

ОТЗЫВ

**официального оппонента Блохина Андрея Викторовича
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.**

Актуальность темы диссертации

Справочные издания и базы данных термодинамических параметров индивидуальных соединений на протяжении последних 100 лет являются незаменимым инструментом в работе химиков-технологов. Полный набор энтальпий фазовых переходов и давлений насыщенного пара в релевантном температурном диапазоне может быть получен опытным путём лишь для малой части соединений, изучение которых представляет практический или фундаментальный интерес. Эксперименты по определению термодинамических параметров испарения, сублимации и иногда плавления органических соединений, несмотря на длинную историю и развитие, остаются далеко не рутинными процедурами, а повышающаяся сложность новых объектов, таких как тяжелолетучие органические полупроводники, взрывчатые соединения и ионные жидкости, является непростым вызовом для современных специалистов.

По этой причине до сих пор актуальной является проблема поиска закономерностей во взаимозависимостях между термодинамическими параметрами сублимации, испарения и плавления органических соединений, с одной стороны, и, с другой стороны, их молекулярными структурами и другими физико-химическими свойствами. Решение этой задачи, в конечном счёте, позволяет создать возможно более широкие по области применения методики расчёта термодинамических параметров фазовых переходов органических веществ. Такие методики расчёта, могут использоваться, во-первых, для оценки свойств малоизученных объектов и направленного дизайна новых материалов, и, во-вторых, при критическом анализе экспериментальных данных.

В настоящей работе поставлена и успешно решена амбициозная задача разработки подходов к расчёту температурных зависимостей термодинамических функций переходов между тремя агрегатными состояниями вещества – кристаллическим, жидким и газообразным. Акцент на температурных зависимостях особенно актуален в работах по термохимии фазовых переходов. Энтальпии сублимации и испарения чувствительны к температуре, а условия их определения продиктованы доступным в лабораториях оборудованием и свойствами объекта. Это затрудняет критический анализ литературных данных, часто полученных для одного и того же соединения при разных температурах, и разработку предсказательных подходов, поскольку сравнительный анализ наиболее рационально проводить в единых условиях. С другой стороны, экспериментальное определение энтальпий плавления при температурах, отличных от температуры плавления, на первый взгляд, не представляется возможным.

Однако независимо полученные данные об энтальпиях плавления ниже температуры плавления, в частности при 298,15 К, оказались бы весьма полезны при анализе согласованности данных об энтальпиях испарения и сублимации.

Разрешение вышестоящих проблем в диссертационной работе оказалось возможным благодаря применению инструментария и представлений из области термодинамики растворов органических неэлектролитов.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов

Ключевым, несомненно новым, результатом работы является разработанный автором комплекс подходов к расчёту энтальпий и энергий Гиббса сублимации, испарения и плавления органических неэлектролитов как функций температуры. При этом полученные отклонения между расчётными и экспериментальными величинами для широкого круга объектов разнообразной структуры в большинстве случаев не превышали ошибки измерений. Также можно выделить следующие результаты, обладающие очевидной новизной:

- Продemonстрирована возможность вычисления энтальпий испарения алкилароматических производных при 298,15 К по энтальпиям испарения алифатических и ароматических фрагментов, входящих в состав соединения, и введены способы учёта взаимодействий между этими фрагментами, основанные на независимых экспериментальных данных о молекулярной рефракции и энтальпиях водородного связывания.

- Впервые предложен подход к расчёту температурной зависимости энтальпий плавления органических соединений, не требующий данных о теплоёмкости переохлаждённой жидкости и основанный на анализе соотношения между энтальпиями растворения при 298,15 К в подобном растворителе и энтальпиями плавления при температуре плавления. Обобщение широкого набора данных об энтальпиях растворения, плавления и теплоёмкостях жидких и кристаллических органических неэлектролитов подтвердило обоснованность использования линейной экстраполяции температурной зависимости теплоёмкости расплава от температуры плавления к 298,15 К для пересчёта энтальпий плавления к заданной температуре по закону Кирхгофа. Этот результат был независимо подтверждён с помощью техники сверхбыстрой калориметрии.

- Установлены линейные соотношения между разностями теплоёмкостей жидких и газообразных алифатических, ароматических, алкилароматических производных и их энтальпиями испарения. Эти соотношения, выполняющиеся с точностью около $5\text{--}10 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, легли в основу подхода к предсказанию температурных зависимостей энтальпий испарения.

