

ОТЗЫВ официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук Ягофарова Михаила Искандеровича тему: «Новые подходы к исследованию температурных зависимостей термодинамических функций фазовых переходов органических неэлектролитов» по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Ягофарова Михаила Искандеровича направлена на создание методологии оценки и предсказания температурных зависимостей термодинамических характеристик фазовых переходов неэлектролитов. В настоящее время ежегодно синтезируется более 200000 новых химических соединений. Таким образом, экспериментальное изучение фазовых переходов такого количества соединений наталкивается на необходимость существенного увеличения экспериментальных работ, посвященной этой тематике. Однако происходит обратный процесс, а именно неуклонное сокращение научных групп занимающихся изучением термодинамических свойств органических соединений. С другой стороны, возрастание интереса к соединениям, имеющим крайне низкие значения давления насыщенных паров или имеющих низкую температуру деструкции, существенно усложняет экспериментальное исследование термодинамики таких соединений. В этой связи, разработка модельных подходов к определению термодинамики фазовых переходов является в настоящее время крайне важной задачей. Этому посвящена настоящая работа, что и определяет ее актуальность.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания материалов и объектов исследования (глава 2), описания расчетных методов исследования термохимии фазовых переходов органических неэлектролитов при 298,15 К (глава 3), описания методов исследования температурных зависимостей энтальпий фазовых переходов органических неэлектролитов (глава 4), описания методов определения

энергий Гиббса фазовых переходов органических неэлектролитов (глава 5) заключения (глава 6), условных обозначений, списка литературы и двух приложений. Работа изложена на 510 страницах машинописного текста, основной текст содержит 65 рисунков и 67 таблиц. Список цитируемой литературы включает 928 наименований к основному тексту и 251 к приложению.

В обзоре литературы подробно рассмотрены методы исследования фазовых переходов, экспериментальные методы определения термодинамических характеристик испарения и сублимации, расчетные методы определения этих характеристик, особенности определения термодинамических функций плавления, температурная зависимость фазовых переходов, методы определения теплоемкости. Было показано, что широкое применение схемы Чикоса может привести существенным систематическим ошибкам в оценке температурной зависимости энтальпии плавления ароматических соединений.

Во второй главе описаны объекты исследования, методики проведения эксперимента и расчетов с использованием методов квантовой химии и статистической термодинамики.

Третья глава посвящена изложению основного подхода работы, а именно применению методов статистической термодинамики растворов в области фазовых переходов. Идея основана на термодинамическом цикле процесса растворения, который включает испарение/ сублимацию и сольватацию. Этот подход позволяет получать основные экспериментальные данные при стандартных условиях с высокой точностью, имея в виду, что термодинамические функции сольватации можно рассчитать с высокой степенью точности. Возможность точного расчета термодинамических функций сольватации связана, прежде всего, с тем, что энтальпия сольватации с достаточно высокой степенью точности аддитивна по отношению к групповым вкладам, поэтому возможно построить расчетную

схему по методу групповых вкладов для расчета энтальпии сольватации, так что ошибка определения термодинамических функций испарения или сублимации находится в пределах экспериментальной ошибки.

Важным результатом работы является методология предсказания термодинамических функций плавления. Для этого автор использует соотношение, связывающее энтальпии плавления с энтальпией растворения и энтальпией переноса. Четвертая глава посвящена изложению авторских подходов к исследованию температурных зависимостей энтальпий фазовых переходов органических неэлектролитов. Предложенный подход к расчёту энтальпий испарения неэлектролитов позволяет фактически с экспериментальной погрешностью предсказывать температурные зависимости давлений насыщенного пара. Последняя глава диссертации посвящена предсказанию энергий Гиббса фазовых переходов. Предлагаемый к анализу метод – компенсационное соотношение между энтальпией и свободной энергией. В работе был проведён детальный количественный анализ возможных соотношений между энтальпиями и энергиями сольватации и испарения в различных типах систем растворённое вещество – растворитель. Компенсационные соотношения были изучены для широкого набора соединений различной структуры. В диссертации изучается широкий круг органических неэлектролитов в соответствии со строением углеродного скелета и способности к образованию специфических взаимодействий.

