

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Косовой Дарьи Александровны

**«Термодинамические свойства индивидуальных веществ
и фазовые равновесия в системах на основе серосодержащих
солей аммония»»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Д.А.Косовой посвящена определению и последующему описанию термодинамических свойств бинарных и тройных растворов в системах на основе серосодержащих солей аммония, включая условия устойчивости фаз и построение термодинамических моделей индивидуальных веществ: сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; гексагидрат сульфата аммония-магния $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, безводный аммония-магния сульфат $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$; органические производные сульфата аммония $[\text{NH}_4]^+[\text{XSO}_3]^-$ – сульфамат аммония ($\text{X} = \text{NH}_2^-$) и метансульфонат аммония ($\text{X} = \text{CH}_3^-$)

Актуальность работы определяется необходимостью расширять термодинамические базы данных для описания свойств систем, включая водные растворы аммоний – содержащих солей. Развитие методов и областей применения термодинамического моделирования невозможно без создания согласованных баз термодинамических данных. С другой стороны, прямым применением полученных данных является оптимизация условий использования азотистых удобрений, эффективность использования которых в существенной степени связано с поведением водных растворов соединений.

Анализ содержания работы. Диссертация изложена на 152 страницах машинописного текста (включая приложение), содержит 72 рисунка и 52

таблицы. Список цитируемой литературы состоит из 163 наименований. Работа включает в себя следующие главы: «Введение», «Обзор литературы», «Экспериментальная часть», «Расчетная часть», «Обсуждение результатов работы», «Основные результаты», «Выводы», «Список литературы» и «Приложение».

В I-й главе «Введение» представлено общее обоснование целей и задач работы.

Глава II «Обзор литературы» посвящена в основном описанию имеющихся термодинамических данных по вышеуказанным соединениям. При этом проведено сравнение данных из разных источников и критический анализ этих данных, включая точность используемых методов, чистоту материалов и корректность постановки экспериментов при их получении. Кроме того, приведен анализ методов обработки термодинамических данных для их компактного представления. Подробно изложены достоинства и недостатки различных способов представления, в том числе формы представлений теплоемкости индивидуальных веществ, записи экстенсивных характеристик: объем, энергия Гиббса и их связи с интенсивными свойствами (плотность, парциальные давления, концентрации). Отдельное внимание уделено особенностям описания свойств растворов электролитов, где рассмотрены особенности моделей Питцера-Симонсона-Клегга и Лалиберте.

Глава III «Экспериментальная часть» содержит два раздела, в том числе «Синтез и идентификация соединений», «Методики измерений и аппаратное оформление экспериментов», включающие описание использованных материалов и приборов, а также подробное описание экспериментов по определению термодинамических свойств индивидуальных веществ, включая калибровочные эксперименты; эксперименты для изучения фазовых равновесий «твердое-жидкое» и «жидкое-пар», дающие фактически построение фазовых диаграмм с указанием растворимостей и давлений насыщенных паров; экспериментальное определение плотностей растворов.

В главе IV «Расчетная часть» приведены формулы для представления результатов измерений термодинамических свойств индивидуальных веществ: **теплоемкости** кристаллических фаз и основных термодинамических функций и $H^0(T) - H^0(0)$ в расчете на один моль, и мольной энтропии $S^0(T)$; способы представления избыточной энергии Гиббса растворов и избыточного объема. Указано, какое программное обеспечение использовали при обработке и, для некоммерческих продуктов, где можно с ним ознакомиться.

Глава V «Обсуждение результатов» содержит подробное описание всех результатов, полученных в работе. К наиболее значимым с моей точки зрения результатам, полученным в диссертации можно отнести:

1. Практически полный набор термодинамических данных (изобарная теплоемкость, относительная энтальпия и энтропия) соединений $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, а также теплота их растворения в воде и свойства растворов;
2. Устойчивость (неустойчивость) твердых фаз соединений $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ (их температуры плавления/разложения).
3. Построенное описание термодинамических свойств жидких растворов с помощью параметров, полученных для двойных систем;
4. Методика определения параметров эвтектической точки с помощью метода ДСК.

