

Streszczenie rozprawy doktorskiej pod tytułem:

*Przewidywanie właściwości cieczy molekularnych i jonowych w warunkach  
wysokiego ciśnienia w oparciu o teorię fluktuacji termodynamicznych  
i dynamikę molekularną*

Autor: mgr inż. Bernadeta Jasiok

Promotor: dr hab. Mirosław Chorążewski

Opiekun naukowy: prof. Eugene B. Postnikov

Niniejsza rozprawa doktorska odnosi się do złożonego problemu dotyczącego opracowania termodynamicznych metod oraz równań stanu celem przewidywania gęstości i jej pochodnych, w tym izobarycznego współczynnika rozszerzalności termicznej, współczynnika ściśliwości izotermicznej, jak i również prędkości propagacji dźwięku w jednofazowych cieczach pod zwiększonym ciśnieniem. Zagadnienie to jest ważne zarówno z punktu widzenia badań podstawowych w obszarze chemii fizycznej czy też ogólnie pojętej fizyki fazy ciekłej, jak i również ma znaczenie w zastosowaniach przemysłowych, np. tam gdzie niezbędna jest wiedza o właściwościach termodynamicznych skompresowanej fazy ciekłej. Te pierwsze wywodzą się z braku ogólnej, uniwersalnej i utylitarnej teorii cieczy, która głównie podaje ilościowe wartości wielkości termodynamicznych w obszarze jednofazowym. Drugie, to choćby między innymi wynikające z potrzeb termodynamicznego modelowania procesów wtrysku paliwa w wysokoprężnych silnikach Diesla typu *common rail*, przeznaczonych do pracy pod ciśnieniem sięgającym wartości kilkuset MPa, a także choćby w problematyce wysokociśnieniowej katalizy chemicznej (np. przetwarzania ligniny z użyciem cieczy jonowych, będących nadal aktualnym kierunkiem badawczym tzw. zielonej chemii).

W ciągu ostatniej dekady (w tym w pracach, w których autorka niniejszej dysertacji jest współautorem) ustalono, że celem opisu właściwości fizykochemicznych cieczy prostych, molekularnych jak i jonowych można podejść analizując ich związek z termodynamicznymi fluktuacjami gęstości, które z kolei można odnieść do zmian objętości swobodnej układu wywołanej ciśnieniem zewnętrznym. Jednocześnie, prace te pozwoliły określić zbiór otwartych problemów, których wyjaśnienie jest głównym celem niniejszej rozprawy.

Niniejsza praca omawia wyznaczone w niej cele przechodząc kolejno od makroskopowego do mikroskopowego obrazu termodynamicznego skompresowanej fazy ciekłej. Pierwszy rozdział

dotyczy granic stosowalności podejścia opartego na fluktuacjach gęstości oraz jego ewentualnego rozszerzenia w przypadku aplikacyjności zastosowanych modeli termodynamicznych do obszarów wysokich ciśnień, jak również wyznaczenia odpowiednich parametrów zaproponowanego izotermicznego równania stanu w warunkach ciśnienia atmosferycznego w taki sposób, aby przewidywane wartości gęstości były porównywalne w granicach niepewności pomiarowych z tymi uzyskanymi drogą bezpośredniego eksperymentu. Drugi rozdział przedstawia szczegółowe podstawy matematyczne i termodynamiczne podejścia zaproponowanego w pierwszym rozdziale. Pozwala to na uogólnienie ich na przypadek własności pochodnych termodynamicznych oraz prędkości propagacji dźwięku, będącej sednem rozważań podjętych w niniejszej dysertacji. Trzeci rozdział łączy makroskopowy obraz termodynamiczny fazy ciekłej z mikroskopowym opartym na wynikach symulacji dynamiki molekularnej. Te ostatnie mają na celu wyjaśnienie anomalii termodynamicznych i kwestii, które pojawiły się w trakcie badań z użyciem modelu fluktuacyjnego. Obejmują one pewien dysonans pomiędzy przewidywaniami opartymi na teorii fluktuacji a wynikami opartymi o pomiary akustyczne i densytometryczne w przebiegu izobarycznej rozszerzalności termicznej halogenopochodnych *n*-alkanów. Synergia podejść opartych na dynamice molekularnej, termodynamice oraz teorii fluktuacji skompresowanej fazy ciekłej, pozwoliła również na zróżnicowanie cech stereochemicznych badanych układów ciekłych, co finalnie przełożyło się na wieloaspektowość dyskusji nad możliwościami przewidywania właściwości termodynamicznych cieczy pod zwiększonym ciśnieniem.