

Załącznik 2

Do wniosku Dr Mirosława Chorążewskiego o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Autoreferat

Październik 2015

AUTOREFERAT

Spis treści

1. Imię i nazwisko.....	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.....	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych.....	3
4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy 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 ze zm.).....	5
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.....	37
6. Plany naukowo-badawcze	40
7. Dane bibliometryczne.....	41
8. Lista wszystkich publikacji.....	43

1. Imię i nazwisko

Mirosław Chorążewski

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne - z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

Magister Chemii, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice, 1998 r.

Doktor Nauk Chemicznych, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice, 2003 r.

„Termodynamiczne właściwości α,ω -dibromoalkanów i ich mieszanin z n-heptanem”

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych

1998 – 2003	Studia doktoranckie, Wydział Mat-Fiz-Chem Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach,
2002 – 2003	starszy technik w Zakładzie Chemii Fizycznej, Instytutu Chemii UŚI, Katowice,
2002 – 2004	Centrum Kształcenia Kadr - Profesja, Katowice, Wykładowca przedmiotów informatycznych – systemy operacyjne i języki programowania,
1999 – 2006	Staż naukowo-badawczy, Uniwersytet Łódzki, Katedra Chemii Fizycznej, Łódź. Pomiary z użyciem technik kalorymetrycznych – wielokrotne krótkie pobyty,
2000 – 2003	Staż naukowo-badawczy, ITODYS, Uniwersytet Paryski VII, Paryż, Francja – współpraca z Dr. H.V. Kehiaian Modelowanie DISQUAC – wielokrotne krótkie pobyty,
X.2003 –	adiunkt w Instytucie Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice,

IV. – X.2005

Czeska Akademia Nauk, Praga, Czechy, Termodynamiczne Laboratorium im. E.Hala. Staż po doktoracie – stypendium typu post-doc, udział w **europejskim projekcie Nr. NAS2 72074 w ramach 5-ego Programu Ramowego - BEMUSAC** ("Właściwości wieloskładnikowych układów w warunkach podwyższonego ciśnienia"; ang. "*Behaviour of multiphase systems under super-ambient conditions*"),

XII.2005 – XII.2006

Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymeres, Universite Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, Francja,
Post-doc, finansowany przez **Ministere délégué a l'enseignement et a la Recherche**, udział w projekcie jako wykonawca: "*Transport Properties, Thermophysical Properties and Thermal Characterization of Materials Over Extended Temperature and Pressure Ranges By Scanning Transitiometry*",

VII.2009 – II.2011

Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymeres, Universite Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, Francja. Post-doc , **udział w projekcie jako wykonawca EJ 3199 - NADIA-bio** (*New Advance Diesel Injection Diagnosis for bio fuels*) – numer 08 2 90 6382, finansowany przez **Direction Générale des Entreprises France Ministère de l'Economie, de l'Industrie et de l'Emploi** w ramach projektu **Centrum Badań i Rozwoju Konkurencyjności Mov'eo**.
Główny koordynator projektu – firma Renault.
Badania naukowe prowadzone z wyłączeniem prawa podawania ich wyników do publicznej wiadomości (badania niejawne) – umowa o prowadzeniu badań zawierała klauzulę poufności formułującą zakaz publikowania wyników badań uzyskanych w ramach powyższego projektu.

IX.2012 – IX.2013

Uniwersytet Śląski, Katowice
Zastępca Dyrektora ds. Dydaktycznych Instytutu Chemii
Wydziału Mat-Fiz-Chem, UŚ

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy 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 ze zm.):

a) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa),

Jako osiągnięcie naukowe zgłaszam jednotematyczny cykl publikacji pt.:

Znaczenie i efekty zastosowania metod: akustycznej i tranzycyjometrycznej uzupełnionych o termodynamiczne modelowanie równań stanu w badaniach współczynnika rozszerzalności termicznej skompresowanych nieasocjujących cieczy.

- H1 **Chorażewski M.***, Skrzypek M., Thermodynamic and acoustic properties of 1,3-dibromopropane and 1,5-dibromopentane within the temperature range from 293 K to 313 K and pressures up to 100 MPa, *International Journal of Thermophysics*, 2010, 31, 26-41. (**IF = 0.750**)
- H2 **Chorażewski M.***, Góralski P., Hrynko M., Grolier J-P., Wilhelm E., Thermodynamic and acoustic properties of mixtures of 1,6-dichlorohexane with heptane from (293 – 313) K, *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 5471-5477. (**IF = 2.089**)
- H3 **Chorażewski M.***, Grolier J-P., Randzio S.L., Isobaric thermal expansivities of toluene measured by scanning transitiometry at temperatures from (243 to 423) K and pressures up to 200 MPa, *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 5489-5496. (**IF = 2.089**)
- H4 **Chorażewski M.**, Dergal F., Sawaya T., Mokbel I., Grolier J-P.E.*, Jose J., Thermophysical properties of Normafluid (ISO 4113) over wide pressure and temperature ranges, *Fuel*, 2013, 105, 440-450. (**IF = 3.406**)
- H5 **Chorażewski M.***, Grzybowski A.* and Paluch M., The complex, non-monotonic thermal response of the volumetric space of simple liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 19900-19908. (**IF = 4.493**)

- H6 **Chorażewski M.***, Postnikov E.B., Thermal properties of compressed liquids: Experimental determination via an indirect acoustic technique and modeling using the volume fluctuations approach. *International Journal of Thermal Sciences*, 2015, 90, 62-69. (IF = 2.629)
- H7 **Chorażewski M.***, Troncoso J.*, and Jacquemin J., Thermodynamic properties of dichloromethane, bromochloromethane and dibromomethane under elevated pressure: Experimental results and SAFT-VR Mie predictions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54, 720-730. (IF = 2.587)
- H8 **Chorażewski M.***, Grzybowski A.* and Paluch M., Isobaric thermal expansion of compressed 1,4-dichlorobutane and 1-bromo-4-chlorobutane: transitiometric results and novel application of the general density scaling-based equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54, 6400-6407. (IF = 2.587)
- H9 **Chorażewski M.***, Postnikov E.B., Oster K., Polishuk I.*, Thermodynamic Properties of 1,2-Dichloroethane and 1,2-Dibromoethane Under Elevated Pressures: Experimental Results and Predictions of a Novel DIPPR-Based Version of FT-EoS, PC-SAFT and CP-PC-SAFT. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54, 9645–9656. (IF = 2.587)

Całkowity Impact Factor powyższego cyklu publikacji: 23.217

Oświadczenia współautorów określające indywidualny wkład każdego z nich oraz określenie mojego indywidualnego wkładu w powstanie wymienionych wyżej publikacji stanowią załącznik do niniejszego wniosku.

b) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Prowadząc badania nad współczynnikiem rozszerzalności termicznej skompresowanych nieasocjujących cieczy, doszedłem do przekonania, że podstawowe kwestie, które wymagają ustalenia to termodynamiczne funkcje odpowiedzi układu (*thermodynamic response function*) oraz właściwości termofizyczne badanego układu w szerokim zakresie temperatury i ciśnienia. Znajomość termodynamicznych funkcji odpowiedzi układu (*thermodynamic response function*), właściwości termofizycznych oraz równowag fazowych rozważanego układu odgrywa istotne znaczenie we wszystkich dziedzinach chemii, technologii i inżynierii

chemicznej. Podstawowa relacja matematyczna je łączącą to natomiast równanie stanu. Stanowi ono bowiem fundament wszystkich rozważań termodynamicznych, a zakres jego zastosowań jest bardzo szeroki nie tylko w chemii, ale i m.in. biologii, gdyż efekty cieplne towarzyszą zjawiskom elektromagnetycznym, mechanicznym oraz wszelkim procesom chemicznym i biologicznym.

Metodologia termodynamiki fenomenologicznej nie formułuje teoretycznych reguł służących do ustalenia najbardziej podstawowych równań stanu, jakimi są kaloryczne i termiczne równania stanu układów ciekłych. Równania te są ustalane przede wszystkim drogą empiryczną, a termodynamika określa jedynie związki pomiędzy równaniami termicznymi i kalorymetrycznymi oraz definiuje termodynamiczne funkcje odpowiedzi układu jako pochodne cząstkowe potencjałów termodynamicznych (*thermodynamic response function*). W literaturze przedmiotu od dawien dawna postuluje się wyprowadzanie równań stanu bazujących na termodynamice fenomenologicznej. Takie równania zawierają szereg parametrów fenomenologicznych, które zostały oszacowane w odniesieniu do konkretnych grup układów ciekłych. W konsekwencji badanie poszczególnych grup układów ciekłych wymaga każdorazowo skonstruowania równania dedykowanego specyfice badanego układu. Wobec powyższego w piśmiennictwie proponuje się – w miejsce termodynamiki fenomenologicznej – stosowanie termodynamiki statystycznej, posiadającej szersze spektrum analizy elementów układu przy wyprowadzaniu zunifikowanych równań stanu dla poszczególnych grup układów ciekłych.

Jednakże jak pokazuje stan obecnej wiedzy w zakresie dostępności użytecznych z praktycznego punktu widzenia równań stanu, powyższe podejście nie wydaje się w pełni słuszne z następujących powodów. Po pierwsze przy ogromnej liczbie praktycznych zagadnień, równania stanu wywodzące się z gruntu termodynamiki fenomenologicznej dają poprawne i użyteczne wyniki, nie wymagając tym samym bardziej skomplikowanego aparatu termodynamiki statystycznej. Po drugie ta ostatnia oparta jest na pewnych hipotezach, założeniach i przybliżeniach, które nie przesądzają o pełnej funkcjonalności wyprowadzonego równania stanu. Należy zwrócić uwagę, że pomimo tak wielu prób i wysiłków skierowanych na sformułowanie jednego uniwersalnego równania stanu w oparciu o np. teorię siatkową gazów, cieczy czy teorię perturbacji, żadne z wyprowadzonych dotychczas równań stanu nie okazało się przydatne do ustalenia właściwości wszystkich grup cieczy w szerokim zakresie zmienności parametrów termodynamicznych.

Niemniej między termodynamiką statystyczną i fenomenologiczną zachodzi pewien związek, a współczesna termodynamika rozwija się na zasadzie ścisłego powiązania obydwu podejść. Ciekawym, i na pewno wartym uwagi, jest założenie połączenia obu teorii: fenomenologicznej (empirycznej) i statystycznej (teoretycznej) w pracach nad poszukiwaniem uniwersalnego równania stanu. Wykorzystując korespondencję między podejściem fenomenologicznym a statystycznym, które uwzględnia rozmiary cząsteczek, oddziaływania międzycząsteczkowe itd., można próbować znaleźć półempiryczne równanie stanu, które lepiej lub gorzej opisuje zachowanie konkretnych cieczy. Nie istnieje jednak do dziś jedno matematycznie zoptymalizowane równanie, które w sposób ścisły opisowałoby wszystkie wielkości termodynamiczne, a co najważniejsze również ich pochodne cząstkowe dla układów ciekłych z jednoczesnym zachowaniem poprawności termodynamicznej, zwłaszcza przy dużych i niskich ciśnieniach oraz niskich i wysokich temperaturach wraz z przewidywaniem punktów charakterystycznych wszystkich przemian fazowych. Wobec powyższego nadal szeroko w badaniach wykorzystywana jest tzw. metoda półempiryczna, gdzie parametry (często dziesiątki parametrów [1]) równania stanu bazującego na aspektach teoretycznych są korygowane przez porównanie z danymi doświadczalnymi, a termodynamika fenomenologiczna służy jako ostateczny sprawdzian na ile otrzymane równanie stanu opisuje poprawnie badane układy ciekłe.

Wskazane ograniczenia empirycznych oraz półempirycznych równań stanu często są bezpośrednią konsekwencją użytych formuł matematycznych korelujących dane doświadczalne parametrów stanu *PVT* fazy ciekłej. W eksperymentalnej charakterystyce stanu ciekłego bardzo często wyznacza się na drodze doświadczalnej (eksperyment *PVT*) termoelastyczne współczynniki empiryczne (inaczej termodynamiczne funkcje odpowiedzi układu - *thermodynamic response function*), opisujące zachowanie się układu ciekłego pod wpływem bodźców zewnętrznych takich, jak temperatura i ciśnienie. Tymi współczynnikami są izotermiczny współczynnik ściśliwości κ_T , izobaryczny współczynnik rozszerzalności termicznej α_p oraz izochoryczny współczynnik temperaturowy ciśnienia β . Ponieważ zmienne *PVT* wiąże teoretyczne równanie stanu, a powyższe trzy współczynniki empiryczne spełniają ścisły związek termodynamiczny, wydaje się zatem naturalne, że jakiegokolwiek równanie stanu powinno poprawnie je opisywać. Znaczenie praktyczne termoelastycznych współczynników w termodynamice wynika głównie z ich powiązania z izobaryczną C_p i izochoryczną C_v pojemnością cieplną, a ściślej mówiąc z ich różnicą, co umożliwia wyznaczenie ciepła molowego cieczy w stałej objętości. Pomimo tak ogromnego praktycznego znaczenia

współczynników termoelastycznych, większość znanych równań stanu dla fazy ciekłej opartych o potencjał oddziaływań międzycząsteczkowych nie jest w stanie poprawnie opisać ich temperaturowych i ciśnieniowych zależności oraz przewidzieć czy w tych zależnościach występują jakiegokolwiek nieregularności. Tymczasem naturalne mogłoby się wydawać, że przy konstruowaniu od podstaw równań stanu, powinny być brane pod uwagę również cechy temperaturowej i ciśnieniowej zmienności współczynników termoelastycznych czy też czynnik często występujących nieregularności. Niestety takie podejście jest niezmiernie rzadko stosowane.