В заключении обобщены результаты исследований и даны обоснованные рекомендации по практическому применению полученных в работе результатов и описаны возможности дальнейшего развития работы.

В рассматриваемой работе впервые разработана методология предсказания термодинамических функций фазовых переходов неэлектролитов на основе закономерностей термодинамики растворов при нормальных условиях состояния. Возможность использования этой методологии для расчёта температурных зависимостей давлений

насыщенного пара, энтальпий испарения и сублимации органических соединений обуславливает практическую значимость выполненного исследования.

Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, в котором решены актуальные научные задачи. Все перечисленные выводы и положения, выносимые на защиту, полностью обоснованы. Основные результаты настоящей работы находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, что определяет ее достоверность.

Содержание автореферата полностью соответствует диссертации.

Диссертационная работа написана хорошим литературным языком, структурирована, изложение логично, однако к ней имеются следующие замечания и вопросы:

1. На стр. 69 автор пишет: «При этом $\Delta_{кр/ж}^{\Gamma} H^0$ находится дифференцированием интерполированной температурной зависимости $p_{нас}(T)$. Интерполяция может проводиться согласно уравнению (1.34) или другим эмпирическим соотношениям». Интерполяция — это нахождение неизвестных промежуточных значений с помощью известного дискретного набора данных, т.е. экспериментальных данных. Поэтому, вряд ли возможно провести интерполяцию, применяя уравнение Кларка-Глю или другое эмпирическое уравнение. Правильнее употреблять в этом случае термин-аппроксимация.
2. Автором получены фундаментальные соотношения между энтальпиями плавления и растворения (стр.161). Это соотношение включает все возможные фазовые переходы при изменении температуры. Однако, остается не совсем ясным, насколько однозначно возможно учесть, при этом, полиморфные фазовые переходы.
3. Рис. 4.11 на стр. 209 иллюстрирующий различия между значениями интегралов Кирхгофа, вычисленными в предположении постоянной при изменении температуры теплоемкости парообразования и при учете ее

температурной зависимости не очень показательна, поскольку отсутствуют количественные оценки этих различий.

4. Автор употребляет термин «Стандартная молярная энтальпия (свободная энергия) растворения жидкой фазы.» С моей точки зрения этот термин можно перевести на более привычный термин: энтальпия (свободная энергия) переноса (см. рекомендации ИЮПАК Pure&Appl. Chem. Vol.50, p. 587-591).
5. Встречаются несколько неудачных выражений: например, автор пишет: «Использование методов и представлений термодинамики растворов в термодинамике фазовых переходов» (стр. 68). Мне представляется это выражение неудачным, поскольку термодинамика растворов, в некотором смысле по определению содержит часть термодинамики фазовых переходов и наоборот. На этой же странице автор пишет следующее "при наличии промежуточных фазовых переходов", что также неудачная фраза. Надо отметить, что таких фраз крайне мало в тексте диссертации.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Диссертация представляет собой завершенное научное исследование, написанное грамотным научным языком, в котором дан детальный анализ литературы, в ходе исследования использован широкий спектр современных методов, необходимых для изучения рассматриваемой проблемы. На основании полученных результатов, которые можно охарактеризовать как научное достижение в области термодинамики фазовых переходов, а именно: была разработана методология для предсказания термодинамических функций фазовых переходов с высокой степенью точности.

Диссертационная работа «Новые подходы к исследованию температурных зависимостей термодинамических функций фазовых переходов органических неэлектролитов» по актуальности, новизне, научному и практическому значению полученных результатов,

обоснованности выводов полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13,14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции)), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

Директор Института химии растворов РАН им. Г.А. Крестова

Киселев Михаил Григорьевич

24.04.2024

Контактные данные:

тел.: +7(910)9830074, e-mail: mgk@isc-ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

153045, Ивановская область г. Иваново, ул. Академическая, д. 1,

Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова

Тел.: +7(4932)336265; e-mail: mgk@isc-ras.ru