

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Шугурова Сергея Михайловича

" Термическая устойчивость неорганических ассоциатов в газовой фазе ",
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность тематики.

Одной из задач современного материаловедения является выбор высокотемпературного процесса в системах неорганических соединений и оптимизация условий его протекания. Решение этой задачи включает определение термической устойчивости компонентов исследуемой системы в заданном температурном интервале на основании данных о качественном и количественном составе газовой фазы (пара). К настоящему времени накоплен значительный материал о существовании в газовой фазе сложных по составу комплексных неорганических соединений – продуктов высокотемпературных гетерогенных реакций. Выбор темы диссертационной работы Шугурова С.М. является актуальным, поскольку результатом предлагаемых исследований является определение термодинамических свойств компонентов пара, что необходимо для наиболее полного термодинамического описания систем при синтезе новых материалов.

Научная ценность и новизна.

Научная ценность и новизна проведённых автором исследований и полученных результатов определяется объектами изучения. В ходе работы обнаружено более 50 новых комплексных соединений (ассоциатов), синтез которых в ряде случаев потребовал применения оригинальных методических подходов. В итоге, экспериментально определены энталпии реакций с участием ассоциатов, с помощью квантово-химических расчётов установлены их структуры, рассчитаны термодинамические функции, энталпии образования и атомизации. Кроме того, выявленные в работе закономерности изменения термодинамических свойств, а также найденные на основе этих закономерностей характеристики ещё неизвестных соединений, по сути, представляют собой решение одной из фундаментальных задач теоретической неорганической химии.

Оценка содержания диссертации.

Диссертационная работа Шугурова С.М. посвящена исследованию термодинамических свойств комплексных соединений (или ассоциатов по терминологии автора), которые являются компонентами высокотемпературного пара достаточно сложных по составу

систем на основе неорганических оксидов, галогенидов, сульфидов и карбидов. Подобные соединения впервые были обнаружены в период активного исследования состава пара разнообразных солевых систем методом высокотемпературной масс-спектрометрии (60-е – 70-е гг прошлого столетия). Для некоторых соединений, помимо экспериментального подтверждения факта их существования, были определены термодинамические свойства – энталпии образования и диссоциации. Представленная к защите работа является продолжением систематических исследований термодинамических свойств ассоциатов. Прежде всего, необходимо подчеркнуть обоснованность выбора «инструмента» исследования. Условия синтеза неорганических комплексов были успешно реализованы в рамках метода высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС). Использование в качестве источников молекулярного пучка различных типов эффузионных ячеек даёт возможность осуществления химических превращений в условиях, близких к равновесным, и позволяет полностью описать состав пара. В большинстве случаев применялась традиционная для ВТМС схема эксперимента. Вначале проводилась съёмка кривых эффективности ионизации, в результате чего устанавливались молекулярные предшественники зарегистрированных ионов. После определения рабочего интервала температур выбирался подходящий стандарт для расчёта константы чувствительности установки. Затем проводились необходимые измерения интенсивностей сигналов ионов, рассчитывались парциальные давления и константы равновесия реакций. Переход к энталпиям реакций осуществлялся по процедурам «2-го и/или 3-го законов». Необходимые термодинамические функции рассчитывались после определения с помощью квантово-химических расчётов молекулярных структур газообразных участников равновесия.

По тексту диссертации имеются следующие вопросы и замечания.

1. При описании экспериментов с иодатами щелочных металлов утверждается протекание 7-ми реакций (стр. 101). Среди перечисленных процессов имеется реакция (2.20) – разложение иодата MIO_3 (кр.) с образование кислорода. Однако, в регистрируемом масс-спектре отсутствуют ионы, указывающие на присутствие в паре молекул O_2 . Кроме того, не понятен смысл включения в перечень реакций процессов (2.19), (2.22) и (2.23). Первый вряд ли реализуется в условиях низких давлений, второй и третий представляют по типу взаимодействия мономолекулярный распад, протекание которого трудно обосновать анализом масс-спектра пара.

