

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

Болматенкова Дмитрия Николаевича

«Новый подход к определению температурной зависимости энтальпий испарения органических неэлектролитов»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность представленной работы.

Термохимия органических соединений, в том числе термохимия процессов испарения, является очень востребованной областью исследований, результаты которых представляют интерес для технологических процессов синтеза, разделения и очистки органических соединений, оценке летучести и распределения в атмосфере органических загрязнителей, расчета давления пара как функции температуры. Для практических нужд требуется данные об энтальпиях испарения веществ при различных температурах. Между тем, технические справочники представляют данные, как правило, для теплот испарения при температуре кипения. Базы термодинамических данных содержат преимущественно характеристики для 298 К. Данных об энтальпиях испарения в интервале от 298 К до температур кипения веществ явно недостаточно. Экспериментальное определение энтальпии испарения в широком температурном диапазоне является трудоёмким процессом, осложняющимся малой летучестью органических соединений при низких температурах и возможностью их термической деградации. Поэтому актуальной является разработка способов расчёта температурной зависимости энтальпий испарения для органических соединений различной природы, предпринятая в данной работе.

В термодинамике ключевой величиной для оценки энтальпий испарения при разных температурах является разность изобарных теплоемкостей веществ в жидком и газообразном состоянии. Ранее было предложено несколько способов её оценки, использование которых приводит к значительным ошибкам в случае крупных молекул, самоассоциированных соединений и в области высоких температур. Таким образом, состояние данной проблемы актуализирует необходимость разработки альтернативных способов расчёта разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости и соответствующих температурных поправок к экспериментально определённой или рассчитанной энтальпии испарения.

Новизна и научная ценность полученных в работе результатов.

Автор поставил дерзкую задачу – разработать способ расчёта температурной зависимости энтальпии испарения органических соединений (неэлектролитов) с точностью, сопоставимой с экспериментальной. На пути решения данной задачи были достигнуты результаты, обладающие новизной и вносящие значительный вклад в термохимию испарения органических соединений.

Впервые установлена эмпирическая корреляция между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения органических неэлектролитов при 298,15 К. Наличие устойчивой корреляции показывает наличие пропорционального вклада межмолекулярных взаимодействий в величины теплоемкости жидкости и энтальпию испарения. Выделены особенности в испарении самоассоциированных соединений, что связано с проявлением вклада специфических межмолекулярных взаимодействий.

Предложен подход для предсказания энтальпий испарения органических неэлектролитов при различных температурах. В подходе используется разработанный ранее Б.Н. Соломоновым с сотрудниками метод определения энтальпий испарения при 298 К на основании калориметрических данных об энтальпиях растворения и сольватации (энтальпии сольватации оцениваются по аддитивной схеме), а также рассчитанные по корреляционным соотношениям температурные поправки. Подход позволяет предсказывать энтальпии испарения в широком интервале температур с точностью, значительно превосходящий существующие аналоги.

Получены новые экспериментальные данные о давлении пара и энтальпии испарения для 15 труднолетучих ароматических соединений.

Практическая значимость полученных результатов.

Предложенный подход к предсказанию энтальпий испарения органических неэлектролитов при различных температурах представляет интерес для технологических расчетов в области ректификации, очистке органических соединений и при проведении исследований в области термодинамики.

Предложенный способ расчёта разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости в сочетании с уравнением Кларка-Глю позволяет проводить теоретически обоснованную экстраполяцию экспериментальных величин давления пара органических соединений к произвольной температуре. Это может способствовать оценке летучести и распределения в атмосфере органических загрязнителей, оптимизации процессов очистки и разделения промышленно важных веществ и объектов тонкого химического синтеза.

Анализ содержания работы.

Обзор литературы изложен на 50 страницах. В обзоре обосновывается теоретическая и практическая значимость исследований термохимии испарения, рассматриваются ограничения и недостатки существующих экспериментальных и расчётных методов определения энтальпии испарения и критическому анализу предложенных на сегодняшний день способов расчёта температурной зависимости энтальпии испарения. Обзор можно признать детальным профессиональным рассмотрением затрагиваемых в работе проблем с использованием большого списка изученной литературы (319 наименований), в том числе 92 работ за последние 10 лет.

В термодинамике ключевой величиной, связывающей энтальпии испарения при разных температурах, является разность теплоемкостей вещества в конденсированном состоянии и состоянии идеального газа. Широкое распространение получили различные эмпирические корреляционные подходы их оценки, наиболее известен среди них метод Чикоса, с результатами которого автор сравнивает свои результаты.

В обсуждении результатов дается теоретическое обоснование для поиска связи между разностью теплоемкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения веществ при 298.15 К. Предпосылкой существования такой связи является наличие вклада межмолекулярных взаимодействий в обе величины и вклада от колебаний и внутренних вращений в теплоемкость жидкости, который равен теплоемкости идеального газа за вычетом постоянной величины. Эти представления обоснованно позволяют ожидать, что между изменением теплоемкости и энтальпией испарения имеется линейная зависимость с некоторым свободным членом. Для вывода соотношения автор использовал большой, статистически значимый набор термодинамических данных для 120 ароматических соединений, 40 алканов, 51 алифатических функционализированных соединений. Автором проделана большая работа по сбору, критическому отбору и пересчету данных к необходимому виду. Это расчет изобарных теплоемкостей по приведенным коэффициентам полиномов, расчет энтальпий испарения из калориметрических данных по энтальпиям растворения и сольватации, где энтальпии сольватации определяются по аддитивной схеме, разработанной Б.Н. Соломоновым с сотрудниками. Автор дает общее описание этапов проделанной работы, но конкретные численные значения исходных справочных данных не приводятся, перечень использованных источников указан в тексте, но конечные выбранные значения приводятся в таблицах диссертации без ссылок. Как и следовало ожидать, коэффициенты искомой корреляции оказались зависящими от класса соединений. Были выделены отдельные соотношения для ароматических и гетероароматических соединений, алифатических соединений и ароматических

соединений, способных к самоассоциации за счет специфических взаимодействий, (отдельно для фенолов и анилинов). Среднеквадратичное отклонение в полученных корреляциях сопоставимо с ошибками в определении разности теплоемкостей жидкости и идеального газа на основе экспериментальных данных и в 2-5 раз ниже среднеквадратичных отклонений по корреляции Чикоса.

