

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Новикова Артема Андреевича
на тему: «Термодинамическое моделирование водно-солевых систем
на основе ортофосфатов натрия и калия»
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Рукопись работы изложена на 227 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков и 31 таблицу, включая приложения; список цитируемой литературы включает 461 наименование. Работа состоит из введения, литературного обзора, главы с описанием термодинамических моделей исследуемых систем, расчетной части, обсуждения полученных результатов, заключения, раздела с благодарностями, списка цитируемой литературы и 13 приложений.

Ортофосфаты, в частности их водные растворы, находят широкое применение в качестве минеральных удобрений, пищевых добавок и компонентов бытовой химии, различных функциональных материалов, в том числе - медицинского назначения. Термодинамическое описание подобных систем сталкивается с рядом проблем, обусловленных выраженными основными свойствами ортофосфатного аниона, проявляющимися в сильном гидролизе, склонностью к образованию стойких ионных ассоциатов, pH-зависимости термодинамических свойств растворов, сильном влиянии на структуру растворителя. Это приводит к необходимости ревизии имеющихся термодинамических данных и созданию адекватных термодинамических моделей поведения конденсированных фаз и растворов ортофосфатов с учетом изложенных выше особенностей. Ортофосфаты натрия и калия удобны в этом контексте как с фундаментальной точки зрения (оценки влияния жесткокислотного однозарядного катиона), так и с точки зрения реального

применения. В этой связи диссертационная работа Новикова Артема Андреевича «Термодинамическое моделирование водно-солевых систем на основе ортофосфатов натрия и калия» представляется **актуальной и научно-значимой**.

Диссертационная работа является теоретическим исследованием, направленным на разработку и апробацию комплексной термодинамической модели, которая корректно описывает и предсказывает термодинамические свойства и равновесия в водных растворах ортофосфатов. В соответствии с этим **методология исследования** базировалась на расчетных методах термодинамики растворов, ионных и гетерогенных равновесий. Отталкиваясь от теоретических положений и существующих экспериментальных данных были разработаны полуэмпирические модели, параметры которых определялись нелинейной регрессией. Следует отметить внимание автора к согласованности моделей фаз и стандартных состояний, которое позволило критически взглянуть на используемые эмпирические данные. Для решения поставленных в работе задач были использованы следующие **методы**: теоретические – термодинамический анализ и формирование полуэмпирических моделей; вычислительные – моделирование на основе существующих в литературе данных с использованием разработанных моделей; программные – разработку и использование собственных инструментов в среде MATLAB®; статистические – параметризацию моделей, определение доверительных интервалов и оценку точности.

Во **введении** кратко обозначена актуальность работы, предмет и объекты исследования, сформулирована цель и поставлены задачи. Охарактеризованы научная новизна, теоретическая и практическая ценность работы. Перечислены положения, выносимые на защиту, аргументирована достоверность

исследования; представлены результаты апробации работы и описан личный вклад автора в представленную работу.

В главе «Обзор литературы» автор уделит достаточно внимание существующим термодинамическим данным, касающихся фаз и фазовых равновесий в системах $H_2O - H_3PO_4$, вода – одно-, двух- и трехзамещенные ортофосфаты натрия (и их смеси), вода – одно-, двух- и трехзамещенные ортофосфаты калия (и их смеси), а также смешанные системы, включающие помимо воды ортофосфаты натрия и калия. Отмечена противоречивость данных по системам трехзамещенный ортофосфат – вода, в частности отсутствие структурной и термодинамической информации относительно кристаллогидратов Na_3PO_4 , особенно в отношении додекагидрата фосфата натрия, который представляет собой фазу переменного состава с формулой $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O \cdot nNaOH$. В разделе «Термодинамические модели» автор подробно обсудил вопрос моделирования термодинамических свойств твердых фаз, воды и растворов ортофосфатов, уделяя особое внимание хорошо зарекомендовавшим себя адекватных поставленным в работе задачам моделям: IAPWS-95/97S (для воды); Питцера-Симонсона-Клегга (для избыточных свойств растворов электролитов) и уравнению состояния Хелгесона-Киркхама-Фловерса (для описания стандартных свойств ионных и молекулярных компонентов растворов при разбавлении); моделям твердых растворов замещения и внедрения. Кроме того, автор проанализировал подходы к описанию парожидкостных и гетерогенных равновесий с участием твердой фазы. В разделе «Выводы из обзора литературы» автор фиксирует серьезную проблему с термодинамическими данными и моделированием в системах, содержащих трехзамещенные ортофосфаты, в особенности с додекагидратом тринатрийфосфата; делает вывод относительно выбора типов

термодинамических моделей сообразно поставленным задачам и констатирует необходимость разработки новых комплексных моделей, которые позволили бы описывать рассматриваемые системы более точно, в более широких концентрационных диапазонах и с учетом всех известных на сегодня твердых фаз. Содержание данного раздела позволяет сформулировать перечень задач данного исследования.

