

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии совета Д 212.232.40
при Санкт-Петербургском государственном университете

Комиссия совета Д 212.232.40 на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук в составе: председателя - доктора химических наук, профессора Михельсона К.Н. и членов комиссии — доктора химических наук, профессора Жукова А.Н., доктора химических наук, профессора Ермаковой Л.Э. на основании ознакомления с кандидатской диссертацией Казака Антона Сергеевича на тему «Концепция сольватационных избытков и ее применение в изучении водных растворов электролитов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 - физическая химия и состоявшегося обсуждения приняла следующее заключение:

1. Диссертационная работа Казака Антона Сергеевича на тему «Концепция сольватационных избытков и ее применение в изучении водных растворов электролитов» представляет собой законченное самостоятельное исследование, посвященное актуальной теме – возможности делать вывод о локальных составах сольватов частиц, составляющих систему, на основании экспериментально определяемых избыточных термодинамических функций компонентов раствора делать вывод о локальных составах сольватов частиц, составляющих систему, с последующей интерпретацией полученных результатов. Диссертация прошла проверку в системе Black Board на предмет выявления объема текстовых совпадений между текстом диссертации и источниками, авторство которых установлено, для рассмотрения диссертации как оригинальной научно-квалификационной работы. Текстовых совпадений менее 3%. Диссертация А.С.Казака может считаться полностью оригинальной авторской научной работой.

Диссертационная работа соответствует заявленной специальности 02.00.04 - физическая химия и профилю диссертационного совета. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

2. Для развития современной теории концентрированных растворов электролитов необходимы представления о локальных составах компонентов системы. Большинство работ в этой области посвящены либо структурным методам исследования (рентгеновская и нейтронная дифракция), либо методам теоретических расчетов на основании сложившихся моделей. Для большинства рассмотренных в работе систем методы структурных исследований не могут быть использованы, вследствие малости масс рассматриваемых ионов.

Цель исследования состояла в попытке связать экспериментально определяемые избыточные термодинамические характеристики компонентов системы с локальными структурными образованиями, возникающими в растворах. Данное рассмотрение является новым методом, устанавливающим связь классической термодинамики с параметрами, характеризующими локальное распределение ионных подсистем и растворителя: преимущественное сольватирование тех или иных компонентов, комплексообразование, агрегацию и др.

3. Научная новизна диссертационного исследования:

1) В работе вычислены величины сольватационных избытков для широкого спектра бинарных водных растворов 1-1, 1-2, 2-1 электролитов. Показаны характерные зависимости получаемых величин с имеющимися представлениями о локальных составах рассматриваемых систем. Проведенная в работе интерпретация результатов показывает хорошую согласованность со сложившимися представлениями описания локальных сольватов в исследованных растворах.

2) Проведено развитие концепции сольватационного избытка на ряд тройных растворов 1–1 и 1–2 электролитов.

3) Строго определены границы применимости концепции СИ при рассмотрении концентрированных растворов электролитов, в том числе необходимые условия при выборе базовых структурных составляющих раствор.

4. Комиссия отмечает следующие основные результаты диссертационной работы:

1) В работе проведено обобщение и развитие концепции сольватационного избытка для описания бинарных и многокомпонентных растворов электролитов. Строго обоснованы и сформулированы выражения, связывающие общепринятые и экспериментально определяемые термодинамические характеристики системы с вычисляемыми величинами.

2) Определены граничные условия вычисляемых сольватационных избытков. Введено понятие «стехиометрического ограничения», которое отвечает максимально регулярному распределению компонентов системы, аналогом которого является модель Гоша, в которой имеются две кубические ионные подрешетки, узлы которых максимально удалены друг от друга, а пространство между ними заполнено частицами растворителя.

3) В работе предложен метод определения характеристики сольватации ионных подсистем — величины, аналогичной лигандному числу и числу гидратации.

4) Выведены соотношения для расчета сольватационных избытков в трехкомпонентных растворах, находящихся в равновесии с твердой фазой малорастворимого электролита, его кристаллогидрата или двойной солью. На примере нескольких таких систем проведено исследование процессов ионной агрегации и комплексообразования.