W przypadku współczynnika rozszerzalności termicznej: $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$

skompresowanych cieczy, zaobserwowano dwa interesujące zjawiska, dające w pełni fenomenologiczny obraz tej wielkości [2-12]. Pierwsze dotyczy doświadczalnie potwierdzonego istnienia zakresu ciśnień, w których izotermy współczynnika α_p przecinają się wzajemnie. Co istotne zaobserwowano obszar przecięcia się izoterm dla wąskiego przedziału ciśnień, co z kolei doprowadziło niektórych autorów do błędnej konstatacji głoszącej, że izotermy α_p przecinają się w jednym punkcie płaszczyzny (α_p, p) [2, 5-7]. Drugie zjawisko pokazuje, że szereg wielkości termodynamicznych takich, jak pojemność cieplna C_p , rozszerzalność cieplna α_p oraz ściśliwość izotermiczna κ_T wykazuje rozbieżność przy ciągłym przejściu fazowym w pobliżu punktu krytycznego i krzywej spinodalnej.

W tym miejscu rozważań podkreślić ponownie należy istotną z termodynamicznego punktu widzenia wzajemną zależność współczynnika rozszerzalności termicznej z innymi wielkościami. Wiążą go relacje z pojemnością cieplną, izochorycznym współczynnikiem temperaturowym ciśnienia oraz z ciśnieniem wewnętrznym, ale nie tylko. Ważne jest zwłaszcza to, że jest on wykorzystywany do konwersji danych ultradźwiękowych uzyskanych z adiabaticznej propagacji fali ultradźwiękowej w ośrodku ciekłym do warunków izotermicznych.

Kardynalne znaczenie ma znajomość otrzymanej czy to z eksperymentu czy z równania stanu poprawnej temperaturowej i ciśnieniowej zależności współczynnika rozszerzalności termicznej $\alpha_p(P, T)$ wraz z jego wszelkimi nieregularnościami (istnienie obszaru przecinania się izoterm α_p) dla prawidłowej oceny ciśnieniowej zależności izobarycznej pojemności cieplnej C_p , którą przedstawia poniższa relacja termodynamiczna. Stanowi ona eksperymentalne potwierdzenie pierwszej zasady termodynamiki:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -V \cdot T \left[\alpha_p^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p \right] = \alpha_p \cdot V - \left(\frac{\partial \left((C_p - C_v) \cdot \frac{\kappa_T}{\alpha_p} \right)}{\partial T} \right)_p$$

Temperaturowa pochodna $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p$ obecna w powyższym równaniu dla większości układów ciekłych jest dodatnia w obszarze niskiego ciśnienia, jednakże staje się ujemna w obszarze wysokiego ciśnienia, pokazując tym sposobem istnienie minimum (spłaszczenie) na krzywej izobarycznej pojemności cieplnej w funkcji ciśnienia [7, 9, 10, 12]. Powyższe równanie pokazuje, jak niezwykle ważne jest eksperymentalne wyznaczenie poprawnych wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej skompresowanych cieczy w obszarze wysokiego ciśnienia oraz jego prawidłowe matematyczne modelowanie. Błędnie wyznaczone wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej w obszarze wysokich ciśnień prowadzą do nieprawidłowych wartości ciśnieniowej zależności pojemności cieplnej (której praktycznie nie można wyznaczyć w bezpośrednim eksperymencie). Wskazana niepoprawna wielkość użyta do rozwiązywania równań ciągłości oraz bilansów energetycznych wszelkich procesów chemicznych skutkować będzie fałszywym ich rozwiązaniem.

Termodynamika nie narzuca żadnego ograniczenia co do znaku α_p i przebiegu jego ciśnieniowej zależności. Dla odmiany, w przypadku izotermicznego współczynnika ściśliwości κ_T , termodynamika jednoznacznie formuje jego znak, zawsze $\kappa_T > 0$. Znanym jest, że pomiędzy 273.15 K a 277.15 K współczynnik rozszerzalności cieplnej dla wody przyjmuje wartości ujemne. Niemniej bardziej interesująca pozostaje ciśnieniowa zależność izoterm współczynnika rozszerzalności cieplnej prostych układów ciekłych. Wykazuje ona bowiem anomalne zachowanie tj. istnienie obszaru ciśnienia, gdzie przecinają się wzajemnie i gdzie temperaturowa pochodna α_p zeruje się, $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p = 0$. Linie zerowej zależności α_p od temperatury dzielą płaszczyznę P - T na dwa regiony, gdzie $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p > 0$ i $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p < 0$. Ujemna pochodna odpowiada anomalnej odpowiedzi układu na wzrost temperatury.

Niektóre równania stanu dedykowane jednofazowym układom ciekłym, które potrafią odtworzyć takie zachowanie, posiadają bowiem w swojej konstrukcji *a priori* założone istnienie obszaru ciśnienia o zerowej temperaturowej zależności α_p . Zalicza się do nich równania stanu oparte na modelu Carnahan'a-Starling'a ze zmodyfikowanym członem

odpychającym [5], na przesuniętym potencjale Lennard’a-Jones’a [6] oraz oparte na hipotezie spinodalnej [2, 4, 9]. Próby molekularnej interpretacji istnienia obszaru ciśnienia, w którym przecinają się izotermy α_p zostały podjęte przez Jenner’a i Millet’a [13]. Udowodnili oni, badając ciśnieniowe właściwości ciekłych bromków alkilowych, że druga pochodna objętości po temperaturze, $(\partial^2 V / \partial T^2)_p$ zmienia znak w zakresie ciśnienia od 250 do 300 MPa. Następnie Taravillo i in. [9] postulowali dla różnych grup cieczy różniących się polarnością, obszar współistnienia przecinających się izoterm α_p w oparciu o hipotezę spinodalną. Niemniej dogłębnej analizy podstaw molekularnej interpretacji obszaru przecinających się izoterm α_p dokonał Randzio [3]. Pokazał on, że obszar ciśnienia, gdzie obserwuje się przecinanie izoterm α_p powiązany jest z efektywnymi zmianami potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych wywołanych efektami anharmonicznymi. Najbardziej interesującą konsekwencją tych rozważań [3] jest to, że żadne równanie stanu bazujące na niezmienniczym potencjale oddziaływań międzycząsteczkowych, nie jest w stanie prawidłowo opisać i przewidzieć obszaru przecinających się izoterm współczynnika rozszerzalności cieplnej skompresowanych układów ciekłych.

W konsekwencji nadal istotne znaczenie posiada półempiryczne podejście do modelowania równań stanu w oparciu o doświadczalne, poprawnie wyznaczone, wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej skompresowanych układów ciekłych. Wyciągnięty wniosek [3] o ułomności równań stanu opartych na niezmienniczym potencjale oddziaływań międzycząsteczkowych jest również słuszny w przypadku braku przewidywania przez te równania pozostałych termodynamicznych funkcji odpowiedzi układu. Te obserwacje stały się dla Randzia i Dietersa [5, 6] punktem wyjścia do przyjęcia jako obowiązującej zasady głoszącej, że umiejętność przewidywania, nawet jakościowego istnienia unikalnego punktu przecięcia się izoterm α_p , powinno być podstawowym testem każdego równania stanu. Ostatnie badania, oparte o rozważania teoretyczne [10-12] oraz na nowej grupie związków chemicznych – cieczy jonowych [10], zdecydowanie potwierdzają, że zamiast punktu przecięcia, powinno rozważać się obszar wzajemnie przecinających się izoterm α_p , dający w konsekwencji krzywą o charakterze silnie nieliniowym na płaszczyźnie P - T spełniającą warunek $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p = 0$.

Przywołane ustalenia prezentowane w piśmiennictwie, a dotyczące współczynnika rozszerzalności termicznej skompresowanych układów ciekłych, stały się inspiracją dla mojej pracy, której celem była analiza ciśnieniowej zależności α_p , wszelkich regularności oraz

współlistnienia przecinających się izoterm α_p w obszarze wysokiego ciśnienia w oparciu o proste nieasocjujące jednoskładnikowe układy ciekłe z szeregu α,ω -dihalogenoalkanów badane metodą akustyczną [H1,H2, H6, H7, H9] oraz tranzycjometryczną [H3, H4, H5, H8]. Uzyskane z powyższych dwóch metod doświadczalnych współczynniki rozszerzalności termicznej zostały wykorzystane do matematycznego modelowania ich właściwości z użyciem nowo zaproponowanego oraz zmodyfikowanego równania stanu [H5-H9].

Jak już przywoływałem wcześniej, przewidywanie ciśnieniowych zależności współczynnika rozszerzalności cieplnej jednoskładnikowych układów ciekłych oraz obszaru współlistnienia przecinających się jego izoterm jest fundamentalnym testem nie tylko dla nowo konstruowanych modeli, ale również - dla już istniejących równań stanu. Wobec powyższego moim nadrzędnym celem stało się opracowanie nowego modelu oraz modyfikacja już istniejącego równania stanu dla nieasocjujących skompresowanych prostych cieczy. Moim zadaniem było, aby powyższe równania spełniały kryteria termodynamicznej spójności wraz z oceną i weryfikacją ich zdolności predykcyjnej w prawidłowym opisie ciśnieniowej i temperaturowej zależności współczynnika rozszerzalności termicznej, przewidywania obszarów współlistnienia przecinających się izoterm α_p , gdzie w charakterystycznym zakresie ciśnienia spełniona jest równość $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p = 0$. Obiektem moich badań były jednoskładnikowe nieasocjujące układy ciekłe z szeregu homologicznego α,ω -dihalogenoalkanów (α,ω -dichloroalkany, α,ω -dibromoalkany, α,ω -bromochloroalkany) od C1 do C6. α,ω -Dihalogenoalkany są cząsteczkami zawierającymi dwa rodzaje prostych grup: grupy metylenowe i dwa terminalnie podstawione atomy halogenu. Stanowią one przykład cząsteczek, w których występuje szczególny typ oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, zwany efektem sąsiedztwa bądź bliskości (*proximity effect*) [14]. Ponadto występują w nich elektrostatyczne oddziaływania międzycząsteczkowe związane z trwałymi i indukowanymi momentami dipolowymi i/lub momentami elektrycznymi wyższego rzędu oraz oddziaływania londonowskie nie prowadzące do asocjacji (tworzenia mostków wodorowych, brak oddziaływań specyficznych). Poprawna charakterystyka rodzajów oddziaływań międzycząsteczkowych determinuje wybór oraz odpowiednią konstrukcję równań stanu przeznaczonych do opisu określonej grupy cieczy. W oparciu o rodzaj oddziaływań międzycząsteczkowych wprowadza się bowiem do równań odpowiednie założenia oraz, gdy to konieczne, uproszczenia tak, aby wyrażały naturę badanego układu. Dążąc do potwierdzenia występowania powyższych oddziaływań

międzycząsteczkowych w halogenoalkanach, uzasadnione dla mnie stało się także zbadanie ich charakteru poprzez analizę termodynamicznych funkcji nadmiarowych wyznaczonych dla mieszanin α,ω -dihalogenoalkanów z inertnym rozpuszczalnikiem [H2, A5, A7, A11]. W konsekwencji wyznaczyłem odpowiednie funkcje nadmiarowe mieszanin binarnych α,ω -dihalogenoalkanów z heptanem na podstawie uzyskanych wielkości termodynamicznych, akustycznych i wolumetrycznych. Analiza odpowiednich funkcji nadmiarowych w oparciu o wielkość cząsteczek, kształt, polarność, polaryzowalność oraz elastyczność, pozwoliła mi dokonać pełnej deskrypcji termodynamicznej roztworu, komponentów mieszaniny oraz interpretacji oddziaływań międzycząsteczkowych i wzajemnego upakowania molekuł. Następnie dowiodłem, że w badanych mieszaninach dipolowe i kwadrupolowe oddziaływania międzycząsteczkowe oraz towarzyszące im zjawiska kooperatywne (sprężenia dipolowe), mają największy wkład do nadmiarowych funkcji termodynamicznych. Dodatkowo potwierdziłem [H2] spektakularne efekty mieszania w badanych roztworach – tzw. W-kształtną nadmiarową pojemność cieplną $C_p^E(x)$ związaną głównie z lokalnymi fluktuacjami stężenia. Interpretację tej wielkości dokonałem w oparciu o siatkową quasichemiczną teorię roztworów Guggenheima [15]. Potwierdziłem również istnienie pewnego molekularnego porządku orientacyjnego w czystych dihalogenoalkanach oraz jego burzenie podczas mieszania z inertnym rozpuszczalnikiem, a przy tym osłabienie oddziaływań dipolowych między cząsteczkami składnika polarnego.