- Выявлено 4 типа количественных соотношений между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации/испарения молекулярных соединений с различной способностью к водородному связыванию. Их применение позволяет рассчитывать температурные зависимости давлений насыщенных паров по значению давления пара при единственной температуре и проводить критический анализ литературных величин.

- Продemonстрирована взаимосвязь между соотношениями, связывающими энергии Гиббса и энтальпии испарения, с одной стороны, и разности теплоём-

костей жидкости и идеального газа и энтальпии испарения, с другой стороны. Установлены принципиальные ограничения в компенсационных соотношениях между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения неассоциированных органических соединений при 298,15 К.

Кроме того, особо следует отметить объём выполненных соискателем экспериментальных исследований. Опытным путем получены энтальпии плавления при температуре плавления 19 органических соединений, энтальпии растворения 13 соединений, температурные зависимости давлений насыщенного пара 13 соединений, температурные зависимости теплоёмкостей 39 соединений в кристаллическом, жидком, переохлаждённом жидком состояниях, а также рассчитаны методами статистической термодинамики и квантовой химии теплоёмкости 31 вещества в состоянии идеального газа. Для большинства объектов исследования была продемонстрирована согласованность между термохимическими величинами, полученными независимыми методами (калориметрия растворения, сверхбыстрая калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия; корреляционные и аддитивные подходы).

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

Научные положения и выводы из диссертационной работы соответствуют полученным результатам. Их достоверность и обоснованность подтверждается анализом широкого набора литературных и собственных экспериментальных данных. При проверке надёжности предсказательных подходов для каждой термодинамической величины проводилось сравнение между расчётными и литературными значениями для нескольких сот соединений. Для этого автором были использованы более чем 5000 литературных значений энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов. В работе охвачен широчайший круг органических объектов различной структуры – алифатических, ароматических, алкилароматических производных с различной способностью к водородному связыванию. Экспериментальные исследования проведены на высоком уровне, с применением современного оборудования и методов идентификации, анализа чистоты и фазового состава образцов (газовая и жидкостная хроматография, ЯМР, порошковая рентгенография). Детально описана методика теоретических расчётов, статистической обработки собственных и литературных экспериментальных данных. Последовательно, исходя из представлений, изложенных в литературном обзоре, описаны подходы к анализу сходимости между расчётными и опытными величинами.

Значимость результатов диссертации для науки и практики

Научная значимость результатов исследования связана, во-первых, с тем, что разработанные предсказательные подходы и установленные закономерности взаимосвязей между термодинамическими параметрами фазовых переходов органических объектов и их молекулярной структурой могут использоваться при критическом и сопоставительном анализе экспериментальных величин эн-

тальпий и энергий Гиббса фазовых переходов органических неэлектролитов, что особенно ценно при изучении труднолетучих и термически нестабильных соединений. Предложенные предсказательные подходы также могут быть использованы при параметризации экспериментальных данных, характеризующих кинетическую и термодинамическую стабильность переохлаждённых жидкостей и стекол, температурную зависимость растворимости органических неэлектролитов, и поспособствовать развитию теоретических представлений в этом направлении.

Практическая значимость результатов диссертации связана с возможностью применения полученных в работе согласованных термодинамических параметров органических неэлектролитов и разработанных предсказательных подходов для следующих целей:

- пополнение баз данных термодинамических параметров органических соединений, применяемых химиками-технологами для проектирования процессов, связанных с дистилляцией, перекристаллизацией, газофазными процессами;
- направленный дизайн новых высокоэнергетических соединений, материалов для хранения энергии в форме скрытой теплоты;
- внедрение в учебный процесс в рамках общего курса «Физическая химия» и специальных курсов, посвящённых современным экспериментальным и теоретическим проблемам химической термодинамики, для студентов химических и химико-технологических направлений.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из 5 глав, заключения, изложенных на 374 страницах, и приложения объёмом 136 страниц. В первой главе рассмотрены современные проблемы в области термодинамики фазовых переходов органических неэлектролитов, известные пути решения и их недостатки. Результаты анализа современных подходов к измерению и расчёту термодинамических параметров фазовых переходов, проведённого в литературном обзоре, нашли закономерное отражение в методологии дальнейшего исследования. Во второй главе охарактеризованы применяемые в работе экспериментальные и расчётные методы. В третьей, четвертой и пятой главах последовательно излагаются новые подходы к расчёту энтальпий плавления, испарения и сублимации при 298,15 К, их температурных зависимостей и энергий Гиббса соответствующих переходов. Диссертационная работа хорошо структурирована и, несмотря на довольно большой объём материала, в ней удобно ориентироваться. При прочтении не возникло замечаний общего характера, которые могли бы поставить под сомнение корректность выводов и научных положений, выносимых автором на защиту. В диссертации присутствуют неточности и опечатки, но их общее количество, учитывая объём работы, невелико. При изучении работы возникли следующие комментарии и вопросы:

1) Информация в параграфе 2.2 о способе вычисления доверительного интервала ($k \approx 2$) противоречит параграфу 2.7. Согласно формуле (2.10), для вычисления доверительных интервалов использовались коэффициенты Стьюдента, и, по всей видимости, именно уравнение (2.10) использовалось автором.

2) В разделах 3.1.1 и 3.2.1 наблюдается неправильная нумерация уравнений (в тексте правильно, в отличие от самих уравнений), что несколько затрудняет восприятие представленной информации. Например, на стр. 130 уравнение (2.17) должно быть уравнением (3.3), и так далее.

3) При абсолютно точном описании температурной зависимости энтальпии плавления по уравнению (3.12) (стр. 160) последнее слагаемое в правой части тоже должно быть суммой, так как теплоемкости различных кристаллических фаз в общем случае могут заметно отличаться.

4) Раздел 4.1.1 логично было бы дополнить исследованием корреляции между разностями изохорных теплоемкостей жидкости и идеального газа и внутренними энергиями испарения органических неэлектролитов (рассматриваются изохорные условия).

5) На стр. 192 сказано, что «зависимость ... описывалась взвешенной суммой уравнений (4.4, 4.5)». Какие весовые коэффициенты при этом использовались и чем обосновано их применение?

6) На стр. 201 указано, что «средняя величина (разности теплоемкости) ... слабо зависит от размера молекулы», при этом в качестве иллюстрации дается ссылка на рис. 4.5. Однако на этом рисунке приведена зависимость разности теплоемкостей от энтальпии испарения соединений. Что имелось в виду?

7) Чем обусловлен выбор выражения (4.14) для расчета коэффициента k как непрерывной функции температуры (стр. 211)? Возможны ли другие, более простые, варианты представления этой зависимости?

Вышеуказанные замечания носят частный характер и не меняют положительного впечатления от работы.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы и адекватно отражает полученные результаты и основные положения, выносимые на защиту. Особенно приятно отметить, что основные результаты, полученные соискателем, изложены в 29 статьях в высокорейтинговых международных научных журналах первого и второго квартиля (Thermochimica Acta, Journal of Chemical and Engineering Data, Fluid Phase Equilibrium, Journal of Chemical Thermodynamics, Journal of Molecular Liquids, Molecules, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry), рекомендованных ВАК, и хорошо апробированы на международных и Всероссийских научных конференциях.

Тема и содержание работы соответствуют специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно пунктам 2 и 4:

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.

Представляется бесспорным, что автор представленной диссертационной работы владеет как экспериментальными, так и теоретическими методами физической химии на уровне, необходимом для проведения и планирования научных исследований, соответствующих степени доктора химических наук.

Заключение

Несмотря на вышеуказанные замечания, диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой разработаны эффективные подходы к расчёту температурных зависимостей термодинамических параметров сублимации, испарения и плавления органических неэлектролитов с точностью, сопоставимой с возможностями современных экспериментальных методов. Совокупность полученных соискателем результатов можно квалифицировать как научное достижение в области физической химии органических соединений.

Диссертационная работа Ягофарова Михаила Искандеровича «Новые подходы к исследованию температурных зависимостей термодинамических функций фазовых переходов органических неэлектролитов» по своему объёму и уровню, актуальности поставленных задач, новизне, достоверности результатов, их практической и научной значимости полностью **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)**, а сам соискатель, Ягофаров Михаил Искандерович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Проректор по научной работе

Белорусского государственного университета,
доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия),
профессор

(220030 Республика Беларусь,
г. Минск, пр. Независимости, 4)

e-mail: blokhin@bsu.by

тел.: +375172095212

моб.: +375297082374

Андрей Викторович Блохин

