

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 ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа Коротковой Е.Н. является экспериментальным исследованием в области физической химии растворов. Она посвящена изучению электропроводности растворов ионных жидкостей - тригексилтетрадецилфосфоний бис{(трифторметил)сульфонил}имида и 1-бутил-3-метилпиридиний хлорида в ацетонитриле и диметилсульфоксиде в широких интервалах концентраций и температур. Кроме того, в диссертации исследовано поглощение энергии микроволнового излучения данными растворами (частота излучения 2455 МГц). Представленная работа является продолжением проводимых на кафедре общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева систематических исследований физико-химических свойств растворов электролитов и неэлектролитов в воде и неводных растворителях. Исследование физико-химических свойств ионных жидкостей и их растворов, а также изучение воздействия микроволнового излучения на данные системы в настоящее время, бесспорно, является одним из приоритетных направлений, и поэтому актуальность темы рецензируемой диссертации не вызывает сомнений. Результаты, полученные при изучении поглощения микроволнового излучения исследуемыми системами, а также данные о концентрационных и температурных зависимостях их электропроводности, отличаются научной новизной и имеют практическую значимость для оптимизации технологических процессов с участием ионных жидкостей и их неводных растворов.

Основу диссертационной работы составляет большой по объему эксперимент. Достоверность полученных в диссертации экспериментальных

данных, обеспечивается использованием современного оборудования и методик проведения измерений. Диссертантом достигнута достаточная точность в пределах допустимой ошибки в определении найденных в работе важных физико-химических характеристик (энтальпий, энтропий и констант ассоциации ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде, энергий активации и температурных коэффициентов электропроводности изученных растворов и др.).

Методические разработки диссертанта в области эксперимента предполагают использование систем сравнения для изучения поглощения микроволнового излучения растворами ионных жидкостей. В качестве таких систем рассматриваются впервые исследованные автором водные растворы электролитов (хлорида натрия и магния, гидроксида калия, серной кислоты) и неэлектролитов (ацетонитрила, диметилсульфоксида, диметилформамида и ацетона).

При обсуждении температурных и концентрационных зависимостей электропроводности растворов изученных ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде автор опирается на опыт исследований данной научной школой растворов других ионных жидкостей в неводных растворителях, имеющих общий катион или анион с тригексилтетрадецилфосфоний бис{(трифторметил)сульфонил}имидом и 1-бутил-3-метилпиридиний хлоридом. Расчет термодинамических характеристик ассоциации ионных жидкостей в неводных растворителях основывается на известных достижениях в этой области, в частности, на применении уравнения Ли-Уитона.

Обоснованность результатов и выводов из диссертации подтверждается согласованностью полученных в настоящей работе и представленных в надежных литературных источниках данных по физико-химическим свойствам растворов других ионных жидкостей.

Материал диссертации изложен на 164 страницах и содержит 98 таблиц и 67 рисунков. Диссертация имеет традиционную структуру и состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитированной литературы, содержащего 157 наименований, и приложения.

Введение правильно передает содержание работы. В первой главе проведен анализ имеющихся в литературе данных по электропроводности и диэлектрическим характеристикам растворов и ионных жидкостей, а также особенностей воздействия микроволнового излучения на различные вещества. Во второй главе описаны характеристики выбранных объектов, использованная в работе аппаратура, методики измерений электропроводности и исследования микроволнового нагрева, представлены основные результаты эксперимента и расчета термодинамических параметров ассоциации. В третьей главе обсуждаются зависимости электропроводности, ее энергии активации и температурного коэффициента для изученных систем от концентрации растворов и температуры, а также температурные зависимости рассчитанных для них значений термодинамических параметров ассоциации. Кроме того, в этой главе были рекомендованы оптимальные условия микроволнового облучения растворов ионных жидкостей на основании установленных в работе закономерностей.