Wybrane przeze mnie do badań proste jednoskładnikowe układy ciekłe z szeregu α,ω -dihalogenoalkanów, w których dominują głównie dyspersyjne oraz dipolowe oddziaływania międzycząsteczkowe, posłużyły mi również jako punkt odniesienia do badań bardziej złożonych układów ciekłych. Niewątpliwie ciekawym było eksperymentalne potwierdzenie występowania obszarów współistnienia przecinających się izoterm α_p dla cieczy złożonych. Wybór padł na toluen [H3] – najczęściej używany rozpuszczalnik w wielu procesach technologicznych o znaczeniu praktycznym oraz na normafluid ISO 4113 [H4] – standaryzowany płyn używany do testowania i kalibracji układów wtryskowych silników diesla. Przeprowadziłem zatem dodatkowo badania ciśnieniowej i temperaturowej zależności współczynnika rozszerzalności termicznej toluenu oraz normafluidu, w którym również wykazano istnienie obszarów współistnienia przecinających się izoterm α_p .

Normafluid był jednym z kilkunastu obiektów badanych podczas mojego stażu podoktorskiego w latach 2009 – 2011, odbytego w Laboratoire de Thermodynamique des

Solutions et des Polymeres, Universite Blaise Pascal w Clermont-Ferrand we Francji. W ramach projektu **NADIA-bio** (*New Advance Diesel Injection Diagnosis for bio fuels*) koordynowanego przez firmę Renault oraz PSI w porozumieniu z Centrum Badań i Rozwoju Konkurencyjności Mov'eo, przebadanych zostało kilkanaście paliw nowej generacji oraz biopaliw zszyntezowanych przez petrochemię TOTAL.

Przed dopuszczeniem mnie do udziału w tym projekcie, zobowiązany zostałem do zawarcia umowy, określającej zasady prowadzenia badań przez wszystkich jego wykonawców. W treści wspomnianej umowy zawarta została klauzula, określająca status badań jako badań niejawnych (klauzula poufności), formułującą zakaz publikowania (podawania do publicznej wiadomości) wyników przeprowadzonych eksperymentów oraz wyciągniętych z badań wniosków naukowych. Jedynie dla wyników badań przeprowadzonych na komercyjnie dostępnych obiektach jak tolueń [H3] oraz normafluid [H4] uzyskałem zgodę na ich opublikowanie.

Celem projektu **NADIA-bio** (*New Advance Diesel Injection Diagnosis for bio fuels*) było ustalenie termofizycznych właściwości biopaliw nowej generacji na potrzeby analizy termodynamiki procesu wtrysku paliwa. Istotne było, aby wprost z eksperymentu uzyskać szereg wielkości termofizycznych wyznaczonych w ekstremalnych warunkach ciśnienia i temperatury, jakie panują podczas wtrysku paliwa. Do tego celu użyto wysokociśnieniowy kalorymetr – tranzycjometr, dzięki czemu otrzymane wyniki w zakresie temperatur od -30 °C do +150 °C oraz ciśnień aż do 200 MPa, odpowiadały ściśle warunkom panującym w nowoczesnych układach wtryskowych typu *common rail*.

Następnie otrzymane w szerokim zakresie ciśnień i temperatur dane termofizyczne, w tym między innymi współczynnik rozszerzalności termicznej dla normafluidu [H4], zostały użyte do numerycznego modelowania termodynamiki procesu wtrysku paliwa, modelowania równań stanu, prognozowania pojawienia się zjawiska kawitacji podczas wtrysku oraz do analizy rozwiązań równań ciągłości i bilansów energetycznych, celem zaprojektowania i konstrukcji komercyjnego układu wtrysku dla biopaliw nowej generacji [16]. Wiedza i doświadczenie zdobyte podczas projektu stały się inspiracją dla sformułowania tezy, która stała się kanwą moich badań habilitacyjnych.

Zwrócić należy też uwagę, że przeprowadzone w ramach projektu prace [H3, H4] pozwoliły dodatkowo potwierdzić użyteczność metody tranzycyjometrycznej jako jedynej metody bezpośredniego otrzymywania dokładnych wartości współczynnika rozszerzalności termicznej cieczy w szerokim zakresie ciśnień i temperatury. Było to istotne z tego względu,

że dokładność i precyzja wyników eksperymentu wysokociśnieniowego stanowi podstawę prawidłowego modelowania równań stanu. Otrzymane przeze mnie metodą akustyczną i tranzycyjometryczną dane termodynamiczne posłużyły mi następnie do weryfikacji zdolności predykcyjnej w prawidłowym opisie ciśnieniowej i temperaturowej zależności współczynnika rozszerzalności termicznej nowego zaproponowanego równania stanu.

W swoich badaniach analizie i weryfikacji poddałem również najbardziej popularne w literaturze przedmiotu równania stanu, wywodzące się z różnych koncepcji teoretycznych i posiadające odmienny stopień złożoności matematycznej. Następujące nowo opracowane oraz zmodyfikowane przeze mnie równania stanu zostały użyte do modelowania przecinania się izoterm współczynnika rozszerzalności termicznej halogenoalkanów w obszarze wysokiego ciśnienia:

- równanie stanu bazujące na skalowaniu gęstościowym, **GDS** (*General Density Scaling-Based equation of state*) [H5, H8],
- równanie stanu bazujące na teorii fluktuacji, **FT-EoS** i **DIPPR-FT-EoS** (*Fluctuation Theory-based Equation of State*) [H6, H9],
- rodzina równań stanu oparta na termodynamicznej teorii perturbacji, **SAFT EoS**, (*Statistical Associating Fluid Theory*):
 - o **SAFT-VR Mie** (*Statistical Associating Fluid Theory formed from Mie segments*) [H7],
 - o **PC-SAFT** (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*) [H9],
 - o **CP-PC-SAFT** (*Critical Point-based Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory*) [H9].

Uwzględniając okoliczność, że stan ciekły jest stanem pośrednim między gazem i ciałem stałym, naturalnym wyborem stały się dla mnie te równania stanu do analizy ciśnieniowej i temperaturowej zależności współczynnika rozszerzalności termicznej prostych nieasocjujących cieczy, które poprawnie opisują: przejście fazowe ciało stałe – ciecz układów jednoskładnikowych (równanie **GDS**); zachowanie płynów w obszarach wysokiego ciśnienia (równanie **FT**) oraz te, dedykowane pełnemu opisowi równowag fazowych, w tym również mieszanin (rodzina równań **SAFT**).

Rekapitulując ustalenia dokonane w poszczególnych pracach składających się na cykl jednotematycznych publikacji, poniżej przedstawiam swoje konstatacje dotyczące stosowania wskazanych powyżej równań stanu w badaniach właściwości fizykochemicznych skompresowanych halogenoalkanów.

Modelowanie równania stanu bazującego na skalowaniu gęstościowym GDS, (*General Density Scaling-Based equation of state*) [H5, H8]

Badania nad własnościami wolumetrycznymi dihalogenoalkanów w warunkach podwyższonego ciśnienia hydrostatycznego, w tym zjawiska przecinających się izoterm współczynnika rozszerzalności termicznej w obszarze wysokiego ciśnienia oraz analiza regularności ciśnieniowo-temperaturowej zależności α_p wymagała modyfikacji klasy równań stanu GDS rozwiniętych uprzednio przez Grzybowski i wsp. [17], opartych na uogólnionym prawie skalowania gęstościowego. U podstaw modelowania skalowania gęstościowego wielkości termodynamicznych leży izochoryczny charakter korelacji liniowej chwilowych wartości całkowitego wiriału układu i jego całkowitej energii potencjalnej, gdzie współczynnikiem nachylenia liniowej zależności wiriał – energia potencjalna jest jedna trzecia wykładnika odpychającego, odwrotnego prawa potęgowego efektywnego potencjału krótkozasięgowego oddziaływań międzycząsteczkowych, utożsamiana z wykładnikiem skalującym γ wielkości dynamiczne takie, jak czas relaksacji strukturalnej i lepkość. Prekursorem równania GDS jest izotermiczne równanie stanu oparte o potęgowe prawo skalowania gęstościowego z wykładnikiem skalującym będącym stałą materiałową - PLDS (*Power Law Density Scaling based equation of state*), zaproponowane przez Grzybowski i in. [18], a następnie funkcjonalnie sparametryzowane temperaturowo [19]. W przeciwieństwie do równania GDS, funkcjonalność równania PLDS ogranicza się do niewielkiego zakresu gęstości, w którym izotermiczny współczynnik sprężystości objętościowej liniowo zależy od ciśnienia [20-22]. Natomiast równanie GDS zaprojektowane jest do opisu wielkości wolumetrycznych w szerszym zakresie gęstości badanego układu [17], w którym wykładnik skalujący γ wprost jest funkcją gęstości $\gamma(\rho)$ [23].

Uwypuklić należy, że izotermiczne równanie stanu GDS w swoich podstawach nie zakłada *a priori* istnienia obszaru przecinających się izoterm α_p na płaszczyźnie P - T , a jego zakres stosowalności ograniczał się dotychczas głównie do opisu cieczy lepkich oraz zjawisk fizycznych zachodzących w pobliżu przejścia fazowego ciecz-szkło [17]. W swoich pracach [H5, H6] po raz pierwszy zastosowałem równanie stanu GDS do modelowania

współczynnika rozszerzalności objętościowej skompresowanych ciekłych halogenoalkanów. Izotermiczne równania GDS i PLDS zostały w nich zmodyfikowane oraz temperaturowo sparametryzowane do równań wprost opisujących współczynnik rozszerzalności termicznej cieczy w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury:

$$\alpha_p(T, p) = \alpha_p(T, p_0) + \frac{p - p_0}{B_T(p_0) + \gamma(p - p_0)} \left(\frac{\partial \ln B_T(p_0)}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

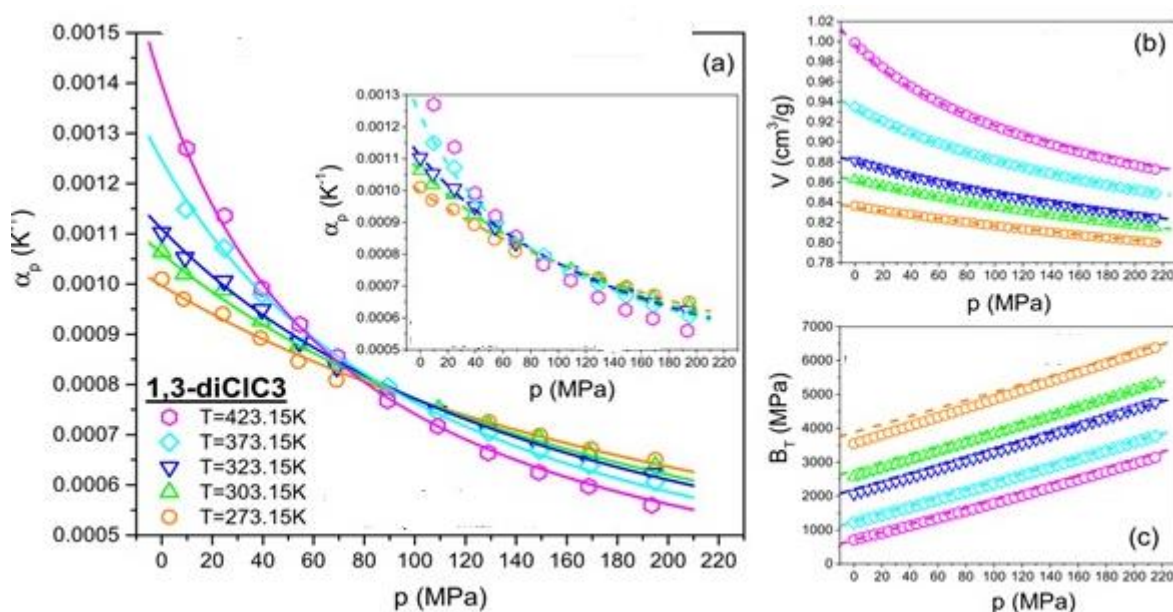
$$\alpha_p(T, p) = \frac{\gamma(\rho_0)}{\gamma(\rho)} \left[\alpha_p(T, p_0) + \frac{p - p_0}{B_T(p_0) + \gamma(\rho_0)(p - p_0)} \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{B_T(p_0)}{\gamma(\rho_0)} \right) \right)_p \right] \quad (2)$$

