

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.

Диссертационная работа Новикова Артема Андреевича направлена на решение актуальной практической задачи – термодинамическое моделирование водных растворов ортофосфатов натрия и калия. Эти соединения имеют широкий спектр применения в промышленности. Ортофосфаты калия и натрия играют важную роль в контроле pH, а также в стабилизации текстуры и влажности продуктов. Монофосфат калия представляет собой высококонцентрированное удобрение. Кроме того, эти соединения используются в составе некоторых лекарственных форм, включая буферные растворы и препараты для поддержания кислотно-щелочного баланса. В химической промышленности ортофосфаты применяются для производства моющих средств, а также выступают в роли катализаторов и реагентов в различных химических процессах. Они также используются для обработки воды, предотвращая коррозию трубопроводов и образование осадков. При таком широком применении ортофосфатов возникает проблема определения физико-химических свойств водных растворов этих соединений в широкой области параметров состояния. Особенно важное значение имеют фазовые равновесия систем вода-ортофосфаты калия и натрия. К настоящему моменту накоплен некоторый объем экспериментальных данных, касающихся фазовых равновесий этих систем, однако многие вопросы остаются недостаточно изученными, в частности гидратация анионов и катионов; комплексообразование ортофосфатов при различных концентрациях, парообразования анионов и катионов. Для решения этих и многих других проблем наиболее эффективным методом является построение корректных термодинамических

моделей водных растворов ортофосфатов на основе экспериментальных данных. Именно этому посвящена настоящая работа, что и определяет ее **актуальность**.

В рамках выполнения диссертационной работы были получены результаты, составляющие **новизну** представленной диссертации, а именно:

- Получено последовательное термодинамическое описание констант диссоциации фосфорной кислоты и водных растворов ортофосфатов на основе новых экспериментальных данных и критически отобранных данных из литературы.
- Термодинамическая модель раствора ортофосфатов основана на новых экспериментальных данных о парциальном давлении и критически отобранных данных из литературы об активности воды, энтальпии и теплоемкости раствора, а также данных о равновесиях твердое-жидкое.
- Значительным преимуществом разработанной модели является ее применимость в широком диапазоне температур с учетом термохимических свойств.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 2), обсуждению комплексной термодинамической модели изучаемой системы (глава 3), расчетной части (глава 4), обсуждения результатов (глава 5) заключения, условных обозначений, списка литературы и 13 приложений. Работа изложена на 227 страницах машинописного текста, основной текст содержит 48 рисунков и 7 таблиц. Список цитируемой литературы включает 461 наименование.

В обзоре литературы подробно рассмотрены имеющиеся данные по исследуемым системам. Текст обзора производит очень приятное впечатление, он четко структурирован, каждый параграф последовательно раскрывает отдельные аспекты термодинамического моделирования, начиная с общих понятий и заканчивая конкретными выводами. Автор предоставляет определение термодинамической модели, делая акцент на важности экспериментальных данных и параметризации. В завершении главы автор

описывает выводы обзора, в которых делаются заключения по выбору оптимальных моделей для расчета ортофосфатов, а также указывается, что предложенные в литературе модели ортофосфатных систем обладают рядом недостатков, связанных с их невысокой точностью, узким интервалом концентраций и температур, что определяет актуальность разработки новых моделей.

Третья глава посвящена обсуждению термодинамических моделей, применяемых для исследования рассматриваемых систем. Для описания жидкой фазы в работе используется комбинация нескольких подходов: модель Питцера–Симонсона–Клегга для избыточных свойств, уравнение состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса для свойств при бесконечном разбавлении и уравнение состояния IAPWS-95 для чистой воды. Автор подробно обосновывает выбор данных моделей.

Четвертая глава посвящена изложению расчетной части работы. В ней описаны методы решения применяемых уравнений. Все расчёты выполнялись в программной среде MATLAB, что разумно, поскольку программирование решения дифференциальных уравнений на языке низкого уровня большая отдельная задача. В главе подробно обсуждены методы расчета химических равновесий, равновесий конденсированных фаз, парожидкостных равновесий (температуры кипения).