Основные результаты диссертации апробировались и обсуждались на 15 международных и отечественных конференциях. По теме диссертации опубликованы 27 работ, из них 6 статей в журналах из перечня ВАК РФ. Автореферат и опубликованные автором работы правильно и полно отражают содержание диссертации.

К достоинствам работы можно отнести следующие аспекты:

1) подробное обоснование целей и задач диссертации в литературном обзоре, в котором большое внимание автор уделяет ясной физической интерпретации физико-химических методов исследования и процессов в растворах ионных жидкостей;

2) удачный выбор объектов исследования, имеющих общий катион или анион с другими ранее изученными данной научной школой ионными жидкостями, что позволяет проанализировать преимущественное влияние катиона или аниона на проводимость этих электролитов в различных растворителях;

3) постановка эксперимента по воздействию микроволнового излучения не только на неводные растворы ионных жидкостей, но и на ряд водных растворов неорганических и органических веществ, что дает возможность сравнить свойства растворов ионных жидкостей с другими системами и получить для них новые и ценные экспериментальные данные;

4) тщательность оформления диссертации, логичное и четкое изложение материала с использованием хорошего литературного языка.

По тексту диссертационной работы можно сделать следующие замечания.

1) Описание аналитических характеристик использованных в работе ионных жидкостей слишком кратко. Автор ограничивается сведениями о чистоте ионных жидкостей только по данным метода ЯМР-спектроскопии и указанием, что содержание воды в них контролировалось кондуктометрическим методом по постоянству значения их электропроводности.

2) При описании эксперимента автор не уделяет должного внимания условиям работы с ионными жидкостями и безводными растворителями, которые являются гигроскопичными веществами, и поэтому работа с ними требует особого предохранения образцов этих веществ от контакта с влагой на всех стадиях эксперимента.

3) К сожалению, автор не приводит первичные данные (численные значения средних ионных коэффициентов активности, степени диссоциации электролитов и др.), которые используются в расчетах константы ионной ассоциации, предельной молярной электрической проводимости и параметра наибольшего сближения ионов по уравнению Ли-Уитона.

4) Не понятно, как выбиралось стандартное состояние при расчете стандартных значений энергий Гиббса и энтропий ассоциации исследуемых ионных жидкостей в ацетонитриле и диметрилсульфоксиде (в таблице 4.1 приведены константы ассоциации с размерностью л/моль).

5) Для обозначения температуры автор использует то К, то °С, по рекомендации ИЮПАК, температуру принято выражать в К.

Заключение

Диссертация Коротковой Е.Н. является законченной научно-исследовательской работой, выполненной автором самостоятельно на современном экспериментальном уровне. Сделанные замечания по работе касаются, в основном, способа представления полученных данных и не затрагивают главные теоретические и практические результаты диссертации. Они не могут повлиять на общую высокую оценку диссертационной работы. Полученные автором экспериментальные результаты представляются достоверными, а выводы из работы достаточно обоснованными.

Основные аспекты данного исследования могут быть интересны для специалистов в области физической химии растворов. Экспериментальные данные о поглощении растворами микроволнового излучения, полученные в настоящей работе, могут быть использованы для интенсификации технологических процессов с участием исследованных систем.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 «Физическая химия» в части п.2 (экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов), п.4 (теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия), п.5 (изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений).

По актуальности поставленных и решенных в диссертационной работе задач, новизне, а также научной и практической значимости полученных результатов, работа Коротковой Е.Н. удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям в пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», (утверждено Постановлением

Правительства РФ от 24.09.2013 №842), а ее автор, Короткова Екатерина Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доцент кафедры физической химии химического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
Высшего образования «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»

кандидат химических наук,

доцент

23.03.2016 г.

Тифлова Людмила Александровна

119991, Москва, Ленинские горы, д.1. стр.3

8-(495)-939-16-37

e-mail: tiphlova@phys.chem.msu.ru

Декан химического факультета

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
Высшего образования «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»

академик РАН, профессор



Лунин Валерий Васильевич