

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
федерального государственного авто-
номного образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-
Петербургский государственный поли-
технический университет»

Райчук Д.Ю.

«»

2014 г.



О Т З Ы В

ведущей организации

на диссертационную работу

КУЗНЕЦОВОЙ Зинаиды Геннадьевны

**«Характеристики локальных структур водных и неводных растворов
электролитов по данным об активности растворителя»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04 - физическая химия.

Диссертационная работа З. Г. Кузнецовой посвящена развитию применения концепции сольватационных избытков (СИ) к водным и неводным растворам электролитов. Расчет величин сольватационных избытков, с помощью которых можно охарактеризовать микроструктуру раствора и интерпретировать особенности диаграмм растворимости, проведен из экспериментальных данных об активности растворителя при постоянных температуре и давлении, данных состава раствора во всем концентрационном диапазоне для широкого круга бинарных систем и тройных систем с общим ионом.

Следует отметить, что в настоящее время не существует теории, применимой в любых концентрационных областях от предельно разбавленных до насыщенных растворов, поэтому представляется весьма **актуальным** развивать термодинамическое описание растворов с использованием понятия активности компонента раствора. Получение характеристик локальных структур раствора из данных активности растворителя с помощью применения концепции сольватационных избытков является актуальным, логически обоснованным развитием феноменологи-

ческой теории.

Кроме этого, **актуальность** диссертационной работы З. Г. Кузнецовой определяется следующими обстоятельствами:

- в работе разработана методология расчета локальных структур из данных об активности растворителя и применен подход для расчетов сольватационных избытков с перебором всех возможных базовых структурных единиц раствора;
- в работе предложена замена понятия «чисел сольватации (гидратации)» на понятие «сольватационный избыток» (СИ) растворителя как более адекватно описывающего как область концентрированных, так и область разбавленных растворов;
- в работе установлена связь формы диаграмм растворимости с химическим взаимодействием между компонентами раствора для тройных систем с общим ионом на основе значений сольватационных избытков в области гомогенности раствора.

Полученные и проанализированные в рамках работы результаты, обуславливающие **практическую значимость работы**, будут способствовать развитию концепции сольватационных избытков как подхода для описания распределения ионных подсистем по матрице растворителя в растворах электролитов, а также существенно пополнят существующую экспериментальную базу данных.

Научная новизна работы З. Г. Кузнецовой заключается в том, что определение локальных характеристик водных и неводных растворов электролитов по данным об активности растворителя с применением концепции СИ проведено впервые для выбранных бинарных и тройных систем. Концепция СИ позволяет проводить количественную оценку процессов гомоассоциации и гетероассоциации в растворе и дает хорошую согласованность результатов при описании характеристик локальных структур растворов в области высоких концентраций.

При этом, собственно постановка задач исследования, проведение расчетов величин сольватационных избытков, интерпретация, обобщение и публикация полученных результатов выполнены **лично автором**.

При выполнении диссертационной работы были использованы доступные литературные данные по активности растворителя в растворах электролитов. Интерпретация рассчитанных величин и выводы в подавляющем большинстве случаев сопоставлены с результатами исследований, полученными 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, и, несмотря на некоторые неудачные на

наш взгляд выражения, в целом **претензий к оформлению нет**. Содержание автореферата и авторских печатных работ (4 штуки) полностью совпадает с текстом диссертации и достаточно полно его отражает.

Диссертационная работа, объемом 178 машинописных страниц (37 рисунков, 5 таблиц в тексте и достаточно объемных приложений), состоит из введения, четырех глав и списка литературы, насчитывающего 78 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость.

Глава 1 представляет собой обзор литературы, посвященный описанию современной теории растворов электролитов. В параграфе 1.1. определено понятие сольватации. В параграфе 2.1. кратко рассматриваются вопросы моделирования растворов электролитов и проверка существующих моделей с помощью экспериментальных методов рентгеновской и нейтронной дифракции. В параграфе 1.3. изложены основные принципы концепции сольватационных избытков. В параграфе 1.4. описывается практика применения концепции сольватационных избытков для случая бинарных и тройных систем, приведены выражения для расчета для растворов неэлектролитов и 1:1, 2:1 и 1:2 растворов электролитов и тройных систем растворов электролитов с общим ионом. Параграф 1.5. посвящён структуре растворителя.

Главы 2, 3 и 4 представляют собой описание расчётной части, проведенного исследования. В главе 2 проведен расчет СИ для 56 бинарных систем растворов электролитов на основе данных по активности растворителя. В параграфе 2.1. для 2:2 растворов электролитов на примере сульфатов двухзарядных катионов обсуждается влияние увеличения заряда иона на характеристики локальных структур водных растворов путем сравнения полученных результатов по формуле с ранее приведенными в литературе зависимостями СИ для 1:1 электролитов. В параграфе 2.2.1. приведен вывод формул для расчета СИ для 3:1 и 1:3 растворов электролитов. В 2.2.2. изложена методика расчета СИ для бинарных растворов электролитов из экспериментально определяемых изопиестических данных активности растворителя при различном выборе базовых структурных единиц. В параграфе 2.2.3. методом расчета СИ проведена оценка процессов в растворе 4:1 электролитов, на примере ThCl_4 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Так как в процессе исследования возникла необходимость оценки применения концепции СИ с учетом соответствующих констант гидролиза солей, в параграфе 2.2.4. такая оценка показана на примере $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$. В параграфе 2.3. приведены результаты расчетов СИ класса электролитов 2:1 и 1:2 из изопиестических данных активности растворителя с учетом заряда катиона. Исследованы следующие бинарные