gdzie: $B_T(p_0)$ - izotermiczny współczynnik sprężystości objętościowej w warunkach ciśnienia referencyjnego p_0 , γ - stała materiałowa niezależna od warunków termodynamicznych tzw. wykładnik skalujący związany z członem odpychającym efektywnego potencjału krótkozasięgowego oddziaływań międzymolekularnych, ρ_0 - gęstość w warunkach ciśnienia referencyjnego. Rozszerzalność cieplna badanych układów została wyznaczona w warunkach ciśnienia referencyjnego z następującego równania:

$$\alpha_p(T, p_0) = -\partial \ln \rho(T, p_0) / \partial T$$

Uzyskane techniką tranzycjometryczną rozszerzalności cieplne halogenoalkanów w szerokim zakresie temperatury i ciśnienia, zostały wykorzystane do testowania równań (1) i (2). Jako referencyjny stan w powyższych równaniach został wybrany punkt topnienia halogenoalkanów dla ciśnienia atmosferycznego oraz najniższa temperatura uzyskana w eksperymencie (273,15 K). Jakościowo ten sam rezultat uzyskano dla obu stanów odniesienia, pokazując tym sposobem niezależność równań od wyboru stanu referencyjnego. Jednakże z analizy uzyskanych wyników dla obu równań ustalono, że niemonotoniczna temperaturowo-ciśnieniowa zależność α_p wymaga sześcienniej parametryzacji temperaturowej objętości w ciśnieniu referencyjnym, a jakość dopasowania równania (1) do danych tranzycjometrycznych dla α, ω -dichloroalkanów jest dużo niższa od równania (2), w szczególności przy ciśnieniach bliskich 200 MPa. Dodatkowo wyniki otrzymane z równań stanu (1) i (2) zostały porównane z wynikami symulacji MD opartej o model Koba-Andersena cieczy Lennarda-Jonesa (KABLJ) [24]. Dzięki temu wykazano, że równanie (1) opisuje jedynie dane wolumetryczne cieczy, których gęstość jest zbliżona do wartości rzędu

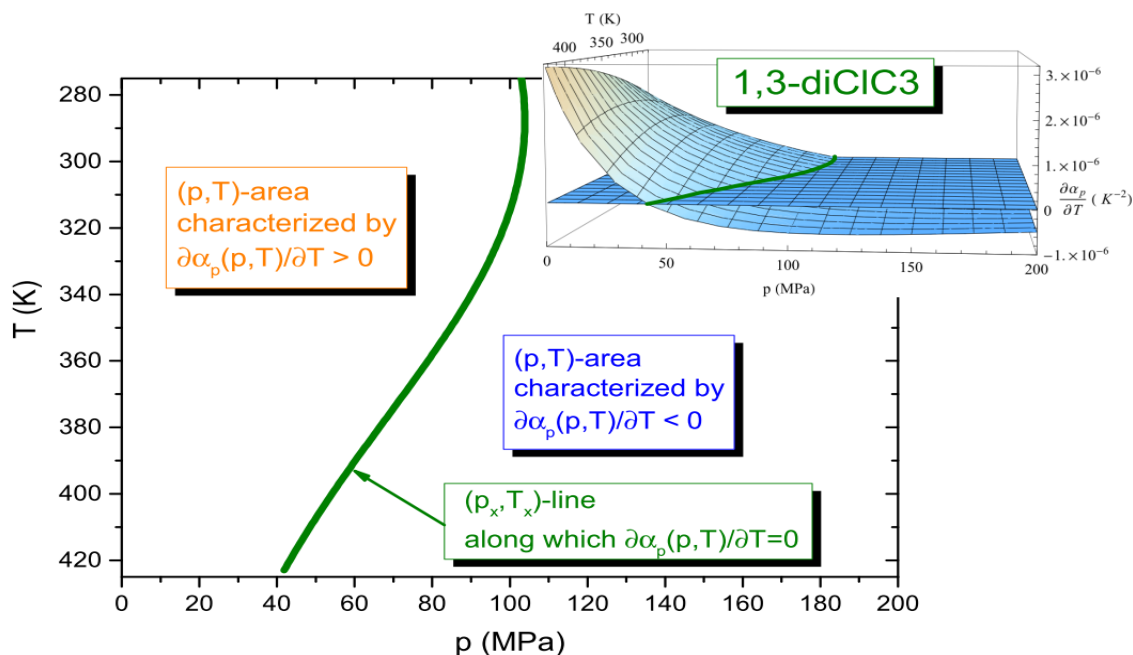
0,15g/cm³, co odpowiada głównie izotermom α_p uzyskanym w zakresie temperatur od 273,15K do 373,15K. Wzrost temperatury układu o 50 K tj. do wartości 423,15 K, powoduje zwiększenie jego gęstości o 50%. W konsekwencji tranzycyjometryczne dane $\alpha_p(T, p)$ uzyskane w zakresie temperatur od 273,15 K do 423,15 K oraz ciśnień do 200 MPa pełniej są opisane przez równanie (2) niż (1), bowiem konstrukcja równania (2) została dostosowana do układów o szerokim zakresie gęstości. Wobec powyższego w kolejnej pracy [H8] skupiono się głównie na równaniu (2), najlepiej odwzorowującym α_p w całym zakresie pomiarowym ciśnienia i temperatury. Dysponując eksperymentalnymi danymi wolumetrycznymi dla α, ω -dichloroalkanów zmierzonymi techniką tranzycjometrii skaningowej w odpowiednio szerokim zakresie gęstości, przeprowadzono analizę porównawczą [H5, H8] przecinających się izoterm $\alpha_p(p)$. Na rysunku 1 pokazano przykład ciśnieniowej zależności izobarycznego współczynnika rozszerzalności cieplnej dla wybranego związku, tutaj 1,3-dichloropropanu.



Rys. 1. (a) Izotermie współczynnika rozszerzalności termicznej 1,3-diClC3 otrzymanego techniką tranzycjometrii skaningowej w funkcji ciśnienia. Linia ciągła – równanie stanu GDS (2). Wykres osadzony przedstawia te same dane opisane równaniem stanu GDS (1) w zakresie temperatury od 273,15K do 373,15K. (b) Ciśnieniowa zależność objętości właściwej. (c) Ciśnieniowa zależność izotermicznego współczynnika sprężystości objętościowej.

Jak można zauważyć izotermie współczynnika rozszerzalności cieplnej przecinają się w dosyć wąskim zakresie ciśnienia. Aby dokładnie określić obszar ciśnienia, gdzie występuje przecinanie się izoterm α_p , równania stanu GDS (1) i (2) zostały rozwiązane z następującym

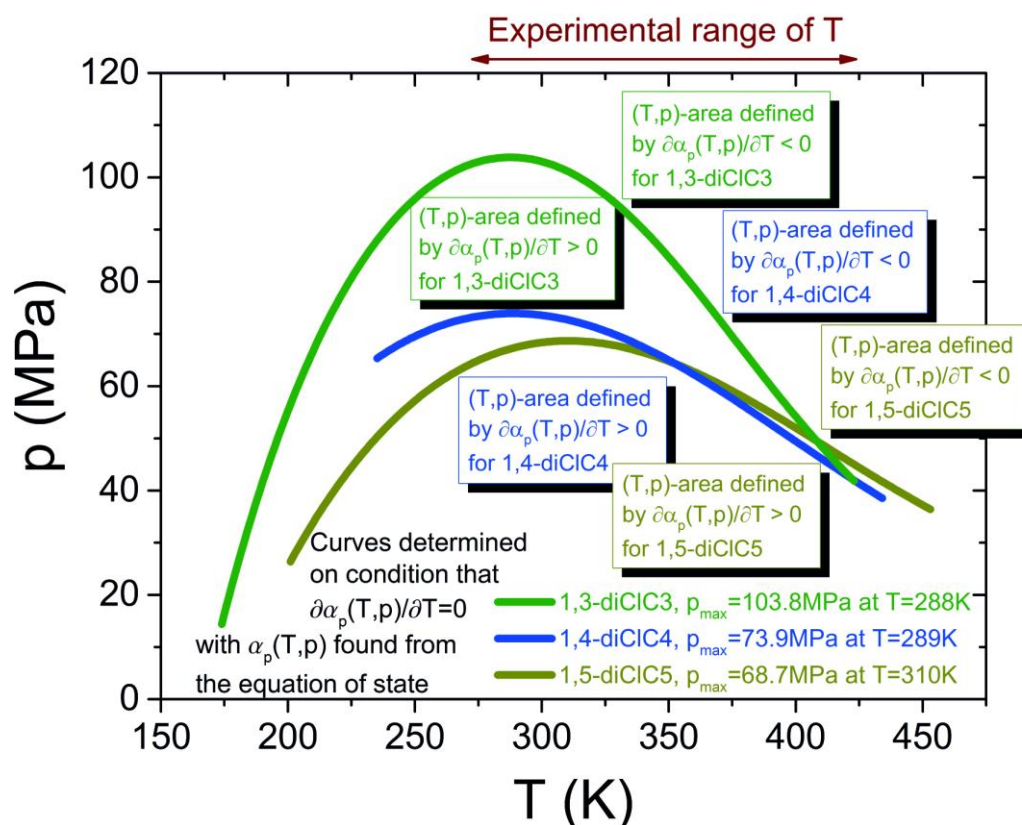
warunkiem $(\partial\alpha_p(T, p)/\partial T)_p = 0$. Numeryczne rozwiązania równania GDS będące w konsekwencji krzywą o charakterze silnie nieliniowym na płaszczyźnie P - T , zaprezentowano na rysunku 2.



Rys. 2. Diagram P - T dla 1,3-diClC3, linia ciągła punkty (p_x, T_x) w których $(\partial\alpha_p(T, p)/\partial T)_p = 0$. Wykres osadzony –rozwiązanie równania (2) we współrzędnych $\alpha_p(T, p)$.

Należy jeszcze raz podkreślić, że rozwiązanie równania GDS z warunkiem $(\partial\alpha_p(T, p)/\partial T)_p = 0$ nie jest ani punktem ani linią prostą na płaszczyźnie P - T , ale krzywą o charakterze silnie nieliniowym. Dla badanych halogenoalkanów stwierdzono (rysunek 2) niemonotoniczny charakter zależności $(\partial\alpha_p(T, p)/\partial T)_p = 0$. Analiza profilu diagramu P - T prowadzi do wniosku, że na temperaturowo - ciśnieniowej zależności rozszerzalności termicznej halogenoalkanów (rysunek 2) obserwujemy pewną prawidłowość tj. w niskich zakresach ciśnienia, przed wystąpieniem obszaru współlistnienia przecinających się izoterm α_p , jego temperaturowa pochodna jest dodatnia $(\frac{\partial\alpha_p}{\partial T})_p > 0$, natomiast powyżej tego obszaru znak pochodnej jest ujemny $(\frac{\partial\alpha_p}{\partial T})_p < 0$. Ekstrapolując rozwiązania równania stanu GDS do temperatury topnienia oraz wrzenia halogenoalkanów pod ciśnieniem atmosferycznym,

otrzymujemy na płaszczyźnie P - T krzywe graniczne wykazujące maksimum, które dzieli odpowiednio płaszczyznę na obszar o ujemnej oraz dodatniej wartości pochodnej $(\partial\alpha_p(T, p)/\partial T)_p$ (rysunek 3).



Rys. 3. Płaszczyzna p - T dla 1,4-dichlorobutanu (1,4-diClC4), 1,3-dichloropropanu (1,3-diClC3) oraz 1,5-dichloropentanu (1,5-diClC5). Linia ciągła - punkty (p_x, T_x) otrzymane z rozwiązania równania $(\partial\alpha_p(T, p)/\partial T)_p = 0$.

Przedstawione analizy wykazały, że istnieje nowy rodzaj regularności (rysunek 3) w przebiegu ciśnieniowo-temperaturowej zależności rozszerzalności cieplnej, α_p , α , ω dichloroalkanów, które nie zostały wcześniej opisane w literaturze. Zdecydowanie najciekawszy aspekt tych dociekań dotyczy ciśnienia maksymalnego $p_{\max}$ na linii granicznej $p_x(T_x)$ oraz jej zmienności ze wzrostem ciśnienia i temperatury.

Ogólnie rzecz ujmując, można zaobserwować, że wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego halogenoalkanu ciśnienie maksymalne $p_{\max}$ linii granicznej diagramu P - T spełniającej warunek $(\nabla a_p / \nabla T)_p = 0$ przesuwa się w kierunku niższego ciśnienia.

