



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

Katedra Chemii Fizycznej

12.04.2021 r.

dr hab. inż. Joanna Krakowiak  
Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej  
ul. Narutowicza 11/12; 80 – 233 Gdańsk  
Tel. 605 086 318; e-mail: joanna.krakowiak@pg.edu.pl

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Marleny Komudzińskiej  
z Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego  
przygotowanej pod kierunkiem prof. dr hab. Małgorzaty Józwiak (promotor)  
oraz dr Magdaleny Tyczyńskiej (promotor pomocniczy)

Rozprawa doktorska mgr Marleny Komudzińskiej, zatytułowana „*Badanie hydrofobowej hydratacji wybranych glimów w mieszaninie N,N-dimetyloformamidu z wodą*” liczy 124 strony i odwołuje się do 267 pozycji literaturowych. Układ pracy jest typowy, czyli jest ona podzielona na część literaturową i eksperymentalną oraz interpretację wyników. Praca zawiera też zestawienie dotychczasowego dorobku naukowego Doktorantki oraz 124 strony załączników z tabelami przedstawiającymi wartości eksperymentalne jak i sporą część wielkości obliczanych w trakcie analizy. Pochwalam przeniesienie wielu danych liczbowych do załączników, gdyż łatwiej jest wówczas śledzić tok myślenia autorki, jak i wyniki uzyskane w czasie badań.

Rozprawa opisuje wybrane właściwości fizyko-chemiczne grupy glimów w dwuskładnikowym rozpuszczalniku, tj. mieszaninie wody i DMF w pełnym zakresie stężeń. Pani Marlena Komudzińska wykorzystała pomiary wolumetryczne, akustyczne oraz kalorymetryczne do śledzenia zmian pewnych właściwości roztworu oraz identyfikacji oddziaływań międzycząsteczkowych w wybranych układach trójskładnikowych. Co ważne, wykorzystana w badaniach grupa glimów tworzy szereg homologiczny związków, dzięki czemu widzimy dość płynne zmiany pewnych cech. Pozwala to na bardziej jednoznaczną interpretację uzyskanych wyników, które uważam za ciekawe i wnoszące wiele interesujących informacji odnośnie oddziaływań w układach o znaczeniu biologicznym. Chciałam również zauważyć i podkreślić, ogromny wysiłek związany z przeprowadzeniem eksperymentów jak i analizą uzyskanych danych. Doktorantka wykonała badania dla bardzo dużej liczby układów przy czterech różnych wartościach temperatury. Wymaga to dobrej organizacji pracy eksperymentalnej, a przede wszystkim tej związanej z obliczeniami odpowiednich wielkości i identyfikacji relacji między nimi, czy też przeprowadzenia interpretacji. Szczegółowa analiza wpływu składu roztworu trójskładnikowego oraz temperatury na objętość układu, jego sprężystość czy pojemność cieplną

pozwoliła zauważyć i zidentyfikować kilka ważnych zjawisk występujących w badanym układzie modelowym jak chociażby addytywny udział atomów lub grup atomów w wartości standardowych cząstkowych wielkości molowych.

Praca jest napisana starannie, zwięźle i klarownie, co pozwoliło mi z łatwością śledzić tok przeprowadzonej przez Doktorantkę analizy. Czytając pracę nasuwa się kilka uwag, pytań jak i komentarzy. Część z nich wynika automatycznie z ciekawości naukowej, pewnych przyzwyczajzeń czy chęci udzielenia rad na przyszłość:

1. Celem prac, jak twierdzi Doktorantka, było badanie hydratacji hydrofobowej wybranej grupy związków, myślę jednak, że praca dotyczy bardziej solwatacji preferencyjnej niż tylko hydratacji hydrofobowej, ze względu na obecność znacznej ilości DMF w rozpuszczalniku w większości układów. Niestety, uważam, że Doktorantka zbyt ogólnie i wyjątkowo krótko (bo są to tylko 2 zdania) poświęciła uwagę w pracy na przedstawienie celu swoich badań (rozdział „Wprowadzenie i cel pracy”). Ponadto brakuje mi również zakresu wykonywanych prac wraz z uzasadnieniem. Te dwa elementy kształtują nasze oczekiwania, co do zawartości pracy bez elementów zaskoczenia, szczególnie niedosytu.
2. Wyrazy „prędkość” i „szybkość” w języku potocznym są praktycznie synonimami, ale w terminologii fizycznej i technicznej uległy różnicowaniu. Według leksykonu naukowo-technicznego „prędkość to podstawowa wielkość wektorowa charakteryzująca ruch”. W większości podręczników akademickich nazwą „prędkość” określa się jednak obok wielkości wektorowej również jego długość, czyli wielkość skalarną. Taka dwoistość znaczeń występuje od dawna w polskiej terminologii fizycznej, co może prowadzić do nieporozumień. Doktorantka używa w swojej pracy pojęcia „prędkość dźwięku”, ja jednak uważam, że „szybkość” jest bardziej poprawna, gdyż jednoznacznie wskazuje na wielkość skalarną, która w rzeczywistości jest mierzona w przedstawionych badaniach.
3. W pracy zabrakło mi rzetelnego oszacowania błędów wyznaczanych wielkości, co jest niezmiernie ważne w przypadku omawiania niewielkich zmian danego parametru, z czym dość często spotykamy się w pracy (np. rys 24, 26, 27, 58, 73). Zmiana może być brana pod uwagę, jeżeli jej wartość przekracza błąd oznaczenia wielkości. Graficzne przedstawienie relacji, a dokładnie ich zmiany, zależą od skali i nie oddają w pełni ich znaczenia. Spora część zamieszczonych w tabelach parametrów równań prezentowana jest razem z błędami, jednakże trudno mi było domyśleć się zasady przedstawiania błędów – dobra praktyka nakazuje prezentowanie stałej liczby cyfr znaczących błędów i uważam, że dwie cyfry znaczące są wystarczające. Tymczasem Pani Marlena Komudzińska prezentuje nam od żadnej do 4-ch cyfr znaczących błędów (np. tabela 15). Proszę również pamiętać i rozróżnić błędy wynikające z propagacji błędów pomiarów eksperymentalnych oraz te wynikające z odchylenia punktów od poprowadzonej linii trendu dla analizowanej zależności.
4. Paragraf 2.4.4. poświęcony jest pomiarom akustycznym. Pojawia się tam pozorna molowa ściśliwość adiabatyczna, jednak nazwa tej wielkości użyta na stronie 42 nie jest poprawna. Doktorantka nazywa ją współczynnikiem ściśliwości. Ponadto akapit na stronie 43 w tym rozdziale poświęcony wspomnianej wielkości zawiera informacje, z którymi nie zgadzam się. Wiąże się to z niepełnym omówieniem zagadnienia. Proszę pamiętać, że pozorna wielkość opisuje pewne różnice między roztworem a czystym rozpuszczalnikiem. W przypadku

pozornych molowych ściśliwości adiabatycznych wartość tych wielkości zależy nie tylko od zmian ściśliwości cząsteczek rozpuszczalnika zaangażowanych w solwatację substancji rozpuszczonej, ale również zależy od ściśliwości samej substancji rozpuszczonej, która jest inna niż ściśliwość cząsteczek rozpuszczalnika (szczególnie gdy cząsteczki substancji rozpuszczonej mają różną wielkość i są większe od cząsteczek rozpuszczalnika). Doktorantka rozważa wzrost granicznej pozornej molowej ściśliwości adiabatycznej bez kontekstu ich przyczyny, stąd nie zawsze musi być on wywołany osłabieniem oddziaływań. Natomiast analizując wpływ temperatury (strona 102) na  $K_{S,\Phi}^0$  w funkcji składu rozpuszczalnika mieszanego stwierdza, że dla roztworów monoglimu nie obserwuje się maksimum, więc wnioskuje, że substancja ta słabo wpływa na strukturę rozpuszczalnika. Czy aby na pewno musi występować jakiegokolwiek ekstremum dla takiej zależności, by móc wyciągnąć podobne wnioski? A co w przypadku dużych ujemnych/dodatnich wartości pozornych molowych ściśliwości adiabatycznych, jak je należy interpretować?

