

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Коротковой Екатерины Николаевны «Электропроводность и термодинамические характеристики ассоциации двух ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде и закономерности нагрева растворов микроволновым излучением», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Ионные жидкости (ИЖ) являются новым классом растворителей, которые отличаются низкой летучестью, термической устойчивостью и широким интервалом жидкого состояния. Эти качества ИЖ открывают новые пути реализации различных химико-технологических процессов. Об этом свидетельствует появление за последние годы сотен патентов. Для поиска новых перспективных систем необходимы сведения о физико-химических свойствах ИЖ и их растворов. Интенсификацию химических процессов часто осуществляют за счет повышения температуры. Высокая термическая устойчивость ИЖ создает предпосылки для использования в этих целях СВЧ-излучения. Следовательно, тема диссертационной работы Е.Н. Коротковой, которая посвящена изучению низкочастотной и высокочастотной электропроводности растворов некоторых ионных жидкостей, электролитов и неэлектролитов в полярных растворителях, а также исследованию поглощения растворами энергии микроволнового излучения, является актуальной.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней по данным кондуктометрических исследований определены термодинамические функции ассоциации тригексилтетрадецилфосфоний бис{(трифторметил)сульфонил}имида и 1-бутил-3-метилпиридиний хлорида в ацетонитриле и диметилсульфоксиде, обобщены результаты исследований концентрационной и температурной зависимостей удельной электропроводности концентрированных растворов двух ионных жидкостей в этих растворителях, а также получены аналитические уравнения для расчета проводимости этих растворов. Впервые исследовано поглощение энергии микроволнового излучения растворами ионной жидкости, а также водными растворами некоторых электролитов и неэлектролитов. По этим данным установлена связь скорости поглощения энергии СВЧ излучения с диэлектрическими свойствами растворов.

Практическая значимость работы состоит в том, что полученные данные по низкочастотной и высокочастотной проводимости изученных систем могут быть использованы для обоснования различных химико-технологических процессов с использованием ионных жидкостей. Результаты исследований поглощения энергии СВЧ излучения необходимы для установления оптимальных условий интенсификации

химических реакций. Полученный в работе значительный массив экспериментальных данных по проводимости разбавленных и концентрированных растворов может использоваться в качестве справочного материала.

Диссертация изложена на 164 страницах печатного текста. Она состоит из введения, обзора литературы, описания методики эксперимента, экспериментальных результатов и их обсуждения, заключения, выводов и приложения. Работа содержит 67 рисунков, 35 таблиц. Список цитированной литературы содержит 162 работы отечественных и зарубежных авторов.

Литературный обзор диссертации состоит из двух разделов. В первой части основное внимание уделено анализу результатов кондуктометрических исследований растворов электролитов, а также ионных жидкостей и их растворов. Обсуждены закономерности концентрационных и температурных зависимостей удельной ЭП концентрированных водных растворов ассоциированных и неассоциированных электролитов на основе представлений о приведенных электропроводности концентрации, а также зависимости удельной проводимости растворов от диэлектрических свойств растворителя. Показано, что электропроводность растворов ионных жидкостей в полярных растворителях изучена в недостаточной степени, а термодинамические характеристики ассоциации известны лишь для некоторых ионных жидкостей. Температурные зависимости проводимости чистых жидкостей исследованы, в основном, в области низких и средних температурах.

Во второй части литературного обзора проведен анализ диэлектрических свойств растворов и процессов поглощения растворами микроволнового излучения. Отмечено, что удельная поглощаемая растворами энергия пропорциональна высокочастотной проводимости, которая может быть рассчитана на основе диэлектрических характеристик растворов. Для установления оптимальных условий поглощения микроволнового излучения растворами необходимо проведение систематических исследований высокочастотной проводимости растворов. Результаты, приведенные в литературном обзоре, достаточны для обоснования целей работы. Они широко использованы при обсуждении экспериментальных данных, полученных в диссертации.

В экспериментальной части, прежде всего, приведены характеристика исходных веществ, описание методик измерений электропроводности, расчета термодинамических параметров ассоциации и исследований микроволнового нагревания. Особое внимание в этом разделе уделено анализу погрешностей экспериментальных и расчетных величин. При определении проводимости, в

частности, проводился анализ частотной зависимости сопротивления растворов (с. 53), а при расчетах температурного коэффициента и энергии активации проводимости учитывался вклад погрешности определения разности проводимостей при двух температурах (с. 70-71). Погрешность определения скорости ВЧ нагревания (3 %) была определена на основе статистической обработки результатов воспроизводимости 10 экспериментов (табл. 3.20) по ВЧ нагреванию воды и служила реперной точкой для всех экспериментов с использованием микроволновой системы Discover BenchMate. В этом же разделе диссертации приведены таблицы основных полученных в данной работе экспериментальных и расчетных данных. Некоторые таблицы численных величин представлены также в приложении к диссертации.

Приведенные в этом разделе сведения свидетельствуют о достоверности полученных результатов.

В третьей, основной части диссертации приведено обсуждение результатов исследований. По нашему мнению, наиболее существенными результатами, полученными Е.Н.Коротковой, являются следующие.

