

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Проректор по научной работе  
федерального государственного  
бюджетного образовательного  
учреждения высшего профессионального  
образования «Санкт-Петербургский  
государственный политехнический  
университет»



Райчук Д.Ю.

2014 г.

**О Т З Ы В**

**ведущей организации**

на диссертационную работу  
КАЗАКА Антона Сергеевича  
**«Концепция сольватационных избытков и ее применение в изучении водных  
растворов электролитов»,**  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.04 - физическая химия.

Диссертационная работа А.С.Казака посвящена термодинамическому описанию селективности сольватационных процессов заряженных и электронейтральных частиц в многокомпонентных жидких концентрированных растворах электролитов с целью исследования структуры образующихся сольватов и интерпретации на молекулярном уровне общих термодинамических функций.

Следует отметить, что в настоящий момент не существует общепризнанного определения термодинамических функций сольватации отдельных ионов в растворах и в этой связи для дальнейшего построения строгой теории растворов в целом представляется весьма **актуальным** теоретически и экспериментально обосновать различные термодинамические приближения в описании сольватационных процессов изолированных ионов и нейтральных частиц при помощи метода избыточных функций образования растворов.

Кроме этого, **актуальность** диссертационной работы А.С. Казака определяется следующими обстоятельствами:

- в работе разработан подход к описанию избирательной сольватации заряженных частиц в двух- и многокомпонентных растворах концентрированных электроли-



тов;

- в работе представлена интерпретация экспериментально определяемых термодинамических функций со структурными особенностями образующихся в растворах различных сольватов и ассоциатов;

- в работе проведено экспериментальное определение избыточных термодинамических функций в растворах HF в широком интервале температур, а также представлен их анализ в рамках развиваемого подхода.

Полученные и проанализированные в рамках работы результаты, обуславливающие **практическую значимость работы**, позволяют более точно прогнозировать свойства различных концентрированных растворов (в том числе и многокомпонентных). Рассчитанные в работе величины сольватационных избытков органично дополняют существующую базу данных по термодинамическим свойствам для растворов электролитов, что, несомненно, поможет развитию теории концентрированных растворов.

**Научная новизна** работы А.С.Казака заключается в обосновании применения принципа сольватационных избытков как метода, позволяющего на основании экспериментальных данных получать сведения о наиболее вероятных структурных особенностях распределения ионных составляющих и растворителя в концентрированных бинарных и трехкомпонентных растворах электролитов, в том числе и растворов, находящихся в состоянии равновесия с твердой фазой, с учетом растворимости последней и особенностей фазовых диаграмм исследуемых систем.

Концепция сольватационных избытков развита и расширена на системы, содержащие электролиты с учетом анализа процессов фазообразования. Автором проведены расчеты для широкого круга бинарных растворов электролитов различной зарядности и трехкомпонентных растворов двух электролитов с общим ионом. Кроме этого, в работе рассмотрены и проанализированы граничные условия и необходимые величины для расчета рассматриваемых избытков, включая подробный анализ интервалов диапазона получаемых значений;

Несомненным успехом автора являются эксперименты по определению активности HF в водных растворах в интервале температур 25-55<sup>0</sup>С с помощью разработанных при **его непосредственном участии** потенциометрических полимерграфитовых хинон-гидрохинонных электродов, проведение расчетов избытков для этих растворов и анализа хода и вида политермических зависимостей.

При выполнении диссертационной работы были использованы как доступные литературные данные по коэффициентам активности электролитов в водных растворах, так и экспериментально определенные величины лично автором с использованием современного оборудования. Интерпретация рассчитанных величин и выводы в подавляющем большинстве случаев сопоставлены с результатами исследований структурно-чувствительными или иными методами и не вступают в



противоречие с данными, имеющимися в литературе, что обуславливает **научную достоверность и обоснованность** полученных результатов.

Диссертационная работа (и автореферат) в целом написана хорошим и понятным языком, аккуратно оформлена, в целом **претензий к оформлению нет**, за исключением общей «болезни» - отсутствия указания величин погрешности на графиках в тексте самой работы и автореферата. Содержание автореферата и авторских печатных работ (6 штук) совпадает с текстом диссертации и достаточно полно его отражает.

