

prof. dr hab. Wojciech Marczak

20.08.2023 r.

Uniwersytet Jana Długosza w Częstochowie

Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych

al. Armii Krajowej 13/15

42-200 Częstochowa

### **Ocena rozprawy doktorskiej pani magister Ewy Stronki-Lewkowskiej**

**pt. „Densymetryczne i sonochemiczne badania roztworów wodnych 1,5-pentanodiolu i wybranych glikoli polietylenowych. Analiza wpływu budowy cząsteczkowej badanych substancji, składu mieszanin i temperatury na zmiany w oddziaływaniach międzycząsteczkowych”,**

wykonanej w Katedrze Chemii Środowiska Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem  
śp. prof. dr. hab. Adama Balda

i dr. hab. Roberta Zakrzewskiego prof. UŁ

Wodne roztwory związków organicznych są przedmiotem badań ze względu na fundamentalne znaczenie wody jako środowiska w którym zachodzą wszystkie znane nam procesy życiowe. Właściwości wody często określa się jako „niezwykłe”, i istotnie wystarczy wspomnieć, że woda jest jedynym związkiem nieorganicznym występującym w postaci ciekłej w warunkach normalnych i im bliskim. Panuje powszechna zgoda co do tego, że właściwości makroskopowe ciekłej wody wiążą się z występowaniem w niej azurowych struktur przestrzennych powstających dzięki wiązaniom wodorowym łączącym poszczególne molekuly. Struktury te są modyfikowane w różny sposób przez cząsteczki innych substancji wprowadzanych do wody. Szczególne miejsce w rozważaniach dotyczących uporządkowania molekularnego roztworów wodnych zajmują koncepcje hydratacji hydrofilowej i hydrofobowej. Jedną z grup metod badania tych zjawisk są metody termodynamiki fenomenologicznej.

Mgr Ewa Stronka-Lewkowska postanowiła porównać kilka funkcji termodynamicznych czterech układów, binarnych mieszanin wody z 1,5-pentanodolem (1,5-PD) oraz glikolami: dietylenowym (DEG), trietylenowym (T3EG) i tetraetylenowym (T4EG) w zakresie temperatury 278 – 333 K i pod ciśnieniem atmosferycznym. Grupy eterowe

w cząsteczkach T3EG i T4EG są zlokalizowane w taki sposób, że odległość między atomami tlenu dobrze pasuje do geometrii mostka tworzonego przez związane wodorowo cząsteczki wody w roztworze. Można się więc spodziewać swego rodzaju sprzężenia zwrotnego między konformacją cząsteczki glikolu a strukturą otoczki hydratacyjnej. Klasyczny przykład takiego zjawiska (którego Autorka nie przytacza) to przesunięcie stanu równowagi między dwoma anomerami glukozy w roztworze wodnym w stronę  $\beta$ -piranozy skutkiem lepszego dopasowania orientacji grup OH jej cząsteczki do geometrii mostków wodnych. W roztworze wodnym stosunek liczby izomerów  $\alpha$  do  $\beta$  wynosi mniej więcej 1:2, podczas gdy w rozpuszczalnikach inertych ok. 1:1.

Pani Stronka-Lewkowska zbadła zatem jak różnią się wybrane funkcje termodynamiczne układów w których cząsteczka glikolu nie zawiera grupy eterowej (1,5-PD), zawiera jedną taką grupę (DEG) oraz dwie (T3EG) i trzy grupy (T4EG). Można się było spodziewać wyraźnie różnych przebiegów funkcji dla układu z 1,5-PD i pozostałych trzech układów z pochodnymi eterowymi. Doktorantka podjęła próbę znalezienia związku budowy molekuł glikoli z wyznaczonymi przebiegami i wartościami funkcji termodynamicznych. Stanowiło to główny cel pracy. Kolejnym celem było określenie roli i znaczenia różnych rodzajów oddziaływań międzycząsteczkowych w zależności od składu mieszaniny.

Różnice wyznaczanych funkcji termodynamicznych pozwalają ilościowo charakteryzować różnice między poszczególnymi mieszaninami binarnymi. Z kolei interpretacja wyników na gruncie teorii molekularnej jest z natury rzeczy spekulatywna jeśli nie dysponuje się dodatkowymi informacjami, np. wynikami badań metodami rozpraszania promieniowania lub spektroskopowymi czy rezultatami obliczeń kwantowochemicznych i modelowania matematycznego. Magister Stronka-Lewkowska ograniczyła się do analizy funkcji termodynamicznych i wynikających wyłącznie z nich innych charakterystyk mieszanin, takich jak np. liczby hydratacji wg Pasynskiego.

Praca mgr Stronki-Lewkowskiej ma charakter przede wszystkim eksperymentalny, obejmowała pomiary gęstości i prędkości propagacji fali akustycznej w mieszaninach binarnych, w całym zakresie stężeń. Z uzyskanych danych empirycznych Autorka policzyła szereg funkcji termodynamicznych, przede wszystkim objętości molowe, izobaryczne rozszerzalności termiczne, ściśliwości izoentropowe, odpowiednie wielkości nadmiarowe oraz cząstkowe molowe, a także wspomniane wyżej liczby hydratacji. Autorka powiązała uzyskane wyniki z budową molekuł i przedyskutowała wpływ grup funkcyjnych na hydratację badanych glikoli.

Struktura dysertacji jest typowa dla tego rodzaju prac. We wstępie podano m.in. cel pracy. Dalej następuje część literaturowa poświęcona dwóm zagadnieniom: uporządkowaniu molekularnemu w ciekłej wodzie i wybranym zagadnieniom z termodynamiki fenomenologicznej roztworów. Część eksperymentalna zawiera opis aparatury i badanych układów. Po niej Autorka umieściła obszerny rozdział z wynikami pomiarów i dyskusją, obejmującą także funkcje obliczone z wielkości zmierzonych. Podsumowanie i wnioski kończą zasadniczą część pracy. Ponadto praca zawiera inne materiały, spośród których należy wymienić „Załączniki”, czyli 100 (!) tabel z wynikami pomiarów i obliczonymi wartościami funkcji, oraz spis osiągnięć Autorki. Obejmuje on m.in. sześć artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, z czego cztery z tematyki dysertacji. Praca bez opisu dorobku i załączników liczy 157 stron, a bibliografia zawiera 157 pozycji. Praca napisana jest poprawnym językiem. Zanim przejdę do części merytorycznej recenzji muszę wspomnieć o stosowaniu przez Autorkę, trzeba czy nie trzeba, apostrofów w odmianie nazwisk przez przypadki. Nie będę się o tym rozpisywał, proszę ją tylko, żeby zjrzała np. na stronę internetową Słownika Języka Polskiego.<sup>1</sup>

Szczegółowe uwagi o pracy i pytania do Autorki przedstawię poniżej. Pomijam drobne błędy i oczywiste pomyłki. Nawet w pracach po profesjonalnej korekcie zdarzają się całkiem poważne. Anegdotę na ten temat przytacza Wańkowicz w „Tędy i owędy”, cyt.: „Z tą korektą nigdy nie można być pewnym. Kiedy Gebethner i Wolff przed tamtą jeszcze wojną (I wojną światową, przyp. mój) podjął zbiorowe wydanie dzieł Prusa, po wszystkich korektach, rewizjach, superkorektach rozdano raz jeszcze personelowi odbitki z premią pół rubla (to był dobry obiad) za każdy znaleziony błąd. Kiedy sprezentowano pierwszy oprawiony egzemplarz pierwszego tomu, pan Gustaw Wolff zbladł: błąd był w tytule.” Błąd w tytule przytrafił się i Autorce dysertacji. Nie prowadziła bowiem „badań sonochemicznych”. W sonochemii wykorzystuje się dźwięki zwykłe, o częstotliwości od kilkunastu Hz do 20 kHz, i ultradźwięki, o częstotliwości powyżej 20 kHz, do wywołania kawitacji akustycznej w ośrodku. Autorka stosowała tzw. ultradźwięki bierne, czyli małej amplitudy. Ich częstotliwość wynosiła ok. 3 MHz (str. 57), zatem była co najmniej o dwa-trzy rzędy wielkości większą niż dźwięków wykorzystywanych w sonochemii. Ultradźwięki o wysokiej częstotliwości nie powodują trwałych zmian w układzie, a jedynie periodyczne fluktuacje stanów równowagi termodynamicznej. Niestety, Autorka w całej dysertacji używa terminu „sonochemiczny”

---

<sup>1</sup> <https://sjp.pwn.pl/zasady/Odmiana-nazwisk-angielskich-i-francuskich;629617.html>

i pochodnych w odniesieniu do pomiarów prędkości propagacji fali ultradźwiękowej i zagadnień pokrewnych.

We wstępie (str. 13, pierwszy akapit) Autorka stawia ryzykowną tezę, że badania stosowane muszą być poprzedzone badaniami podstawowymi. Nie mogę się z tym zgodzić, a po chwili zastanowienia Autorka zapewne przyzna mi rację. Czy np. badania podstawowe poprzedziły technologię wytopu metali, w tym żelaza? Czy silnik parowy skonstruowano po opracowaniu podstaw termodynamiki maszyn cieplnych? W ogóle uzasadnianie badań podstawowych przyszłymi zastosowaniami wyników jest nieporozumieniem. Badania podstawowe w naukach przyrodniczych służą poznaniu świata. Sprowadzanie ludzkiej aktywności i zainteresowań do zagadnień ekonomicznych, czym w istocie jest kwestia aplikacji odkryć, to niebezpieczna tendencja. Niestety, ulegamy jej nawet na uniwersytetach.

Na str. 21 Autorka podaje, że energia wiązań wodorowych w wodzie wynosi od 2 do 7 kcal/mol, powołując się na monografię Ben-Naima z 1974 r. Dalej pisze, że energia typowego wiązania wodorowego w wodzie wynosi ok. 20 kJ/mol, cytując pracę Paulinga z 1960 r. i Scortino i wsp. z 1992. Czy od opublikowania najnowszej z wymienionych prac, czyli ponad 30 lat, nic nowego na temat energii wiązań wodorowych w wodzie nie powiedziano? Nie jestem też przekonany, że metody dynamiki molekularnej cyt. „nie uwzględniają zrywania i tworzenia wiązań wodorowych w cieczy, która jest układem dynamicznym”. Owszem, cząsteczki w tych metodach są niepolaryzowalne, zatem wyniki symulacji nie mogą uwzględniać efektu kooperatywnego, ale to wszystko. W symulacjach stosuje się proste kryteria geometryczne (odległości międzycząsteczkowe, odchylenia od liniowości) w celu określenia czy wiązanie wodorowe powstaje, czy nie. Co więcej, analiza równań opisujących dyfuzję i funkcji korelacji przestrzenno-czasowych położenia molekuł pozwala na całkiem realistyczną ocenę czy np. w hydrożelach woda wiąże się wodorowo z siecią polimerową, czy przypomina raczej czystą ciekłą wodę. Zresztą w dalszych akapitach Autorka cytuje prace przeczące jej tezie.

Kolejną istotną kwestią jest wybór układu odniesienia dla analizy oddziaływań międzycząsteczkowych w cieczach wieloskładnikowych. Dla termodynamicznych funkcji nadmiarowych takim układem jest mieszanina idealna doskonała. Jaki sens fizyczny ma „nadmiarowy współczynnik załamania światła” o którym Autorka pisze na str. 29? Podobnie „nadmiarowa szybkość rozchodzenia się dźwięku” (str. 32 i rozdział 4.3)? Kompletnym nieporozumieniem jest interpretacja wzoru (72) jako definiującego „odchylenie szybkości rozchodzenia się ultradźwięków w roztworze rzeczywistym od tej w roztworze doskonałym” (str. 105). Spośród funkcji „nadmiarowych” analizowanych w rozdziale 4 nie budzą

wątpliwości termodynamiczne nadmiary objętości, izobarycznej rozszerzalności termicznej i ściśliwości izoentropowej. Te molowe funkcje nadmiarowe zdefiniowano poprawnie. Nadmiarowe współczynniki (rozszerzalności i ściśliwości) także policzono formalnie poprawnie, ale należy wspomnieć, że współczynniki te są wielkościami intensywnymi. Tym samym ich „nadmiary” nie spełniają warunków definicji, która mówi o wielkościach ekstensywnych. Chętnie poznam opinię doktorantki dlaczego uznała za istotne zaprezentowanie nadmiarowych współczynników obok nadmiarowych molowych ściśliwości i rozszerzalności termicznych. Jak wspomniałem, „odchylenia szybkości propagacji” są policzone z arbitralnego wzoru (72) przez co nie wnoszą nic istotnego do prezentowanych rozważań.

Dobrym pomysłem było przeanalizowanie wpływu ciśnienia na wybrane funkcje termodynamiczne, opisane w rozdziale 4.2.5. Rzadko kiedy dane wolumetryczne są analizowane tak szczegółowo. Autorka przekonująco pokazała, że proponowany przez nią model oddziaływań międzycząsteczkowych wyjaśnia przebieg tych funkcji. Tu tylko drobna uwaga techniczna: wzory 63-66 w tym rozdziale to powtórzone równania 29-32 ze str. 46. W równaniu 32 jest mała pomyłka: niepotrzebna „2” przy  $\alpha_p$  w ostatniej pochodnej.

Jeśli chodzi o pozostałe funkcje, to nie budzą wątpliwości wielkości cząstkowe molowe. Nie rozumiem tylko celu niezależnego obliczania wielkości pozornych, tym bardziej, że posłużyły głównie do wyliczenia granicznych cząstkowych wielkości molowych, które z powodzeniem można było obliczyć z funkcji nadmiarowych i odpowiednich funkcji dla układu idealnego doskonałego. Nie miałbym wątpliwości, gdyby badano roztwory krystalicznych soli. Rad bym poznać zdanie doktorantki w tym przedmiocie.

Liczby hydratacji (nazwane w tytule rozdziału 4.4. „hydratacyjnymi”) Autorka liczyła metodą Pasynskiego zaproponowaną oryginalnie dla roztworów nieorganicznych elektrolitów. Metoda opiera się na założeniu, że otoczka hydratacyjna jonu jest nieściśliwa, podobnie jak sam niewielki jon. Czy można przyjąć to założenie także dla wodnych roztworów cieczy organicznych, co proponują Gliński i Burakowski? Przecież oba składniki roztworu są ściśliwe. Poza tym jak pogodzić założenie Pasynskiego ze znanymi związkami między funkcjami termodynamicznymi?

Pomiary zostały starannie przeprowadzone, a liczba roztworów dla każdego z układów (około 40) była więcej niż wystarczająca. Także zakres temperatury pomiarów gęstości w pełni wystarczał dla wiarygodnego obliczenia współczynników rozszerzalności termicznej. O tym, że gęstości zostały dobrze zmierzone świadczy porównanie wyników dla czystych cieczy

z danymi literaturowymi. Porównanie gęstości wody podane w Tabeli 6 nie jest przekonujące, bo niestety nie wiadomo jak został wykalibrowany densyometr. Warto pamiętać że podstawowym wzorcem w densymetrii cieczy jest woda. Nawet jeśli Autorka stosowała inne ciecze jako wzorce, to trzeba postawić pytanie jak uzyskano ich „prawdziwe” gęstości. Ponadto w Tabeli 8 podano zmierzone gęstości z czterema cyframi po przecinku, podczas gdy cyfr tych powinno być pięć lub sześć, co wynika z deklarowanej niepewności pomiaru ( $5 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ ). W Tabeli 1 w załącznikach (str. 165) gęstość podano z sześcioma miejscami po przecinku, ale wątpliwości budzi to, że dla ułamków molowych od 0,0050 do 0,4171 ostatnią cyfrą znaczącą gęstości zawsze jest zero, a dla wyższych stężeń dwie ostatnie cyfry znaczące to zera. Fotografia przedstawiająca miernik (Rys. 1) jest zbędna.

Prędkości propagacji ultradźwięków również zmierzono poprawnie, choć i tutaj brakło pełnej informacji o aparaturze i procedurze kalibracyjnej. Co więcej, na stronie internetowej firmy OPTTEL też nie opisano toru akustycznego urządzenia. Brakuje odpowiedzi m.in. na następujące pytania:

- Czy droga akustyczna w równaniu kalibracyjnym (str. 57) była niezależna od temperatury, czy może dla każdej temperatury inna?
- Jaki parametr rzeczywiście mierzono? Jeśli częstotliwość repetycji impulsu (lub czas między impulsami), to dlaczego w równaniu nie uwzględniono „opóźnienia związanego z elektroniką” o którym mowa w ostatnim akapicie na str. 57?
- Jaka była rozdzielczość pomiaru? Jaka całkowita niepewność?

Tu, tak jak w przypadku gęstości, porównanie literaturowej i wyznaczonej prędkości propagacji w wodzie niewiele wyjaśnia. Można sądzić, że i tu woda była cieczą wzorcową. Nb. cytowanie pracy [101] jako „zawierającej dobrej jakości dane eksperymentalne [prędkości propagacji w wodzie]” jest nieporozumieniem. W tym artykule jest tylko odsyłacz do pracy Del Grosso i Madera, numer [100] w spisie literatury w dysertacji. Fotografia przedstawiająca kartę OPCARD (Rys. 3) jest niepotrzebna.

Wzory stosowane w obliczeniach są, z wcześniejszymi zastrzeżeniami, w większości poprawne. Doktorantka niepotrzebnie je komplikuje. np. molową izobaryczną rozszerzalność cieplną binarnej mieszaniny doskonałej można wyrazić dużo prostszym wzorem niż równanie 18 (str. 43), mianowicie:

$$E_{p,m}^{\text{id}} = x_1 E_{p,m,1}^* + x_2 E_{p,m,2}^*.$$

Tak samo molową ściśliwość izotermiczną takiej mieszaniny da się policzyć łatwiej niż z równania 49 (str. 51):

$$K_{T,m}^{\text{id}} = x_2 K_{T,m,2}^* + x_1 K_{T,m,1}^*$$

Podobnie liczenie molowej ściśliwości izoentropowej układu idealnego doskonałego z odpowiedniego współczynnika to komplikowanie sobie życia (wzory 36-38). Prościej policzyć od razu  $K_S^{\text{id}}$ , bez przeliczania stężeń na ułamki objętościowe. Wzór 71 zajmuje dwie linie na str. 96 podczas gdy w zupełności wystarczyłoby:

$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p}\right)_T^E = -T \left[ \left(\frac{\partial E_{p,m}}{\partial T}\right)_p - x_1 \left(\frac{\partial E_{p,m,1}^*}{\partial T}\right)_p - x_2 \left(\frac{\partial E_{p,m,2}^*}{\partial T}\right)_p \right]$$

Wzór 51 jest błędny – przez pomyłkę zamiast  $M$  znalazły się tam zmienne  $V$ .

Do aproksymowania zależności funkcji nadmiarowych od składu mieszaniny Autorka stosowała wielomiany Redlicha-Kistera. Nie podała jednak czy i w jaki sposób określiła poprawną liczbę współczynników dopasowania. Jest ich dużo – sześć. Może to być przyczyną „falowania” funkcji, zwłaszcza pochodnych, co widać np. na rys. 9 przedstawiającym cząstkowe molowe objętości wody. Nie rozumiem co oznaczają punkty na wykresach wielkości cząstkowych. Jeśli Autorka, tak jak pisze, liczyła je z wielomianów Redlicha-Kistera, to sens mają tylko linie, gdyż wielkości cząstkowe da się w ten sposób policzyć dla dowolnego stężenia. Dobrze byłoby zastosować jeszcze jedną metodę, uproszczoną, w której przyjmuje się założenie o przybliżonej równości pochodnej funkcji  $(\partial Z/\partial x_i)_{T,p}$  i ilorazu skończonych różnic  $(\Delta Z/\Delta x_i)_{T,p}$ . Dałoby to choć przybliżone wyobrażenie o niepewności wyznaczenia wielkości cząstkowych.

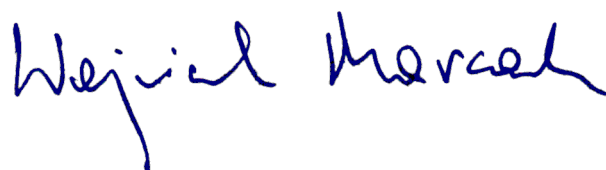
Ostatni rozdział pracy, „Podsumowanie, obserwacje i wnioski” jest napisany poprawnie. Zaproponowana interpretacja wyników jest spójna i w zasadzie zgodna z intuicją. O tym, że spośród prezentowanych funkcji odchyień od stanu idealnego uważam za warte uwagi  $V_m^E$ ,  $E_{p,m}^E$  i  $K_{S,m}^E$  już wspomniałem. Kilka wniosków wymaga jednak komentarza. Na str. 144 wiersz czwarty pod Tabelą 20 jest: „w badanych układach wzrost temperatury sprzyja osłabieniu oddziaływań międzycząsteczkowych”. Czy Autorka może podać przykład układów, które zachowują się odwrotnie? Na tej samej stronie, w punkcie 2: „... dodatnie nachylenia funkcji:  $E_{p,m} = f(x_2)$  i  $K_{S,m} = f(x_2)$  potwierdzają fakt, że wzrost zawartości każdej z substancji organicznych, badanych w tej pracy, w rozworze wodnym prowadzi do osłabienia oddziaływań między cząsteczkami mieszaniny.” Czy te dodatnie nachylenia nie wynikają po prostu z faktu, że cząsteczki badanych glikoli są duże w porównaniu z cząsteczkami wody? W konsekwencji

objętości molowe glikoli są duże, a co za tym idzie duże są także bezwzględne zmiany objętości spowodowane wzrostem ciśnienia lub temperatury. Analizując współczynniki ściśliwości izoentropowej (Rys. 39) można sformułować przeciwny wniosek: dodawanie glikolu do wody powoduje usztywnienie struktury cieczy, co skutkuje zmniejszeniem ściśliwości układu do mniej-więcej 60-70% ściśliwości czystej wody przy stosunku molowym glikolu do wody ok. 1:4. Co, zdaniem Autorki, pomogłoby rozstrzygnąć ten spór?

Podsumowując recenzję chciałbym zaznaczyć, że nie uważam zaproponowanej przez Autorkę interpretacji za błędną. Ważne, że uzyskane wyniki umożliwiają dyskusję interpretacji. Jeśli Autorka planuje kontynuowanie badań, proponowałbym zastosowanie innych metod doświadczalnych, np. rozpraszania promieniowania, oraz podjęcie próby obliczenia energii binarnych oddziaływań międzycząsteczkowych i wyznaczenia geometrii agregatów molekularnych metodami chemii kwantowej.

Praca pani mgr Ewy Stronki-Lewkowskiej zawiera opis dobrze przeprowadzonych pomiarów i wiarygodnie obliczone funkcje termodynamiczne, podsumowane sensowną propozycją ich wyjaśnienia na gruncie teorii oddziaływań międzycząsteczkowych. Wnosi istotny wkład do poznania mechanizmu hydratacji glikoli. Autorka dobrze opanowała warsztat eksperymentatora. Praca jest napisana poprawnie, a bibliografia obejmuje właściwie dobrane publikacje. Na uznanie zasługuje ładna szata graficzna. Wszystko to świadczy o przygotowaniu Autorki do pracy naukowej.

Stwierdzam zatem, że spełnione zostały wymogi stawiane rozprawom doktorskim i określone w ustawie o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami (Dz.U. 2017 poz. 859), i wnoszę o dopuszczenie pani mgr Ewy Stronki-Lewkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Handwritten signature in blue ink, reading "Wojciech Marzec".