

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации

КУЗНЕЦОВОЙ Зинаиды Геннадьевны

"ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛОКАЛЬНЫХ СТРУКТУР ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ
РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО ДАННЫМ ОБ АКТИВНОСТИ

РАСТВОРИТЕЛЯ", представленной на соискание

ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 – физическая химия

Несмотря и, возможно, во многом благодаря отсутствию до настоящего времени достаточно общей, качественно и количественно обоснованной теории растворов, исследователями не перестают предприниматься усилия с различных направлений современной науки для продвижения в решении этой проблемы, в попытках вскрытия механизмов физических и химических взаимодействий в растворах, исследования образующейся в результате их структуры, в разработке достаточно корректного и строгого расчетного аппарата (термодинамического, в первую очередь) описания этих взаимодействий и структурных характеристик растворов.

Одним из весьма перспективных подходов в связи с этим является концепция сольватационных избытков (СИ), базирующаяся на идее установления взаимосвязи и описания структурных особенностей растворов с их экспериментально определяемыми термодинамическими характеристиками (избыточными функциями, активностями растворителя и др.). Во многом идейный и расчетный аппарат этой методологии уже разработан и апробирован на некоторых классах растворов – водных бинарных, в первую очередь, причем относительно несложных по составу.

В силу сказанного **актуальность** темы данного диссертационного исследования, посвященного, в первую очередь, развитию и применению расчетного аппарата методологии СИ для различных по составу и сложности

бинарных и тройных водных растворов, а также и для ряда существенно отличных по природе неводных растворов, сомнений не вызывает.

Считаю необходимым отметить структурированность работы, последовательность решения соискателем всех основных задач исследования. Изучив предварительно имеющиеся подходы к описанию структурных характеристик растворов, диссертант затем тщательно проработала концепцию СИ, исследовала её возможности и расчетный аппарат для различных по компонентности и природе растворов электролитов и применила его для изучения чрезвычайно большого массива экспериментальных термодинамических данных по бинарным и тройным водным и неводным растворам электролитов.

Как результат, достигнуты все основные задачи исследования, ключевая из которых – расчет сольватационных избытков для всех указанных выше растворов и их интерпретация с искомым позиций взаимосвязи состав-структура-свойство.

В целом данная диссертационная работа характеризуется достаточной глубиной проработки основных задач исследования. Необходимо, тем не менее, отметить появление ряда **вопросов**, возникших при чтении диссертации.

1. В начале главы 1 (раздел 1.1) соискатель пытается кратко и последовательно описать взаимодействия в растворе, рассматривая их как совокупность процессов ассоциации и сольватации (с.10 внизу). Но уже через несколько строк (с.11, начало второго абзаца) в работе говорится о сольватации **ионов** в растворе. Но откуда ионы взялись, если в растворе выше рассматриваются только процессы ассоциации и сольватации? Возможно, автор с самого начала подразумевал, но не упомянул и о диссоциации (или самой по себе, или как продукта процесса сольватации...)?

2. Далее в главе (конец раздела 1.1 и раздел 1.2) по вопросам моделирования растворов и теориям растворов практически ничего конкретного не приводится кроме некоторых общих соотношений по расчету

функций распределения молекул растворителя вокруг частиц (ионов) растворенного вещества, статистического подхода к их описанию (отчасти, конечно, это понятно – нет полноценных теорий и моделей растворов), которые в дальнейшем не используются. Хотелось бы поэтому знать, какие из стоящих перед диссертантом задач эта методология не позволяет решить.

3. В связи с чем и сразу следующий вопрос – что может дать (в плане решения стоящих задач) используемая далее концепция СИ (сольватационных избытков), каковы её преимущества перед другими подходами. Отмечу, что изложена она (раздел 1.4) достаточно формально (формализовано) – соотношений много, но их интерпретации, иллюстрации явно не хватает.

А вот раздел 1.5 и заключение – наоборот, совсем не формализованы, их изложение носит слишком общий, качественный, "описательно-философский" характер (что вряд ли можно считать здесь большим достоинством).

4. В середине абзаца ниже формулы (55) (с.36) не очень понятно, что означает "...значениям функции $d\ln\gamma_{\pm}$ ($d\ln\alpha_{\pm}$)...". Я имею в виду знак " d " – раз речь идет о функции, то, видимо, должно быть либо без этого знака, либо со знаком " Δ " разности (а не дифференциала " d ").

5. Почему, как указано в работе (с.40), при переходе от шкалы моляльностей к рациональной падает точность расчета коэффициентов активности (т.е. и СИ)? Это связано лишь с дополнительными арифметическими действиями (т.е. с ошибками округления) или с более глубокими причинами?

6. В работе автором представлено (с.43 и далее) несколько схем расчета СИ – в зависимости от предполагаемого (выбранного) ионного состава (на какие ионы распадается сложный электролит). Вопрос – разработан ли в методе СИ некий общий критерий выбора оптимального (наиболее адекватного) разбиения молекулы (частицы) на ионы?

7. Не очень понятно, о каких соотношениях для СИ, получаемых "...делением уравнения Гиббса-Дюгема (16) на уравнение Дюгема-Маргулеса (17)..." говорится в работе (с.47-48). Кроме того, какое деление здесь подразумевается – ведь правые части обоих уравнений равны нулю?

8. Ряд использованных для расчетов СИ литературных значений констант устойчивости (нестойкости) различных комплексов ионов металлов в растворе (галогенидных, гидроксо- и др.) являются на сегодня несколько устаревшими (например, из Справочника химика, т.3, 1964 г.). То же относится и к ряду литературных значений коэффициентов активности (из обзорной работы Микулина, 1968 г.) и др. Не проверяли ли Вы, насколько это может сказаться на выводах – сохранится ли качественно картина взаимодействий в растворе и будут лишь непринципиальные количественные уточнения, или же более современные данные существенно корректируют представления о взаимодействиях в растворе (с позиций концепции СИ).

Несмотря на достаточно многочисленные вопросы и замечания рецензируемая работа оставляет самое благоприятное впечатление, а возникшие вопросы во многом лишь отражают многообразие, сложность и важность решаемых (в целом, достаточно успешно) диссертантом проблем, подчеркивают интерес, который возникает при чтении работы.

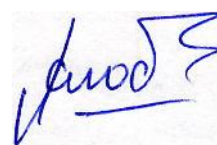
Все основные результаты и выводы обладают необходимой новизной и достоверностью, их обоснованность подтверждается согласованием с независимыми достоверными данными, их апробацией и публикациями. Они имеют значительную как научную, так и практическую ценность.

Диссертация написана достаточно ясным языком, количество опечаток минимально. Основные результаты работы достаточно полно представлены в опубликованных работах. Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации.

Все вышеизложенное позволяет заключить, что данная диссертационная работа по своему уровню, совокупности проведенных исследований, научной и практической значимости, новизне, достоверности

полученных результатов является законченной научной работой и отвечает всем требованиям П.9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 "О порядке присуждения ученых степеней"), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **КУЗНЕЦОВА З.Г.** заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Профессор кафедры физической химии
Санкт-Петербургского государственного
технологического института (технического
университета), докт. хим. наук, проф.



А.А.Слободов

16 сентября 2014 года

