

Отзыв официального оппонента

о диссертационной работе Саматова Айзата Алмазовича «Термохимия фазовых переходов и сольватации алифатических соединений при 298.15 К», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия»

«Основной целью получения термохимических данных является использование их в расчетах, необходимых для решения многих вопросов теоретической и прикладной химии. Круг этих вопросов чрезвычайно широк и к тому же, как и вообще в науке он не является застывшим, а существенно меняется во времени» [Колесов В.П. Основы термохимии. 1996]. Прочитываемое в полной мере относится к стандартным энтальпиям фазовых переходов, таких как испарение, сублимация и плавление. Указанные величины используются во множестве уравнений химической термодинамики и технологических расчетах. Диссертантом справедливо отмечается, что получение таких характеристик встречается как экспериментальные затруднения, обусловленные в частности низким давлением паров многих соединений, так и сложности при пересчете энтальпий от температуры фазового перехода к стандартным условиям. В результате это может привести к большим погрешностям определения энтальпий. Поэтому требуется разработка новых способов определения энтальпий фазовых переходов, как дополнения и альтернативы существующим экспериментальным методам. Для определения энтальпий испарения, сублимации и плавления ароматических соединений сотрудниками кафедры физической химии Химического института им. А. М. Бутлерова КФУ были разработаны методики, основанные на использовании калориметрии растворения и аддитивно-группового метода. Однако для алифатических соединений различной природы и строения эта проблема оставалась не решенной. Учитывая сказанное, тема диссертационной работы Саматова А.А. несомненно является **актуальной**.

К достоинствам работы следует отнести использование взаимодополняющих методов исследования. Для определения энтальпий сольватации использован аддитивно-групповой метод, позволяющий наглядно на качественном и количественном уровне исследовать взаимосвязь между строением соединений и их свойствами. Для определения вкладов углеводородных радикалов и функциональных групп в энтальпии сольватации алифатических соединений различных классов привлечено большое количество литературных данных, которые дополнены большим количеством необходимых новых экспериментальных величин. Таким образом по объему представленных в работе литературных (521 литературный источник) и полученных автором величин энтальпий растворения, испарения (сублимации) и сольватации диссертационная работа претендует на хороший справочник. Для проверки рассчитанных в рамках предложенных моделей энтальпий испарения и сублимации веществ получены их экспериментальные значения методами переноса (транспирации) и корреляционной газовой хроматографии. Для расчета энтальпий образования соединений в газовой фазе использованы квантово-химические расчеты. Такой подход обеспечивает **достоверность** полученных в диссертационной работе результатов и **обоснованность** научных положений.

Используя экспериментальные и расчетные методы исследования, автор в полной мере сумел достичь поставленных целей, а именно, разработать новый аддитивно-групповой способ расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений в н-гептане при 298.15 К, получить корреляционные соотношения для расчёта энтальпии растворения жидких алифатических соединений в н-гептане при 298.15 К, что в результате позволило рассчитывать энтальпии испарения/сублимации и плавления алифатических соединений при 298.15 К

Все сказанное выше определяет **научную новизну** диссертационной работы Саматова А.А. и свидетельствует о ее **теоретической значимости** для изучения внутри- и межмолекулярных взаимодействий, определяющих в конечном счете реакционную способность соединений.

Практическое значение рецензируемой работы определяется большим количеством полученных экспериментальных данных, которые имеют как самостоятельное значение, так и могут быть использованы для параметризации расчетных моделей растворов.

Диссертационная работа Саматова А.А. построена традиционным образом. Она состоит из введения, 3 глав, заключения, содержащего основные выводы, списка литературы из 521 источника и приложения. Текст диссертации включает 179 страниц основного текста, содержащего 21 таблицу и 18 рисунков, а также таблицы приложения на 39 страницах.