Научная и практическая значимость..

Научная значимость полученных результатов в первую очередь связана с получением **новых данных** с высокой надежностью:

1. Определены теплоемкости и рассчитаны термодинамические функции веществ $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ в широком диапазоне температур;
2. Определены энтальпии растворения $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ в воде при 298.15 К;

3. Установлено существование фазовых превращений у $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$, а также высокотемпературного фазового перехода $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, определены его параметры;

Разработанный метод определения параметров эвтектической точки по данным ДСК может эффективно применяться и для других систем. В настоящей работе возможности метода наглядно продемонстрированы на системах $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$.

Хочется отметить и часть работы, посвященную описанию равновесия в тройной системе $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, где построены функции, описывающие зависимости энергий Гиббса.

Практическая значимость, что хорошо отражено в тексте автореферата и диссертации, состоит в необходимости и возможности анализа систем на основе аммоний-сульфатных веществ при выборе условий их использования.

Имеются и некоторые замечания по данной работе:

1. При синтезе материалов и их аттестации используется РФА, который позволяет обнаружить наличие примесных фаз в количестве не менее 2-3 %. Если химическая чистота веществ не вызывает сомнений, то следовало постоянно учитывать, что фазовый анализ имеет ограниченную точность;
2. Обсуждение различий в свойствах микрокристаллического порошка и макрокристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выглядит неубедительным. При перетирании, конечно, уничтожаются области спаянности кристаллов, но появляются свободные поверхности, которые также являются областями с повышенными искажениями. Трудно себе представить, что макрокристалл является менее равновесным, чем порошок, полученный из этого же материала. Отсылка к данным о C_{60} также кажется не очень удачной из-за принципиальных различий в размерах систем.

3. Непонятно представление результатов определения параметров W_{ij} , U_{ij} , Z . Если все остальные определяемые характеристики в работе представлены корректно, что однозначно свидетельствует о том, что автор понимает и владеет методами статистической обработки, то в указанных случаях указание таких пределов ошибки дезавуируют точность расчетов параметров. Установить, насколько влияет изменение значений (в пределах указанной ошибки) можно только путем полного пересчета итоговых функций. При этом, все-таки автор дает рекомендуемые для последующих расчетов значения параметров с указанной точностью. Но тогда оценка ошибки просто не имеет смысла.

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации. И экспериментальные навыки, и теоретическая подготовка автора, судя по представленным текстам автореферата и диссертации, находятся на высоком уровне. Особенно хочется отметить четкое и логичное изложение работы, хорошо проиллюстрированное и дополненное необходимыми приложениями.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла апробацию на 14 российских и международных научных конференциях. По результатам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и SCOPUS; из них 3 статьи – в журналах из списка Топ-25 % по критерию импакт-фактора согласно рейтингу Thomson Reuters.

Таким образом, работа Д.А. Косовой на тему «Термодинамические свойства индивидуальных веществ и фазовые равновесия в системах на основе серосодержащих солей аммония» отвечает всем квалификационным признакам кандидатской диссертации. Выводы и рекомендации обоснованы, реферат и публикации отражают содержание диссертации. Работа соответствует требованиям п.2 "Положения о присуждении ученых степеней в Мос-

ковском государственном университете имени М.В. Ломоносова", предъявляемым к кандидатским диссертациям, в которой решена задача термодинамического моделирования систем разной компонентности на основе серосодержащих солей аммония, перспективных для создания новых видов азотных удобрений. Автор диссертационной работы - Косова Дарья Александровна - заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент –
кандидат физико-математических наук
(специальность 01.04.07)
доцент кафедры физической химии
НИТУ МИСиС



Родин Алексей Олегович

Проректор по науке и инновациям
НИТУ МИСиС,



Филонов Михаил Рудольфович

17.11.2017

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

119049, г. Москва,
Ленинский проспект, д.4
Тел: 8 (495) 6384553
e-mail: rodin@misis.ru