

В диссертационный совет
Д 212.232.41
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Шугурова Сергея Михайловича
«Термическая устойчивость неорганических ассоциатов в газовой фазе»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Актуальность темы

Изучение высокотемпературных процессов, протекающих с участием газовой фазы, является одним из приоритетных научных направлений исследований современного материаловедения. Без знания свойств веществ, работающих в таких экстремальных условиях, невозможно создание новых перспективных функциональных материалов. Поэтому данная работа, направленная на решение фундаментальной проблемы определения состава пара и термодинамических свойств компонентов пара труднолетучих неорганических соединений, несомненно, является *актуальной* как с прикладной точки зрения, так и в плане развития теоретических представлений о химии парообразного состояния вещества. При этом следует особо подчеркнуть, что систематические исследования высокотемпературных материалов и процессов, в настоящее время, выполняются всего лишь в нескольких лабораториях мира, одной из которых является лаборатория высокотемпературной масс-спектрометрии химического факультета Санкт-Петербургского университета. Исследования подобного рода представляют собой далеко не тривиальную в методическом и техническом плане задачу, требующую сложной аппаратуры и большого мастерства экспериментатора.

Научная новизна результатов диссертации

В рамках поставленных задач в условиях эффузионных экспериментов проведен синтез более 50 газообразных ассоциатов в галогенидных, кислородных, халькогенидных, нитридных и карбидных системах, определены энтальпии химических реакций с образованием данных ассоциатов, и рассчитаны энтальпии образования и энтальпии атомизации зарегистрированных молекул. Полученные автором экспериментальные результаты в совокупности с имеющимися в литературе термохимическими данными позволили предложить новый способ оценки энтальпий атомизации и образования газообразных ассоциатов, распространяющийся не только на кислородные, но и на галогенидные, сульфидные и карбидные ассоциаты.

Для обнаруженных ассоциатов проведены квантовохимические расчеты и определены их равновесные структуры и молекулярные параметры, на основе которых в приближении ЖРГО рассчитаны термодинамические функции молекул в состоянии идеального газа. Это позволило автору провести обработку экспериментальных результатов по третьему закону термодинамики.

Анализ полученных результатов позволил выявить ряд закономерностей. В частности, установлено, что величины разностей теплосодержаний реакций синтеза линейно зависят от температуры. При этом величина разности теплосодержаний для данного типа реакций при пересчете от средней температуры эксперимента на температуру 298.15 К может быть оценена в 4 ± 2 кДж/моль на каждые 1000 К. Выявленная закономерность позволяет с достаточно высокой степенью надежности пересчитать имеющиеся в литературе значения энтальпий реакций синтеза, определенных для средней температуры эксперимента, на температуру 298.15 К, и вычислить стандартные энтальпии образования и атомизации галогенидных ассоциатов. Это, в свою очередь, позволило автору определить величины стандартных энтальпий образования достаточно большого количества галогенидных ассоциатов, и на их базе установить зависимость энтальпий атомизации галогенидных ассоциатов от энтальпий атомизации «катион-» и «анионообразующих» газообразных галогенидов, которая может быть использована для проведения оценок термодинамических величин не исследованных молекул.

На базе имеющихся и экспериментально полученных данных построены геометрические плоскости (зависимости энтальпий атомизации ассоциатов от энтальпий атомизации катион и анионообразующих оксидов) для кислородных и галогенидных ассоциатов, на основе которых автором проведена оценка энтальпий образования и энтальпий атомизации 76 газообразных кислородных и хлоридных ассоциатов, существование которых либо установлено экспериментально, либо предсказано на основании критериев термической устойчивости.

На основании обобщенной кислотно-основной теории Льюиса выявлены критерии термической устойчивости неорганических ассоциатов в газовой фазе. Данные критерии позволяют предсказывать перспективные системы для экспериментального подтверждения существования газообразных неорганических ассоциатов.

Научная и практическая значимость

Научная значимость результатов состоит, прежде всего в том, что получен большой набор новых экспериментальных данных, которые уже вошли или войдут в фундаментальные справочники по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ. Кроме того, в работе установлено ряд закономерностей, на основе которых можно судить о термиче-

ской устойчивости различных неорганических ассоциатов и рассчитывать их энтальпии образования и энтальпии атомизации.

