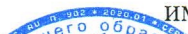


УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» на диссертационную работу Болматенкова Дмитрия Николаевича

НОВЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ЭНТАЛЬПИЙ ИСПАРЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ,
представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертация **Болматенкова Д.Н.** посвящена проблеме определения температурной зависимости энтальпии испарения органических неэлектролитов. В настоящее время ключевые термодинамические характеристики, включая энтальпии испарения и сублимации, энтальпии сгорания и образования принято приводить к единой температуре $T = 298.15$ К. Это позволяет проводить критический анализ величин, полученных различными методами и в разных лабораториях, для последующего поиска взаимосвязи характеристик со структурой молекулы. Энтальпии испарения органических неэлектролитов, измеряемые в широком диапазоне температур, могут быть пересчитаны на произвольную температуру с использованием термохимического закона Кирхгофа, что

требует знания теплоёмкости жидкости и идеального газа во всём температурном интервале. Однако экспериментальное определение теплоёмкостей является трудоёмким процессом. Ранее было предложено несколько способов эмпирической оценки температурных поправок к энтальпии испарения. Данные способы упрощают процедуру пересчёта энтальпий испарения по температуре, но характеризуются низкой точностью или ограниченной применимостью. Диссертанту удалось внести существенный вклад в эту область исследований, предложив принципиально новый подход к расчёту температурной зависимости энтальпии испарения. Выполненная в диссертации работа **актуальна** и имеет высокую **научную значимость**. Диссертантом была высказана и доказана гипотеза о существовании взаимосвязи между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энергией межмолекулярных взаимодействий в жидкой фазе, мерой которых служит энтальпия испарения жидкости при 298.15 К. Наличие возможности с высокой точностью оценить последнюю позволяет рассчитывать температурную зависимость энтальпии испарения на основе группового состава молекулы. Этот способ расчёта был проверен с использованием более чем 1500 литературных величин, а также экспериментальных данных, полученных непосредственно диссертантом. Результаты имеют, во-первых, существенное значение для критического анализа новых и ранее полученных экспериментальных энтальпий испарения. Во-вторых, в сочетании с ранее разработанными способами оценки энтальпий испарения при 298.15 К они позволяют рассчитывать энтальпии испарения при произвольной температуре на основе группового состава молекулы, что может быть использовано для быстрой оценки летучести соединений и оптимизации температурного режима различных парофазных процессов.

Анализ работы

Диссертационная работа Болматенкова Д.Н. изложена на 209 страницах, содержит введение, 3 главы, включая литературный обзор, экспериментальную часть и обсуждение результатов, перечень основных результатов и выводов и приложение. Основная часть работы насчитывает 28 таблиц, 22 рисунка и 319 источников в списке литературы.

Во введении представлена общая характеристика работы и приведены формальные данные о диссертации.

В первой главе изложен **литературный обзор** с описанием современного состояния проблемы. Литературный обзор состоит из четырёх частей. В первой части обсуждается теоретическая и практическая значимость исследований энтальпии испарения и её температурной зависимости. Вторая часть посвящена анализу существующих экспериментальных методов определения энтальпии испарения,

обсуждению их ограничений и недостатков. В третьей части проведено сопоставление характеристик существующих экспериментальных и расчётных способов определения разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости. Четвёртая часть посвящена обзору основных способов оценки энтальпий испарения органических неэлектролитов как при заданной температуре, так и в широком температурном интервале. Каждая часть литературного обзора заканчивается собственным заключением, а после литературного обзора следует общее заключение.

Во второй главе описаны **объекты исследования и экспериментальные методы**, использованные в диссертационной работе; приведено описание способов расчёта теплоёмкости идеального газа, использованных диссертантом.

В третьей главе описаны **результаты** поиска взаимосвязи между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения и использования установленных соотношений для расчёта температурной зависимости энтальпии испарения. При этом автор использовал как полученные им экспериментальные величины, так и большой массив литературных данных. Обсуждение результатов представлено в виде 4-х частей.

В части 3.1 сформулирована проблема, поднимаемая в настоящей диссертационной работе.

В части 3.2 обосновано существование корреляции между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения при 298.15 К и установлены параметры этой корреляции для различных групп органических неэлектролитов.

В части 3.3 проанализирован характер температурной зависимости разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости и способы её учёта, а также проведена проверка предложенного способа расчёта температурной зависимости энтальпии испарения с использованием большого числа литературных данных.

В части 3.4 проведена дополнительная проверка предложенного способа расчёта температурной зависимости энтальпии испарения с использованием собственных экспериментальных данных, полученных для труднолетучих объектов методами транспирации и термогравиметрии-сверхбыстрой сканирующей калориметрии, а также показана возможность использования установленных в работе соотношений для контролируемой экстраполяции температурной зависимости давления пара.

