

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Яценко Павла Ивановича

«Исследование термодинамических и кинетических свойств йодсодержащих галогенуглеродов пропанового ряда», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Диссертация Яценко П.И. посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию термодинамических и кинетических характеристик йодтрифторметана CF_3I , изомеров йодгептафторпропана $n-C_3F_7I$, $i-C_3F_7I$ и изомеров йодпропана $n-C_3H_7I$, $i-C_3H_7I$.

Актуальность темы не вызывает сомнений и связана с постепенным прекращением выпуска хлор- и бромсодержащих хладонов, обладающих большим «потенциалом глобального потепления» и поиском эквивалентной замены для многочисленных технических применений. Интерес представляет и фундаментальная сторона проблемы, связанная с исследованием строения молекул фтор- и йодсодержащих хладонов пропанового ряда, а также конкретизации кинетической схемы их диссоциации при нагреве, попадающим в рассматриваемом диапазоне параметров в переходную область по давлениям.

Структура диссертационной работы является традиционной, хотя ее разделы сильно укрупнены. Диссертация включает введение, три главы, заключение, а также список литературы из 179 наименований и приложение. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок и 23 таблицы с учетом приложения.

Во **введении** дано обоснование актуальности темы диссертации, освещена степень разработанности темы, сформулированы цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан всесторонний обзор проблемы использования галогенированных углеродов, традиционных требований к ним, связанным с относительной безопасностью для человека и новых требований, связанных с экологией и сохранением озонового слоя. Продемонстрированы трудности такого поиска и отсутствие систематических данных как по теплофизическим, так и по кинетическим параметрам для йодсодержащих хладонов C_3F_7I и C_3H_7I , а также недостатке некоторых данных по молекуле CF_3I . Таким образом, дается обоснование актуальности задач, которые решаются в диссертационной работе.

Во второй главе рассмотрен расчет термодинамических параметров исследуемых молекул с помощью методов квантовой химии с использованием стандартных расчетных пакетов.

Раздел 2.1 содержит описание приближенных методов решения уравнения Шредингера. В этом разделе также представлена взаимосвязь рассчитанных в ходе квантово-химических вычислений данных по полной электронной энергии, частотам гармонических колебаний, вращательным постоянным и т. п. с термодинамическими функциями.

Раздел 2.2 содержит описание приближенной теории Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса (РРКМ) для мономолекулярных реакций в газовой фазе, а также метода переходного состояния.

В разделе 2.3 выполнен расчет термодинамических характеристик молекул пропанового ряда C_3F_7I и C_3H_7I , которые отсутствуют в литературе. Все квантово-химические вычисления, как исходных молекул, так и переходных комплексов и первичных продуктов реакций диссоциации и изомеризации были выполнены в программе Gaussian09. В разделе 2.3 также проанализирована точность расчетов энтальпий образования и энтальпий реакций.

На основе расчетов электронной плотности в разделе 2.4 построена схематическая диаграмма поверхностей потенциальной энергии и выполнен анализ возможных путей реакций диссоциации и изомеризации молекул C_3F_7I и C_3H_7I . Представлен расчет энтальпии реакций диссоциации и изомеризации молекул C_3F_7I и C_3H_7I и проведено сопоставление с имеющимися литературными сведениями. Вместе с этим, на основании рассчитанной энергии Гиббса была получена величина константы равновесия для реакций изомеризации $n-C_3F_7I=i-C_3F_7I$, $n-C_3H_7I=i-C_3H_7I$.

В третьей главе рассмотрена кинетика мономолекулярной диссоциации йодсодержащих хладонов CF_3I , $n-C_3F_7I$ и $n-C_3H_7I$. В разделе 3.1 рассмотрена методика проведения и анализа эксперимента. Теоретическая часть кинетической схемы реакций рассмотрена в разделах 3.1.1 и 3.1.2, а раздел 3.1.3 посвящен описанию экспериментальной установки и экспериментальной методике, основанной на измерениях поглощения излучения на длине волны 183 нм атомарным иодом (метод атомно-резонансной адсорбционной спектроскопии АРАС) в проходящих и отраженных ударных волнах в ударной трубе (установка «НЕФРИТ»). Большое внимание в работе уделено анализу возможных экспериментальных неопределенностей, которые могут повлиять на результаты измерений. В разделе 3.2 представлены результаты определения константы скорости мономолекулярной диссоциации CF_3I . Экспериментальные данные получены за падающими и отраженными ударными волнами в диапазоне температур 950–1200 К при давлениях 2.0–3.0 бар и относительной концентрации CF_3I в аргоне от 1 до 4 ppm. Получены выражения для констант скорости первого и второго порядков и проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными. Получено хорошее согласие результатов и соответствие теоретическим расчетам переходной области по давлению.

В разделе 3.3 представлены результаты исследования кинетики мономолекулярной диссоциации $n-C_3F_7I$. Абсорбционные сигналы регистрировались как за падающими, так и за отраженными ударными волнами при температурах от 800 до 1200 К. Давление покрывало диапазон от 0.6 до 8.3 бар, а относительная концентрация $n-C_3F_7I$ в аргоне варьировалась от 0.13 до 10 ppm.

