

ОТЗЫВ

официального оппонента Вострикова Сергея Владимировича
на диссертационную работу Саматова Айзата Алмазовича
“ТЕРМОХИМИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И СОЛЬВАТАЦИИ
АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ 298,15 К”
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Саматова А.А. посвящена разработке новых способов определения энтальпий фазовых переходов (испарения/сублимации и плавления) алифатических соединений при 298,15 К с использованием метода калориметрии растворения. Данная тематика важна как для фундаментальной науки, так и для прикладного применения.

Знание термохимии фазовых переходов (испарения/сублимации и плавления) необходимо для расчёта тепловых эффектов химических реакций, энергии внутри- и межмолекулярных взаимодействий, энергии образования в газовой фазе, проверки квантово-химических расчётов. Прикладной аспект термохимических параметров фазовых переходов заключается в предсказании растворимости соединений, расчёте оптимальных температур процессов их разделения и в оценке концентрации вещества в атмосфере.

Научная школа Казанского (Приволжского) федерального университета под руководством Соломонова Бориса Николаевича является мировым флагманом калориметрии растворения. Данный метод позволяет определять энтальпии испарения и сублимации веществ при 298,15 К. Использование такого подхода позволяет избежать трудностей, которые возникают при определении энтальпий испарения/сублимации при повышенной температуре.

Проведённый в диссертационной работе обширный литературный обзор показал, что в настоящее время большинство существующих методов определения энтальпий испарения связано с нагреванием образца и последующим пересчетом через теплоёмкости полученных данных к температуре 298,15 К. Однако, такой пересчет всегда сопровождается большими погрешностями. Наиболее точный метод расчета разности теплоёмкостей между газовой и жидкой фаз требует информации об энтальпиях парообразования соединений при 298,15 К. Но даже в этом случае ещё не найдено общего подхода для расчёта разности теплоёмкостей для сложных алифатических молекул. Кроме того, этот метод может быть использован только для определения разности теплоёмкостей жидкость – газ.

Таким образом, для современной науки остаётся актуальной задача поиска научного подхода, который бы позволял получать термодимические данные фазового перехода в мягких условиях эксперимента. Данная задача решалась в работе Саматова А.А. применительно к калориметрии растворения.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов

В первую очередь необходимо отметить, что впервые были получены энтальпии испарения 46 алифатических соединений с использованием метода калориметрии растворения, зависимости давления насыщенных паров и энтальпии испарения для 9 соединений и впервые были получены экспериментальные данные по энтальпиям растворения для 125 алифатических соединений в н-гептане.

На основе собственных экспериментальных и литературных данных было установлено соотношение между энтальпиями испарения при 298,15 К и энтальпиями сольватации алифатических соединений в н-гептане, что позволило разработать способ определения энтальпий испарения алифатических соединений при 298,15 К.

Большое значение имеет разработанный новый способ определения энтальпий испарения/сублимации алифатических соединений при 298,15 К с использованием калориметрии растворения и разработанная схема расчёта энтальпий сольватации в н-гептане.

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

Степень достоверности полученных в диссертации Саматова А.А. результатов не вызывает сомнений по следующим причинам:

1. все полученные экспериментальные результаты проверялись на согласованность и достоверность с помощью различных экспериментальных методов, а также сопоставлялись с литературными данными;
2. результаты работы широко обсуждались на конференциях различного уровня и опубликованы в журналах, индексируемых в Web of Science.

Приведённые в диссертационной работе Саматова А.А. положения, выводы, рекомендации и заключения являются обоснованными и полностью вытекают из проделанной работы.

Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики

Значимость результатов, полученных в диссертации Саматова А.А., для науки и практики в том, что на примере широкого спектра алифатических соединений был апробирован метод получения термодинамических данных фазовых переходов с применением калориметрии растворения при температуре 298,15 К и была показана его эффективность. Это позволяет распространить данный метод на другие классы соединений, для которых такие данные необходимы, но не могут быть получены другими методами, в которых происходит температурное воздействие на объект исследования.

Общая характеристика диссертационной работы

Представленная на оппонирование диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, приложения и библиографического списка из 521 наименования, изложена на 179 страницах машинописного текста, содержит 18 рисунков и 21 таблицу.

