

ОТЗЫВ

официального оппонента Блохина Андрея Викторовича
на диссертационную работу Бузюрова Алексея Владимировича
«Новый подход к определению давления пара труднолетучих соединений
методом сверхбыстрой калориметрии»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Актуальность темы диссертации

Термодинамический анализ химических реакций и отдельных стадий технологических процессов химических производств часто невозможен без наличия надежных данных по температурной зависимости давления насыщенного пара и, в целом, термодинамических параметров парообразования труднолетучих органических веществ. Ставшие уже классическими методы определения давления пара для таких соединений требуют проведения длительных и трудоемких экспериментов и могут усложняться процессами термической деструкции. Метод сверхбыстрой сканирующей калориметрии позволяет существенно (на несколько порядков) уменьшить время изотермического выдерживания образцов, однако его практическое применение с использованием коммерческих калориметров требует теоретического обоснования и разработки оригинальных методик учета массопереноса в условиях движущегося и неподвижного газа-носителя. Более того, уравнения для расчета скорости потери массы с поверхности образцов содержат довольно большое количество параметров, для каждого из которых требуется разработать и апробировать свой способ надежного определения. Внедрение в практику физико-химических исследований нового подхода должно сопровождаться его тщательной верификацией по эталонным веществам и максимально подробным статистическим анализом полученных результатов.

Вышесказанное и определяет актуальность представленных в диссертации Бузюрова А.В. результатов, а именно: разработка оригинальных методик определения коэффициентов массопереноса в условиях движущегося и неподвижного газаносителя для практической реализации нового метода определения давления насыщенного пара труднолетучих и термически нестабильных веществ с использованием коммерческих сверхбыстрых сканирующих калориметров. Рассматриваемая диссертационная работа как по объектам исследования (производные ацетанилида и пурина, гормоны), так и по предмету исследования (термодинамические свойства, параметры фазовых переходов, новые экспериментальные подходы) отвечает запросам современной науки и химической технологии.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов

Научная новизна работы не вызывает сомнений. Результаты диссертации и научные положения, выносимые на защиту, являются новыми и оригинальными, обоснованы экспериментальными и теоретическими данными. Необходимо отметить следующие принципиальные моменты, свидетельствующие о новизне выполненных исследований:

1. Разработаны оригинальные методики определения давления насыщенного пара труднолетучих соединений при их испарении и сублимации в движущемся и неподвижном газе-носителе с использованием коммерческих сверхбыстрых калориметров.

2. Установлены пределы определения давления пара в диапазоне от 10^{-4} Па до 10^3 Па при работе в температурном интервале от 308 К до 513 К в условиях неподвижного газа-носителя.

3. На основе статистического анализа полученных результатов и их верификации по представительной группе веществ с известными параметрами парообразования доказано, что относительные неопределенности значений давления пара, полученных методом сверхбыстрой калориметрии, не превышают 20 %, а определенные этим методом энтальпии испарения и сублимации согласуются с литературными данными в пределах $\pm 0,9$ кДж·моль⁻¹.

К числу наиболее существенных научных результатов диссертационной работы следует отнести:

1. Получены и обоснованы уравнения для расчета скорости потери массы с поверхности образца при работе со сверхбыстрыми сканирующими калориметрами и разработаны методики для определения входящих в них параметров.

2. Методом сверхбыстрой сканирующей калориметрии получен согласованный набор новых экспериментальных данных по давлениям насыщенного пара и энтальпиям фазовых переходов 2 производных пурина, 9 производных ацетанилида, 3 гормонов и дипивалоилметаната железа (III).

3. Методами сверхбыстрой и дифференциальной сканирующей калориметрии впервые получены температурные зависимости удельной теплоемкости некоторых производных ацетанилида (7 соединений) и гормонов (3 соединения).

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений

Научные положения, выводы и рекомендации, представленные в диссертации Бузюрова А.В., в целом достоверны и соответствуют полученным результатам. Выбор объектов и цели исследования обоснованы, логичны и своевременны, что следует из анализа большинства доступных литературных источников, посвященных изучению давления насыщенного пара труднолетучих и термически нестабильных соединений. Основные положения, выносимые на защиту, и выводы диссертационной работы основаны на конкретном и достаточном материале, полученном с применением современных методов исследования, аргументированы, следуют из обобщения полученных экспериментальных и теоретических результатов и находятся в согласии с современными научными положениями физической химии.

Достоверность представленных в диссертации результатов обусловлена надежностью использованных экспериментальных и теоретических методов (сверхбыстрая сканирующая калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, метод транспирации), хорошей воспроизводимостью, относительно малой погрешностью (учитывая особенности экспериментальных методик и определяемой величины – давления насыщенного пара в области до 1 кПа) и взаимной согласованностью полученных различными методами и исследователями значений термодинамических величин. Обработка экспериментальных данных выполнена корректно с использованием методов математической статистики.

Особо следует отметить большой объем не только экспериментальных, но и теоретических исследований, выполненных соискателем. Вывод основных математических выражений и уравнений представлен последовательно и достаточно понятно. Вычисление неопределенностей всех термодинамических величин и констант в расчетных уравнениях выполнено самым тщательным образом. В работе также пред-

ставлены обоснованные сведения о преимуществах и ограничениях использования метода сверхбыстрой калориметрии для определения давления пара и энтальпий парообразования соединений.

Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики

Научная значимость результатов исследования заключается в развитии способов математического описания скорости потери массы с поверхности образца в условиях неподвижной и подвижной газовой среды, усовершенствовании методик определения коэффициентов массопереноса в условиях сверхбыстрой калориметрии и в получении новых значений термодинамических свойств труднолетучих соединений. Разработанные методики могут быть использованы для расчета коэффициентов диффузии веществ в газовой фазе на основе данных по их давлению пара.

