

## ОТЗЫВ

**официального оппонента по диссертации Казака Антона Сергеевича на тему «Концепция сольватационных избытков и её применение в изучении водных растворов электролитов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.**

В диссертации Казака А.С. развивается теория расчета сольватационных избытков и их интерпретация для объяснения и прогнозирования свойств растворов, главным образом, водных растворов электролитов. Строение растворов электролитов продолжает оставаться недостаточно изученным. Экспериментальные методы исследования структуры растворов (спектроскопические, ядерного магнитного резонанса, кондуктометрические) дают неполные сведения о ближнем окружении частиц. Теоретическое описание сольватации ионов затруднено условностью разделения энергий переноса электролитов в раствор на отдельные ионные составляющие. Поэтому необходимо развитие теории, позволяющей на основе строгих термодинамических расчетов, базирующихся на экспериментально определенных коэффициентах активности, получить картину как ближнего, так и дальнего сольватационного окружения частиц в растворе. Решению этой **актуальной задачи** и посвящена рассматриваемая диссертация.

В диссертации для большого числа бинарных и 3-компонентных растворов рассчитаны зависимости сольватационных избытков ионов и молекул растворителя от концентрации раствора. На основе полученных зависимостей сделаны выводы о преимущественном составе ближней и дальней сольватационных сфер частиц, их сольватационных числах, степени регулярности строения растворов, о процессах ступенчатого комплексообразования или агрегации сольватированных ионов в ассоциаты,

о механизме образования кристаллогидратов. Все выводы являются достоверными и научно обоснованными массивом компьютерных термодинамических расчетов и сопоставлением полученных зависимостей для большого числа различных систем. На с. 54 - 55 диссертации приведена детальная методика определения абсолютных и относительных погрешностей рассчитанных сольватационных избытков, не вызывающая замечаний. В системе HF – H<sub>2</sub>O для расчета сольватационных избытков были экспериментально определены коэффициенты активности в широком диапазоне концентраций и температур. Использовали потенциометрический метод с монокристаллическими лантанфторидными электродами, сохраняющими линейную функцию до концентрации 6 моль/кг, что также подтверждает достоверность результатов работы.

Все термодинамические расчеты и эксперименты выполнены по оригинальным методикам и привели к новым результатам. Хотя концепция сольватационных избытков была выдвинута научным руководителем диссертанта, профессором А.А. Пендиным в 1970-ых годах, благодаря своей широте и всеобъемлемости по отношению к строению и термодинамике растворов этот метод продолжает развиваться и приводит к новым научным выводам. В рассматриваемой диссертации особую **научную новизну** представляет расширение метода сольватационных избытков на растворы несимметричных электролитов 2:1 (соли магния, кальция и уранила) и 1:2 (сульфаты и серная кислота), а также на 3-компонентные системы, в том числе содержащие малорастворимое соединение (системы KCl – NaCl – H<sub>2</sub>O, KNO<sub>3</sub> – NaNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – PbSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>O). Несомненной научной новизной обладают и экспериментально определенные потенциометрическим методом избыточные термодинамические функции в системе HF – H<sub>2</sub>O, особенно при температурах выше 308 К.

**Практическое значение** рассматриваемой диссертации состоит, в первую очередь, в развитии теории растворов электролитов, позволяющей

делать выводы о строении растворов и механизме процессов, протекающих с их участием. Например, механизм кристаллизации сульфатов свинца и кальция важен для совершенствования технологии очистки сточных вод металлургических предприятий. Использование метода сольватационных избытков несомненно прояснило бы механизм кристаллизации гидраргиллита из Байеровских растворов и позволило бы сократить время декомпозиции. Очень интересен вывод об особом поведении нитрат-иона, заключающемся в меньшей регулярности распределения электролита по отношению к воде. Этим можно объяснить высокую экстрагируемость нитратов уранила и лантаноидов по сравнению с другими солями.

По диссертации имеются следующие замечания и вопросы.

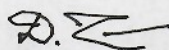
1. Разделы 2.3 и 2.4 в обзоре литературы содержат только 3 ссылки на статьи научного руководителя и 1 на работу Робинсона и Стокса. По существу в этих разделах излагаются методики расчетов, а не обзор литературы.
2. На с. 44 по зависимостям сольватационных избытков органических компонентов от их мольной доли оценен сольватационный радиус ферроцена, который оказался равным его кристаллографическому радиусу. Почему сольватация не приводит к увеличению радиуса ферроцена?
3. На с. 58 при расчете сольватационных избытков в качестве структурного элемента растворов принят катион  $H^+$ , хотя логичнее было бы считать таковым катион гидроксония.
4. В табл. 2 на с. 68 гидратное число растет от катиона лития к катиону цезия. Как объяснить рост в этом направлении подвижности ионов и электропроводности растворов?
5. На с. 123 и 124 утверждается специфическая сорбция катионов магния на поверхности хлорида натрия, что противоречит правилу Фаянса – Панета. Там же рассматривается ионообменное равновесие между катионами магния в растворе и в поверхностном слое

кристаллов. Однако ионный обмен протекает между ионами в растворе и в слое Штерна – Гельмгольца.

Сделанные замечания являются дискуссионными и не затрагивают основного содержания работы. Диссертация выполнена по актуальной тематике, содержит новые научно обоснованные, достоверные и практически значимые выводы. Основные результаты достаточно полно опубликованы в 5 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Можно заключить, что диссертация Казака Антона Сергеевича является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи получения информации о структурных характеристиках распределения ионных подсистем и растворителя в растворах электролитов на основании экспериментально определяемых избыточных термодинамических функций, имеющей значение для развития термодинамической теории растворов электролитов, что соответствует требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертант заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Официальный оппонент, д.х.н., проф., заведующий кафедрой общей и физической химии ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»



Д.Э. Чиркст

Санкт-Петербург, 21 линия, д. 2. Тел. (812)-328-84-92, 328-84-56

e-mail: [ofn@spmi.ru](mailto:ofn@spmi.ru)



Подпись: Д.Э. Чиркста  
Исполнитель: Е.Р. Яновицкая  
начальник отдела  
испытаний и  
производства

30 " 04 20 14 г.