Научная новизна результатов. Исходя из рассмотрения теплоёмкости жидкости как составляющей внутримолекулярного и межмолекулярного вкладов была выдвинута и

подтверждена гипотеза о существовании взаимосвязи между разностью теплоёмкостей жидкости и идеального газа, с одной стороны, и энтальпией испарения жидкости, выступающей в качестве меры межмолекулярных взаимодействий, с другой. Исходя из предложенной классификации органических неэлектролитов по типу радикала и по наличию способности к специфическим межмолекулярным взаимодействиям были выявлены и объяснены различия в коэффициентах установленной корреляции между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения для различных групп неорганических электролитов. Была показана возможность использования установленной корреляции для точной оценки температурных интегралов Кирхгофа и продемонстрирована способность предложенного способа расчёта температурной зависимости энтальпии испарения предсказывать высокотемпературные энтальпии испарения с точностью, сопоставимой с экспериментальной.

Разработанный способ расчёта температурной зависимости энтальпии испарения был верифицирован с использованием более чем 1500 литературных экспериментальных величин энтальпий испарения, полученных в широком температурном диапазоне, а также ряда экспериментальных значений, полученных непосредственно автором.

Достоверность полученных в работе результатов и обоснованность сделанных выводов подтверждаются широкой апробацией. Результаты работы полностью отражены в 9 публикациях в международных рецензируемых изданиях (Q1 и Q2 в базе WoS Core Collection), где они рецензировались ведущими мировыми специалистами в области термодинамики фазовых переходов, и докладывались на ряде крупных международных конференций. О достоверности экспериментальных данных свидетельствует согласованность с доступными литературными данными в тех случаях, где было возможно подобное сравнение.

Установленное соотношение между разностью теплоёмкостей и энтальпией испарения характеризуется **теоретической значимостью** как инструмент для дальнейшего количественного анализа вклада межмолекулярных взаимодействий в теплоёмкость жидкости. В то же время разработанный способ предсказания высокотемпературных энтальпий испарения на основе структуры молекулы открывает возможность быстрой оценки летучести ранее не изученных объектов, оптимизации режима парофазных процессов, включая дистилляцию и нанесение тонких плёнок. Это говорит о **практической значимости** диссертации.

По оформлению работы имеются несущественные замечания:

1. Некоторые таблицы заметно отличаются друг от друга стилистически. В частности, приблизительно половина таблиц оформлена с использованием вертикальных границ, в то время как оставшиеся не содержат вертикальных линий.
2. В большинстве таблиц с обсуждением и сопоставлением литературных данных автор не ссылается напрямую на литературные источники, соответствующие данным, ссылаясь лишь на свои работы.

К тексту и содержанию работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. Литературный обзор содержит недостаточное количество иллюстративного материала (таблиц, схем, рисунков и т.д.), облегчающего восприятие текста.
2. Выбор литературных способов оценки температурного интеграла Кирхгофа, использованных для сопоставления с разработанным методом, не всегда чётко обоснован; в частности, не приведено сопоставление со схемой Сэнгви и Ялковского, упомянутой в литературном обзоре.
3. Часть, посвящённая предсказанию температур кипения *n*-алкилбензоатов и *n*-алкилфенонов, изложена недостаточно подробно: отсутствуют детали получения уравнений 3.28-3.31 и ссылка на используемые литературные данные.
4. Из диссертации не совсем ясно, чем обусловлен выбор объектов исследования для разработки подходов и моделей.

Упомянутые недостатки не снижают ценности диссертационной работы и не изменяют общей положительной оценки.

Диссертация Болматенкова Д.Н. представляет собой значимое научное исследование, развивающее представления о природе теплоёмкости жидкости и служащее как фундаментом для дальнейших разработок теоретических положений в этой области, так и инструментом для критического анализа экспериментальных энтальпий испарения, получаемых в ведущих мировых лабораториях. Результаты диссертации могут быть использованы в научно-исследовательских организациях и университетах, в частности: в Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Институте химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Белорусском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном университете, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирском государственном университете.

Автореферат соответствует диссертационной работе и является кратким изложением её основных разделов. Содержание автореферата и диссертации соответствуют пункту 2 паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Болматенкова Дмитрия Николаевича «Новый подход к определению температурной зависимости энтальпий испарения органических неэлектролитов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, является целостным и законченным исследованием и по актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов, объёму работы, уровню и количеству публикаций **соответствует требованиям** «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., **предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук**, а её автор, **Болматенков Дмитрий Николаевич**, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Болматенкова Дмитрия Николаевича «Новый подход к определению температурной зависимости энтальпий испарения органических неэлектролитов» и отзыв ведущей организации на неё были обсуждены объединенном семинаре кафедры физической химии химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского (протокол № 10 от 03 июля 2023 г.). Работа получила положительную оценку.

Отзыв составила доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), профессор, в.н.с. Отдела химии органических и высокомолекулярных соединений Научно-исследовательского института химии ННГУ Смирнова Наталья Николаевна.

Почтовый адрес: 603022, г. Нижний Новгород, пр-т Гагарина, 23, корп. 5
Телефон: 8 (831) 4623220
e-mail: smirnova@ichem.unn.ru

Смирнова Наталья Николаевна