

# **Streszczenie Rozprawy**

**Paweł Gancarz**

## **Właściwości wybranych cieczy jonowych wyznaczone w oparciu o pomiary absorpcji i prędkości ultradźwięków – wpływ budowy, temperatury i częstotliwości**

W Rozprawie przedstawiono wyniki politermicznych badań właściwości wybranych cieczy jonowych w oparciu o pomiary absorpcji oraz prędkości ultradźwięków wraz z uzupełniającymi pomiarami gęstości, izobarycznej pojemności cieplnej oraz lepkości. Badania przeprowadzono dla 33 cieczy jonowych (32 ciecze aprotyczne oraz ciecz z amfiprotycznym anionem) wybranych w taki sposób, by zawierały różne rodzaje kationów i anionów, oraz aby możliwa była ich analiza porównawcza pod względem struktury. Rozprawa obejmuje wstęp, część teoretyczną, część badawczą, dyskusję wyników i wnioski, bibliografię oraz dodatek z danymi numerycznymi. W części teoretycznej poruszono problem wyznaczania metodą akustyczną wielkości termodynamicznych, takich jak izoentropowy współczynnik ściśliwości, współczynnik ściśliwości izotermicznej, izochoryczna pojemność cieplna czy ciśnienie wewnętrzne oraz kwestie pomiaru absorpcji ultradźwiękowej w ośrodkach lepkich. Ta ostatnia jest najczęściej związana z procesami relaksacji ultradźwiękowej, na które zwrócono szczególną uwagę. Ponadto przedstawiono dotychczasowy stan na polu badań prędkości jak i absorpcji ultradźwięków w cieczach jonowych. W części badawczej opisano zastosowane techniki badawcze (przygotowanie próbek, prędkość i absorpcja ultradźwięków, a także gęstość, lepkość i izobaryczna pojemność cieplna) oraz warunki, w jakich wykonano pomiary. Następnie w pierwszej kolejności przedstawiono w formie graficznej oraz porównano z dostępnymi danymi literaturowymi wyniki badań uzupełniających, tj. gęstości, lepkości dynamicznej oraz izobarycznej pojemności cieplnej. Po nich w podobnej formie przedstawiono wyniki badań akustycznych, tj. prędkości i absorpcji ultradźwięków oraz wyznaczonych na podstawie pomiarów właściwych impedancji akustycznych i lepkości objętościowych. Warto nadmienić, że te ostatnie dostępne są jedynie na drodze badań akustycznych. Ponadto, jak wspomniano wyżej, metoda akustyczna (bazująca na zależności Laplace'a–Newtona) posłużyła do wyznaczenia i analizy wielkości termodynamicznych takich jak współczynniki ściśliwości izoentropowej i izotermicznej, izochoryczna pojemność cieplna czy ciśnienie wewnętrzne. Kolejny rozdział poświęcony dyskusji wyników obejmuje analizy gęstości, prędkości oraz izobarycznej i izochorycznej pojemności cieplnej, współczynników izoentropowej i izotermicznej ściśliwości oraz ciśnienia wewnętrznego w odniesieniu do temperatury i struktury badanych cieczy jono-

wych. Zauważono wyraźny wpływ długości podstawnika alkilowego na gęstość zarówno w anionie jak i kationie. Wyraźna jest także zależność gęstości od położenia podstawnika alkilowego w pierścieniu aromatycznym badanych cieczy. Na ogół wyższe wartości gęstości wykazują ciecze jonowe złożone z anionów i kationów o stosunkowo dużej masie molowej. Dla prędkości ultradźwięków zauważalne jest, że niższe wartości wykazują także te ciecze jonowe, które mają stosunkowo duże masy molowe. Z kolei dla izobarycznej pojemności cieplnej zaobserwowano systematyczny wzrost tej wielkości wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w szeregach homologicznych. Podobną zależność wykazano prawdopodobnie po raz pierwszy w przypadku izochorycznej pojemności cieplnej. W przypadku relacji lepkość dynamiczna – struktura cieczy, zaobserwowano, że lepkość dynamiczna rośnie wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego czy to w kationie, czy w anionie. Zaobserwowano jednak odstępstwo od tej ogólnej zależności w postaci anomalnego zachowania dla pary bistriflimidków sulfoniowych. W kolejnym etapie dokonano próby analizy korelacji, która umożliwiła ilościowe przewidywanie współczynnika izotermicznej ściśliwości na podstawie współczynnika rozszerzalności izobarycznej. Z kolei analiza wyznaczonych wartości ciśnienia wewnętrznego potwierdziła doniesienia dotyczące wpływu oddziaływań specyficznych, występujących w niektórych cieczach jonowych, na ciśnienie wewnętrzne. W następnej kolejności poprzez systematyczną analizę porównawczą dowiedziono, że w badanych cieczach jonowych absorpcja ultradźwięków skorelowana jest z lepkością dynamiczną, a zatem najpewniej te same motywy strukturalne wpływają na obie wielkości. Wykazano, że absorpcja ultradźwięków w badanych cieczach jonowych jest bardzo zróżnicowana – w skrajnych przypadkach różnice są aż 70-krotne. Zjawiska relaksacji ultradźwiękowej zaobserwowano w przedziale częstotliwości (10 – 270 MHz) dla 5 cieczy jonowych. Spektra absorpcyjne z tego zakresu ujawniły występowanie także relaksacji lepkości dynamicznej (ścianania), co wskazuje na właściwości lepkosprężyste. Ponadto, dla jednej z tych cieczy tj. cieczy z amfiprotycznym anionem (wodorosiarczanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego) zaobserwowano inwersję w zakresie 125 MHz – 175 MHz dla zarejestrowanych zależności absorpcji w poszczególnych temperaturach. Na podstawie wyznaczonych parametrów funkcji spektralnej Debye'a z jednym lub dwoma czasami relaksacji wyznaczono dyspersję prędkości ultradźwięków, dzięki czemu oceniono jej ewentualny wpływ na wielkości wyznaczone metodą akustyczną, a także oceniono przydatność urządzeń do pomiaru prędkości metodą grupową w warunkach dyspersyjnych.