

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Ягофарова Михаила Искандеровича
«Новые подходы к исследованию температурных зависимостей
термодинамических функций фазовых переходов органических
неэлектролитов», представленную на соискание ученой степени доктора
химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Развитие физической органической химии, кристаллохимии, материаловедения не было бы возможно без накопления данных о термодинамических параметрах фазовых переходов. Не менее значимо наличие информации о летучести, теплотах фазовых переходов при планировании химико-технологических процессов. Получение прецизионных значений теплоёмкостей, энтальпий испарения, плавления, сублимации, давлений насыщенных паров, доказательство их взаимной согласованности – ключевые задачи современных специалистов в области химической термодинамики.

Конечно, предпочтительными для потребителя являются результаты экспериментальных измерений. Однако имеющихся у специалистов-экспериментаторов ресурсов недостаточно, чтобы удовлетворить растущие потребности в этих данных. Поэтому **актуальной** является проблема разработки концептуально новых подходов к оценке термодинамических параметров фазовых переходов, которой посвящена диссертационная работа. Такие подходы могут использоваться как для прогнозирования, так и для критического анализа литературных величин, которые не всегда согласуются между собой.

В диссертации вышеуказанная проблема применительно к органическим неэлектролитам широкого круга структур (алифатические, ароматические, алкилароматические производные, включая ассоциированные за счёт водородной связи системы) была решена

объединением представлений и методов двух областей термодинамики: растворов и фазовых переходов. Благодаря этой стратегии, обладающей несомненной **научной новизной**, были **впервые** получены следующие результаты:

– Предложены расчётно-экспериментальные подходы к оценке энтальпий фазовых переходов органических неэлектролитов как функций температуры по структуре молекулы и/или данным об энтальпиях растворения с точностью, сопоставимой с современными экспериментальными методами.

– Установлены эмпирические корреляции между изменениями теплоёмкости при испарении и энтальпиями испарения алифатических, ароматических и алкилароматических производных, и различия между этими корреляциями интерпретированы с учётом влияния гибкости углеродного скелета и способности молекул к водородному связыванию.

– Показано, что теплоёмкость многочисленных жидких органических неэлектролитов ниже точки плавления может быть получена линейной экстраполяцией температурной зависимости теплоёмкости расплава.

– Установлены 4 типа соотношений между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения и сольватации органических неэлектролитов. Эти соотношения различаются, в зависимости от способности растворителя и растворяемого вещества к водородному связыванию. Показано, что их можно использовать для предсказания энергий Гиббса и температурных зависимостей давлений насыщенных паров органических соединений по структуре молекулы, единственному значению давления пара или энтальпии испарения.

– Продемонстрирована взаимосвязь между коэффициентами линейного соотношения между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения, с одной стороны, и коэффициентами установленной в работе корреляции между разностями теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпией испарения, с другой.

– Получен большой объём новых экспериментальных данных о теплоёмкостях, энтальпиях плавления и испарения, давлениях насыщенных паров органических соединений широкого круга структур.

В работе подробно проанализированы предсказательная способность и принципиальные ограничения известных аддитивных и корреляционных методов к расчёту энтальпий фазовых переходов и давлений насыщенного пара органических соединений. Предложенные автором подходы позволяют оценить эти величины с заметно лучшей точностью, и результаты расчётов, а также полученные экспериментальные данные могут быть использованы как химиками-исследователями при термодинамическом анализе стабильности органических соединений в жидком, газообразном, кристаллическом состояниях, так и химиками-технологами при планировании процессов дистилляции, парофазного осаждения, газофазных реакций. Особую ценность представляет возможность весьма точных оценок термодинамических параметров парообразования труднолетучих, термически нестабильных соединений, экспериментальное исследование которых возможно лишь при наличии широкого арсенала оборудования для фиксации экстремально низких давлений насыщенных паров и отслеживания процессов деструкции. Всё это определяет **теоретическую и практическую значимость** результатов исследования.

Основная часть диссертации изложена на 374 страницах, содержит 62 таблицы, 66 рисунков и 928 библиографических ссылок. Также представлено приложение объёмом 136 страниц, включающее 28 таблиц с экспериментальными результатами автора и сопоставлением литературных и рассчитанных согласно предложенным подходам величин энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов. В автореферате, на 42 страницах,

кратко изложены важнейшие результаты диссертации и отражены положения, выносимые на защиту.

Основная часть диссертации включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов в трёх главах и выводы. В объёмном **литературном обзоре** из 7 параграфов, содержащем 589 ссылок на литературные источники, приведены принятые в работе определения, отражена взаимосвязь между проблематикой химической термодинамики органических соединений и смежных областей физической химии, обсуждены преимущества и недостатки экспериментальных методов измерения и подходов к предсказанию энтальпий и энергий Гиббса плавления и парообразования, теплоёмкостей органических соединений.

Во второй главе охарактеризованы объекты (состояние образцов подтверждалось методами жидкостной и газовой хроматографии, порошковой рентгеновской дифракции, ядерно-магнитного резонанса, чистота обычно превышала 99%), описаны методы экспериментальных исследований (дифференциальная сканирующая калориметрия, использовавшаяся для определения энтальпий плавления и твердофазных переходов, теплоёмкостей кристаллических и жидких органических веществ; сверхбыстрая калориметрия, применявшаяся для измерения теплоёмкостей переохлаждённых жидкостей и температурных давлений насыщенных паров; калориметрия растворения), вычислений термодинамических параметров в газовой фазе, а также методика статистической обработки и анализа литературных экспериментальных данных и величин, полученных самим автором.