Na charakter zmian rozszerzalności termicznej α, ω -dichloroalkanów w zależności od długości łańcucha węglowego cząsteczki przede wszystkim wpływ mają oddziaływania dipolowe, dyspersyjne oraz wewnątrzcząsteczkowy efekt sąsiedztwa [14]. Można stwierdzić, że w przypadku krótkich homologów, głównymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi są oddziaływania dipolowe Debye'a i Keesoma, bowiem duże atomy halogenu utrudniają zbliżenie grup metylenowych, stanowią zawadę steryczną. Gdy łańcuch jest dłuższy, pojawiają się oddziaływania dyspersyjne między segmentami łańcucha węglowego, rośnie więc gęstość upakowania molekuł, stopień wypełnienia przestrzeni a ściśliwość maleje. Gdy łańcuch dalej się wydłuża, sprzężenia dipolowe stają się prawdopodobnie słabsze, a tym samym słabną oddziaływania dyspersyjne łańcuchów węglowych. Układ się rozpułchnia, ściśliwość zaczyna wzrastać, a rozszerzalność termiczna maleć ze wzrostem ciśnienia i długością łańcucha węglowego cząsteczki.

Wyniki prac [H5, H8] dowodzą w konsekwencji powyższych ustaleń, że równanie stanu GDS poprawnie odwzorowuje (bez jakichkolwiek założeń *a priori* w modelu) obszar P - T przecinania się izoterm rozszerzalności termicznej halogenoalkanów. Pokazują ponadto, że poprawne odwzorowanie obszaru współistnienia przecinających się izoterm α_p , nie jest jedynym kryterium, jakie powinno być brane pod uwagę podczas testowania równań stanu. Istotne jest również, aby równanie stanu poprawnie odwzorowywało kierunek przesunięcia obszaru współistnienia przecinających się izoterm α_p oraz ciśnienia maksymalnego $p_{\max}$ linii granicznej diagramu P - T w zależności od długości łańcucha węglowego i terminalnie podstawionego atomu halogenu w szeregu homologicznym α, ω -dihalogenoalkanów. Powyższe analizy pozwoliły sformułować zbiór nowych kryteriów, decydujących o jakości równań stanu.

Modelowanie izotermicznego równania stanu opartego o teorię fluktuacji (*Fluctuation Theory-based Equation of State (FT-EoS)*) [H6, H9].

Kolejne równanie stanu użyte do modelowania współczynnika rozszerzalności termicznej skompresowanych halogenoalkanów wywodzi się z termodynamiki statystycznej, a dokładniej swoje korzenie ma w teorii siatkowej płynów zapoczątkowanej przez Fowler'a i Guggenheim'a [25], a następnie rozwiniętej przez Sanchez'a i Lacombe'a [26].

W pracach [H6, H9] skupiono się na izotermicznym równaniu stanu bazującym na teorii fluktuacji ciekłych układów jednofazowych, pozwalającej wyznaczać wielkości

charakteryzujące fluktuacje poprzez wykorzystanie obserwacji makroskopowych o średnich wartościach rozważanych wielkościach. Tak, jak w poprzednim równaniu stanu GDS, również i tutaj rozważane równanie stanu nie zawiera w swojej strukturze żadnych *a priori* założeń co do istnienia i charakteru obszaru przecinających się izoterm współczynnika rozszerzalności cieplnej cieczy. Opisany poniżej model był w moich pracach testowany z użyciem danych termodynamicznych otrzymanych metodą akustyczną dla skompresowanych ciekłych α,ω -dibromoalkanów [H1, H6, H7, H9]. Fluktuacyjny model jednofazowego układu ciekłego opiera się na uwzględnieniu odwrotności fluktuacji objętości. Poniższa relacja: odwrotny stosunek względnej fluktuacji objętości w fazie skondensowanej do jej wartości w hipotetycznym gazie doskonałym przy zachowaniu tych samych warunków termodynamicznych, wiążąca ściśliwość izotermiczną układu z fluktuacją objętości, może być wyprowadzona w oparciu o rozkład kanoniczny (liczba cząstek stała, fluktuacje objętości) albo wielki rozkład kanoniczny (fluktuacje liczby cząstek, objętość stała):

$$\nu^{-1} = \frac{\langle(\Delta V)^2\rangle}{V} \left[\frac{V}{\langle(\Delta V)^2\rangle} \right]_{ig} = \frac{RT}{M} \rho \kappa_T. \quad (3)$$

gdzie: M – masa molowa, R - stała gazowa, T - temperatura, ρ - gęstość, κ_T - współczynnik ściśliwości izotermicznej.

Zaobserwowano, że w szerokim zakresie parametrów stanu wzdłuż krzywej nasycenia ciecz-para, jednakże daleko od punktu krytycznego, powyższy parametr (3) dla prostych układów ciekłych wykładniczo zależy od gęstości układu [27, 28], który scharakteryzowany jest przez dwa parametry κ i b :

$$\nu = \exp(\kappa\rho + b) \quad (4)$$

Uznając te założenia za słuszne również dla skompresowanej jednoskładnikowej fazy ciekłej badanych układów halogenoalkanów, równanie (3) scałkowano, uwzględniając równanie (4), otrzymano w konsekwencji wprost izotermiczne dwu-parametrowe równanie typu Taita (FT) na gęstość układu:

$$\rho = \rho_0 + \frac{1}{k} \log \left[\frac{\kappa M}{\nu(\rho_0)RT} (P - P_0) + 1 \right] \quad (5)$$

Jego dalsze różniczkowanie względem temperatury prowadzi do zależności na izobaryczny współczynnik rozszerzalności termicznej w ogólnej postaci [H6]:

$$\alpha_p = \alpha_p^0 \frac{\rho_0}{\rho} e^{-\kappa(\rho-\rho_0)} + \frac{1-e^{-\kappa(\rho-\rho_0)}}{\kappa\rho T} \quad (6)$$

W równaniu (5) i (6) indeks 0 oznacza wartości w stanie referencyjnym. Charakter i własności równania (6) implikują istnienie obszaru przecinających się izoterm współczynnika rozszerzalności cieplnej, a dokładniej krzywej granicznej na diagramie P - T , dla której spełniony jest warunek $(\nabla \alpha_p / \nabla T)_p = 0$. Pochodna izobarycznego współczynnika rozszerzalności termicznej po temperaturze opisana jest następującą zależnością:

$$\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p = \alpha_p^2 + \frac{1}{\rho} \left\{ -\frac{1}{\kappa T^2} + \left[\rho_0 \left(\left(\frac{\partial \alpha_p^0}{\partial T}\right)_p - \alpha_p^{02} \right) + \frac{1}{\kappa T^2} + \kappa \left(\rho_0 \alpha_p^0 - \frac{1}{\kappa T} \right) (\rho \alpha_p - \rho_0 \alpha_p^0) \right] e^{-\kappa(\rho-\rho_0)} \right\} \quad (7)$$

Równanie (7) przewiduje obszar przecinających się izoterm $\alpha_p(p)$ bez jakichkolwiek dodatkowych uprzednich założeń teoretycznych.

Dla $\rho = \rho_0$ równanie to upraszcza się do postaci $(\partial \alpha_p^0 / \partial T)_p > 0$.

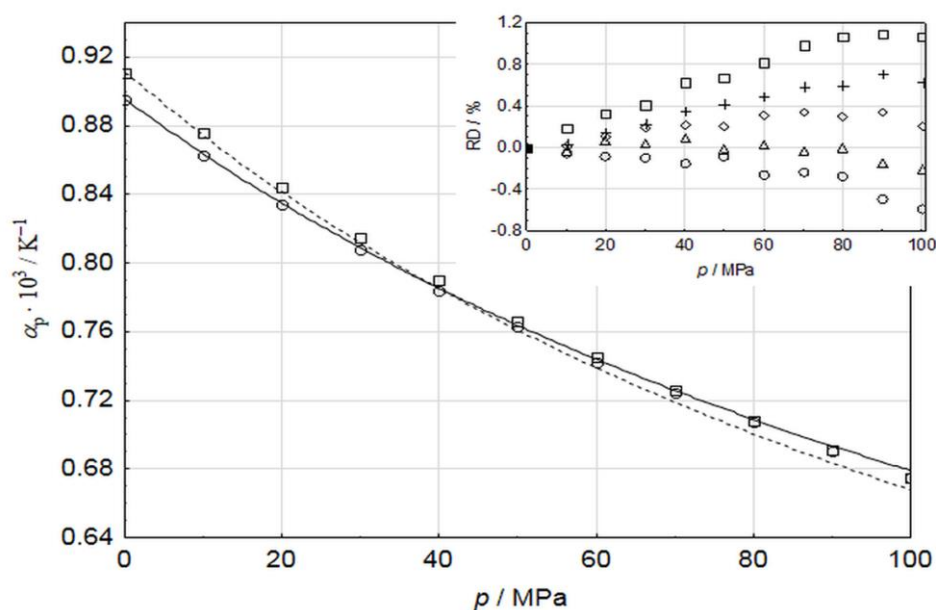
Natomiast dla gęstości $\rho \gg \rho_0$, część eksponencjalna funkcji pomnożona przez wyrażenie w nawiasie kwadratowym równania (7) zmierza do zera, prowadząc do następującej postaci:

$$\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p = \alpha_p^2 - \frac{1}{\rho \kappa T^2} < 0 \quad (8)$$

Bazując na eksperymentalnych danych współczynnika rozszerzalności cieplnej α_p oraz gęstości ρ otrzymanej z równania (5) skompresowanych cieczy, równanie (8) daje możliwość sprawdzenia czy dla badanego układu istnieje bądź nie obszar przecinających się wzajemnie izoterm $\alpha_p(p)$. Jednakże równanie to jest mało użyteczne z praktycznego punktu widzenia i stanowi jedynie zgrubny estymator wskazujący na fakt istnienia bądź nie, obszaru płaszczyzny P - T przecinających się izoterm α_p . Celem praktycznego wyliczenia właściwego obszaru gęstości współistnienia przecinających się izoterm α_p , należy skorzystać z pełnej zależności funkcyjnej opisanej równaniem (7) z uwzględnieniem równania (5) na gęstość układu pod danym ciśnieniem podwyższonym. Warto podkreślić, że równanie (7) jest punktowe względem temperatury, zatem nie ma konieczności interpolowania danych

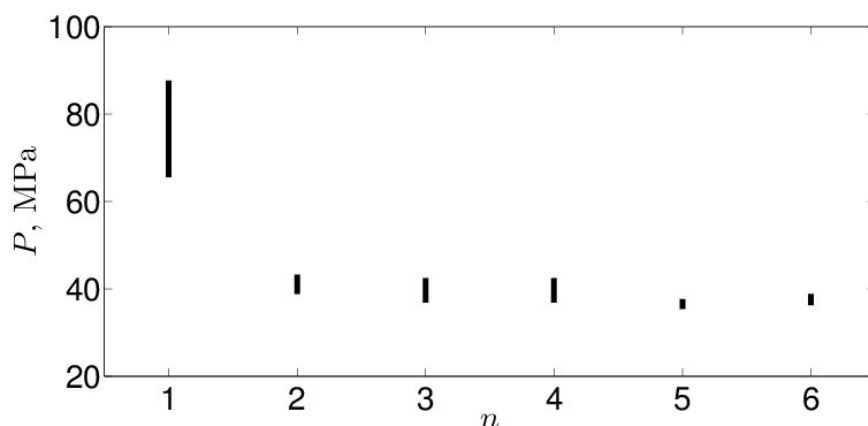
eksperymentalnych po to, aby wyznaczyć składowe równania w temperaturach różnych od tych wyznaczonych eksperymentalnie.

Na rysunku 4 przedstawiono ciśnieniową zależność dwóch izoterm, współczynnika rozszerzalności termicznej 1,3-dibromopropanu, gdzie linie obrazują rozwiązanie równania stanu FT (równanie 7).



Rys. 4. Ciśnieniowa zależność izobarycznego współczynnika rozszerzalności cieplnej, α_p , 1,3-dibromopropanu wyznaczonego metodą akustyczną. ($\circ$) – dane doświadczalne w temperaturze $T = 293,15$ K, linia ciągła – równanie stanu FT; ($\square$), dane doświadczalne w temperaturze $T = 313,15$ K, linia przerywana – równanie stanu FT. Wykres osadzony: względne odchylenie, RD, $100 \cdot (\alpha_{p, \text{eksperyment}} - \alpha_{p, \text{równanie FT}}) / \alpha_{p, \text{eksperyment}}$, ($\circ$) $T = 293,15$ K, (Δ) $T = 298,15$ K, ($\diamond$) $T = 303,15$ K, (+) $T = 308,15$ K, ($\square$) $T = 313,15$ K.