Пятая глава посвящена обсуждению результатов. В ней обсуждается ряд оригинальных результатов автора, одним из которых является обобщение уравнения состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса, с помощью которого были описаны свойства частиц H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} в широком интервале параметров состояния. Главным результатом этой главы, да и, пожалуй, всей диссертации является построение согласованной модели многокомпонентной водно-солевой системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$, воспроизводящая ее фазовые равновесия от плавления до кипения.

В заключении обобщены результаты исследований даны обоснованные рекомендации по практическому применению полученных в работе результатов и описаны возможности дальнейшего развития работы.

Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, в котором решены актуальные научные задачи. Все перечисленные выводы и положения, выносимые на защиту, полностью **обоснованы**. Основные результаты настоящей работы находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, что определяет ее **достоверность**. Содержание автореферата соответствует диссертации.

Диссертационная работа написана хорошим литературным языком, структурирована, изложение логично, однако к ней имеются следующие замечания и вопросы:

1. Текст диссертации очень хорошо структурирован и удобен для чтения. Тем не менее, есть некоторые недочеты, связанные с использованием аббревиатуры. В частности на странице 15 автор обсуждает базы данных по химической термодинамике и пишет без расшифровки несколько аббревиатур: ТКВ – вероятно термические константы веществ, NBS – вероятно (National Bureau of Standards) в настоящее время NIST, CODATA - вероятно Committee on Data for Science and Technology. Диссертации не хватает списка сокращений, который бы снял эти вопросы.
2. В целом, автор придерживается международной системы единиц СИ, однако в некоторых случаях в тексте диссертации встречаются внесистемные единицы. Например, на страницах 6, 19, 57, 85, 91, 113, 126 давление представлено в атм.
3. В диссертации встречаются, хотя и редко, неточные выражения. Например, на стр. 30 написано: «Полиномиальные модели обладают ограниченными экстраполяционными возможностями, поэтому для описания теплоёмкости твёрдых тел применяются полуэмпирические

модели, основанные на классических теориях Эйнштейна и Дебая» (классические- не-квантовые или ставшими классикой?). На стр. 43: «Большинство современных подходов **отказались** от использования теории Борна и диэлектрической проницаемости...».

4. В некоторых случаях обсуждение в диссертации является избыточным, поскольку не связано напрямую с целью работы. В частности, автор обсуждает свойства воды и ее смесей с фосфорной кислотой в условиях сильного переохлаждения. Это очень интересная, но совершенно отдельная дискуссионная тема, связанная с гипотезой о второй критической точке воды и деление ее на две фазы - низкоплотную и высокоплотную. Автор обосновывает это исследование, ссылаясь на наличие нижней эвтектической температуры смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ в области сильного переохлаждения. Для построения уравнения состояния переохлажденного раствора автор выделяет высокоплотное состояние воды (HDL) и только для него выполняет моделирование сольватации ($G_i(\text{HDL})$). Это приближение вызывает сильное сомнение, если исходить из предположения о двухструктурном состоянии переохлажденной воды. С другой стороны, исследование водных растворов ортофосфатов калия и натрия в диссертации фактически не затрагивает области их сильного переохлаждения, поэтому, с моей точки зрения, этот вопрос напрямую не связан с основной целью работы.
5. В диссертации для расчёта коэффициента Дебая–Хюккеля $A\phi$ использовалось уравнение, предложенное Восковым и Коваленко, в то время как для воды применялось уравнение IAPWS95. Хотелось бы уточнить причины такого выбора, поскольку в работе Воскова и Коваленко выбор падает на уравнение IAPWS-IF97 и приближение на основе ортогональных полиномов уравнения IAPWS95 для расчета $A\phi$.
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, 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.

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

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

Директор, дирекция, ~~ФГБУН~~ «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук»

Киселев Михаил Григорьевич

28.11.2025

Контактные данные:

тел.: , e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

1.4.4. – Физическая химия

Адрес места работы:

153045, Ивановская область г. Иваново, ул. Академическая, д. 1,

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

Тел.: