

## ОТЗЫВ

о диссертации Белова Алексея Владимировича на тему: «Термодинамические характеристики растворения и ионной ассоциации трех ионных жидкостей в ацетонитриле, изопропаноле и их смесях с водой», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия.

Прежде всего, считаю необходимым отметить, что для тех ученых, которые посвятили свою жизнь химической термодинамике (термохимии, в частности) выполненное исследование вселяет уверенность: не все пропало в наших научных центрах. Характеризуя в целом рассматриваемую работу, следует отметить — это метрологически выполненное исследование. И это не случайно, у профессора Соловьева С.Н. за плечами мощная научная школа термохимической лаборатории имени Лугинина МГУ им. Ломоносова. По уровню выполнения термохимических измерений результаты этих работ всегда были на уровне Национального бюро стандартов США и лаборатории Лунда в Швеции.

Профессор Соловьев С.Н. в нынешних условиях сумел сплотить вокруг себя химиков, преданных химической термодинамике и теперь уже возглавляет свою научную школу этого направления.

Диссертаций и научных публикаций такого уровня практически не было за последние 25 лет (мне не удалось обнаружить).

Только сам уровень значений  $\Delta H_p$ , полученных Беловым А.В., гарантирует их использование на ближайшие столетия в любых, самых требовательных справочниках. А если учесть, что ионные жидкости в будущем наверняка найдут практическое применение, например, в технологии растворения природных полимеров, величины  $\Delta H_p$  сыграют свою роль в расчете тепловых балансов процессов и аппаратуры.

Выбранные автором системы, включающие ионные жидкости (ИЖ), в высшей степени интересны. Хотя первые сведения о них появились в 1914 году, но серьезное обобщение об ИЖ вышло только в 2005 году. В нашей лаборатории

«Физической химии растворов природных полимеров» ИЖ активно изучаются как альтернативные растворители целлюлозы вместо сероуглерода в производстве вискозной целлюлозы. В настоящее время промышленный синтез ИЖ налажен в Австрии и пока они слишком дорогие, но в будущем уверен найдут свое широкое применение в технологической практике.

Изложенное, по уровню прецизионных измерений при получении экспериментальных данных, а также по характеру изученных систем, позволяет считать, что выполнено очень нужное исследование, полезное для научного понимания выбранных систем и их практической пользы. **Актуальность** работы Белова А.В. очевидна.

Кроме того, что измерены  $\Delta H_p$  для трех ИЖ в воде, АН, ИП и в смесях АН—вода, ИП—вода в широком диапазоне составов, найдены энтальпии и константы ионной ассоциации, стандартные энтальпии растворения при 298,15 К. Удалось объяснить зависимость энтальпий растворения структурными особенностями смешанных растворителей. Установлено, что на зависимости большее влияние оказывают анионы ИЖ. На сольватацию ИЖ в воде, АН, ИП и в смесях АН—вода, ИП—вода определяющее влияние оказывает их ионное строение и диссоциирующая способность растворителя, которая непосредственно связана с его диэлектрической проницаемостью. Отмеченное доказано на основе анализа прецизионно измеренных данных по  $\Delta H_p$ .

Диссертация Белова А.В. оформлена в соответствии с требованиями ВАК, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, главы, посвященной обработке результатов измерений и обсуждению полученных данных, на стр. 68 представлены основные результаты и выводы, на стр. 71-81 список литературы. В ней имеются 9 рисунков и 39 таблиц. В работах по термохимии представление результатов измерений в виде таблиц **принципиально**. В таком виде реально оценить **достоверность** полученных данных, и тогда возможность для сомнительных рассуждений, как правило исключается.

Во введении, стр. 4-6 сформулированы актуальность, цель работы, выделены задачи исследования, научная новизна, практическая значимость.

Литературный обзор изложен на стр. 7-30, что составляет от основного текста почти 50%, но считаю необходимым подчеркнуть правомерность такого объема. Независимо от того, что в 2005 году вышла монография по ИЖ, ценность обзора диссертации очевидна. В нем обстоятельно проанализированы характеристики ИЖ, использованные Беловым А.В. Рассмотрены строение, особенности физико-химических свойств, сольватация диалкилимидазолиевых ИЖ в молекулярных жидкостях, ассоциация в растворах ИЖ и определена ее термодинамическая характеристика, на стр. 25-28 представлен термохимический метод определения термодинамических характеристик ионной ассоциации (стр. 27, рис. 1.4 термодинамический цикл, связывающий энтальпии разбавления и степени диссоциации электролита в растворах). На стр. 28-30 приведены способы определения стандартной энтальпии растворения ионных жидкостей (рис. 1.5, стр. 30, термодинамический цикл, используемый для расчета стандартной энтальпии растворения).