В главе 1 представлен литературный обзор (41 с.) экспериментальных и расчётных методов определения энтальпий испарения и сублимации, способов определения разности теплоёмкостей между конденсированной и газовой фазой, а также работ по определению энтальпий испарения и сублимации с использованием калориметрии растворения и различных способов расчёта энтальпий сольватации. Каждый раздел литобзора сопровождается выводом, в котором дается обоснование для выбора экспериментальных и расчетных методов исследования и подходов к обсуждению результатов. В частности, автором сделан вывод, что имеющиеся экспериментальные методы определения энтальпий испарения/сублимации не универсальны и не могут быть использованы для термически нестабильных, взрывоопасных и гигроскопичных соединений. Метод калориметрии растворения как способ определения энтальпий испарения и сублимации имеет ряд преимуществ по сравнению с другими экспериментальными и расчетными методиками. Известные способы расчёта энтальпий сольватации подходят лишь для некоторых производных алифатических соединений.

Литературный обзор написан логично, хорошим, образным языком.

Имеются замечания по литературному обзору, касающиеся его содержания и оформления:

- дано слишком подробное описание не использованных в работе экспериментальных методов определения энтальпий испарения/сублимации (с. 13 –

21). Однако это свидетельствует о квалификации автора в экспериментальном плане;

- на с. 42 автор допустил путаницу, написав о «количественном соотношении, связывающем энтальпию сольватации неорганических электролитов в циклогексане с мольной рефракцией (1.20)». В работах Б.Н. Соломонова изучались органические неэлектролиты;

- в табл. 1.3 (с. 52) вероятно Br обозначен символом «-B», а также потерян знак минус у групповых вкладов.

В экспериментальной части (10-с.) описаны объекты исследования и методика контроля их чистоты. Подробно охарактеризованы экспериментальные и расчетные методы исследований, использованные в диссертационной работе. Приведены методики расчета энтальпий и погрешностей их определения.

По экспериментальной части есть следующие замечания и вопросы:

- на с. 55 указано, что точность определения давления насыщенного пара при использовании описанной установки составляет 2.1 %. Но в табл. 2.1 величина погрешности $u(p)$ в основном выше. Почему?;

- в табл. 2.2 (с. 64) приведен пример статистической обработки результатов измерения энтальпий растворения 2-бромпропана в н-гептане. При этом не указана использованная величина коэффициента Стьюдента. Ошибочно рассчитана величина $S_{\Delta H_p}$. В результате не понятно какие погрешности энтальпий растворения указаны в таблице П2. В таблицу 2.2 следовало бы добавить колонку с концентрациями растворенного вещества;

- на с. 65 автором написано очень смелое и необоснованное заявление: «В работе энтальпия растворения (энтальпия смешения при бесконечном разбавлении) определяется экспериментально на калориметре растворения». Описанная калориметрическая установка явно не позволяет измерить энтальпию смешения при бесконечном разбавлении. Возникает вопрос: каким же образом определялась энтальпия растворения при бесконечном разведении?

Раздел "Экспериментальная часть", несмотря на сделанные замечания, свидетельствует о высоком уровне проведенных экспериментальных исследований с использованием прецизионных приборов, высокой квалификации автора, что свидетельствует о **достоверности и надежности** полученных данных.

Обсуждению полученных экспериментальных и расчетных результатов посвящена глава 3 (54 с).

Важным моментом для обоснования метода расчета энтальпии сольватации алифатических соединений является раздел 3.1, в котором автор попытался ответить на вопрос: почему аддитивная схема применена для расчета энтальпий сольватации, а не испарения/сублимации? Ведь, казалось бы, процесс испарения представляет процесс десольватации паров жидкости из этой жидкости. Почему же в некоторых случаях энтальпию сольватации возможно описать и рассчитать с большей точностью, чем энтальпию испарения? И в работе обоснованно показано, что в случае сольватации веществ инертными растворителями, например, н-гептаном, неспецифически взаимодействующими с растворенным веществом действительно может достигаться большая точность и общность расчета. Выбору растворителя для разработки метода расчета энтальпий сольватации алифатических соединений посвящен отдельный раздел 3.2.1.