Диссертация (объемом 163 машинописных страницы, 30 рисунков, 12 таблиц в тексте и 15 таблиц в приложении) состоит из введения, четырех глав и списка литературы, насчитывающего 78 наименований.

Введение посвящено общему направлению исследования, в нем сформулированы цели и задачи работы, ее актуальность и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Глава 2 – обзор литературы. В части 2.1 рассмотрены общие аспекты сольватации частиц в растворах. При этом анализируются понятие сольватного числа, наличие ближнего и дальнего порядка в частицах, образующих раствор. Рассмотрены силы, приводящие к образованию сольватов.

В части 2.2 обсуждается процесс сольватации ионов в смешанных растворителях. Рассмотрены методы, позволяющие получать информацию о преимущественной сольватации частиц тем или иным компонентом системы. Представлено обоснование концепции сольватационных избытков как метода, позволяющего связать термодинамические характеристики раствора со структурами сольватов, образующихся в нем.

В части 2.3 излагается собственно концепция сольватационных избытков, выводятся соотношения, устанавливающие связь сольватационного избытка с радиальными функциями распределения компонентов раствора и с экспериментально определяемыми избыточными термодинамическими функциями системы. Выведены уравнения связи между избытками и выражения перехода от одних избытков к другим. Особое внимание уделено условиям локальной электронейтральности в растворах электролитов в терминах сольватационных избытков.

Часть 2.4 посвящена анализу величин и условий, необходимых для вычисления сольватационных избытков. Автор рассматривает некоторые наиболее характерные примеры из набора полученных величин, соответствующих максимально регулярному распределению компонентов друг относительно друга, идеальному раствору и системе, стремящейся к фазообразованию. Термодинамически строго выведено «стехиометрическое ограничение» для автоизбытков, приводящее к предельному значению вычисляемых автоизбытков равному -1 в случае максимально регулярного



распределения компонентов или образованию стехиометрического соединения между компонентами системы.

В части 2.5 приводятся примеры применения развиваемой концепции к различным растворам как неэлектролитов, так и электролитов, подтверждающие состоятельность концепции в сравнении с результатами, полученными альтернативными методами исследования.

Глава 3 – экспериментальная часть. В части 3.1 представлен математический аппарат, применяемый автором при вычислении сольватационных избытков. Здесь же рассмотрены методы интерполяции логарифмов коэффициентов активности для их последующего аналитического дифференцирования. Рассмотрены величины погрешностей проводимых расчетов.

В части 3.2 выводятся соотношения для расчета автоизбытков бинарных растворов электролитов различной стехиометрии. Автором проведены необходимые вычисления и представлен анализ полученных данных для широкого круга указанных систем. При этом для некоторых растворов электролитов были выявлены тенденции к ионной ассоциации и агрегации вполне определенной стехиометрии.

На основании расчетных данных в работе предложен метод «наименьшей касательной», позволяющий определять участие частиц растворителя в гидратации ионов и получать величину, являющуюся аналогом числа гидратации. Также на примере иона гидросульфата предложен метод для определения констант диссоциации ионных образований.

В части 3.3 проведены расчеты избытков для трехкомпонентных систем двух электролитов с общим ионом (один из которых малорастворимый) по данным о характере растворимости. При этом рассмотрены как системы, в которых твердая фаза является индивидуальным соединением или кристаллогидратом, так и системы с твердой фазой, представляющую собой двойную соль. Проведен анализ полученных зависимостей с учетом комплексообразования и ионной агрегации.

В части 3.4 изложены результаты измерений коэффициентов активности водных растворов HF потенциометрическим методом с помощью оригинальных, разработанных автором, рН-метрических твердотельных ПВХ-графитовых хинон-гидрохинонных электродов. Измерения проводились при концентрации растворов до 6 м, в интервале температур 25-55<sup>0</sup>С. На основании полученных результатов были рассчитаны политермические зависимости сольватационных избытков в этой системе и дан анализ их хода с увеличением фугитивности HF по мере роста температуры.

