

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**о диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Малютина Алексея Сергеевича на тему:**  
**«Термодинамические модели фаз в водно-солевых системах на основе**  
**сульфатов и нитратов уранила и тория»**  
**по специальности 1.4.4 – физическая химия**

Диссертационная работа А.С. Малютина связана с традиционными задачами расчетов и экспериментального определения термодинамических свойств водно-солевых систем, но ее задачи и результаты распространяются на значительно более широкую область, включающую, в том числе экологические проблемы. Действительно, проблемы выделения радиоактивных примесей из практически значимых материалов (автор указывает, в качестве примера и объекта, фосфогипс) не только остаются актуальными, их значимость растет в связи с возросшими требованиями к содержанию радионуклидов в указанных материалах, принимая во внимание их применение, например, в сельском хозяйстве. Направление исследования, в данном случае, имеет выигрышный характер и в отношении развития и оптимизации методов расчетов термодинамических свойств, не вполне стандартными задачами, которые обнаружились в ходе работы. Диссертация является очередным этапом исследований в области термодинамики водно-солевых систем, одном из направлений лаборатории химической термодинамики кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

**Актуальность** темы диссертации и полученных результатов определяется уже указанными выше направлениями работы, в первую очередь, задачами оптимизации методов определения термодинамических свойств практически значимых систем. Также следует подчеркнуть актуальность объектов, систем на основе сульфатов и нитратов уранила и тория, направленность результатов на моделирование фазовых переходов для целей развития основ процессов выделения радионуклидов из природных минералов и техногенных отходов.

**Рекомендации и выводы**, следующие из содержания диссертации, безусловно, имеют научную и практическую значимость, основные **положения обоснованы**. Объем работы оптимален для представления полученных данных и предлагаемых выводов, 124 страницы, описание и обсуждение результатов представлены во вполне лаконичной и концентрированной форме. Цели работы четко и ясно поставлены, обоснованы. В основной текст включены 20 таблиц данных и 33 рисунка. Структура работы – традиционная: 4 основных раздела – введение, литературный обзор (около 20 стр.), экспериментальная часть, расчетная часть (включающая результаты и их обсуждение), а также 3 дополнительных раздела (заключение, список обозначений, список литературы, 162 источника). В Приложении из 13 разделов дополнительно представлены фазовые диаграммы, в том числе, в сравнении расчетных и литературных данных, таблицы термодинамических свойств.

**Достоверность** экспериментальных результатов, полученных с применением современной приборной базы, а также теоретико-расчетных выводов, в том числе, основанных на собственных экспериментальных данных, не вызывают сомнений. Результаты опубликованы в четырех статьях в научных журналах, апробированы в докладах на 4 конференциях различного уровня.

**Новизна** исследования и его результатов определяется как объектами работы, так и выводами, направленными на развитие методов моделирования многокомпонентных систем, базирующихся на методах Питцера и Питцера-Симонсона-Клегга. Построены термодинамические модели четырех трехкомпонентных систем на основе сульфатов и нитратов уранила и тория. Особый интерес представляет детальный анализ факторов, влияющих на корректность моделирования, например, учет полной или неполной диссоциации компонентов, специфических взаимодействий в растворе. Таким образом, несмотря на отмеченную практическую значимость работы в отношении выделения радионуклидов их природного или техногенного сырья, следует подчеркнуть, что содержание работы носит выраженный фундаментальный характер. Также можно указать на обширное и систематизированное привлечение

экспериментальных результатов, аргументирующих корректность расчетов, целесообразность внесения коррекций, учитывающих особенности данных систем. В то же время, можно согласиться с автором, что разработанные и представленные методология и программное обеспечение могут быть применены для построения термодинамических моделей, расчетов свойств широкого круга водно-солевых (водно-электролитных) систем. Таким образом, одним из элементов новизны является развитие существующих представлений о характере и роли взаимодействий в водно-электролитных системах, их влиянии на структуру и особенности фазовых диаграмм, соответственно, на термодинамические свойства.

В целом, работа включает большой объем результатов, производит благоприятное впечатление. Все теоретические выводы продуманы и аргументированы.

#### **Основные замечания и вопросы по содержанию диссертации:**

1. Почему в Табл. 2 (верификация прибора) приведены только измеренные значения, без эталонных значений активности воды? С другой стороны, на Рис. 12 представлены (точнее, иллюстрированы) результаты для указанных двух наборов данных. Одновременно: насколько автор уверен в корректности этих эталонных значений, если они были расчетными (модель системы  $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , опубликованную ранее в Calphad)?
2. Не вполне ясно представлено описание расчетов равновесия жидкой и «точечных» твердых фаз (раздел 4.3.2). Действительно, если параграф посвящен (называется) «Расчёт равновесия «жидкость – твёрдое», то следовало бы более подробно именно в нем представить соотношения для расчетов (возможно, на примере). Автор ограничивается указанием: «можно определить, решив уравнение (23) относительно состава системы».
3. С точки зрения рецензента неоправданно усложнено определение давления пара азотной кислоты в растворах. Наверное, рассматривается условие фазового

равновесия молекулярной формы в газе и ионов в растворе. Понятно, что активности в растворе определяют парциальное давление, но поясните, что здесь имеется в виду под «приведенным давлением» и константой  $K_H$ .

4. Вызывает ряд вопросов анализ температурной зависимости активностей (коэффициентов активности, стр. 71). Указывается, например, что несмотря на предположение, что параметры бинарных взаимодействий не зависят от температуры (Раздел 4.5.3), «коэффициенты активности составляющих изменяются с температурой за счёт входящей в их выражение величины  $A_x$ ». В чем, в частности, физический смысл такого влияния «величины  $A_x$ »?

5. Отмечу, что ряд замечаний, в том числе, приведенные выше, связан со стилистическими неточностями. Например, на той же стр. 71: «Факт того...». Другие примеры не приводятся, так как это частное замечание.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Автореферат соответствует диссертационной работе и полно отражает ее содержание.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4 – физическая химия (по химическим наукам), а именно, следующим ее направлениям: экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов. Диссертация соответствует критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

