

ОТЗЫВ

ведущей организации ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им.
Н.Н. Семенова РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ФИЦ ХФ РАН)
на диссертационную работу Саматова Айзата Алмазовича
«Термохимия фазовых переходов и сольватации алифатических
соединений при 298,15 К», представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности
1.4.4 – физическая химия

Диссертационная работа Саматова А.А. направлена на разработку новых способов определения термохимических параметров фазовых переходов алифатических соединений при 298,15 К.

Актуальность исследования состоит в том, что фазовые переходы играют важную роль во многих физико-химических процессах. Термодинамические параметры фазовых переходов необходимы для расчёта тепловых эффектов химических реакций, определения параметров очистки веществ и проектирования химических производств.

Экспериментальные методы измерения стандартных термодинамических величин постоянно развиваются, тем не менее, для

изучения большинства органических соединений эти методы не подходят. Это связано с тем обстоятельством, что процедура современных методов исследования фазовых переходов предполагает нагревание вещества. Нагревание образца существенно ограничивает методы при изучении труднолетучих и термически нестабильных соединений. Кроме того, возникает необходимость в пересчёте полученных величин от температуры эксперимента к 298,15 К. В связи с этим, разработка новых методов определения термодинамических параметров фазовых переходов, не связанных с тепловым воздействием, является **актуальной задачей**.

Научная новизна подтверждается следующим:

- разработаны новые способы определения энтальпий испарения/сублимации алифатических соединений при 298,15 К;

- впервые определены энтальпии испарения 46 алифатических соединений с использованием метода калориметрии растворения. Впервые получены температурные зависимости давления насыщенного пара и энтальпии испарения 9 соединений;

- впервые были измерены энтальпии растворения 125 алифатических соединений в н-гептане;

- впервые установлены соотношения между энтальпиями испарения при 298,15 К и энтальпиями сольватации алифатических соединений в н-гептане.

Теоретическая значимость работы состоит в следующем.

Сравнительный анализ экспериментальных энтальпий испарения и сольватации гомологических рядов (алканов, спиртов, нитрилов, сложных эфиров и др.) в н-гептане показал, что вклад метиленового фрагмента в энтальпию сольватации постоянен и не зависит от класса соединений. Этот экспериментальный факт имеет большую теоретическую значимость, поскольку демонстрирует, что именно энтальпию сольватации следует рассматривать как аддитивную функцию групповых фрагментов.

Практический интерес этого исследования: во-первых, полученные в работе температурные зависимости давления насыщенного пара могут

быть использованы при расчёте параметров равновесия «жидкость-газ» необходимых для очистки веществ методами ректификации; во-вторых, в диссертации проведена обширная работа по сбору и анализу литературных данных, целью которой было получение надёжных термодимических величин фазовых переходов. Полученные в работе величины являются важной справочной информацией для инженеров-химиков при проектировании технологических схем производств органических соединений; в-третьих, предложенный в работе способ оценки энтальпий растворения жидких алифатических соединений позволяет снизить материальные и временные затраты необходимые для проведения эксперимента.

Достоверность полученных в работе экспериментальных величин подтверждается высокой воспроизводимостью данных. Разработанные в работе способы определения энтальпий испарения, сублимации и плавления при 298,15 К сопоставлены с имеющимися в литературе величинами. В случае отсутствия литературных данных по энтальпиям испарения (для бромалканов и изомерных ундеканонов) проводилось сопоставление с величинами, измеренными в работе методами транспирации и корреляционной газовой хроматографии. Хорошая согласованность величин, полученных разными методами, также подтверждает достоверность полученных результатов.

Анализ работы.

Диссертационная работа представлена на 218 страницах, включая приложение. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка использованных источников и приложения. Диссертация содержит 18 рисунков и 21 таблицу.

Содержание введения в диссертационной работе соответствует ГОСТ Р 7.0.11-2011 и включает в себя: актуальность темы исследования; степень её разработанности, цели и задачи, научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, методологию и методы исследования,

положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробацию результатов.

Первая глава диссертационной работы посвящена анализу литературных работ и состоит из четырех разделов. В первом из них приводится обзор актуальных на сегодняшний день экспериментальных методов определения энтальпий испарения и сублимации. Эти методы были разделены на два класса: калориметрические методы и методы, основанные на изучении давления насыщенного пара. В разделе приводится краткое описание процедуры и устройства аппаратной части этих методов, кроме того, проведен анализ преимуществ и недостатков каждого из методов. Главным выводом из проведенного анализа является то, что имеющиеся в литературе методы могут быть ограниченно использованы для труднолетучих соединений. Автор выполнил анализ описанных в литературе способов пересчёта экспериментальных величин к 298,15 К. Расчётные способы оценки энтальпий сублимации и испарения при стандартной температуре либо обладают хорошей точностью, но подходят для ограниченного класса соединений, либо универсальны, но имеют большую погрешность. Глава завершается обзором метода калориметрии растворения для определения энтальпий испарения и сублимации. Согласно этому методу энтальпия испарения/сублимации определяется из экспериментальной энтальпии растворения и расчётной энтальпии сольватации. Автором было показано, что существующие способы расчёта энтальпии сольватации намного точнее способов расчёта энтальпии испарения. К настоящему времени выполнен большой объем работ по определению энтальпий сольватации ароматических соединений, при этом, алифатическим соединениям уделено значительно меньше внимания. Поскольку метод калориметрии растворения позволяет определять энтальпии испарения и сублимации органических соединений при 298,15 К, разработка способов расчёта энтальпии испарения и сублимации для алифатических соединений является актуальной задачей.