Третья глава **«Комплексная термодинамическая модель изучаемой системы»** посвящена обсуждению теоретических приближений и термодинамических моделей, использованных для описания исследуемых водно-солевых систем. Обоснован выбор основных моделей, из которых формируется описание водных растворов электролитов: уравнения состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса (HKF) для стандартных свойств растворенных частиц, модели Питцера–Симонсона–Клегга (PSC) для избыточных свойств, уравнения состояния IAPWS для свойств чистой воды. В разных разделах данной главы приводятся описание и обоснование выбора соответствующих термодинамических моделей для описания конкретных систем вода – ортофосфат, а также вспомогательной системы вода – фосфорная кислота. В тексте главы и ассоциированных с ней приложениях приведены основные формулы и уравнения, необходимые для аналитических выражений термодинамических моделей. В рамках работы впервые получено выражение для энтропии идеального смешения для растворов внедрения типа $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NaOH}$, что позволило сформировать оригинальную термодинамическую модель данного твердого раствора; модель была создана также и для твердых растворов на основе структуры $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Рассмотрены особенности моделирования системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$, сводящиеся к учету только первой степени диссоциации кислоты и игнорирование ионной ассоциации

(например, образования анионного комплекса $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$). В целом, постановка моделирования включает упрощение системы за счет игнорирования процессов ассоциации.

Глава «**Расчетная часть**» посвящена описанию вычислительных деталей расчетов, алгоритмам расчета равновесий и методологии оптимизации параметров комплексной модели. Оптимизация параметров модели выполнялась путем минимизации целевой функции с весами, зависящими от типа данных. Наибольший вес присваивался данным, связанным с активностью; калорические данные учитывались с меньшим весом. Для тройных систем основной вклад давали данные по растворимости, так как данные по активности воды в них ограничены. Оптимизация проводилась в два этапа: сначала для стандартных свойств, затем для водно-солевых систем с ортофосфатами натрия и калия. Использовалась стратегия итеративной дробной оптимизации на существующих наборах данных с их постепенным расширением. Каждый шаг использовал результаты предыдущего, с корректировкой весов и параметров. Сначала рассчитывались краевые двойные подсистемы (с H_3PO_4 , M_3PO_4), затем средние двойные (с MH_2PO_4 , M_2HPO_4), после чего проводили оптимизацию параметров тройных взаимодействий с переоптимизацией и валидацией по данным двух- и трехкомпонентных подсистем.

В главе «**Обсуждение результатов**» представлены и обсуждены результаты расчетов термодинамических свойств, моделирования водно-солевых систем и статистических показателей, позволяющих судить об адекватности и правильности использованных термодинамических моделей.

В главе «**Заключение**» аннотированы основные научные достижения данной работы, сделаны выводы из полученных результатов, даны рекомендации и освещены перспективы дальнейшей разработки данной темы.

Научная новизна диссертационной работы А.А. Новикова не вызывает сомнения и может быть отмечена по следующим направлениям:

- самосогласованное комплексное описание термодинамических свойств и фазовых равновесий (парожидкостных и твердожидкостных) в подсистемах многокомпонентной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$ в диапазоне температур от замерзания до кипения жидкой фазы при 1 атм на основе имеющегося на сегодняшний день массива экспериментальных данных. Это представляется важным в двух аспектах: а) сопоставление с имеющимися данными и их критический анализ, б) определение круга экспериментальных работ, связанных с получением достоверных данных для исследуемых систем;

- внутренне согласованное описание стандартных термодинамических свойств молекулярных и ионных компонентов бесконечно-разбавленного водного раствора фосфорной кислоты ($\text{H}_3\text{PO}_4^0, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$). Фосфорная кислота – важный компонент многих растворов, в то же время термодинамическое описание ее ионных форм далеко от удовлетворительного; это сказывается и на достоверности описания ионных и гетерогенных равновесий в растворах фосфатов;

- новый способ экстраполяции температурной зависимости первой константы кислотности ортофосфорной кислоты в область низких температур (<230 К). Это серьезный вклад в описание растворов фосфатов при температурах, отличных от комнатной;

- оригинальная термодинамическая модель, позволяющая получить аналитическое выражение для энергии Гиббса смешения идеального ионного твердого раствора внедрения. Несмотря на то, что в работе данная модель использована для описания додекагидрата трехзамещенного фосфата натрия, очевидно, что модель имеет более широкое применение;

- набор новых и уточненных значений стандартных термодинамических свойств некоторых чистых фаз (виртуальная жидкая ортофосфорная кислота, чистая кристаллическая ортофосфорная кислота, чистый кристаллический моногидрофосфат калия), которые могут быть рекомендованы для табулирования и использования в базах данных программных комплексов.