Полученные результаты представляют интерес для квантово-химических расчетов в плане проверки используемых приближений путем сопоставления теоретических и экспериментальных величин.

Особый значимость представляет литературный обзор, в котором систематизированы все экспериментальные данные по термодинамическим свойствам неорганических ассоциатов, опубликованные в мировой литературе, включая 2017 г. Этот раздел представляет большую ценность для фундаментальных справочников по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ.

Результаты исследований могут быть использованы в учебном процессе на химических факультетах университетов при изложении соответствующих разделов курсов «Неорганическая химия» и «Физическая химия».

С прикладной точки зрения результаты рассматриваемой работы имеют важное значение для разработки и оптимизации химико-технологических процессов с участием объектов исследования, таких как: проведение транспортных реакций, вакуумное напыление, нанесение покрытий методом CVD, создание термобарьерных покрытий, конструирование лопаток газотурбинных двигателей и т.п. Кроме того, они пополнят базы данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ (ИВТАНТЕРМО, АВОГАДРО и др.), найдут применение в научных исследованиях на Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, в ИОНХ РАН, в ИГХТУ и в некоторых других ВУЗах и НИИ.

Достоверность и обоснованность результатов

Результаты получены на оборудовании, прошедшем калибровку. Обработка экспериментальных результатов выполнена с применением современных программных средств. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, и подтверждена их воспроизводимостью, взаимной согласованностью и согласием с имеющимися в литературе экспериментальными и теоретическими данными.

Теоретические выводы диссертации обоснованы, не вызывают сомнения и согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Достоверность результатов исследований подтверждается также их опубликованием в 26 статьях в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом

Диссертационная работа включает в себя введение, четыре главы, основные результаты и выводы, и список цитируемой литературы (454 позиции). Общий объем диссертации – 305 страниц.

Во введении изложены история изучения газовой фазы, развитие методов ее исследования, сформулированы актуальность, новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава представляет собой обзор литературы, обобщающий литературные данные по исследованию строения и термодинамических свойств неорганических ассоциатов, существующих в газовой фазе.

В второй главе приведено описание использованной аппаратуры, методики эксперимента и квантовохимических расчетов и результатов проведенных исследований.

В третьей главе проведено обсуждение полученных результатов.

В четвертой главе рассмотрена концепция термической устойчивости газообразных ассоциатов и методы оценки термохимических величин.

Диссертация изложена четким научным языком, логика изложения соответствует целям и задачам исследования, иллюстративный материал информативен, интерпретация результатов и выводы обоснованы. Исследования выполнены на хорошем научно-методическом уровне.

Поставленные в диссертации цели и задачи, выбранные подходы и способы их реализации, сформулированные научные положения, а также полученные результаты, выводы и практические рекомендации свидетельствуют о том, что работа представляет собой завершенное исследование, которое вносит существенный вклад в развитие современных представлений о химии парообразного состояния неорганических веществ. Сделанные в работе выводы подтверждаются имеющимися в литературе экспериментальными данными, полученными с использованием других методик, и находятся в соответствии с поставленными целями и задачами исследования.

Результаты исследований прошли обсуждения на конференциях международного уровня и опубликованы в работах, достаточно полно отражающих содержание диссертации.

Содержание автореферата находится в соответствии с основными положениями диссертации.

Замечания по диссертационной работе

При чтении диссертации возникает ряд вопросов.

1). Устоявшееся в литературе определение *ассоциата* в химии – это объединение одинаковых или близких по природе молекул или ионов, не приводящее к изменению химической природы вещества. Ассоциация молекул вызывается действием межмолекулярных сил, а образование ионных ассоциатов обусловлено силами электростатического взаимодействия.

По не вполне понятным причинам диссертантом вводится новое определение *неорганический ассоциат*

«Газообразный неорганический ассоциат – частица, состоящая не менее чем из трех различных сортов атомов (A, B, X). При том атом X является более электроотрицательным по отношению к двум другим

атомам A и B. Роль атома X могут выполнять галогены, халькогены, азот, фосфор, углерод, кремний, бор. В таких ассоциатах либо отсутствует химическая связь A-B либо ее порядком можно пренебречь. Общее количество атомов X, как правило, должно быть больше или равно суммарному количеству атомов A и B».

