

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ягофарова Михаила Искандеровича «Новые подходы к исследованию температурных зависимостей термодинамических функций фазовых переходов органических неэлектролитов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки)

Целью работы является разработка новых подходов и методов определения температурных зависимостей энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов в органических неэлектролитах. Актуальность задач диссертационного исследования связана с тем, что в настоящее время благодаря совершенствованию синтетических методов химии ежегодно получают колоссальное количество новых соединений, в то время как изучение их термодинамических свойств заметно отстает. В то же время разработка любой новой технологии в области химии и материаловедения на начальном этапе предполагает стадию моделирования фазовых и химических равновесий, которое невозможно при отсутствии термодинамических свойств фаз интересующих систем. Единственный способ разрешить эту проблему – разработать методы априорной оценки значений термодинамических функций, которые не уступали бы по точности экспериментальным методикам определения этих величин.

В современной химической термодинамике для априорных оценок используют инкрементные схемы, корреляционные соотношения и расчеты *ab initio*. В диссертационной работе основное внимание уделено двум первым подходам, так как в настоящий момент точность квантовохимических расчетов не позволяет им конкурировать с экспериментом. Следует особо подчеркнуть, что автором диссертационной работы при развитии инкрементных схем выбраны очень трудные для данного подхода объекты - ароматические, гетероароматические и алкилароматические соединения.

Сама идея, положенная в основу разработанных Ягофаровым М.И. методов, проста и отражает основное преимущество термодинамики - надо измерять то, что измеряется с разумными материально-временными затратами и с требуемой точностью, а далее использовать условия взаимосвязи между различными свойствами в равновесных состояниях. Но за внешней простотой стоит огромная работа по грамотному выбору процессов, в результате которых можно получить необходимые величины, подбору условий проведения эксперимента, «нащупыванию» тех или иных корреляций.

Результаты, полученные автором диссертации, имеют как теоретическую, так и практическую значимость. Они позволяют восполнить «белые пятна» в термодинамических базах данных свойств органических веществ, предлагают инструментарий для оценок свойств с точностью на уровне экспериментальной и лучшей, чем предлагают другие исследователи. Полученные данные могут быть использованы в дальнейшем при разработке технологий получения новых функциональных органических материалов.

Достоверность результатов подтверждается использованием различных экспериментальных и расчетно-теоретических методов, воспроизводимостью и согласованностью данных. При этом важно отметить, что речь идет как о самосогласованности термодинамических функций, так и согласии рекомендуемых автором значений энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов с представленными в литературе.

Результаты работы прошли достаточную апробацию, они опубликованы в 29-и рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых Scopus и Web of Science, доложены на российских и международных конференциях, что подтверждает их актуальность, научную и практическую значимость.

При прочтении автореферата возникли некоторые вопросы:

- 1) о качестве предложенных модельных описаний автор судит по значению среднеквадратичной погрешности, что вполне разумно; однако,

приводя корреляционные соотношения, желательно было бы указывать погрешности параметров уравнений для оценки их статистической значимости;

- 2) на рис.12 наблюдается систематическое отклонение рассчитанных значений от экспериментальных; из текста автореферата непонятно, с чем это связано и могут ли быть скорректированы соответствующие корреляционные зависимости;
- 3) На стр.37 автор указывает, что с помощью предлагаемого им подхода удается оценить давление насыщенного пара с точностью $\pm 50\%$, что сопоставимо с точностью экспериментального определения этой величины методами транспирации, Кнудсена и термогравиметрии. По нашему мнению, ошибка в 50% и более возникает в тех случаях, когда для измерений авторы используют неподходящие методы p^{sat} (например, термогравиметрию) или не вполне корректно обрабатывают и интерпретируют результаты эксперимента, поэтому в этом случае утверждение об экспериментальной точности желательно формулировать более осторожно.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Судя по структуре и содержанию автореферата, тема, цели и научные задачи диссертационной работы связаны единой логикой, полностью согласуются с заключением, а положения, выносимые на защиту, обеспечены необходимой и достаточной доказательной базой.

Анализ автореферата позволяет заключить, что диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в части 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» и п. 4 «Теория растворов, межмолекуляр-

ные и межчастичные взаимодействия». По своему содержанию, объему выполненной работы, актуальности, полученным результатам, их научной и практической значимости диссертационная работа соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям пп. 9-11,13,14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (ред. от 26.09.2022), как научно-квалификационная работа, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны новые методы и сформулированы положения, совокупность которых можно квалифицировать как серьезное научное достижение в области термодинамики органических неэлектролитов. Автор диссертационной работы – Ягофаров Михаил Искандерович - заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Контактные данные:

Доктор химических наук, профессор, (02.00.04 - Физическая химия)
зав. лаб. химической термодинамики
химического факультета МГУ
имени М.В. Ломоносова
119991, РФ, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3
8(495) 939 12 05, ira@td.chem.msu.ru
Успенская Ирина Александровна

16.05.2024