По моему мнению, та часть обзора, которая связана с термодинамическими характеристиками заслуживает опубликования в виде статьи. Такой подход можно встретить только в работах авторов глубоко понимающих химическую термодинамику и только в этом случае возможно ее использование применительно к конкретным исследованиям.

Глава 2. стр. 31-53, экспериментальная часть. На стр. 32-37 описана конструкция колориметрической установки и методика термохимических измерений. На рис. 2.2, стр. 33 представлена схема калориметрической установки, являющейся оригинальной. Она впервые в таком виде была создана профессором Соловьевым С.Н. и вправе называться колориметром Соловьева. В ней действительно обеспечена герметичность, возможность грамотного установления теплового равновесия и пригодность для измерения  $\Delta H_p$  реакций, в которых участвуют летучие жидкости. Это очень важно для **достоверного** определения теплового значения колориметрической системы при заполнении разными жидкостями. До появления этой установки не удавалось авторам других систем обеспечить герметичность и поэтому не было возможности найти надежные значения теплового значения колориметрической системы при измерениях, например,  $\Delta H_p$  в метаноле или ацетоне.

Параграф 2.2, стр. 32-37 диссертации должен стать надежной инструкцией для тех, кто предполагает заниматься калориметрическими измерениями. В нынешних условиях, когда калориметрические измерения стали экзотикой, следовало бы этот материал издать в виде методических указаний.

Результаты измерений, стр. 38-53 представлены в таком виде как это должно быть в работах, претендующих быть классическими в течение долгих лет. В таблицах 2.1-2.9, стр. 38-41, результаты определения теплового значения калориметра, заполненного разными жидкостями и при разной степени заполнения дают основание считать, что измеренные затем  $\Delta H_p$  для систем **надежны**.

Глава 3, стр. 54-67, обработка результатов измерений и их обсуждение. На стр. 54-60 приведена методика определения термодинамических характеристик ионной ассоциации, а на стр. 60-63 методика определения стандартной энтальпии растворения. Эти процедуры выполнены грамотно и они позволили термодинамически охарактеризовать изученные системы вполне надежно. Полученные зависимости  $\Delta H_p$  ИЖ в смесях АН—вода, ИП—вода от состава растворителя, стр. 64-67, без спекуляций и допущений дали возможность охарактеризовать их поведение.

В целом диссертация Белова А.В. — это невероятно трудоемкий труд, требующий высокой квалификации экспериментатора и терпения. Не случайно в последние 20-25 лет многие увлеклись расчетами, что с одной стороны хорошо, но требует сопоставления с надежными экспериментальными данными. Термохимические измерения позволяют получать наиболее долгоживущие величины, правда прецизионно измеренные, как это выполнено в рассматриваемой работе. Полученные данные — надежный справочный материал для ИЖ, к которым в настоящее время заслуженно повышенный интерес. Они будут использованы в лабораториях, изучающих растворяющие способности ИЖ по отношению к любым объектам растворения, в частности, в области разработки альтернативной технологии вискозному способу получения волокон из природных полимеров.

В заключение считаю, что диссертация Белова А.В. «Термодинамические характеристики растворения и ионной ассоциации трех ионных жидкостей в ацетонитриле, изопропанолу и их смесях с водой» является законченной научно-

квалификационной работой, позволившей получить автору очень важные данные для термодинамической характеристики ИЖ и бинарных растворителей с их участием, что важно для науки о физической химии растворов и для практического использования ИЖ. Диссертация Белова А.В. отвечает критериям научно-квалификационной работы в соответствии с «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ 24.09.2013 № 842.

По объему выполненного эксперимента, научным обобщениям, квалифицированному использованию оригинального калориметра Соловьева, Белов Александр Владимирович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Авытореферат диссертации и опубликованные статьи отражают основное содержание диссертации.

По тексту диссертации, к сожалению, имеют место опечатки и несогласованности окончаний, стр. 21, 23, 59 и на некоторых других. Температура в основном представлена по шкале К, но имеют место и °С.

Результаты работы будут использованы на кафедрах и в лабораториях, изучающих поведение ИЖ, а так же в учебном процессе в курсе «Физическая химия».

09 ноября 2015 года

Официальный оппонент

Новоселов Николай Петрович,

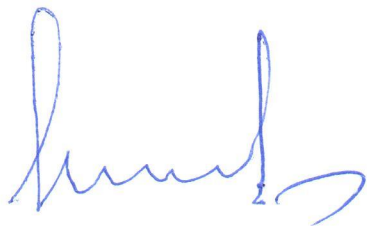
доктор химических наук, профессор федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», зав.кафедрой теоретической и прикладной химии, директор института прикладной химии и экологии.

191186 Санкт-Петербург

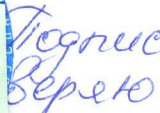
Ул. Б.Морская, 18

(812)3150665


organika@sutd.ru



Новоселов Н.П.



Верую



Сущко Е.В.