Автореферат диссертации изложен на 23 страницах машинописного текста и содержит 9 рисунков, 4 таблицы и его содержание соответствует диссертационной работе.

Тема диссертации «Термохимия фазовых переходов и сольватации алифатических соединений при 298,15 К» полностью соответствует научной специальности диссертанта 1.1.4. Физическая химия. Исследование соответствует пункту 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» паспорта специальности 1.1.4. Физическая химия, отрасль наук – химические науки.

По структуре и содержанию диссертации Саматова А. А. можно сказать, что информация, представленная в работе, логично выстроена, четко и понятно изложена. Научный уровень работы и качество ее оформления достаточно высоки. Результаты работы и сделанные выводы подтверждают достижение поставленной цели путем решения обозначенных автором задач.

По диссертационной работе имеется ряд замечаний:

- 1) Стр. 53. Приводится вывод о том, что при использовании энтальпии растворения менее строгими являются требования к количеству и чистоте вещества. Почему сделан такой вывод? В работе этого не поясняется.

- 2) Стр. 53. В работе выполнен обширный литературный обзор. Однако, в нём не обсуждаются имеющиеся в настоящее время в литературе данные об энтальпиях растворения/сублимации алифатических соединений. Поэтому остаётся непонятным, чем обоснован выбор объектов исследования.
- 3) Стр. 56. При измерении давления насыщенного пара методом транспирации важно обеспечивать унос равновесной паровой фазы. Этого можно достичь варьированием скорости газа-носителя. В диссертационной работе не приводится информация о том, как была выбрана скорость газа-носителя при проведении транспирации. Также не приводятся данные, доказывающие, что выбранная скорость газа-носителя позволяет уносить равновесную паровую фазу.
- 4) Стр. 61. Приводится информация о калибровке калориметрии растворения. Однако, энтальпия растворения, полученная автором работы и приведённая в литературе имеет такую высокую точность, что из этого можно сделать вывод, что данные, полученные в диссертационной работе, завышены. Не носит ли это завышение систематический характер? Из приведённого примера это не понятно. На какой выборке веществ проводилась калибровка метода?
- 5) Стр. 61. Описание калориметрии растворения. Не приводится информация о скорости вращения мешалки. Изучалось ли влияние скорости вращения мешалки на результаты калориметрии растворения?
- 6) Стр. 62. Приводится величина, рассчитанная как разность времени удерживания анализируемого хроматографически соединения и времени удерживания растворителя. Данная величина названа исправленным временем удерживания. Корректность данного названия вызывает сомнение. Возможно использование данной величины корректно, но называть это временем удерживания можно только в том случае, если растворитель является несорбируемым веществом.
- 7) Стр. 70, рис. 3.3. В диссертации не приводится информация о выборке веществ и об их структурах. При этом в автореферате структуры веществ приведены.
- 8) Стр. 91. Табл. 3.6. По тексту диссертации не ясно, какие соединения использовались для настройки величин вкладов.
- 9) Стр. 114. Табл. 3.14. Почему приведены соединения разных классов и как обоснован выбор этих соединений? Из текста диссертации не ясно.

- 10) Стр. 192. Табл. Пб. На мой взгляд, название таблицы некорректное. Вызывает сомнение, что в ней приведены все доступные в литературе энтальпии испарения для всех классов соединений.
- 11) По тексту диссертационной работы встречается незначительное количество опечаток, например на стр. 50 пропущено слово, на стр. 71 пропущена точка, на стр. 74 пропущена запятая, на стр. 78 – лишний мягкий знак.

Указанные замечания не снижают общий высокий уровень диссертационной работы Саматова А.А.

В целом, по научной новизне, практической значимости, достоверности полученных результатов, количеству и уровню научных публикаций и другим критериям диссертационная работа Саматова Айзата Алмазовича удовлетворяет всем требованиям, установленным пп.9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатской диссертации, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.1.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Востриков Сергей Владимирович

Подпись

07.11.2022

дата

кандидат химических наук (02.00.13 – Нефтехимия и 02.00.04 – Физическая химия), доцент, начальник лаборатории «Перспективные технологии и материалы водородной энергетики» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»

