращение числа переменных. Поэтому для систем из четырех веществ целесообразно ограничиться классическими соотношениями». Спрашивается, если на основании проведенного рассмотрения нельзя сделать определенных новых выводов, к чему было его проводить? Тем более, что по словам автора, основное внимание в диссертации направлено на исследование совмещенных фазовых и химических равновесий как раз для систем из четырех веществ.

4. К сожалению, большая часть рассуждений на стр. 56 -59 представляется ошибочной. Так, автор пишет: «Как мы уже отметили выше, детерминант, определяющий устойчивость, в соответствии с условием $\delta^2 U > 0$, то есть гессиан (для выбранной нами выше совокупности $n+2$ пар параметров)», формула (3.4.9), «в общем случае не равен нулю, так как входящие в него производные берутся при возмущении равновесия и, соответственно, не связаны соотношениями», формула (3.4.10), «являющимися следствиями уравнения Гиббса – Дюгема».

На самом деле достаточно допустить существование однородной функции состояния $U(S, V, \{m_i\})$, чтобы обсуждаемый детерминант в любом определенном состоянии был нулевым. Дело в том, что для любой однородной функции Эйлера первого порядка, детерминант, включающий все вторые производные этой функции, тождественно равен нулю. Данное утверждение не имеет отношения к термодинамике, а является чисто математическим фактом.

Далее, автор пишет: «Сомножитель $(\partial \mu_2 / \partial m_2)_{T, p, \mu_1}$ в этом соотношении, на первый взгляд, равен нулю, в соответствии с уравнением Гиббса – Дюгема (3.4.6)... Тем не менее, это не так, поскольку, ...»

Этот сомножитель действительно равен нулю по правилу фаз: если зафиксировать для бинарной однофазной системы три интенсивные переменные (T , P и химический потенциал), то физическое состояние

системы однозначно задано; задан и второй химический потенциал, возможно лишь изменение массы системы. В направлении, отвечающем изменению массы системы в фиксированном физическом состоянии, поверхность внутренней энергии не выпукла ни вниз, ни вверх, а квадратичная форма знако-полуопределена, обязательно имея хотя бы одно нулевое собственное значение.

Рассуждение автора могло бы иметь смысл лишь при условии, что он отказывается от общепринятого, математического определения частной производной. Однако какой смысл переопределять это понятие? В противном случае, из рассуждения автора с необходимостью вытекает абсурдное утверждение, что любое равновесное состояние однородной системы принадлежит спинодали. Одна из многочисленных заслуг Гиббса состоит именно в том, что он сумел сформулировать условия устойчивости относительно примыкающих состояний на языке обычных частных производных, дав инструмент для осуществления расчетов. Несостоятельна и представленная автором критика Пригожина: Гиббс, Пригожин, Мюнстер, Тед Дэвис и большинство других литературных источников дают корректную трактовку условий устойчивости.

Кстати, автор мог бы убедиться простым подсчетом, что для любой из используемых им моделей локального состава упомянутый детерминант всегда тождественно равен нулю.

Справедливости ради отмечу, что автор не повторяет сделанную в диссертации ошибку ни в одной из своих ключевых публикаций. Прочие термодинамические выкладки Главы 3 (разделы 3.2, 3.3 и др.) остаются корректными, так как ошибочные соотношения раздела 3.4 (в частности, 3.4.9 и 3.4.12 и 3.4.13) нигде в них не использованы.

5. Диссертация написана излишне сжато, в тексте отсутствует изложение опубликованных автором результатов моделирования равновесий жидкость-жидкость на основе уравнений локального состава. Поэтому вывод 3 диссертации никак не следует из ее текста, а сделан на основании журнальных публикаций автора. Обсуждение результатов одновременного расчета химического и фазового равновесий и определение положения критических многообразий (пусть даже на основе упомянутых среднеполевых подходов) послужило бы прекрасной иллюстрацией к термодинамической части работы, наполнило бы ее конкретным смыслом и обогатило примерами возможных ситуаций.

Сделанные замечания не снижают ценности представленных в диссертации результатов экспериментальных исследований автора, которые весьма востребованы, цитируются и используются в публикациях международного термодинамического сообщества. Полученный автором большой массив новых экспериментальных данных, безусловно, имеет важное хозяйственное значение в связи с широким применением в химической промышленности процессов реакционной экстракции.

Таким образом, можно заключить, что диссертация Тойка Мария Александровны на тему «Критические состояния в многокомпонентных жидкофазных системах с химическим взаимодействием веществ» соответствует основным требованиям, установленным Приказом 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а соискатель Тойка 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.

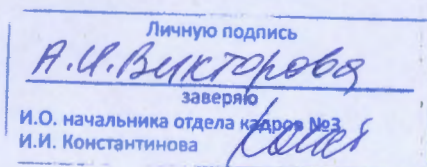
Член диссертационного совета

Доктор химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия,
профессор, профессор кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

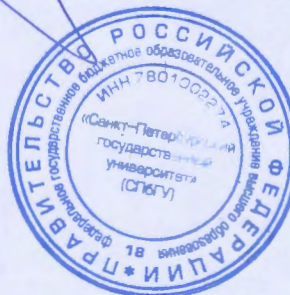
Викторов Алексей Исмаилович

Тел. +7 921 301 1178

е-мейл: a.viktorov@spbu.ru



25.03.2025



1 марта 2025