5. Pozwolę sobie nie zgodzić się z interpretacją pewnych wielkości. W dużej mierze wynika to chyba z niedostatecznego ich opisu. Powiązanie znaku współczynnika stężeniowego zmienności pozornych molowych wielkości (równanie 20 i 33) z charakterem oddziaływań między cząsteczkami substancji rozpuszczonej dotyczy tylko roztworów wodnych i tylko efektów objętościowych. W przypadku pozornych molowych ściśliwości adiabatycznych, jak do tej pory, nie udało się jednoznacznie połączyć charakteru zmian tej wielkości ze stężeniem dla określonego typu oddziaływań między cząsteczkami substancji rozpuszczonej. Proszę pamiętać, że pozorne molowe wielkości odzwierciedlają sumaryczny efekt zjawisk zachodzących w roztworze i właściwa interpretacja wymaga świadomości istotności poszczególnych zjawisk. Dla mnie współczynnik stężeniowy jest zawsze miarą dominujących oddziaływań, szczególnie, gdy rozpatrujemy związek o naturze hydrofobowo-hydrofilowej. Ponadto, to różnica sił oddziaływań *substancja rozpuszczona- rozpuszczalnik* i *substancja rozpuszczona-substancja rozpuszczona* decyduje o wielkości zmian pozornych molowych wielkości ze stężeniem, a nie jedynie siła oddziaływań *substancja rozpuszczona-substancja rozpuszczona*. Taką uproszczoną interpretację na ogół spotyka się w publikacjach naukowych, jednak moje wieloletnie doświadczenia każą ją uzupełnić.
6. W części literaturowej Doktorantka omawia układ dwuskładnikowy *DMF-woda* wspominając między innymi o tym, że DMF zaburza strukturę wody (strona 31 i 32). Są jednak pewne doniesienia, które wskazują, że wpływ DMF na strukturę jest burzący dla roztworów o stężeniu powyżej 10% zawartości molowej DMF, zaś w roztworach rozcieńczonych (poniżej 10% molowych) działa wzmacniająco na strukturę wody (Y. Lei, H. Li, L. Zhu, S. Han, *Acta Chim. Sin.*, 60 (2002) 1747; A. Panuszko et al., *J Phys. Chem. B.*, 2008 (112) 2483). Uważam, że te wnioski są spójne z wynikami uzyskanymi przez Panią Marlenę Komudzińską. Proszę Doktorantkę o komentarz.
7. W części literaturowej (strona 44) dowiadujemy się, że Passynski zaproponował sposób wyznaczania liczby hydratacji prostych jonów w roztworze w oparciu o zmianę ściśliwości roztworu w stosunku do rozpuszczalnika. Metoda ta została zastosowana przez Doktorantkę. Zabrakło mi jednak komentarza dotyczącego poprawności wykorzystania równania Passynskiego do roztworów związków organicznych, czyli do substancji, których cząsteczki: (i) są zdecydowanie większe niż proste jony nieorganiczne; (ii) wykazują bardziej zróżnicowany