2. В таблице 39 (стр. 102) приведены энталпии реакций, рассчитанные «по 2 и 3 законам». Из текста не ясно, какие значения были взяты для расчёта энталпий образования газообразных ассоциатов.
3. При исследовании молибдата бора (стр. 106) для генерации кислородных ассоциатов в газовой фазе использован способ, при котором происходит окисление материала камеры (видимо, молибден) кислородом. Однако в этом случае возможно изменение геометрических параметров ячейки (диаметр эффузионного отверстия и, возможно, длина канала). Из текста диссертации не ясно происходят ли такие изменения, и, если да, то насколько они отражаются на проводимых измерениях?
4. В описании ряда опытов (молибдаты бора (стр. 106), германия и олова (стр. 162); молибдаты и вольфраматы титана (стр. 111), ванадия (стр. 130), церия (201)) отмечается проявление зависимости от времени соотношения сигналов в масс-спектре. Причём эти наблюдения никак не иллюстрируются и не обсуждаются. Хотелось бы узнать мнение автора о возможных причинах возникновения таких зависимостей. Насколько чувствительными были изменения сигналов от времени для констант равновесия?
5. В таблице 64 (стр. 153) приводятся рассчитанные данные для реакции 2.40 (с участием германия). Для некоторых точек расхождение значений энталпий превышает 50 кДж/моль. Можно выделить две группы измерений при температурах 1494/1495 К (по 10 и 5 точек), для которых расхождение средних значений энталпий составляет 30 кДж/моль. Это соответствует 10-кратному отличию констант равновесия при одинаковой температуре, что превышает общепринятое максимальное отклонение констант для состояния равновесия (2 – 3 раза). Те же различия в энталпиях и, соответственно, в константах равновесия, обнаруживаются при анализе данных для молибдатов церия, представленных в таблице 84 (стр. 203-204). Какова причина таких различий?
6. В большинстве случаев расчёты энталпий образования ассоциатов выполнены «по 3-му закону», хотя интервал температур позволял использовать и процедуру «2-го закона». Такие расчёты дают основания для проверки факта установления равновесия в соответствующих реакциях. В дополнение, можно было выполнить измерения при иных составах системы, что позволяет выбранный способ генерации ассоциатов.
7. Для исследованных систем не указаны исходные составы конденсированной фазы. Не понятно, почему не использовались данные по диаграммам плавкости, которые, если они существуют и доступны, позволяют прогнозировать изменения состава конденсированной фазы и соответствующие изменения парциальных давлений компонентов пара.

8. Из текста следует, что проводился пересчёт известных из литературы энталпий реакций с участием газообразных галогенидных ассоциатов к 298 К, для чего квантово-химическими методами определялась структура молекул и рассчитывались молекулярные параметры. Однако в таблице 91 (стр. 214) литературные источники исходных данных не указаны.

9. На стр. 220 различие в термической устойчивости иодатов натрия и калия объяснено различием в летучестях этих солей, из-за чего происходит «сдвиг равновесия в реакции 2.20». Не понятно о каком «сдвиге» идёт речь? Реакция 2.20 представляет, по сути, реакцию термического разложения кристаллического иодата с образованием кристаллического иодида и O_2 (газ). Соответствующая константа равновесия определяется давлением кислорода (при единичных активностях кристаллических фаз), и не зависит от летучестей иодата и иодида. Соотношение же констант равновесия, например, для Na и K, определяет свойства этих солей, а именно: более высокую термическую устойчивость иодата калия.

10. В результате квантово-химического исследования показано, что оксид бора, BO_2 , является анион-образующим для ряда молекул (стр. 229). Однако в подписи к рисунку 3.5 (стр. 230), отражающему корреляционную зависимость энталпий атомизации, почему-то фигурирует термин «анион-образующие оксиды», и приводятся химические формулы, отличающиеся от вида, представленного на стр. 229 в соответствии с результатами расчётов.

11. Существует ли какая-то интерпретация прямолинейных зависимостей энталпий атомизации для изокатионных и изоанионных рядов? Почему, например, коэффициент k всегда (должен быть!) близок к 1 (стр. 230); величина же коэффициента b «свидетельствует о более прочных связях во фторидных ассоциатах по сравнению с хлоридными» (стр. 242).

В тексте диссертационной работы имеется небольшое количество опечаток. Иногда используются неудачные словосочетания, например, неоднократно встречается выражение «стандартная температура».

В целом, несмотря на сделанные замечания и возникшие вопросы, диссертационная работа Шугурова С.М. производит хорошее впечатление. Автором получен довольно большой по объёму экспериментальный материал. Использовались хорошо отработанные экспериментальные методики ВТМС для определения состава высокотемпературного пара, проведены квантово-химические расчёты для установления молекулярной

структуры компонентов пара. Полученные в работе результаты достоверны, а сделанные автором выводы обоснованы.

Результаты работы отражены в 26 публикациях, из которых 24 – статьи в зарубежных и отечественных журналах, а также представлялись в виде докладов на научных симпозиумах и конференциях (всего 12 тезисов докладов). Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа представляет законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Положением Правительства РФ 24.09.2013г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016г. №335, а её автор, Шугуров Сергей Михайлович, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

9 июня 2018г.

Официальный оппонент Чилингаров Норберт Суренович,
лаборатория термохимии, кафедра физической химии
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
119991, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д.1, стр. 3
учёная степень: доктор химических наук, 02.00.04 физическая химия,
учёное звание: профессор,
тел. 8-495-939 54 63
e-mail: nsc@phys.chem.msu.ru

И.о. декана химического факультета МГУ

Чл.корр. РАН, профессор



Калмыков С.Н.