

Отзыв официального оппонента

о диссертационной работе Корчака Петра Андреевича
«Равновесие жидкость-жидкость и распределение биокомпонента в водно-солевых
системах на основе ионных жидкостей разного строения»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Корчака Петра Андреевича посвящена экспериментальному исследованию и построению термодинамических моделей многокомпонентных систем вода-соль-ионная жидкость-биокомпонент на основе уравнения состояния ePC-SAFT.

Актуальность темы и практическая ценность исследования обусловлены возможностью использования водно-солевых систем на основе ионных жидкостей для экстракции различных веществ, в особенности биомолекул: аминокислот, белков, фармацевтических препаратов и т.п. Рассматриваемые в диссертации аминокислотные ионные жидкости могут представлять интерес в качестве малотоксичных «зелёных растворителей».

В представленной к защите работе экспериментальными методами изучены фазовые равновесия в 22 тройных системах при $T=298.15$ К: AHal-S-H₂O (A = [C₄mim]⁺, [C₆min]⁺, [C₈mim]⁺, S = K₃PO₄ и K₂HPO₄, Hal = Cl⁻, Br⁻), BX-K₃PO₄-H₂O (B = [C₄mim]⁺, [C₈mim]⁺, X = Val⁻, Leu⁻, Lys⁻) и [poly-DADMA]Y-K₃PO₄-H₂O (Y = Cl⁻, Val⁻, Leu⁻, Lys⁻). Также для 6 двойных подсистем на основе галогенидных ионных жидкостей (ГИЖ) вида AHal-H₂O измерены плотности, а также активности воды изопиестическим методом и методом парофазной осмометрии. Для 4 полимерных ионных жидкостей состава [poly-DADMA]Y измерена вязкость. Следует отметить, что все использованные в экспериментах аминокислотные и полимерные ионные жидкости (АКИЖ и ПИЖ) были синтезированы автором работы. Для ряда исследованных тройных систем в двухфазной области были измерены коэффициенты распределения L-триптофана и ванилина. Полученные экспериментальные данные были использованы для построения термодинамических моделей изученных систем на основе уравнения состояния ePC-SAFT.

Структура диссертационной работы соответствует общепринятой. Во введении обоснованы актуальность и новизна исследования, сформулированы его цели и задачи, а также представлены выносимые на защиту положения. Первые две главы представляют собой обзор литературы. Глава 1 посвящена системам на основе ионным жидкостей, а Глава 2 – существующим термодинамическим моделям, в т. ч. уравнению состояния PC-SAFT. В главе 3 описаны как используемые экспериментальные методики (синтез аминокислотных ионных жидкостей, методы измерения фазовых равновесий, вязкости, плотности, осмотических коэффициентов, давления пара воды), так и применяемые

методы термодинамического моделирования многокомпонентных систем (уравнение ePC-SAFT, методы оптимизации). Глава 4 посвящена результатам и их обсуждению, раздел 4.1 – методике синтеза ионных жидкостей, разделы 4.2-4.5 – измерению как фазовых равновесий, так и свойств отдельных фаз, а раздел 4.6 – термодинамическому моделированию. Сильной стороной работы является обширность экспериментальной части как из-за большого числа изученных систем, так и из-за разнообразия использованных экспериментальных методов исследования. Полученные экспериментальные данные и параметры модели ePC-SAFT приведены в 8 приложениях.

На основании полученных данных в Заключение сформулированы основные результаты и выводы работы. Библиографический список содержит 170 источников.