Rysunek 5 prezentuje zakres ciśnienia przewidywanego teoretycznie przez równanie stanu FT (równanie 7), w którym obserwuje się wzajemne przecinanie się izoterm α_p w zależności od długości łańcucha węglowego cząsteczki α, ω -dibromoalkanu. Pomimo tego, że do ich przewidywania w oparciu o równanie stanu FT, użyto jedynie danych pod ciśnieniem atmosferycznym (jako stan referencyjny), to uzyskana zgodność z danymi eksperymentalnymi jest bardzo wysoka. Należy podkreślić, że względne odchylenie między wartościami eksperymentalnymi, a tymi wyznaczonymi z równania stanu FT, nie przekracza 1,6% przy ciśnieniu 100 MPa dla całego badanego szeregu homologicznego α, ω -dibromoalkanów (od C1 do C6).



Rys. 5. Zakresy ciśnienia, w których przecinają się izotermy współczynnika rozszerzalności termicznej α , ω -dibromoalkanów w funkcji ilości atomów węgla w cząsteczce homologu.

Wyniki przedstawione na rysunku 5 dla α,ω -dibromoalkanów, potwierdzają regułę zaobserwowaną uprzednio dla szeregu homologicznego alkanów [12] i α,ω -dichloroalkanów [H8], tj. zakres ciśnienia, gdzie występuje przecinanie się izoterm izobarycznego współczynnika rozszerzalności cieplnej wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce, przesuwają się w kierunku niższego ciśnienia.

Analiza składowych równania (6) dostarcza interpretacji występowania obszaru przecięcia. Pierwsza składowa tego równania opisuje eksponencjalny spadek wpływu strukturalnego cieczo, odpowiadającego normalnym warunkom ciśnienia. Drugi jego człon odpowiada izobarycznemu współczynnikowi rozszerzalności termicznej dla równomiernie sprężonej cieczo. Jakościowe przejście z pierwszych warunków do drugich, które zawiera jawną zależność od temperatury, wyznacza obecność obszaru przecięcia się izoterm α_p . Dodatkowo, należy zauważyć, że wyprowadzenie równania (6) jest oparte na eksponencjalnym charakterze odwrotnej zredukowanej fluktuacji (równanie 3), która odpowiada średnio jednorodnemu upakowaniu molekuł i dystrybucji przestrzeni międzycząsteczkowych.

Temperaturowa i ciśnieniowa zależność izobarycznego współczynnika rozszerzalności termicznej cieczo wraz z przecinaniem się jego izoterm w obszarze podwyższonego ciśnienia, była w piśmiennictwie analizowana szeroko z punktu widzenia grup cieczo o różnym charakterze chemicznym oraz eksperymentalnych technik pozwalających na wyznaczenie tej wielkości w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury [2-12]. Należy w tym miejscu podkreślić, że większość znanych aproksymacyjnych równań [4, 30], które odwzorowują obszar przecinających się izoterm α_p , zawiera w swojej konstrukcji zbiór odpowiednich,

ustalonych *a priori* założeń i uproszczeń. Natomiast proponowany w moich pracach model izotermicznego równania stanu jest wolny od wszelkich *a priori* postulatów o istnieniu obszaru przecinających się izoterm α_p , a co najważniejsze jego matematyczna konstrukcja, pozwalająca na teoretyczne przewidywanie takich obszarów, wywodzi się z podstawowych zasad termodynamiki statystycznej. Ponadto zaproponowany model równania stanu FT do przewidywania występowania bądź braku obszaru przecinających się izoterm α_p , nie wymaga danych eksperymentalnych otrzymanych w warunkach podwyższonego ciśnienia. Przeprowadzone badania wykazują bowiem, że równanie stanu FT odwzorowuje poprawnie obszary współlistnienia przecinających się izoterm α_p , bazując jedynie na eksperymencie wykonanym w warunkach ciśnienia atmosferycznego, którego stopień komplikacji jest dużo mniejszy od jakiegokolwiek eksperymentu wysokociśnieniowego.

Równanie (5), będące etapem pośrednim na drodze do izotermicznego równania stanu FT, służące do przewidywania gęstości skompresowanego układu ciekłego, posiada formę podobną do równania Tait'a, jednakże nie wymaga ono znajomości empirycznych parametrów κ i b równania (4) dla każdej izotermy z osobna. Parametry empiryczne κ i b oszacowuje się z eksperymentu akustycznego pod ciśnieniem atmosferycznym. Przeprowadzone na bazie danych eksperymentalnych testy porównawcze, potwierdziły eksponencjalny charakter referencyjnej funkcji $\nu(\rho_0)$. W konsekwencji współczynniki rozszerzalności cieplnej wraz z obszarem ich przecięcia, mogą być przewidywane na podstawie równania (6). Przykładowo procentowy błąd względny przewidywanych wartości α_p w przypadku dibromometanu pod ciśnieniem 100 MPa nie przekracza 4%, a dla wyższych homologów – 1,5%, co w głównej mierze jest wynikiem osłabienia efektu sąsiedztwa wraz ze wzrostem długości łańcucha halogenoalkanu.

Następnym krokiem w podjętych badaniach nad izotermicznym równaniem stanu FT, była jego modyfikacja, próba uproszczenia jego formuł [H9] na potrzeby modelowania procesów chemicznych. W pracach za cel postawiono sobie zwiększenie zdolności predykcyjnej izotermicznego równania stanu. Przedstawiona powyżej wersja równania stanu FT wymagała do oszacowania jego parametrów, danych eksperymentalnych gęstości ρ oraz współczynnika ściśliwości izotermicznej, κ_T , uzyskanych w warunkach ciśnienia atmosferycznego.

Zaproponowano zatem pewien uogólniony model łączący izotermiczne równanie stanu FT z bazą DIPPR (*Design Institute for Physical Properties*), będącą największym źródłem dokładnych danych termofizycznych [31].

W tych warunkach koniecznym stało się zaimplementowanie w równaniu FT gęstości ρ i współczynnika ściśliwości izotermicznej κ_T pochodzących z bazy DIPPR.

Dane gęstości w bazie DIPPR są opisane następującą zależnością temperaturową:

$$\rho_s = \frac{M_w A}{B^{1 + \left(1 - \frac{T}{C}\right)^D}} \quad (9)$$

gdzie: A, B, C, D to stałe materiałowe stabelaryzowane w bazie dla danej cieczy.

Niestety, druga konieczna wielkość, współczynnik ściśliwości izotermicznej κ_T nie jest przez bazę DIPPR indeksowany. Aby rozwiązać ten problem, wykorzystano uniwersalną zależność Brelvi'a i O'Connell'a [32], opisującą bezwymiarową ściśliwość cieczy ν_{BO} :

$$\nu_{BO} = \exp[-0.42704(\rho^* - 1) + 2.089(\rho^* - 1)^2 - 0.42367(\rho^* - 1)^3] - 1 \quad (10)$$

Relacja powyższa stosowana jest szeroko w literaturze do obliczeń ściśliwości izotermicznej κ_T [33]. W równaniu tym parametr ρ^* opisany jest relacją:

$$\rho^* = \xi \rho_s / \rho_c \quad (11)$$

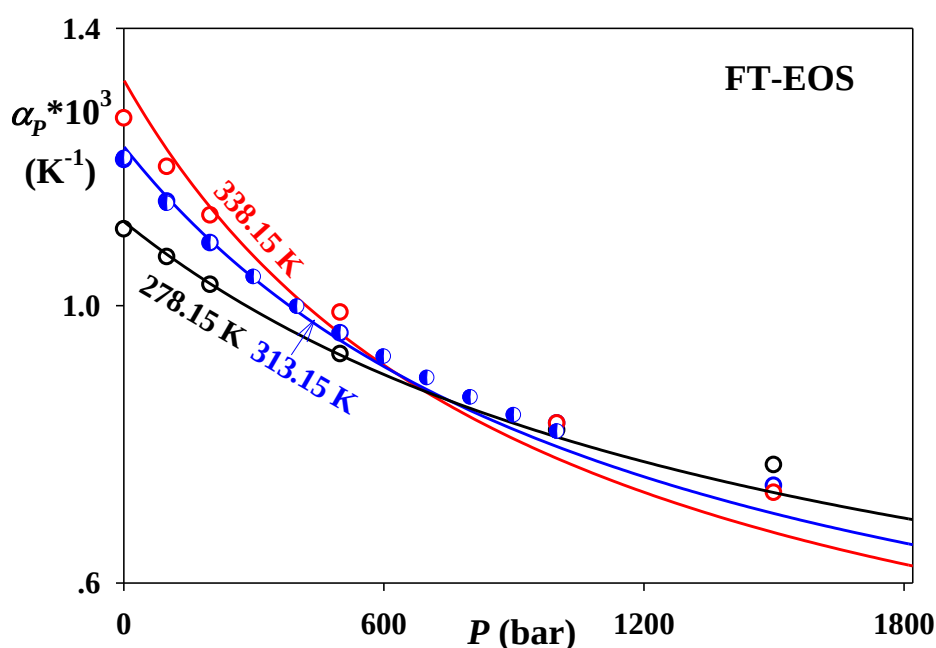
gdzie ρ_s – gęstość cieczy pozostającej w równowadze z parą nasyconą, ρ_c – gęstość krytyczna. Należy zauważyć, że dla $\xi = 1$, $\nu_{BO} = 0$ w punkcie krytycznym. Dla płynów będących w stanie termodynamicznym dalekim od stanu krytycznego $\nu_{BO} \gg 1$, co pozwala postulować termodynamiczną zbieżność równań (4) i (10). Pochodna logarytmu równania (10) prowadzi do współczynnika nachylenia k , wymaganego przez równanie stanu FT (równanie 5):

$$k = \xi \frac{1 + \nu_{BO}^{-1}}{\rho_c} (-0.42704 + 4.178(\rho^* - 1) - 1.27101(\rho^* - 1)^2) \quad (12)$$

Ciśnienie referencyjne P_0 w równaniu (5) zostało zastąpione wyrażeniem pochodzącym z bazy DIPPR:

$$P_0 = P_s = \exp \left[A' + \frac{B'}{T} + C' \log T + D' T^{E'} \right] \quad (13)$$

Powyższe modyfikacje prowadzą do zastąpienia równania (4) równaniem (10) w całym zakresie ciśnień, a tym samym eliminacji dopasowywalnego parametru b . Równanie (12) umożliwia obliczenie współczynnika nachylenia k równania (5), a równanie (13) referencyjne ciśnienie tegoż równania. Tym sposobem jedynym dopasowywalnym parametrem izotermicznego równania stanu FT jest współczynnik ξ , otrzymywany ze współczynnika ściśliwości izotermicznej pod ciśnieniem referencyjnym. Innymi słowy, otrzymany model równania stanu FT-DIPPR, opierając się na pojedynczych wartościach współczynnika ściśliwości izotermicznej otrzymanej z korelacji Brelvi'a i O'Connell'a, potrafi oszacować wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej wraz z obszarem jego przecięcia w całym zakresie ciśnienia. Na rysunku 6 przedstawiono przykładową ciśnieniową zależność trzech izoterm współczynnika rozszerzalności termicznej 1,2-dichloroetanu opisanych równaniem stanu FT-DIPPR.



Rys. 6. Ciśnieniowa zależność izobarycznego współczynnika rozszerzalności cieplnej α_p 1,2-dichloroetanu, ($\circ$) – dane doświadczalne z metody akustycznej, linia ciągła – równanie stanu FT-DIPPR.

Można zauważyć, że równanie stanu FT-DIPPR oddaje trend ciśnieniowej zależności współczynnika rozszerzalności termicznej. Niestety odwzorowanie obszaru przecinania się izoterm α_p jest mniej dokładne. Rzeczywisty, oparty o dane doświadczalne, obszar przecięcia się izoterm leży pomiędzy 120 MPa a 140 MPa, a model przewiduje go w okolicach ciśnienia 70 MPa. Wobec powyższego zaproponowany nowy model prognostyczny wymaga dalszych

modyfikacji celem podniesienia dokładności ilościowego opisu obszaru przecinających się izoterm izobarycznego współczynnika rozszerzalności cieplnej skompresowanych cieczy.