В третьей главе предложены расчётно-экспериментальные подходы к оценке энтальпий испарения и плавления органических соединений при 298,15 К. При разработке этих подходов автор использовал закономерности в энергетике межмолекулярных взаимодействий, известные из термодинамики растворов, что позволило (а) получить

уникальный инструмент для оценки энтальпий плавления органических неэлектролитов при 298,15 К, не ограниченный их склонностью к кристаллизации и термической стабильностью и (б) обеспечить точность оценок энтальпий испарения порядка 2 %.

В четвёртой главе, основываясь на надёжных оценках энтальпий фазовых переходов при 298,15 К и на независимых данных об изобарных теплоёмкостях кристаллических, жидких и газообразных органических неэлектролитов, предложены подходы к расчёту температурных зависимостей энтальпий испарения, плавления и сублимации. В отличие от известных из литературы расчётных подходов, была поставлена и выполнена задача точного предсказания как самих энтальпий испарения, сублимации, плавления при различных температурах, так и их производных по температуре – разностей теплоёмкостей конечного и начального состояний.

В пятой главе проанализировано компенсационное соотношение между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения и сольватации, известное из исследований термодинамики растворов. На основе проведённого анализа разработан простой и эффективный подход к оценке давлений насыщенных паров органических соединений как функций температуры.

В заключении описаны ключевые результаты и сформулированы выводы из работы. Их **обоснованность и достоверность** подтверждается как большим объёмом собственных экспериментальных данных, полученных с применением независимых методов, так и сопоставлением с более чем 5000 литературными значениями энтальпий и энергий Гиббса испарения, сублимации, плавления и сольватации.

Принципиальные **замечания** по работе отсутствуют, однако есть ряд вопросов, требующих пояснений автора, и комментариев, касающихся оформления и изложения материала диссертации:

1) В положении 6 автор указывает, что «впервые показана возможность расчёта температурной зависимости давления насыщенного пара органических неэлектролитов по энтальпии испарения при 298,15 К или единственному измерению давления насыщенного пара с точностью, сопоставимой с экспериментальной». На практике точность экспериментальных измерений давлений насыщенных паров может достигать доли процента, что, несомненно, выше, чем у предлагаемого расчётного подхода. Ошибки порядка нескольких десятков процентов, характерные для предложенного подхода, и выше скорее возникают при исследованиях экстремально труднолетучих объектов, экстраполяции (например, к 298,15 К) температурных зависимостей давлений насыщенных паров.

2) В литературном обзоре подробно обсуждаются ошибки определения энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов, характерные для современных экспериментальных методов, и предсказательная способность известных расчётных подходов (параграфы 1.3-1.5). В то же время в параграфе 1.2.2 делается акцент на практических аспектах использования термодинамических параметров. Хотелось бы увидеть пояснения о том, каким образом указанные ошибки могут повлиять на расчёты технологических процессов, например на температурный режим дистилляции или оценки выходов газофазных реакций. В какой мере эффективны в этом отношении предлагаемые расчётно-экспериментальные подходы?

3) В уравнениях (1.8, 5.28, 5.29) диссертации и (31, 32) автореферата для расчёта энергий Гиббса плавления и сублимации пропущен знак « \rightarrow » перед слагаемым, включающим энтальпию плавления. Впрочем, последующие уравнения не содержат опечаток, а расчёты выполнены верно.

4) Каковы перспективы применения предложенных методов оценки энергий Гиббса испарения к ассоциированным соединениям?

Автор привёл пример алифатических спиртов. В какой степени описанная методология применима к другим объектам, способным к водородной связи, например воде, амидам, фенолам, соединениям с внутримолекулярной водородной связью?

5) В главе 4.2 сделан вывод справедливости линейной экстраполяции температурной зависимости изобарных теплоёмкостей расплавов органических неэлектролитов ниже температуры плавления для определения энтальпий их плавления при 298,15 К. В какой мере этот вывод согласуется с примерами соединений, для которых наблюдается нелинейность температурной зависимости изобарной теплоёмкости жидкости, приведёнными автором (с. 226-227)?

6) В качестве основного критерия правильности полученных корреляционных соотношений диссертант использовал коэффициент детерминации R^2 , при определении которого минимизируется сумма квадратов отклонений. Думается, что рассмотрение не только абсолютных величин отклонений, но и относительных, могло несколько скорректировать коэффициенты полученных диссертантом линейных уравнений.

Заключение

В целом же работа производит **положительное** впечатление и является законченным исследованием, подытоживающим научный вклад автора как специалиста в области химической термодинамики органических соединений. Стоит отметить, что этот вклад был публично подтверждён Дж. Чикосом – автором широко применяемых подходов к пересчёту энтальпий фазовых переходов по температуре, ограничения которых были продемонстрированы в диссертации.

Результаты диссертации изложены в 29 статьях в высокорейтинговых научных журналах, входящих в международные базы

научного цитирования Scopus и WoS и рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, и апробированы на многочисленных крупных международных и Всероссийских конференциях, семинарах в ведущих научных центрах России, специализирующихся в области химической термодинамики.

Тема исследования соответствует пунктам 2 и 4 паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия:

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.

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.

Таким образом, по новизне, актуальности поставленных задач, объёму и достигнутым результатам и их значимости диссертационная работа Ягофарова Михаила Искандеровича «Новые подходы к исследованию температурных зависимостей термодинамических функций фазовых переходов органических неэлектролитов» соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции). В представленной работе разработана совокупность новых расчётно-экспериментальных подходов к оценке термодинамических параметров сублимации, плавления и испарения органических соединений с ошибками, сопоставимыми с современными экспериментальными методами, что можно квалифицировать как научное достижение, и

еёавтор, Ягофаров М.И., заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Гавричев Константин

Сергеевич

12.04.2024 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, ИОНХ РАН.

Тел. +7 (495) 7756585 (доб. 330), e-mail: gavrich@igic.ras.ru