Во второй главе диссертации представлена информация о важнейших аспектах экспериментальной части работы. Приведена информация об объектах исследования, методах изучения фазовых переходов – методе транспирации и корреляционной газовой хроматографии и о проведенных квантово-химических расчётах.

Третья глава состоит из 6 разделов. В первом разделе приведено обоснование выбора энтальпии сольватации в качестве аддитивной функции. Второй и третий разделы посвящены разработке аддитивной схемы расчёта энтальпии сольватации алифатических соединений при 298,15 К, а также её применению для определения энтальпий испарения и сублимации алифатических соединений. Четвертый раздел главы «Обсуждение результатов» посвящен разработке способа определения энтальпий плавления алифатических соединений при 298,15 К с использованием калориметрии растворения. В пятом разделе рассмотрено применение разработанной схемы расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений для определения энтальпий образования в конденсированном состоянии. В заключительном разделе была выявлена линейная зависимость между энтальпией сольватации алифатических соединений в н-гептане и их энтальпией испарения. Было показано, что такие зависимости могут быть полезны для определения энтальпий испарения соединений, для которых определение энтальпий растворения при бесконечном разбавлении является трудной задачей.

В заключении представлены основные выводы диссертационной работы.

В целом автором выполнен большой объём работы, в том числе экспериментальной. Измерены более 150 энтальпий растворения при бесконечном разбавлении, определены температурные зависимости давления пара 9 соединений. Полученные данные, в совокупности с имеющимися литературными величинами, обобщены и на их основе разработаны новые способы определения энтальпий фазовых переходов алифатических соединений. В работе приводятся энтальпии испарения и

сублимации более 250 соединений. Более чем для 200 из них можно выделить надежные данные, которые могут быть использованы для дальнейших термодинамических расчётов, поскольку прошли проверку сопоставлением с результатами 2-4 независимых методов исследования.

По оформлению работы могут быть представлены следующие замечания:

1. В первой главе диссертации на странице 23, в формуле (1.3) не представлены расшифровки для новых символов, которые появились в работе впервые.
2. Встречающиеся в работе обозначения энтальпий плавления различаются по тексту: (страница 111),(страница 33).
3. По тексту диссертационной работы встречаются некоторые опечатки, например, на странице 67 «в в пропане», «пропанале».

Также при прочтении диссертационной работы и её автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. В литературном обзоре приводятся современные методы определения энтальпий испарения и сублимации, в то же время в главе практически отсутствуют данные о современных методах определения энтальпий плавления.
2. В разделе 3.1 приводится обоснование неаддитивности в энтальпиях испарения. При этом в литературе представлено множество работ по аддитивному расчёту энтальпий испарения. Как это можно сопоставить?
3. Почему приведённые на рисунке 3.4 зависимости энтальпии растворения от длины алкильной цепи были описаны степенной функцией (уравнение (3.4))?
4. Есть ли какой-то физический смысл у параметров a и b в уравнениях 3.4 и 3.14?

Вышеперечисленные замечания являются несущественными и не снижают общую ценности диссертационной работы. Основные моменты диссертационной работы в полной мере отражены в автореферате. Результаты и положения диссертационной работы были апробированы на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах,

опубликованы в 5 статьях в научных журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science.

Диссертация Саматова А. А. является завершённым научным исследованием, посвящена теме, которая является актуальной, имеет высокую теоретическую и практическую значимость. На основании проведённого исследования автору удалось разработать ряд оригинальных способов определения энтальпий фазовых переходов при 298,15 К. Работа значительно увеличивает банк данных по фазовым переходам органических соединений и может использоваться в качестве учебного пособия по этому разделу физической химии.

В диссертации не обнаружены заимствования текстов или каких-либо научных результатов без ссылки на авторов и (или) источник.

Совокупность приведенных в диссертационной работе выводов, научных результатов, их новизна и обоснованность, позволяют квалифицировать её как завершённую, самостоятельную и актуальную работу.

Диссертационная работа Саматова А.А. «Термохимия фазовых переходов и сольватации алифатических соединений при 298,15 К» соответствует пунктам 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», 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия» и 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертация Саматова А.А. удовлетворяет требованиям, установленным п. 9-11 и п. 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённой Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, а ее автор, Саматов Айзат Алмазович,

заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. - Физическая химия.

Диссертационная работа и отзыв на диссертацию обсуждены на заседании семинара лаборатории термодинамики высокоэнергетических систем ФИЦ ХФ РАН 02.11.2022г., протокол №1.

Отзыв подготовил

Главный научный сотрудник

лаборатории термодинамики высокоэнергетических систем

ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН

Доктор химических наук

Мирошниченко Е.А.

(02.00.04-физическая химия)

Адрес: 119991, Москва, ул. Косыгина, 4, ФИЦ ХФ РАН

Телефон: +7 499 137-29-51; +7 495 939-72-03;

Email. icp@chph.rus.ru