- charakter oddziaływań z rozpuszczalnikiem; (iii) mogą ulegać solwatacji preferencyjnej. Czy uzyskane wartości mogą być zawyżone czy zaniżone w stosunku do wartości rzeczywistych?
8. Kilka uwag do przedstawionych równań: (i) We wzorach „robotycznych” pozwalających wyznaczyć pozorne molowe wielkości (równanie 17 i 32) może (ale nie musi) występować mnożnik „1000”. Postać tych wzorów zależy od jednostek wielkości w nich występujących. Równanie 17 zawiera ten mnożnik, zaś 32 go nie posiada. Brak jednostek przy opisie wszystkich parametrów występujących we wzorach sugeruje, że powinny być to jednostki SI, jednak wówczas równanie 17 jest błędne. (ii) Ponadto w równaniu 21 (a dokładnie w wersji z gęstością) brakuje zaznaczenia, że są to warunki izobaryczne. (iii) Uważam, że w równaniach 34 i 37 opisujących graniczną liczbę solwatacji powinno się zaznaczyć, że liczba cząsteczek rozpuszczalnika jest stała, jeżeli liczba cząsteczek substancji rozpuszczonej maleje do zera i stężenie tej substancji też ma maleć do zera. Myślę, że zamiast liczby moli substancji rozpuszczonej należało użyć ułamka molowego jako argumentu naszej funkcji, dla której liczymy granicę – wtedy mamy pewność, że stężenie substancji rozpuszczonej dąży do zera.
9. Na stronie 75 omawiane są pewne wielkości nadmiarowe. Doktorantka twierdzi, że obserwowane jest minimum wartości dla roztworu o składzie bliskim  $x=0,5$ . Moje oko jednak wyraźnie dostrzega minimum obok, to znaczy dla  $x=0,6$ . Czy błędny jest opis, czy też wykres? Poza tym ostatni akapit na stronie 106 dotyczy pozornych molowych ściśliwości adiabatycznych dla określonych stężeń glimu, jednak symbol tu stosowany jest nieodpowiedni, gdyż oznacza graniczną wartości tej wielkości.
10. Mam kilka pytań i uwag do części eksperymentalnej: (i) stosowane w badaniach odczynniki oczyszczano przed ich wykorzystaniem, w pracy podana jest technika oczyszczania i czystość. Zakładam, że jest to czystość końcowa. Proszę o informację na temat sposobu określania czystości stosowanych związków. (ii) Doktorantka podaje stabilność temperatury w mierniku Anton Paar’a, jednak istotna jest również jej dokładność. Zagadnienie dokładności przeprowadzanych pomiarów gęstości cieczy oraz szybkości rozchodzenia się w nich dźwięku (w tym dokładność temperatury) jest często dyskutowana oraz jest przedmiotem kilka prac naukowych, które szeroko omawiają te zagadnienia. Czy mogłaby Doktorantka się do nich odnieść? (iii) Dobrze widziane byłoby wyjaśnienie zastosowania dwóch różnych kroków zmian składu rozpuszczalnika mieszanego – miejsce zmiany jak i wielkość zmiany powinny być uzasadnione. (iv) W badaniach wykorzystano dwa różne urządzenia do pomiaru szybkości dźwięku. Naczynie pomiarowe jednego z nich jest dokładnie opisane, w przeciwieństwie do drugiego urządzenia. Jaka była odległość między czujnikami w mierniku firmy Optel? Czy wyniki z obu urządzeń są kompatybilne?
11. Pozwolę sobie również skomentować opis części wykresów – uważam, że są one niewystarczające i nie wyjaśniają przedstawianych zależności lub pozostawiają w sferze domysłów. Na przykład opis rysunku 57 (na stronie 93) brzmi: „Zależność izoentropowego współczynnika ściśliwości ( $\kappa_S$ ) roztworów izomolalnych monoglimu w mieszaninach (DMF+W) w temperaturze 298,15 K (powiększony dla  $0,8 \leq X_w \leq 0,92$ )”. Wg mnie to zdanie (będące opisem wykresu) jest niedokończone, gdyż nie podaje drugiej zmiennej prezentowanej na wykresie. Ponadto w legendzie można by dodać nagłówek wskazujący rodzaj parametru w niej prezentowanego – legenda zawiera jedynie liczby bez jednostek.

12. W pracy sporadycznie pojawiają się niepełne nazwy wielkości: (i) strona 102, ostatni akapit – brakuje słowa „adiabatyicznych” przy molowej ściśliwości; (ii) Opis rysunku 74 – brakuje „standardowa” do pozornej wielkości; (iii) opis równania 36 – brakuje „adiabatyiczna” przy ściśliwości.
13. W przedłożonej pracy Pani Marlena Komudzińska dokonuje czasami niefortunnych uogólnień, których należy się wystrzegać – jak chociażby wpływu stężenia na pozorne molowe wielkości. Tak, jest to zależność liniowa dla omawianych związków, ale w określonym przedziale stężeń. To samo dotyczy wpływu temperatury na omawiane wielkości – uważam, że trzeba przypominać, że wnioski dotyczą badanego zakresu temperatury.

Podsumowując stwierdzam, że praca jest ciekawa, przyczynia się do rozwoju interpretacji danych wolumetrycznych i akustycznych, których znaczenie w badaniach fizyko-chemicznych coraz bardziej się dostrzega i docenia. Techniki pomiarowe są stosunkowo proste lecz potrafią sprawiać problemy zarówno na etapie eksperymentu jak i interpretacji danych ze względu na różnorodność cech badanych układów. W takich sytuacjach radzą sobie tylko osoby doświadczone i świadome zjawisk w nich występujących, do grona których możemy śmiało zaliczyć Panią Marlenę Komudzińską. Doktorantka jest współautorem trzech artykułów w czasopiśmie o wysokim IF specjalizującym się w badaniach układów ciekłych oraz uczestniczyła w wielu konferencjach jak i warsztatach naukowych.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa oraz uzyskane do tej pory wyniki naukowe Doktorantki predestynują Ją do uzyskania stopnia naukowego doktora, zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późn. zmianami). **Wnoszę więc do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie mgr Marleny Komudzińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Z poważaniem

*Joanna Krakowiak*