5) Экспериментально потенциометрическим методом определены избыточные термодинамические функции водных растворов HF в интервале

температур $25\div 55^{\circ}\text{C}$. Проведен анализ изменения сольватационных избытков этой системы в зависимости от температуры.

6) Выведены соотношения и описаны методы расчета сольватационных избытков в трехкомпонентных системах с общим ионом. На примере четырех, важных с практической точки зрения систем, проведены расчеты для различных сечений фазовых диаграмм и дан их анализ.

7) Особенно следует отметить метод определения базовых структурных элементов растворов электролитов с использованием «стехиометрического ограничения», которое обусловлено строгой термодинамической трактовкой излагаемым представлениям в рамках концепции сольватационных избытков.

5. Практическая значимость результатов диссертационной работы:

Вычисленные величины сольватационных избытков пополняют базу данных по термодинамическим свойствам растворов электролитов. Обнаруженные в работе закономерности могут быть использованы для прогнозирования свойств растворов и развития теории концентрированных растворов. Полученные автором фундаментальные термодинамические величины могут быть использованы в учебных пособиях и справочниках.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 6 печатных работах автора, в том числе в 6 статьях в научных журналах и изданиях, включенных в перечень рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, рекомендованный ВАК. Две работы опубликованы в материалах российских и международных конференций.

6. Комиссия рекомендует:

6.1. Принять к защите на диссертационном совете Д 212.232.40 кандидатскую диссертацию Казака Антона Сергеевича на тему «Концепция сольватационных избытков и ее применение в изучении водных растворов

электролитов» как соответствующую профилю диссертационного совета по специальностям 02.00.04 - физическая химия.

6.2. Утвердить официальными оппонентами:

- доктора химических наук, профессора Слободова Александра Арсеньевича (ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»);

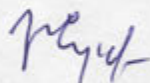
- доктора химических наук, профессора Чиркста Дмитрия Эдуардовича (ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»).

6.3. Утвердить в качестве ведущей организации Санкт-Петербургский государственный политехнический университет.

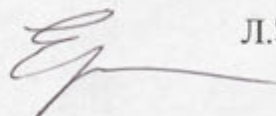
Члены комиссии:



К.Н. Михельсон



А.Н. Жуков



Л.Э. Ермакова

Выписка из протокола №5

Заседания диссертационного совета Д 212.232.40

31 марта 2014 года

Присутствовали: 17 членов совета из 25

Повестка дня: п3 Приём диссертации к защите Казака Антона Сергеевича

Комиссия в составе , Михельсон К.Н д.х.н. профессор председатель Ермакова Л.Э., д.х.н. профессор и Жуков А.А д.х.н.профессор рассмотрели представленную в совет диссертацию Казака Антона Сергеевича **«Концепция сольватационных избытков и ее применение в изучении водных растворов электролитов»**, на соискание ученой степени кандидата химических наук, представили заключение экспертной комиссии, в котором говорится, что данная диссертация соответствует основной специальности совета 02.00.04 физическая химия Количество текстовых совпадений не превышает 3 %. Комиссия рекомендует принять данную диссертацию к защите.

На заседании присутствовали 7 докторов химических наук по специальности 02.00.04

Постановили: Принять названную диссертацию к защите, как соответствующую профилю совета Д 212.232.40 по специальности 02.00.04 –физическая химия .

Разрешить печатать автореферат.

Предполагаемая дата защиты – 05 июня 2014 г.

Утвердить **официальными оппонентами** по диссертации:

доктора химических наук, профессор
Слободов Александра Арсеньевича
Санкт-Петербургский государственный технологический институт

доктора химических наук, профессор
Чиркст Дмитрий Эдуардович
ФГБОУ ВПО Национальный минерально- сырьевой университет «Горный»в

– Утвердить ведущей организацией
Санкт-Петербургский государственный Политехнический университет

Секретарь совета



Н.Г.Суходолов