В разделе 3.4 представлены результаты исследования кинетики мономолекулярной диссоциации $n-C_3H_7I$. Эксперименты были проведены исключительно за отраженными ударными волнами в диапазоне температур от 830 до 1230 К. Давление варьировалось от 2.6 до 4 бар, а относительная концентрация $n-C_3H_7I$ в аргоне составляла 0.8 или 1.1 ppm.

Сопоставление экспериментальных и теоретических результатов позволило сделать вывод о существовании второго канала диссоциации $n-C_3H_7I$ с образованием HI, хотя, конечно, непосредственного измерения присутствия молекул HI в работе не проводилось. В разделе 3.5 проводится сопоставление результатов по диссоциации в переходной области для молекул разной размерности.

По содержанию работы могут быть сделаны следующие **замечания**:

1. Разбиение на 3 главы, одна из которых обзорная, при разнообразии полученных результатов представляется не очень удачным. Третью главу можно было бы разделить на две. Первую часть обзора по истории развития ситуации с запретом хлор- и бромсодержащих хладонов можно было бы и сократить.

2. Работа с готовыми пакетами программ, с одной стороны, позволила успешно сочетать теоретические и экспериментальные методы и проделать большой объем работы, но с другой стороны, несколько сузила возможности анализа. В частности, при анализе соотношения реакций первого и второго порядка в переходной области было бы гораздо более наглядно использовать разделение распадающихся молекул на две группы – в возбужденном и основном состоянии, причем молекула в возбужденном состоянии – это продукт реакции второго порядка и реагент реакции первого порядка. Такое разделение часто использовалось в классической литературе по мономолекулярному распаду и очень наглядно демонстрирует изменение кинетики в переходной области.

3. Работа содержит некоторое количество опечаток, не превышающих критический уровень, но и не позволяющих сказать, что текст был тщательно вычитан.

Тем не менее, отмеченные замечания и недостатки не снижают важности и достоверности полученных в диссертации результатов.

Новизна представленных результатов не вызывает сомнений. Полученные данные подтверждают и приближают возможности использования йодсодержащих хладонов в практических целях в качестве ингибиторов и флегматизаторов горения. Среди большого объема новых данных можно особенно выделить:

1. Результаты расчетов термодинамических свойств молекул $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, таких как энтальпия образования, энтропия, изобарная теплоемкость в широком диапазоне температур 200–5000 К.

2. Результаты экспериментальных измерений констант скоростей диссоциации молекул CF_3I , $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ в широком диапазоне температур при различном давлении. Определенный вид Аррениусовской зависимости.

3. Результаты теоретических расчетов констант скоростей диссоциации молекул CF_3I , $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, выполненные на основе модели РРKM в широком диапазоне температур и давлений. Результаты расчета констант скоростей в пределе высоких, низких давлений и в переходной области по давлению.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов, как уже отмечалось, существенна. Фундаментальные свойства исследованных соединений однозначно будут полезны при расширении и уточнении термодинамических и кинетических баз данных таких организаций как "Термоцентр им В П Глушко РАН", МГТУ им. Баумана, НИИ противопожарной обороны (ФГБУ ВНИИПО МЧС России) и других научно-производственных предприятий. Отмечу, что кинетика диссоциации йодтрифторметана CF_3I уже учитывается Национальным институтом стандартов и технологий США (NIST) в собственной базе данных химической кинетики.

На основании всего вышесказанного можно сделать **закключение** о том, что диссертационная работа Яценко Павла Ивановича является качественным научным трудом, имеющим важное фундаментальное и практическое значение. Несомненным достоинством работы является сочетание экспериментальных и теоретических исследований. Полученные новые результаты как в теории, так и в экспериментальной части позволили гораздо глубже рассмотреть проблему и продемонстрировали высокую и

широкую квалификацию автора работы, что является главным критерием для кандидатской диссертации.

Основные результаты работы изложены в 5 публикациях в ведущих научных изданиях, индексируемых «Web of Science», «Scopus» и рекомендованных ВАК. Совокупность публикаций в полной мере отражает все представленные в диссертации материалы. Соискатель в тексте диссертации ссылается на авторов и источники заимствования отдельных результатов в соответствии со списком литературы. Материалы диссертации были всесторонне представлены на различных международных и российских научных конференциях.

Таким образом, диссертация «Исследование термодинамических и кинетических свойств йодсодержащих галогенуглеродов пропанового ряда» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне результатов и остальным установленным критериям, соответствует п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней № 842 от 24.09.2013г., а ее автор Яценко Павел Иванович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Отзыв составил

д.ф.-м.н., профессор кафедры молекулярных процессов и экстремальных состояний вещества физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова Уваров Александр Викторович, уч. звание профессор.

“20” ноября 2021 г.  А.В. Уваров

Адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д.1., стр.2. физический факультет МГУ, тел. 8(495)939-26-94, uvarov@phys.msu.ru

Декан физического факультета МГУ,
Профессор, д.ф.-м.н.



 Н. Н. Сысоев

Адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д.1., стр.2. физический факультет МГУ, тел. +7(495)939-10-97, dean@physics.msu.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», физический факультет, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, физический факультет, +7 (495) 939-16-82, info@physics.msu.ru