Основными достоинствами аддитивных схем расчета свойств соединений являются их большая общность и малая погрешность расчета. Это во многом определяется количеством и качеством использованных экспериментальных данных. Как отмечалось выше, автором привлечено очень большое количество литературных и собственных данных. Все они целенаправленно подвергнуты критическому анализу, чтобы в дальнейшем использовать только надежные величины.

С использованием выдвинутых положений автором была разработана аддитивная схема разделения молекул алифатических соединений различных

классов на структурные фрагменты. Методом регрессионного анализа определены вклады 34 выделенных фрагментов в энтальпию сольватации соединений в н-гептане. По мнению оппонента, точность расчета энтальпии сольватации в рамках полученной аддитивной схемы принесена в жертву общности схемы.

В дальнейшем энтальпии сольватации в н-гептане, рассчитанные аддитивно-групповым методом, в совокупности с экспериментальными или расчетными энтальпиями растворения применена для определения энтальпий испарения и сублимации. Хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных энтальпий фазовых переходов показало, что поставленная в диссертационной работе цель достигнута.

По главе обсуждения результатов у оппонента имеются следующие замечания и вопросы:

- на рис. 3.1 (с. 66) приведены энтальпии испарения углеводородов, начиная с этана. К какой температуре относятся эти данные для низших алканов?;

- на рис. 3.2 (с. 67) отсутствуют размерности величин и обозначения растворителей;

- приведенные в работе (например, с.75 и таблицы приложения) данные показывают, что структурная изомерия молекул исследованных веществ оказывает влияние на энтальпии испарения, растворения и сольватации в н-гептане. Однако причины этого не рассматриваются. В каких случаях предложенная аддитивная схема расчета энтальпий сольватации может предсказать различия в сольватации структурных изомеров в н-гептане?;

- Как согласуется положение, использованное автором при создании аддитивной схемы, о том, что вклад углеводородного фрагмента не зависит от природы соседних функциональных групп и других углеводородных фрагментов (с. 78) с теорией органической химии о взаимном влиянии атомов в молекуле;

- на рис. 3.6 (с. 105) непонятно к чему относятся темные и светлые символы;

- имеется ряд неудачных выражений, например, «литературные теплоёмкости алканов» (с. 29), «Аддитивное сложение фрагментов молекулы для определения какого-либо свойства (с. 47), «точность полученных величин сравнима с экспериментально определяемой величиной» (с. 90).

Высказанные замечания и вопросы, конечно, затрудняют чтение и понимание диссертации, однако не влияют на качество полученных результатов и обоснованность выводов, не снижают научной и практической ценности диссертации.

Основные результаты работы показывают, что все поставленные в работе задачи выполнены, выводы являются достоверными и научно обоснованными.

Автореферат, 15 научных трудов, включая 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, в полной мере отражают содержание диссертации.

Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертация Саматова А.А. является законченным научным исследованием в области физической химии. Содержание диссертации соответствует следующим пунктам паспорта 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 термодинамики 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

Диссертационная работа Саматова А. А. является законченным научным исследованием, пополняющим наши знания в области термодимии растворов и фазовых переходов алифатических соединений. По своей актуальности, новизне и значимости полученных результатов и их публикации в рецензируемых изданиях соответствует критериям, установленным для кандидатских диссертаций пунктами 9-11,13,14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор Саматов А. А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент

Ведущий научный сотрудник
Федерального Государственного
Бюджетного учреждения науки
Института химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук,
доктор химических наук по
специальности 02.00.04 – физическая
химия, старший научный сотрудник
Россия, 153045, г. Иваново,
ул. Академическая, д. 1
e-mail: bat21dv@yandex.ru

_____ Д. В. Батов.