системы: а) без гидролиза (29) - $MgCl_2$, $MgBr_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Mg(CH_3COO)_2$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $Zn(NO_3)_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdI_2 , $Cd(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $CaBr_2$, $CoCl_2$, $CoBr_2$, $Co(NO_3)_2$, $MnCl_2$, $NiCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, UO_2Cl_2 , $UO_2(NO_3)_2$, $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaI_2 , $Ba(ClO_4)_2$, $Ba(CH_3COO)_2$ и б) с гидролизом (8) - MgI_2 , $Mg(ClO_4)_2$, $Zn(ClO_4)_2$, ZnI_2 , $Ca(ClO_4)_2$, CaI_2 , CoI_2 , $UO_2(ClO_4)_2$.

В главе 3 проведен расчет СИ для тройных систем с общим ионом по линии насыщения и в области гомогенности растворов. В параграфе 3.1 проводился расчет СИ для системы $KCl - MgCl_2 - H_2O$ по линии насыщения KCl , где $a_{\pm KCl} = const$. В параграфе 3.2. методика расчета СИ применена во области гомогенности раствора, для этого необходимо знать величины активности как минимум двух компонентов раствора, чтобы использовать уравнения Гиббса – Дюгема и Дюгема – Маргулеса. Из опубликованных данных давления паров воды и значений химического потенциала $NaCl$ для систем $NaCl - CaCl_2 - H_2O$ и $NaCl - CdCl_2 - H_2O$ произведен расчет величин СИ в области гомогенности данных систем.

В главе 4 концепция сольватационных избытков применена для неводных растворов электролитов. Для расчета по формуле для 1:1 электролитов использовались данные по коэффициентам активности неводных растворов электролитов, а для расчета мольных долей компонентов учитывалась величины молярности растворителя в анализируемых системах.

Далее в работе представлены основные результаты работы и выводы, а также список цитируемой литературы. Кроме этого, работа включает в себя 3 приложения, в которых представлен весьма обширный материал численных значений сольватационных избытков, рассчитанный для всех бинарных и тройных систем, исследованных в рамках работы.

После знакомства с текстом работы и беседы с автором, складывается впечатление, что **научные положения и выводы работы представляются вполне достоверными и 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 З. Г. Кузнецовой.

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. Возможно ли отдельное определение сольватационных избытков по катионам и анионам? (Такие попытки для определения коэффициентов

активности катиона и аниона предпринимались неоднократно, Бейтс, Робинсон).

2. В весьма обширном приложении приведены значения сольватационных избытков по одним и тем же бинарным системам, а именно сульфатам двухзарядных катионов. Расчет проводился из разных экспериментальных данных: из коэффициентов активности электролитов и из данных активности растворителя. Полученные значения несколько различаются для одних и тех же СИ. Каким из них следует отдать предпочтение и каким отдает предпочтение сам автор?
3. Как автор оценивает степень надежности разделения сульфатов двухзарядных катионов на разделенные или контактные ионные пары на основе концентрационных зависимостей СИ? Какие методы следует привлечь для повышения надежности такого разделения?
4. В главе 3 (посвященной трехкомпонентным системам $\text{CdCl}_2(\text{CaCl}_2) - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$) достаточно скудно обсуждаются полученные значения СИ. Чем это вызвано? Следует отметить, что полученный результат заслуживает более детального рассмотрения.
5. Какую пользу могут оказать данные по сольватационным избыткам для практического использования растворов электролитов?

Анализируя в целом результаты, полученные в диссертации З. Г. Кузнецовой, следует отметить, что высказанные выше замечания и вопросы имеют уточняющий или дискуссионный характер, не затрагивают положительного впечатления от работы в целом и не снижают ее теоретической и практической значимости.

Считаю, что диссертация З. Г. Кузнецовой представляет собой законченную научно-исследовательскую работу на актуальную тему, выполненную самостоятельно на весьма высоком научном уровне, результатами которой следует ознакомить научные группы, занимающиеся исследованием концентрированных растворов электролитов и неэлектролитов: 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 Зинаиды Геннадьевны Кузнецовой «Характеристики локальных структур водных и неводных растворов электролитов по данным об активности растворителя» 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, Зинаида Геннадьевна Кузнецова, 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» ИММиТ СПбПУ 01 сентября 2014 г. (протокол № 1).

Заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» Института металлургии, машиностроения и транспорта ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный Политехнический университет» д.х.н., проф.



(Handwritten signature)
(Соколов И.А.)

Подпись <i>И.А. Соколов</i>
УДОСТОВЕРЯЮ
Ведущий специалист
по кадрам <i>Д.В. Осипов</i>
«04» сентября 2014 г.