Практическая значимость результатов проистекает, главным образом, из того, что разработанные модели и полученные данные могут быть интегрированы в вычислительные комплексы, предназначенные для описания свойств растворов и гетерогенных систем.

Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов не вызывает сомнений и обусловлена тщательным анализом существующих данных, рациональной методологией исследования, в основе которой принципы классической термодинамики, выбором эффективных моделей и расчетных схем, а также согласованностью основных и промежуточных результатов работы с имеющимися экспериментальными данными. Работа, в целом, производит впечатление законченного, фундаментального исследования, выполненного на высоком современном научном уровне и, несомненно, имеет хорошие прикладные перспективы, а также открывает направления для постановки новых работ в этой области. Результаты исследований и их обсуждение представлены детально и в полном объеме. Автореферат соответствует тексту диссертации и дает полное представление о выполненной работе. В диссертационной работе получены новые результаты, которые опубликованы в 4 статьях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования «eLibrary Science Index» и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4. Физическая химия.

По диссертационной работе имеется ряд вопросов и замечаний общего и частного характера.

1. В работе практически отсутствуют ошибки и опечатки грамматического характера и стилистические шероховатости. Однако, в некоторых разделах описание моделей и формул могло бы быть более развернутым в плане смысла переменных и коэффициентов. Так, например, на стр.60 в формуле (62) в последнем слагаемом в знаменателе возникает значение 647, а в числителе – 300. Имеют ли эти значения определенный физический смысл, и откуда они берутся? В Приложении А (модель Питцера-Симонсона-Клегга) переменные просто перечислены как параметры модели без указания их смысла. В частности, например, читателю может быть непонятен смысл переменной ξ , которая возникает в формулах (А.7) и (А.9), которые явно относятся к различным частям модели. Другой момент связан с используемыми сокращениями и аббревиатурами. Часто, несмотря на то, что название модели (метода) пишется на русском языке, аббревиатура дается англоязычная. Например, уравнение состояние Хелгесона–Киркхама–Фловерса сокращено как НКФ (в Автореферате на стр.5 даже как УС НКФ). В целом, представляется, что к тексту диссертации было бы нелишним предпослать список обозначений и сокращений.

2. При описании расчетов свойств растворов с учетом химических равновесий (раздел 3.1.4) на стр.71 предполагается, что при бесконечном разбавлении в растворе трехзамещенного фосфата калия гидролиз проходит нацело (и, следовательно, анионный состав раствора в соответствии с химическим уравнением (100) составляют целиком гидрофосфатные ионы). Так ли это, кстати, для аналогичной натриевой соли? Далее на стр.75 предполагается, что при гидролизе в бесконечно-разбавленном растворе $pH=7$ распределение ионных форм соответствует этому значению pH (т.е. в растворе должны присутствовать в сопоставимых количествах гидро- и дигидрофосфатные

анионы). Нет ли здесь противоречия с вышеприведенной оценкой анионного состояния раствора трехзамещенного ортофосфата?

3. При описании статистических показателей моделей водно-солевых систем, раздел 5.3.2 «Распределение отклонений и оценка значимости параметров» отмечено, что якобиан отклонений содержит довольно большое число околонулевых элементов, что может привести к поведению плохой обусловленности в расчетах (это проиллюстрировано «тепловой картой» на рис.48). В качестве причины этого предположено, что «...параметры оказываются взаимозависимыми через сопряженные системы, в которые они входят.» Конечно, хорошо бы увидеть конкретные пример(ы) таких взаимозависимых параметров. Регуляризация по Тихонову представляется хорошим решением проблемы работы с разреженной матрицей, возникает, однако, вопрос, почему параметр регуляризации (10^{-7}) выбирался так, чтобы число обусловленности составляло 10^7 . Связаны ли эти числа каким-то образом с тем, что в качестве околонулевых элементов якобиана считаются значения менее 10^{-12} ?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют **значимости** диссертационного исследования. 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», а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено 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.

Таким образом, соискатель **Новиков Артем Андреевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,

доцент кафедры неорганической химии Химического факультета

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Путляев Валерий Иванович

1 декабря 2025 г.

Контактные данные:

Тел.: ; e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.21 – Химия твердого тела

Адрес места работы:

119991, Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1, стр.3, Химический факультет

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Тел.: ; e-mail:

Подпись сотрудника ФГБОУ МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет
В.И. Путляева удостоверяю:

руководитель/кадровый работник

01.12.25

дата



Пала...