По мнению рецензента, вряд ли можно считать целесообразным введение этого определения. Во-первых, оно не является универсальным, поскольку накладывается ряд ограничений (на количество, вид и координационные числа атомов); во-вторых, оперирует терминами электроотрицательность и порядок связи, которые, в свою очередь, различными авторами трактуются по-разному; в-третьих, какой физический смысл вкладывается в это определение? и, наконец, непонятно, чем продиктована необходимость его введения? Более того, сам автор, по тексту диссертации часто вместо этого термина использует термин «комплексное соединение».

2). Поскольку в подавляющем большинстве случаев энтальпии реакций были рассчитаны с применением III закона термодинамики, то особую значимость для оценки достоверности полученных результатов приобретает оценка погрешностей термодинамических функций ассоциатов, вычисленных в приближения «жесткий ротатор – гармонический осциллятор» (ЖРГО).

Результаты проведенных квантовохимических расчетов показали, что большинство изученных в диссертации молекул относится к классу структурно-нежестких: на поверхности потенциальной энергии этих молекул имеется несколько минимумов, соответствующих различным положениям катионов относительно кислотных остатков, а потенциальные барьеры, разделяющие эти минимумы, в ряде случаев оказываются небольшими. Известно, что правомерность применения модели ЖРГО в этих случаях не вполне корректна. В связи с этим возникает ряд вопросов, а именно: а) как оценивались погрешности в молекулярных параметрах и, соответственно, в термодинамических функциях; б) как оценивалась погрешность метода ЖРГО для нежестких молекул; в) как учитывалась структурная изомерия при соизмеримых концентрациях изомеров в паре при выборе рекомендуемой энтальпии реакции; г) как рассчитывалась общая погрешность в рекомендуемых термодинамических величинах.

3) Почему при большой статистке экспериментальных данных обработка по II закону выполнена только для реакции (2.19)?

Энтальпии реакции (2.17) – (2.19) не являются независимыми. $\Delta_r H^\circ(2.19) = 2\Delta_r H^\circ(2.17) - \Delta_r H^\circ(2.18)$. Полученные таким образом величины по II закону в пределах погрешностей хорошо согласуются между собой и с величинами, рассчитанными по третьему закону, в случае рубидия и цезия и не согласуются для калия. В чем может быть причина такого различия?

4) В боратных системах олова и германия в паре обнаружены молекулы MBO_2 ($M=Sn, Ge$). Каков механизм образования этих молекул и почему их кинетика образования не определены?

5) Как объясняется стохастический (нерегулярный) характер изменения парциальных давлений пара в некоторых системах, например $GeO_2 - B_2O_3$, с изменением температуры?

6) Замечания к оформлению диссертации: опечатки в записи уравнений (1.60), (1.77), (2.59), (2.80); номерах таблиц (стр. 213, 237); в тексте; в размерности ΔH° (табл. 54 – 91); пустая стр. (193); стр. 229 следует после стр. 230 и др.

Заключение

Сделанные замечания не умаляют ценности рассматриваемой работы и не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку выполненных исследований. Результаты диссертации прошли серьезную апробацию – опубликованы в зарубежных и отечественных журналах, входящих в список изданий, рекомендованных ВАК РФ, и представлены на различных конференциях международного уровня. Автореферат диссертации и опубликованные работы достаточно полно отражают изложенные в диссертации результаты.

Диссертация Шугурова Сергея Михайловича «Термическая устойчивость неорганических ассоциатов в газовой фазе» по актуальности и важности решаемых задач, адекватности и обоснованности используемых методик, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для докторских диссертаций, изложенным в п. 9.14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и ее автор, Шугуров Сергей Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Официальный оппонент,
доктор химических наук,
профессор кафедры физики

Л.С. Кудин

08.06.2018

Подпись Л.С. Кудина заверяю
Ученый секретарь совета
доцент, к.э.н.

А.А. Хомякова

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.

