

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Зинаиды Геннадьевны Кузнецовой «Характеристики локальных структур водных и неводных растворов электролитов по данным об активности растворителя», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия)

Актуальность. Совокупность задач, рассматриваемых в диссертации, включает круг вопросов, связанных с анализом, моделированием и математической обработкой значений, полученных с помощью применения концепции сольватационных избытков (СИ). Сольватация – важнейший фактор, обуславливающий растворимость веществ, их распределение между фазами, электролитическую диссоциацию, кинетику, механизм и равновесие реакций в растворах. С развитием инструментальных методов исследования физико-химических систем стало ясно, что на микроуровне раствор обладает определенными локальными характеристиками, которые зависят от вида компонентов, их концентрации и внешних условий: температуры и давления. На сегодняшний день накоплен большой экспериментальный материал. Имеются достоверные базы данных величин активности, коэффициентов активности и осмотических коэффициентов электролитов, полученные изопиестическим методом или путем измерения ЭДС. Спектральными методами установлено существование локальных структур в растворах, объясняемое процессами сольватации растворенного вещества или его ассоциации.

Более конкретные цели включают получение характеристик локальных структур раствора из данных по активности растворителя, что является актуальным и логически обоснованным развитием феноменологической теории. В целом рецензируемое диссертационное исследование, выполненное на кафедре физической химии Химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета,

является частью и развитием проводимых в лаборатории работ, актуальность которых определяется фундаментальной и практической значимостью исследуемых систем, нетривиальностью вопросов моделирования и описания физико-химических свойств как бинарных, так и тройных систем.

Научная новизна работы связана:

с развитием методов моделирования, в частности, с определением локальных характеристик водных и неводных растворов по данным активности растворителя с применением концепции СИ для выбранных бинарных и тройных систем.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации определяется развитием концепции СИ как подходу для описания физико-химических свойств бинарных и тройных систем с общим ионом.

Работа изложена на 178 страницах текста, включающего четыре главы, выводы, список цитированной литературы и приложение. Библиография насчитывает 78 наименований.

Во Введении традиционно обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость. **Первая** глава посвящена обзору литературы, обосновывается цель исследования, приводится общая характеристика работы и определяется концепция сольватационных избытков. Приведено описание теории растворов Кирквуда – Баффа. **Вторая** глава посвящена бинарным растворам электролитов. Проведен расчет СИ для 56 бинарных систем растворов электролитов из данных по активности растворителя. В **Третьей** главе проведен расчет СИ для тройных систем с общим ионом по линии насыщения и в области гомогенных растворов. Расчетные результаты не вызывают сомнений и представляются надежными.

В Четвертой главе представлены локальные характеристики неводных растворов электролитов 1:1.

Отмечу, что автор впервые проводит расчет СИ для бинарных систем водных растворов 2:2, 3:1, 1:3 4:1 электролитов. Концепция СИ поясняет суть величин активности и коэффициентов активности компонентов раствора как мер отклонения реальных растворов от идеальных.

Основные вопросы и замечания:

1. При анализе термодинамических аспектов теории растворов электролитов, как правило, используют термодинамическую модель Питцера. Проводили ли сравнение расчетных результатов по теории Кирквуда-Баффа, используемой в диссертации, с расчетами по модели Питцера? Если нет, то почему?
2. В работе указывается (стр. 20 диссертации), что при выводе термодинамического определения СИ (сольватационных избытков) использовали уравнения Гиббса-Дюгема и Дюгема-Маргулеса. Не совсем ясно, что вообще означает фраза «термодинамическое определение СИ»? Определение в смысле терминологии или практическое определение по экспериментальным данным? Кроме того, если говорить об уравнении Гиббса-Дюгема, то существует и принято в мировой литературе в настоящее время его общее представление как одного из фундаментальных уравнений (конечный результат применения преобразований Лежандра к фундаментальному уравнению Гиббса для внутренней энергии). Поэтому указывать на две частные формы одного и того же уравнения [(16) и (17)] как основы «термодинамического определения», очевидно, излишне.
3. В главе 3 проведен расчет СИ для тройных систем с общим ионом по линии насыщения. Что в данном случае является линией насыщения? Требуется более корректная формулировка. Почему для описания – графического представления свойств - систем с общим ионом автор не использует диаграммы Йенеке как один из наиболее

удачных и используемых в практике методов представления данных в подобных случаях?

4. Сольватационные избытки – один из основных моментов диссертации. В то же время хотелось бы, чтобы их практическая значимость была бы более полно представлена в тексте работы.

В работе при анализе результатов теории недостаточно привлечены экспериментальные данные, на основе которых можно было бы ожидать более полное подтверждение выводов, включая и анализ локальных характеристик водных и неводных растворов по данным об активности растворителя.

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке работы З.Г.Кузнецовой. Положения и результаты, выносимые на защиту, вполне обоснованы и следуют из содержания диссертации.

Диссертация соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия. Содержание диссертации отражено в публикациях, представленных в автореферате; текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Апробация работы включает доклады на 2 международных научных конференциях. По результатам опубликованы 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Диссертация З.Г.Кузнецовой является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение ряда проблем, имеющих значение для развития феноменологической теории, направленное на развитие и совершенствование физико-химических методов исследования и термодинамического моделирования.

В целом по научному уровню и новизне результатов исследования работа З.Г.Кузнецовой отвечает квалификационным признакам ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Работа соответствует требованиям п. 7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденным Постановлением

Правительства РФ от 30.01.2002, № 74 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства Российской Федерации от 20.06.2011 года № 475). Таким образом, З.Г.Кузнецова заслуживает присуждения степени кандидата химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия).

Официальный оппонент – Ольга Леонидовна Лобачева,
кандидат химических наук, доцент,
кафедра Общей и физической химии
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»
199106, Санкт-Петербург, В.О., 21^{-я} линия, д.2
Телефон: 8(812)328-84-56
olga-59@yandex.ru

О.Л.Лобачева

Подпись доцента О.Л.Лобачевой заверяю:



Подпись О.Л. Лобачевой
заверяю:
руководитель отдела Яновская Е.Р. Яновицкая
дефектопроизводства
" 11 " 09 20 14 г.