Практическая значимость результатов диссертации определяется тем, что разработанные и апробированные соискателем методики определения давления насыщенного пара веществ с использованием коммерческих сверхбыстрых калориметров и взаимосогласованные термодинамические параметры представительной группы труднолетучих органических веществ могут быть использованы:

- в научных центрах, занимающихся научными и прикладными задачами химической термодинамики органических соединений;
- в учебном процессе при преподавании курса «Физическая химия», специальных курсов по экспериментальным и расчетным методам физической химии и по статистической обработке результатов физико-химических экспериментов для студентов высших учебных заведений химического и химико-технологического профиля;
- при создании баз данных и справочных изданий по термодинамическим свойствам органических веществ, являющихся определяющими источниками информации для технологов.

Общая характеристика диссертационной работы

Содержание отдельных глав, диссертации в целом и автореферата изложено довольно четко и последовательно. Существенных недостатков общего характера, которые могли бы значительно изменить или опровергнуть представленные автором результаты, характер их обсуждения, корректность выводов и научных положений, в диссертации не обнаружено. Цель исследования и решаемые задачи четко сформулированы и, по сути, определяют стиль и порядок представления экспериментального и теоретического материала. Результаты исследования, сформулированные в виде выводов и научных положений, отражают взаимосвязь отдельных этапов работы, ее внутреннее единство и направленность на решение поставленной цели.

Несмотря на то, что в тексте диссертации встречаются опечатки и неточности, иногда неудобное для чтения расположение ссылок на уравнения, качество оформления работы следует признать высоким. По моему мнению, в «Заключении» и «Положениях, выносимых на защиту» недостаточно внимания уделено результатам экспериментальных исследований соискателя, что отражено мною в отзыве в пунктах 2 и 3 наиболее существенных научных результатов диссертационной работы.

К числу **других замечаний и пожеланий** частного характера в работе можно отнести следующие:

1. На мой взгляд, Положение 3, выносимое на защиту, сформулировано чрезмерно кратко. Следовало бы указать, для каких именно «экспериментальных величин» были разработаны методики определения.

2. В настоящее время не рекомендуется использовать термин «стандартная температура» (по тексту эталонная, комнатная, произвольно выбираемая), в отличие от «стандартных условий». Температура 298.15 К – это начало отсчета термодинамических величин.

3. Непонятно, почему чистота коммерческих образцов для исследований (таблица А1) после удаления высоколетучих примесей не была подтверждена независимым способом, например, методом ГЖХ.

4. В разделе 3.1 отсутствует обоснование того, почему для определения убыли массы образца в случае движущегося газа-носителя использовалось одно уравнение (57), а в случае неподвижного газа-носителя – другое уравнение (58). Это просто констатируется.

5. На стр. 73 написано, что «... относительное стандартное отклонение параметра k не превышает 13 %, что является допустимой погрешностью». Не совсем понятно, почему?

6. Считаю, что при сравнении полученных соискателем данных по энтальпиям парообразования с литературными величинами лучше было бы использовать средневзвешенное значение вместо среднего (таблицы 3.2, 3.4 и т.д.), поскольку в этом случае дополнительно в виде статистических весов учитываются погрешности каждой величины.

Приведенные выше замечания не имеют принципиального характера и не могут повлиять на положительную оценку работы в целом. Диссертационная работа оставляет приятное впечатление, достаточно компактна, содержит всю необходимую для оппонирования информацию (данные экспериментальных измерений, выводы основных выражений и уравнений, полиномиальные температурные зависимости термодинамических параметров, обоснованные оценки неопределенностей величин).

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы и адекватно отражает полученные результаты и основные положения, выносимые на защиту.

Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях в высокорейтинговых научных журналах первого и второго квартиля, рекомендованных ВАК, и 9 тезисах докладов на международных научных конференциях. Рассмотренные публикации достаточно полно отражают содержание диссертационной работы и свидетельствуют о высоком уровне апробации представленных в ней результатов.

Тема и содержание диссертационной работы Бузурова А.В. соответствуют специальности 1.4.4 – Физическая химия по химическим наукам и свидетельствует о том, что её автор владеет как экспериментальными, так и теоретическими методами физической химии на уровне, необходимом для проведения и планирования научных исследований, соответствующих степени кандидата химических наук.

Заключение по диссертационной работе

В целом рассматриваемая диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему разработки нового метода определения давления насыщенного пара труднолетучих и термически нестабильных веществ в условиях их сверхбыстрого нагревания в движущейся или неподвижной газовой фазе. Научные результаты, полученные соискателем, имеют существенное значение для развития физической химии органических соединений в части теоретического обоснования и развития экспериментальных методов определения термодинамических величин и получения согласованного набора термодинамических параметров для

представительной группы веществ, а также для существенного расширения области применения коммерческих сверхбыстрых калориметров.

Диссертационная работа Бузюрова Алексея Владимировича «Новый подход к определению давления пара труднолетучих соединений методом сверхбыстрой калориметрии» по объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленной задачи, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов полностью **соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней»**, утвержденного постановлением **Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842**, как научная квалификационная работа, в которой содержится решение задач, имеющих важное значение для развития химической термодинамики органических соединений и разработки теоретических основ и практической реализации новых эффективных методик определения давления пара труднолетучих соединений, а сам соискатель Бузюров А.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент

Заведующий кафедрой физической химии
Белорусского государственного университета,
доктор химических наук, профессор
(220030 Республика Беларусь, г. Минск,
ул. Ленинградская, 14,
химический факультет,
кафедра физической химии)
e-mail: blokhin@bsu.by
тел.: +375172095197,
моб.: +375297082374)
(02.00.04 – Физическая химия)

Андрей Викторович Блохин

15.09.2022 г.