

ОТЗЫВ

На автореферат диссертации Косовой Дарьи Александровны «Термодинамические свойства индивидуальных веществ и фазовые равновесия в системах на основе серосодержащих солей аммония» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04-физическая химия

Диссертационная работа Д.А. Косовой посвящена теме, актуальной как с точки зрения установления фундаментальных свойств вещества, так и в связи с практической значимостью для экономики страны. Соискатель показал хорошее знание материала, владения современными методами измерений физико-химических свойств, обработки полученных данных и использования их в базах данных. Измерения термических и термодинамических свойств выполнены на современном оборудовании и с достаточно высоким уровнем точности и достоверности полученных величин, для чего использовалось сочетание различных калориметрических методов в широком температурном диапазоне. Представляет интерес обнаружение фазовых превращений в изученных аммоний-содержащих соединениях, дальнейшее исследование которых позволит уточнить их природу и механизм протекания.

В качестве замечаний к автореферату можно указать следующее.

1. Известно, что соединения аммония претерпевают как чисто структурные фазовые переходы, так и переходы типа «порядок-беспорядок», связанные с ориентационным разупорядочением ионов аммония, причем энтропия второго типа переходов описывается с помощью модели Больцмана $S_{ФП} = R \ln(n_2/n_1)$ (где n_2 – число возможных ориентаций структурного фрагмента (иона) после превращения, а n_1 – до превращения). Помимо этого, барьеры вращательного движения ионов аммония относительно осей имеют достаточно низкие энергии, вследствие чего ионы аммония могут совершать не крутильные колебания, а заторможенное вращение, и это может существенно сказаться на форме кривой температурной зависимости теплоемкости. В данном исследовании соискателем методом адиабатической калориметрии обнаружены аномалии теплоемкости, связанные с фазовыми переходами, однако в автореферате даны только значения их энтальпий, а величины энтропии не приведены, хотя они важны для понимания процессов, происходящих в ходе фазовых превращений.
2. К сожалению, в автореферате не описан метод получения сульфата магния-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, при исследовании которого методом ДСК соискатель не обнаружил фазового перехода при 223 К, описанного ранее в литературе, и не указана его дисперсность. Если это вещество получали дегидратацией шестиводного соединения, то возможно существенное диспергирование вещества при термическом разложении кристаллогидрата. Между тем, соискатель указал, что дисперсный образец шестиводного сульфата магния-аммония показал особое поведение при изучении термического поведения и теплоемкости (отсутствии ФП при 270 К). Предположение соискателя о том, что описанный в литературе переход при 223 К может быть связан с присутствием примеси $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, можно было бы достаточно хорошо подтвердить и оценить возможное содержание примеси, проанализировав энтальпии перехода чистого сульфата аммония (уточнена в данной работе) и литературных данных по энтальпии перехода в $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ по данным Hikita et al.

На мой взгляд, в выводах следовало написать более «осторожную» формулировку о том, что переход не «не существует», а то, что он «не обнаружен».

Возможно, что ответы на указанные замечания нашли свое отражение в тексте рукописи диссертационной работы, а в автореферат не вошли вследствие ограниченности его объема. Указанные замечания не влияют на общую весьма

положительную оценку к содержанию данной работы и квалификации соискателя.

Результаты диссертации опубликованы в 4 статьях в журналах, профиль которых соответствует профилю диссертационной работы, а также представлены на ряде международных и российских конференций, и получили положительный отклик.

Работа соответствует требованиям п.2 "Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова", предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Косова Дарья Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Константин Сергеевич Гавричев

Д.х.н., гл.н.с., зав.лаб. термического анализа и калориметрии Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, ИОНХ РАН
Тел. +7(495)9525782, e-mail: gavrich@igic.ras.ru
Специальность 02.00.04 – физическая химия