1. В интервале изменения температуры от 20 до 210 °С определена зависимость удельной проводимости бис((трифторметил)сульфонил)имида тригексилтетрадецилфосфония и энергия активации соли. Результаты сопоставлены с литературными данными, полученными по проводимости других ионных жидкостей. Установлено влияние природы и размеров катионов и анионов на проводимость ионных жидкостей (с. 73-74).
2. На основе результатов кондуктометрических исследований разбавленных растворов двух ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде (ДМСО) определены константы ассоциации, энергии Гиббса, энтальпии и энтропии ассоциации (табл. 4.1 – 4.3). Установлено, что в ацетонитриле и ДМСО бис((трифторметил)сульфонил)имид тригексилтетрадецилфосфония и хлорид 1-бутил-3-метилпиридиний являются слабо ассоциированными электролитами. Показано, что в интервале температур 20 – 65 °С для исследованных ионных жидкостей выполняется правило Вальдена (табл. 4.4).
3. Показано, что при повышении температуры удельная проводимость растворов ионных жидкостей возрастает прямо пропорционально отношению абсолютной диэлектрической проницаемости к времени дипольной диэлектрической релаксации (предельной высокочастотной электропроводности) растворителя (рис. 4.9 – 4.11).
4. Установлено, что в широком интервале температур и концентраций на единую кривую в координатах приведенная электропроводность (κ/κ_{\max}) – приведенная концентрация (c/c_{\max}) укладываются все полученные в работе значения проводимостей

(рис. 4.24, 4.25). Определены величины максимальной проводимости (κ_{\max}) растворов ионных жидкостей в ацетонитриле и ДМСО и значения отвечающих им максимальных концентраций (табл. 4.6 и 4.7).

5. Показано, что при увеличении концентрации ионных жидкостей и растворов неэлектролитов скорость высокочастотного нагревания проходит через максимум (рис. 4.35 – 4.39). В концентрированных растворах электролитов скорость высокочастотного нагревания уменьшается с ростом содержания электролита (рис. 4.41). Максимальная скорость поглощения энергии микроволнового излучения наблюдается для растворов, обладающих наибольшей высокочастотной проводимостью (рис. 4.32, 4.33).

По рецензируемой диссертации Е.Н. Коротковой, имеются следующие замечания.

1. В работе отсутствует обоснование выбора в качестве растворителей ионных жидкостей ацетонитрила и диметилсульфоксида.

2. Содержание страницы 25 литературного обзора практически полностью основано на результатах, опубликованных в тезисах доклада [63], представленного на конференции с участием Е.Н. Коротковой.

3. Помимо водных растворов ацетонитрила и ДМСО в работе также исследованы растворы, содержащие ацетон, диметилформамид и карбамид. В работе не указан метод определения и контроля содержания воды в этих реагентах.

4. Автор рассматривает концентрированный раствор ионной жидкости, отвечающий максимуму удельной ЭП, как квазикристалл. В этом приближении по уравнению (4.1) проведена оценка максимального и минимального расстояния между частицами в растворе данной концентрации (табл. 4.5). Остается неизвестным, характеризует ли это расстояние между ионами в растворе или между недиссоциированными молекулами.

5. В работе показано, что максимальная скорость высокочастотного нагревания наблюдается в водно-органических смесях, содержащих 30 (об.%) ацетона, 40 – ДМФА, 50 – АН и 60 – ДМСО (рис. 4.35 – 4.39). Однако, природа этого максимума не обсуждается. Непонятно, связано ли положение максимума высокочастотной проводимости со структурой водно-органических растворов.

6. Некоторое увеличение скорости ВЧ нагревания в разбавленных растворах хлоридов натрия и магния (рис. 4.41) объяснено образованием второй сольватной сферой вокруг ионов в этих растворах и большей подвижностью молекул воды в этих сферах. В растворах гидроксида калия и серной кислоты скорость ВЧ нагревания

систематически уменьшается с ростом концентрации электролита. Означает ли это, что в растворах этих электролитов вторые гидратные оболочки ионов не образуются?

7. Имеются погрешности в оформлении диссертации. Так, неудачны подписи к рис. 2.4 и 2.5 (с. 15); не указана размерность концентраций на рис. 2.8 (с. 17) и 2.13 (с.23). В списке литературы цифрами 68 и 81 указан один и тот же источник.

Приведенные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертационной работы Е.Н. Коротковой. Оценивая в целом диссертацию Е.Н. Коротковой, считаю, что она является законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком научном уровне. Тематика исследования актуальна, а полученные результаты — надежны и представляют существенный научный и практический интерес. Диссертация отвечает п.п. 2, 4, 5 и 11 паспорта специальности 02.00.04 - физическая химия.

Результаты диссертационной работы Е.Н. Коротковой опубликованы в научных изданиях. В том числе имеются шесть публикаций в журналах, рекомендованных ВАК РФ. Они доложены на престижных отечественных и международных конференциях. Автореферат и опубликованные в научной литературе работы Е.Н. Коротковой достаточно полно отражают основное содержание диссертации.

На основании всего выше изложенного считаю, что диссертационная работа Е.Н. Коротковой на тему: «Электропроводность и термодинамические характеристики ассоциации двух ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде и закономерности нагрева растворов микроволновым излучением» соответствует критериям, установленным пунктом 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, а ее автор, Короткова Екатерина Николаевна, заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой общей химии
ФГАОУ ВПО «Национальный
исследовательский ядерный
университет «МИФИ»


31.03.16. Сергиевский В.В.

Россия, 115409, г. Москва, Каширское ш., 31.
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ»
тел. (495) 324-29-25
e-mail: vsERG@mail333.com



Подпись удостоверяю
Заместитель начальника отдела
документационного обеспечения
НИЯУ МИФИ