Часть 3.5 посвящена вычислению и анализу сольватационных избытков для четырех трехкомпонентных систем электролитов с общим ионом и различным видом фазовых диаграмм вдоль некоторых сечений. При этом получены



результаты преимущественной сольватации тех или иных ионов. С использованием «стехиометрического ограничения» автором предложен метод определения базовых структурных элементов раствора.

Глава 4 – основные результаты и выводы, глава 5 - список литературы и заканчивается работа приложением.

В целом складывается впечатление, что **научные положения и выводы работы** являются вполне обоснованными, т.к. базируются на аппарате классической и статистической термодинамики, современных представлениях физической химии и надежном экспериментальном материале. Выводы сформулированы достаточно четко и охватывают все наиболее важные разделы работы.

Достоверность полученных результатов подтверждает **апробация** работы на научных конференциях, в том числе и международных. Материалы, представленные в диссертации, **достаточно полно отражены** в автореферате и публикациях А.С. Казака.

Тем не менее, по ходу ознакомления с текстом рецензируемой работы, как и в случае любой другой сложной и интересной работы, возникли некоторые **вопросы и замечания:**

1. Так, в главе 2 (часть 2.3) дается математическое определение сольватационного избытка и определяется его связь с избыточными термодинамическими функциями в растворе. В этой связи из текста не совсем понятно, что представляют собой вычисляемые величины по физическому смыслу.
2. При рассмотрении в главе 3 (часть 3.2) бинарных растворов кислот вычислены избытки для иона водорода. Известно же, что в растворах присутствуют не ионы водорода, а ионы гидроксония. Как в этой связи изменятся результаты, их представление и трактовка с учетом этого фактора?
3. В частях 3.3 и 3.5 рассматриваются трехкомпонентные системы с фазовыми равновесиями. Однако, твердые фазы могут иметь различный состав и природу. Какие требования к фазообразованию и самим фазам должны быть учтены для получения адекватных результатов?
4. Выражения (32), (33) и (34) главы 2.4 (выражение (6) автореферата) имеют термодинамически строгое обоснование и не вызывают сомнений в случае двухкомпонентного раствора. Именно на основании этих соотношений автоизбытки имеют предельное значение  $-1$ . Для трехкомпонентных систем картина заметно усложняется. Остается ли справедливым наложенное условие минимального значения автоизбытка  $-1$  для компонентов в трехкомпонентных растворах?
5. В тексте диссертации (на стр.29) отмечается, что «для расчета сольватационных избытков необходимо использовать рациональные коэффициенты активности, т.е. полученные при выражении концентраций компонентов через мольные доли». Тем не менее, в табл.1 – 15 Приложения



представлена моляльная концентрация. Почему?

Анализируя в целом результаты, полученные в диссертации А.С.Казака, следует отметить, что высказанные выше замечания и вопросы имеют уточняющий или дискуссионный характер, и не затрагивают существа работы в целом, а также не снижают ее теоретической и практической значимости.

Считаю, что диссертация А.С. Казака является самостоятельной завершенной научно-исследовательской квалификационной работой, выполненной на достаточно высоком уровне, в которой содержится решение задачи взаимосвязи классического термодинамического аппарата и экспериментально определяемых величин с количественным определением интегральных параметров сольватации и ассоциации ионных подсистем в растворах.

С результатами работы следует ознакомить научные группы, занимающиеся исследованием концентрированных растворов неэлектролитов и электролитов в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете), Санкт-Петербургском государственном политехническом университете, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (г.Москва), Институте химической физики РАН (г.Москва), Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г.Москва), Институте химии растворов РАН (г.Иваново).

Считаю, что в целом диссертационная работа Антона Сергеевича Казака «Концепция сольватационных избытков и ее применение в изучении водных растворов электролитов» по объему, актуальности, научной новизне и обоснованности выводов полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Работа полностью соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, а ее автор, Антон Сергеевич Казак, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры «Общая и неорганическая химия» ИММиТа СПбГПУ 29 апреля 2014 г. (протокол №7).

Заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» Института металлургии, машиностроения и транспорта ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный Политехнический университет

Подпись проф.

И.А. Соколов

работавшего в должности

ФГБОУ ВПО "СПбГПУ" заведующий

Специалист по кадровой работе

05.05.2014



*(Handwritten signature)*

(Соколов И.А.)