W pracy [H9] podjęto próbę opracowania nowego, jedno-parametrycznego izotermicznego równania stanu DIPPR-FT do opisu współczynnika rozszerzalności termicznej skompresowanych prostych układów ciekłych. Dzięki zaimplementowaniu korelacji termodynamicznych stosowanych w bazie DIPPR, udało się zredukować ilość dopasowywalnych parametrów z dwóch w równaniu FT do jednego w równaniu DIPPR-FT, bez potrzeby korzystania z termodynamicznych danych z eksperymentu ciśnieniowego. Niestety, obecna forma modelu DIPPR-FT, nie jest w stanie przewidzieć poprawnie obszaru przecinania się izoterm α_p . Planowane są dalsze modyfikacje rozwiniętego modelu, polegające między innymi na skorelowaniu dopasowywalnego parametru ξ z szeregiem homologicznymi różnej klasy związków, począwszy od alkanów, halogenoalkanów, amin, alkoholi, doili aż po ciecze jonowe. W rezultacie model ten ma spore szanse stać się prostym i niezawodnym narzędziem do przewidywania właściwości fizykochemicznych cieczy pod wysokim ciśnieniem.

Modelowanie równań stanu rodziny SAFT (*Statistical Association Fluid Theory*):

Do modelowania ciśnieniowo-temperaturowej zależności izobarycznego współczynnika rozszerzalności termicznej cieczy w warunkach wysokiego ciśnienia oraz przewidywania obszaru przecinania się izoterm α_p , wykorzystano również trzy nowoczesne równania stanu z rodziny SAFT (*Statistical Association Fluid Theory*), wywodzące się z termodynamicznej teorii perturbacji. W literaturze przedmiotu można znaleźć setki prac poświęconych różnym wersjom i modyfikacjom równań SAFT, w których udowodniono ich ogromne wartości predykcyjne. Niestety stopień komplikacji matematycznej tych równań, konieczność korzystania z dużej ilości danych doświadczalnych oraz dodatkowych – niezbędnych do estymacji parametrów równań – korelacji empirycznych, powoduje, że ich użyteczność niejednokrotnie może być kwestionowana.

Te uwarunkowania stały się przyczynkiem do prowadzeniem badań nad funkcjonalnością i efektywnością stosowania w badaniach trzech równań stanu SAFT.

W pracach [H7, H9] zostały porównane zdolności predykcyjne trzech równań stanu SAFT do przewidywania termodynamicznych właściwości skompresowanych α,ω -dihalogenoalkanów, w tym współczynnika rozszerzalności cieplnej. Po raz pierwszy

w literaturze przedmiotu użyto następujących równań stanu SAFT na potrzeby modelowania właściwości termofizycznych α, ω -dihalogenoalkanów:

- SAFT-VR Mie [34, **H7**], (*Statistical Associating Fluid Theory formed from Mie segments*),
- PC-SAFT [35, **H9**], (*Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory*),
- (CP-PC-SAFT) [36, **H9**], (*Critical Point-based Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory*).

Powyższe modele równań stanu zostały użyte w ich oryginalnej formie, bez jakichkolwiek modyfikacji, a szczegółowe ich wyprowadzenia i omówienia zostały przedstawione w oryginalnych pracach [34-36].

Wyrażenia matematyczne PC-SAFT, SAFT-VR Mie i CP-PC-SAFT są bardziej skomplikowane niż modeli FT-EoS i GDS. Komplikacja ta przekłada się na ich szersze zdolności predykcyjne. Ich zakres stosowalności nie ogranicza się tylko do fazy ciekłej prostych substancji. Potrafią one również opisać i odwzorować właściwości termodynamiczne układów w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury, zawierających kilka substancji w różnych stanach skupienia i ewoluujących przez różne przejścia fazowe. Ciekawym okazało się być sprawdzenie ich możliwości predykcyjnych w przewidywaniu nie tylko współczynnika rozszerzalności cieplnej ciekłych halogenoalkanów, ale również innych wielkości termodynamicznych takich, jak gęstość, prędkość propagacji dźwięku, współczynnik ściśliwości adiabatycznej, współczynnik ściśliwości izotermicznej, prężność par, ciśnienia wewnętrzne oraz pojemność cieplną. Dodatkowo sprawdzono również ich zdolności predykcyjne w przewidywaniu właściwości układów binarnych zawierających halogenoalkany.

W pracy [**H7**] pokazano, że równanie stanu SAFT-VR Mie dobrze przewiduje temperaturowo-ciśnieniową zależność α_p dla halogenoalkanów, a maksymalny błąd procentowy pomiędzy modelem a danymi eksperymentalnymi wynosi 2%.

Jak podkreślono już wcześniej, testem na jakość równania stanu, dotychczas niestosowanym w literaturze przedmiotu w odniesieniu do równań SAFT, jest sprawdzenie ich zdolności predykcyjnych w przewidywaniu obszaru przecinania się izoterm α_p . Jak wykazano w pracach [**H7**, **H9**] model CP-PC-SAFT praktycznie nie potrafi przewidzieć tego obszaru. Natomiast model PC-SAFT przewiduje obszar przecinających się izoterm α_p ,

ale jego rezultaty są błędne. W przeciwieństwie do niego model izotermiczny FT daje bardziej realistyczny opis izoterm α_p wraz z dokładniejszym przewidywaniem obszaru ich wzajemnego przecinania się. Niewątpliwą zaletą modelu CP-PC-SAFT w porównaniu z resztą modeli jest jego zdolność w idealnym przewidywaniu ciśnieniowego charakteru ciśnienia wewnętrznego. W przeciwieństwie do SAFT VR-Mie i CP-PC-SAFT, PC-SAFT nie nadaje się zaś do jednoczesnego modelowania właściwości układów w stanie krytycznym oraz podkrytycznym. Dodatkowo model ten jest mało skutecznym estymatorem prędkości propagacji dźwięku w cieczech oraz współczynników ściśliwości, natomiast jest doskonałym narzędziem teoretycznym do modelowania równowag fazowych. Ostatnio Polishuk [37] wykazał, że modele równań stanu z rodziny SAFT, mogą w pewnych warunkach wykazywać niefizyczne ujemne pojemności cieplne (co jest zaprzeczeniem II zasady termodynamiki), nierealne przecięcia ich izoterm przy wysokich ciśnieniach, występowanie dodatkowych punktów krytycznych oraz fikcyjnych równowag fazowych.

Analiza wyników modelowania współczynnika rozszerzalności cieplnej halogenolakanów za pomocą równań stanu z rodziny SAFT prowadzi do zaskakujących wniosków. Mianowicie, żaden z tych modeli, pomimo tak ogromnych sukcesów w modelowaniu równowag fazowych oraz innych wielkości termodynamicznych niż α_p , nie był w stanie poprawnie przewidzieć obszaru ciśnienia przecinających się izoterm α_p . Jedynie, najnowsza odmiana modelu SAFT, równanie stanu SAFT-VR Mie, pozwoliło przewidzieć ciśnieniową zależność α_p z błędem 2%.

Wnioski

Podjmując badania nad właściwościami fizykochemicznymi skompresowanych halogenopochodnych alkanów, których efektem miało być określenie współczynnika rozszerzalności cieplnej tych związków oraz zdefiniowanie funkcjonalnych metod eksperymentalnych (badawczych) oraz teoretycznych narzędzi obliczeniowych, kierowałem się nie tylko względami poznawczymi, ale i użytecznymi. Znaczenie tych związków jest powszechnie dostrzegane w środowisku naukowym, czego dowodem jest zorganizowanie pod auspicjami IUPAC trzech międzynarodowych konferencji, których byłem aktywnym uczestnikiem, poświęconych tylko halogenoalkanom, tj.: *Thermochemical, Thermodynamic and Transport Properties of Halogenated Hydrocarbons and Mixtures* Piza (1999), Paryż

(2001) i Rostok (2002). Ta klasa związków jest niezwykle ważna z technologicznego punktu widzenia. Używane są bowiem często w przemyśle jako półprodukty w wielu procesach chemicznych oraz jako płyny robocze i czynniki chłodnicze w wielu instalacjach.

Znajomość ich podstawowych termodynamicznych właściwości jest zatem niezmiernie istotna z praktycznego punktu widzenia. Bez wątpienia do wielkości tych należy zaliczyć: współczynnik rozszerzalności cieplnej, współczynnik ściśliwości izotermicznej oraz pojemności cieplne, które łącznie służą do wyznaczenia bilansów materiałowych i energetycznych przy projektowaniu procesów technologicznych.

Przedstawione w jednotematycznym cyklu publikacji moje osiągnięcie naukowe pozwoliło na zweryfikowanie przydatności akustycznej i tranzycyjometrycznej metody badawczej do wyznaczania powyższych wielkości z równoczesnym założeniem, że każda z nich może skutecznie sprawdzić poprawność wyników otrzymanych za pomocą drugiej. Przeprowadzona analiza dostępnych teoretycznych narzędzi obliczeniowych, której efektem była modyfikacja istniejącego równania stanu oraz propozycja nowego, wykazała z kolei, że stanowić one mogą skuteczny instrument weryfikujący prawidłowość danych eksperymentalnych, a przy przeprowadzeniu dalszych badań nawet, w niektórych przypadkach, zastąpić czasochłonne prace eksperymentalne.

Zapoznając się ze stanem dorobku nauki z zakresu modelowania termodynamicznego dostrzegłem dążenie do opracowania jednego, uniwersalnego i niezawodnego równania stanu, opisującego właściwości materii w szerokim zakresie zmienności parametrów stanu. W piśmiennictwie sformułowano pogląd, że tym wymogom odpowiada rodzina równań SAFT, które oprócz spełnienia powyższego założenia, potrafią również poprawnie opisać ewolucję równowag fazowych układu oraz występowanie punktów krytycznych.

W moim przekonaniu to założenie jest trudne do zrealizowania w sposób pewny i niezawodny. Każdy taki model równania stanu (aspirujący do miana uniwersalnego) posiada bowiem skomplikowaną strukturę matematyczną, a co za tym idzie należy się liczyć z tym, że może być obciążony marginesem błędu, wynikającym z prawdopodobieństwa niezgodnego z rzeczywistością wyznaczania metodą numeryczną niefizycznych właściwości układu. Tę okoliczność należy zatem uwzględniać przy stosowaniu równań stanu w badaniach. Niemniej przeprowadzone przeze mnie badania potwierdziły, że modele z rodziny równań stanu SAFT, są doskonałymi estymatorami gęstości, prędkości dźwięku, ściśliwości, zarówno czystych halogenoalkanów, jak i ich mieszanin oraz równowag fazowych w szerokim

zakresie ciśnienia, natomiast gorzej sobie radzą z przewidywaniem ciśnieniowej zależności α_p i obszarów ich przecinania się.

Podjęte przeze mnie eksperymentalne i teoretyczne badania nad termodynamicznymi własnościami ciekłych α,ω -dihalogenoalkanów w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury ze szczególnym uwzględnieniem współczynnika rozszerzalności termicznej, stanowią doskonałą bazę nie tylko do modelowania praktycznych aspektów procesów technologicznych z użyciem tych związków, ale również są punktem wyjścia do konstrukcji zarówno fenomenologicznych, jak i statystycznych teorii nieasocjujących jednofazowych układów ciekłych.

Wyprowadzając izotermiczne równanie stanu FT, zaproponowałem nową metodologię opartą o podstawy termodynamiki statystycznej wyznaczania współczynnika rozszerzalności termicznej skompresowanych cieczy, pozwalającą analizować jego zachowanie w powiązaniu z fluktuacyjnymi i strukturalnymi właściwościami cieczy. Dodatkowo, nowe dwuparametrowe równanie stanu FT, ma szereg praktycznych zalet w porównaniu z innymi modelami. Dokładnie opisuje ono ciśnieniowe zachowanie α_p w pełnym zakresie ciekłości badanych obiektów, a jego stosunkowo prosta matematyczna konstrukcja, daje wiarygodne wartości α_p w całym zakresie ciśnienia i temperatury, bez konieczności wykonywania żmudnych i kosztownych oraz czasochłonnych pomiarów przy wysokich ciśnieniach. Wreszcie, zaproponowany nowy model FT, spełnia również wymagania w zakresie dokładności dla zastosowań w modelowaniu praktycznych procesów chemicznych. Zwrócić należy uwagę, że zmodyfikowane i zaadoptowane do modelowania α_p ciekłych halogenoalkanów równanie stanu GDS, pierwotnie wykorzystywane do opisu cieczy lepkich oraz zjawisk fizycznych zachodzących w pobliżu przejścia fazowego ciecz-szkło, spełnia swoje funkcje również w odniesieniu do przewidywania obszaru przecinania się izoterm α_p oraz opisywania temperaturowo-ciśnieniowej zależności α_p skompresowanych halogenoalkanów.

Przedstawiony cykl dziewięciu prac stanowi część mojego dorobku naukowego, który poświęcony jest opisowi wybranych zagadnień dotyczących termodynamicznych właściwości ciekłych halogenopochodnych alkanów w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury. Przystawiono skrócony opis wyników moich badań, szeroko zaprezentowanych w powyżej wskazanych pracach, stanowi osiągnięcie naukowe, w którego powstaniu mój wkład był

dominujący. Jako załącznik dołączam oświadczenia naukowców, którzy współpracowali ze mną przy opracowaniu poszczególnych aspektów analizowanej tezy badawczej. Należy podkreślić, że aktywnie uczestniczyłem w pracy koncepcyjnej, planowaniu eksperymentów, pomiarach, analizie danych, obliczeniach, modelowaniu matematycznym równań stanu, teoretycznym opracowywaniu podstaw nowych równań stanu, modyfikacjach istniejących równań stanu, jak również na każdym etapie procesu tworzenia i redagowania publikacji.