Вопросы и замечания

1. В предложенной модели на основе уравнения ePC-SAFT считается, что L-триптофан не диссоциирует (Таблица И.1 на стр. 182), хотя раствор K_3PO_4 имеет сильнощелочную реакцию. Также не рассмотрена возможность взаимодействия L-триптофана с аминокислотными ионными жидкостями по обменным реакциям типа $[C_8mim][Lys] + Trp^- = [C_8mim][Trp] + Lys^-$. Подобные упрощения модели могут приводить к сравнительно высоким погрешностям описания коэффициентов распределения L-триптофана: в Таблице И.9 на стр. 189 $ARD=58.4\%$ для $K(Trp)$
2. В разделе 3.7.3. «Оценка параметров ePC-SAFT» целевые функции основаны на сумме квадратов отклонений (например, уравнение 35 на стр. 72), а качество результатов оптимизации – на сумме абсолютных значений отклонений (например, уравнение 40 на стр. 73). Если необходимо минимизировать среднее абсолютное отклонение, то следует использовать не метод наименьших квадратов, а метод наименьших модулей.
3. В работе было создано программное обеспечение на языке Fortran для термодинамического моделирования многокомпонентных систем. Однако не описан ряд важных аспектов: (а) способы проверки корректности реализации модели ePC-SAFT, особенно расчёта коэффициентов фугитивности; (б) используемые численные методы для поиска объёма решением уравнения $p=p(V,T)$; (в) алгоритм решения системы уравнений Б.18 на стр.136 для расчёта степеней ассоциации; (г) совместимость с современными компиляторами Fortran.
4. На стр. 70 упоминается использование схема ассоциации 2В для молекул. Однако не ясно, как именно эта схема реализована для ионов и учитывается ли кросс-ассоциация.
5. Стр. 80, Таблица 3: критические концентрации получены на основе эмпирического критерия $\eta_{уд} = 1$. При этом на Рисунке 34(а) на стр. 79 изломы на экспериментальных кривых наблюдаются при $\eta_{уд} \approx 0.3$. Насколько сильно это расхождение влияет на значения критических концентраций в Таблице 3?

Недочёты и опечатки

- В уравнениях 22 и 27 (стр. 67 и 69) не указана размерность энергии Гельмгольца (скорее всего она – приведенная, безразмерная). Также не приводится уровень отсчёта, в т. ч. энтальпии образования и теплоемкости идеальных газов (или не показана его ненужность для расчёта фазовых равновесий).
- На стр. 69 в уравнении 28 приведено выражение для коэффициента сжимаемости Z , отличающееся от общепринятого $Z=(pV)/(nRT)$ заменой объёма на плотность, но размерности плотности ρ и постоянной Больцмана k_B не указаны.
- На стр. 71 есть опечатка: «для хлоридов 1-аклил» (следует заменить на «алкил»).
- На стр. 72 в уравнении 37 есть выражение « $\varphi_B(T, p, x_B \rightarrow 1)$ »; не вполне понятно, чем оно отличается от « $\varphi_B(T, p, x_B = 1)$ ». Также в случае уравнений 37-39 не говорится о том, что для неэлектролитов и ионов использованы разные нормировки коэффициентов активностей: симметричная и асимметричная соответственно.
- На стр. 73 утверждается, что уравнение (42) задаёт комплексную функцию. Однако эта функция состоит исключительно из вещественных слагаемых.
- В библиографии ряд химических формул записаны без использования нижних индексов. Например, ссылки 160-162 на стр. 124: «Na2SO4» вместо «Na₂SO₄».

Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертация Корчака П.А. представляет собой законченное научное исследование в области физической химии. Содержание диссертации соответствует областям исследований по специальности 1.4.4. Физическая химия по паспорту специальности 1.4.4. «Физическая химия»:

П.2. 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.

П.4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования.

Заключение:

В диссертационной работе Корчака Петра Андреевича «Равновесие жидкость-жидкость и распределение биокомпонента в водно-солевых системах на основе ионных жидкостей разного строения» экспериментальными методами изучены фазовые равновесия

«жидкость-жидкость» в 22 тройных системах вида ионная жидкость-соль-вода, а также коэффициенты распределения модельных биоконпонентов (L-триптофана и ванилина) в этих системах. Для некоторых двойных подсистем измерены активности воды и плотности, а для полимерных ионных жидкостей – вязкости. Обширный массив экспериментальных данных был успешно описан уравнением состояния ePC-SAFT. Полученные результаты имеют значение для разработки процессов экстракции с участием растворителей на основе ионных жидкостей, особенно аминокислотных.

Диссертация Корчака П.А. по актуальности, новизне, значимости полученных результатов и их апробации в виде публикаций в рецензируемых изданиях соответствует критериям, установленным для кандидатских диссертаций пунктами 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции). Корчак Петр Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник кафедры физической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, комн. Ц19.

Кандидат химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия»

e-mail: alvoskov@gmail.com

Восков Алексей Леонидович



Дата составления отзыва: 12.07.2024 г.