Для описания температурной зависимости энтальпий испарения автором предложено использовать значения разности теплоемкостей жидкости и идеального газа при 298 К с добавлением эмпирических поправок, учитывающих зависимость $\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}C_{P,m}$ от температуры. Для поиска соотношений между разностью теплоемкостей жидкости и газа при 298 К и энтальпией испарения при различных температурах использован большой массив данных (для 80 ароматических, 303 алифатических и 156 алкилароматических соединений), приведенный в приложении к диссертации. Были найдены соотношения для расчета высотемпературных энтальпий испарения по их значениям для 298 К, хотя соотношения в явном виде автором не приведены. Найдено, что температурной зависимостью разности теплоемкостей можно пренебречь для ароматических соединений (эмпирический коэффициент равен 1), температурная зависимость существенна для других соединений в области высоких температур. Найдены эмпирические коэффициенты, учитывающие этот эффект: 0.85 для алифатических и алкилароматических соединений, 0.95 для самоассоциированных ароматических соединений, 1.25 для алифатических спиртов. В соответствующем разделе автореферата на стр.14 содержится ошибочная ссылка на ур.(3) для расчета $\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}C_{P,m}$ алифатических спиртов, сравнение с диссертацией показывает, что верно было бы сослаться на ур.(4). Предложенные соотношения позволяют определять энтальпии испарения органических веществ в широком интервале температур с погрешностью ниже 2 кДж/моль. Предложенный подход расчета обеспечивает лучшую точность по сравнению с известными методами оценки (где температурной зависимостью разности теплоемкостей пренебрегали), он удовлетворительно воспроизводит энтальпии испарения при высоких температурах, а результаты оценок не зависят от размера молекул.

Для проверки предложенного подхода в диссертационной работе выполнены экспериментальные измерения теплоемкости, давления пара и энтальпии испарения ранее не изученных труднолетучих ароматических и алкилароматических соединений. К уникальным можно отнести экспериментальные измерения давления пара над смектической и нематической фазой жидких кристаллов. Показано, что предсказанные величины энтальпий испарения согласуются с результатами эксперимента в пределах

экспериментальной погрешности. Предложенный подход оценки энтальпий испарения демонстрирует работоспособность в том числе для веществ с крупными молекулами в области высоких температур.

Специальность диссертационной работы.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по следующим направлениям исследований:

- п.2. в части «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ» и «изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов»;
- п.4. в части «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия».

Публикации.

Основные результаты диссертации изложены в 11 статьях, опубликованных в зарубежных журналах квартилей Q2 и Q1, индексируемых международными базами научного цитирования Сеть науки и Скопус, что значительно превосходит минимальные требования ВАК к кандидатским диссертациям, введенные с 01.09.2023. Во всех журналах со статьями автора международные базы индексируют разделы «Физическая химия» или «Термодинамика», что подтверждает соответствие профилей журналов специальности диссертационной работы.

Имеется несколько замечаний, требующих пояснения автора, и замечаний, касающихся представления данных.

1. В диссертации не приведены величины коэффициентов массопереноса и отсутствуют комментарии к их определению при использовании метода сверхбыстрой сканирующей калориметрии. Величины коэффициентов зависят от условий эксперимента и свойств изучаемых соединений. Информация о коэффициентах массопереноса представляет интерес при изучении серии органических веществ разных классов.
2. Из данных метода сверхбыстрой дифференциальной калориметрии по температурной зависимости давления пара найдены энтальпии испарения жидкокристаллических веществ. К какой температуре следует относить найденные энтальпии испарения? Такое уточнение необходимо в работе, где изучается температурная зависимость энтальпий испарения.
3. К названию метода сверхбыстрой дифференциальной сканирующей калориметрии автор добавил слово термогравиметрия. Какой смысл несет эта добавка, ведь термогравиметрические измерения в работе не выполнялись?

4. Необходимо уточнение: для каких соединений автор выполнил расчет теплоемкости в газовой фазе, и для каких систем эти данные взяты из литературных источников.

Заключение:

Диссертация Болматенкова Д.Н. «Новый подход к определению температурной зависимости энтальпий испарения органических неэлектролитов» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по разработке способа расчёта температурной зависимости энтальпии испарения органических соединений (неэлектролитов) с точностью, сопоставимой с экспериментальной, имеющей значение для развития термохимии органических соединений.

Представленная диссертационная работа соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Болматенков Д.Н., заслуживает присуждения искомой ученой степени по специальностям 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
старший научный сотрудник; заведующий
лабораторией «Термодинамика растворов
неэлектролитов и биологических веществ»
научно-исследовательского отдела 1
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН);
Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д.1;
E-mail: vpb@isc-ras.ru

Баранников Владимир Петрович

Дата составления отзыва 08.09.2023.