Najważniejsze osiągnięcia zaprezentowane w pracach należących do cyklu habilitacyjnego

- A. Zmodyfikowałem i zastosowałem równanie stanu GDS do modelowania współczynnika rozszerzalności termicznej skompresowanych halogenoalkanów. [H5, H8]
- B. Bazując na podstawowych relacjach termodynamiki statystycznej i teorii fluktuacji, celem modelowania współczynnika rozszerzalności termicznej skompresowanych halogenoalkanów, opracowałem dwuparametrowe izotermiczne równanie stanu FT, które następnie zmodyfikowałem do jednoparametrowego modelu DIPPR-FT, stosując korelacje termodynamiczne bazy danych AIChE DIPPR. [H6, H9]
- C. Po raz pierwszy w literaturze przedmiotu, zastosowałem równania stanu z rodziny SAFT do opisu współczynnika rozszerzalności cieplnej halogenoalkanów w obszarze wysokiego ciśnienia oraz sprawdziłem ich zdolności predykcyjne w przewidywaniu innych wielkości termodynamicznych, zarówno czystych halogenopochodnych alkanów, jak i ich mieszanin w obszarze wysokiego ciśnienia. [H7, H9]
- D. Wykorzystując metodę akustyczną oraz tranzycjometryczną, opracowałem – niewyznaczoną dotychczas na tak szeroką skalę - charakterystykę eksperymentalną wysokociśnieniowych termodynamicznych właściwości szeregów homologicznych α,ω -dibromoalkanów i α,ω -dichloroalkanów, w tym dokonałem pełnej analizy temperaturowo-ciśnieniowych regularności współczynnika rozszerzalności termicznej halogenoalkanów. [H1-H9]

Literatura uzupełniająca

- [1] Nicolas, J.J; Gubbins, K.E.; Streett W.B. and Tildesley D.J., Equation of state for the Lennard-Jones fluid, *Molecular Physics* **1979**, 37 (5), 1429.
- [2] Ter Minassian, L.; Pruzan, Ph. High-pressure expansivity of materials determined by piezo-thermal analysis. *J. Chem. Thermodyn.* **1977**, 9, 375.
- [3] Randzio S.L. An attempt to explain thermal properties of liquids at high pressures. *Physics Letters A*, **1986**, 117 (9), 473.
- [4] Baonza, V. G.; Alonso, M. C., and Delgado, J. N., Extended analytical equation of state for liquids from expansivity data analysis, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10813.
- [5] Randzio, S.L.; Deiters, U.K., Thermodynamic testing of equations of state of dense simple liquids. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1179.
- [6] Deiters, U.K.; Randzio, S.L., The equation of state for molecules with shifted Lennard-Jones pair potentials. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, 103, 199.
- [7] Randzio, S. L.; Grolier, J. -P. E.; Quint, J. R.; Eatough, D. J.; Lewis, E. A.; Hansen, L. D. *n*-Hexane as a model for compressed simple liquids. *Int. J. Thermophys.* **1994**, 15, 415.
- [8] Cerdeiriña, C. A.; Tovar, C. A.; González-Salgado, D.; Carballo, E.; Romani, L. Isobaric thermal expansivity and thermophysical characterization of liquids and liquid mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 5230.
- [9] Taravillo, M.; Baonza, V. G.; Caceres M.; Nunez, J. Thermodynamic regularities in compressed liquids: I. The thermal expansion coefficient. *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, 15, 2979.
- [10] Troncoso, J.; Cerdeiriña, C. A.; Navia, P.; Sanmamed, Y. A.; González-Salgado, D.; Romani, L. Unusual Behavior of the Thermodynamic Response Functions of Ionic Liquids, *J. Chem. Phys. Lett.* **2010**, 1, 211.
- [11] Tellez-Arredondo, P.; Medeiros, M.; Piñeiro, M. M.; Cerdeiriña, C. A. Loci of extrema of thermodynamics response functions for the Lennard-Jones fluid, *Molecular Physics* **2011**, 109, 2443.
- [12] Troncoso, J.; Navia, P.; Romani, L.; Bessieres D.; Lafitte, T. On the isobaric thermal expansivity of liquids. *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 094502-1.
- [13] Jenner, G. and Millet, M., Relations pression – volume – température des bromures d'alcoyle primaires. 6. Compression du bromo-1-hexane et du bromo-1-heptane. *High Temp. – High Pressures* **1973**, 5 (2), 145.
- [14] Kehiaian, H. V.; Grolier, J. -P. E.; Benson, G. C. Thermodynamics of organic mixtures. A generalized quasichemical theory in terms of group surface interactions. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1978**, 75, 1031.
- [15] Guggenheim, E. A. *Mixtures*; Oxford University Press: London, **1952**.

- [16] Blaisot, J. B.; Daridon, J. -L.; Garsi, C.; Gastaldi, P.; Grolier, J. -P.; Honnet, S.; Loyer, B.; Manuelli, P.; Mees, L.; Mokbel, I.; Reveille, B.; Saliba, R.; Zellat, M. Nadia_bio: New Advanced Diagnosis for Diesel Injection Analysis and bio fuels. A federative project around hydraulics of CR systems. International Conference: Diesel Powertrain, Innovative Technologies for Future Emissions Targets, Rouen, France – INSA, **2012**.
- [17] Grzybowski, A.; Koperwas, K.; Paluch, M. Equation of state in the generalized density scaling regime studied from ambient to ultra-high pressure conditions. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 044502.
- [18] Grzybowski, A.; Haracz, S.; Paluch, M.; Grzybowska, K. Density Scaling of Supercooled Simple Liquids Near the Glass Transition. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 11544.
- [19] Grzybowski, A.; Grzybowska, K.; Paluch, M.; Swiety, A.; Koperwas, K. Density scaling in viscous systems near the glass transition. *Phys. Rev. E* **2011**, *83*, 041505.
- [20] Grzybowski, A.; Paluch, M.; Grzybowska, K. Comment on “Density scaling of the diffusion coefficient at various pressures in viscous liquids”. *Phys. Rev. E* **2010**, *82*, 013501.
- [21] Grzybowski, A.; Koperwas, K.; Swiety-Pospiech, A.; Grzybowska, K.; Paluch, M. Activation volume in the density scaling regime: Equation of state and its test by using experimental and simulation data. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 054105.
- [22] Paluch, M.; Haracz, S.; Grzybowski, A.; Mierzwa, M.; Pionteck, J.; Rivera-Calzada, A.; Leon, C. A Relationship between Intermolecular Potential, Thermodynamics, and Dynamic Scaling for a Supercooled Ionic Liquid. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 987.
- [23] Böhling, L.; Ingebrigtsen, T. S.; Grzybowski, A.; Paluch, M.; Dyre, J. C.; Schröder, T. B. Scaling of viscous dynamics in simple liquids: theory, simulation and experiment. *New J. Phys.* **2012**, *14*, 113035.
- [24] Böhling, L.; Ingebrigtsen, T. S.; Grzybowski, A.; Paluch, M.; Dyre, J. C.; Schröder, T. B. Scaling of viscous dynamics in simple liquids: theory, simulation and experiment. *New J. Phys.* **2012**, *14*, 113035-1.
- [25] Fowler, R.H.; Guggenheim, E.A. Statistical thermodynamics of super-lattices. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1940**, *174*, 189.
- [26] Sanchez, I.C.; Lacobme, R.H. An elementary molecular theory of classical fluids. Pure fluids. *J. Phys. Chem.*, **1976**, *80* (21), 2352.
- [27] Goncharov, A.L.; Melent’ev, V.V.; Postnikov, E.B. Limits of structure stability of simple liquids revealed by study of relative fluctuations, *Eur. Phys. J. B*, **2013**, *86*, 357.
- [28] Postnikov, E.B.; Goncharov, A.L.; Melent’ev, V.V. Tait equation revisited from the entropic and fluctuational points of view. *Int. J. Thermophys.* **2014**, *35*, 2115.
- [29] Onoda, G.Y.; Liniger, E.G. Random loose packings of uniform spheres and the dilatancy onset. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 2727.
- [30] Alba, C.; Ter Minassian, L.; Denis, A.; Soulard, A. Reduction into a rational fraction of a thermodynamic property of the liquid state: Experimental determinations in the case of CO₂ and n-butane. Extension to the other properties, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 384.

- [31] Rowley, R. L.; Wilding, W. V.; Daubert, T. E.; Danner, R. P.; Adams, M.E. *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: DIPPR: Data Compilation*. Taylor & Francis, New-York, 2012.
- [32] Brelvi, S.W.; O'Connell, J.P. Corresponding States Correlations for Liquid Compressibility and Partial Molal Volumes of Gases at Infinite Dilution in Liquids. *AIChE J.* **1972**, *18*, 1239.
- [33] Olson, J. D.; Wilson, L. C. Benchmarks for the Fourth Industrial Fluid Properties Simulation Challenge. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *274*, 10.
- [34] Lafitte, T.; Apostolakou, A.; Avendaño, C.; Galindo, A.; Adjiman, C.S.; Müller, E.A.; Jackson, G. Accurate Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules Formed from Mie Segments. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 154504.
- [35] Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: an Equation of State based on a Perturbation Theory for chain molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1244.
- [36] Polishuk, I. Standardized Critical Point-Based Numerical Solution of Statistical Association Fluid Theory Parameters: The Perturbed Chain-Statistical Association Fluid Theory Equation of State Revisited. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 14127.
- [37] Polishuk, I. About the numerical pitfalls characteristic for SAFT EOS models. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *298*, 67.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Symbole **A1-A25** odnoszą się do publikacji znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports*, natomiast **D1-D6** to prace spoza tej bazy. Oznaczenia **H1-H9** odnoszą się do moich publikacji należących do cyklu monotematycznych prac o spójnej tematyce. Kompletna lista artykułów **A1-A25** oraz **D1-D6** znajduje się na końcu niniejszego autoreferatu.

W dotychczasowej pracy naukowej zaangażowany byłem również w następujących projektach badawczych:

- 1) Badania eksperymentalne oraz analiza termodynamiczna binarnych mieszanin ciekłych, zawierających związki asocjujące oraz nieasocjujące [D1, D2, A3, A5, A7, A9, A11, A21].
- 2) Termodynamiczne oraz akustyczne badania nowej klasy związków – cieczy jonowych [A15, A16, A17].

- 3) Konstrukcja oraz modyfikacja wysokociśnieniowej aparatury ultradźwiękowej, polegająca na poszerzeniu zakresu pomiarowego ciśnienia [A6].
- 4) Rozwijanie nowych technik estymacji pojemności cieplnych czystych ciekłych halogenoalkanów w oparciu o metody udziałów grupowych z uwzględnieniem wewnątrzcząsteczkowego efektu bliskości (*proximity effect*) [A1, A2, A4].
- 5) Podczas pobytu na stażu podoktorskim w Laboratorium Termodynamicznym im. E. Hala w Czeskiej Akademii Nauk w Pradze (2005), brałem udział w **europejskim projekcie Nr. NAS2 72074 w ramach 5-ego Programu Ramowego - BEMUSAC** ("Właściwości wieloskładnikowych układów w warunkach podwyższonego ciśnienia"; ang. "*Behaviour of multiphase systems under super-ambient conditions*"), gdzie pod kierunkiem naukowych prof. Ivana Wichterle zajmowałem się badaniem wysokociśnieniowych równowag fazowych układów zawierających halogenoalkan w nadkrytycznym dwutlenku węgla. Uzyskane dane eksperymentalne modelowałem z użyciem kubicznych równań stanu, równaniami stanu SAFT oraz modelem łączącym teorię termodynamiczną i kwantową - COSMO-RS [A23].
- 6) Podczas pobytu na stażu podoktorskim w Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymeres, Universite Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, we Francji (2005 – 2006) uczestniczyłem w projekcie: "*Transport Properties, Thermophysical Properties and Thermal Characterization of Materials Over Extended Temperature and Pressure Ranges By Scanning Transitiometry*", gdzie pod opieką naukową światowej klasy termodynamika prof. Jean-Pierre Grolier, zajmowałem się pracami konstrukcyjnymi nad nowym typem naczynia kalorymetrycznego do pomiarów dyfuzyjności cieplnej materiałów proszkowych z użyciem tranzycjometru.
- 7) Podczas ponownego pobytu na stażu podoktorskim w Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymeres, Universite Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, we Francji (2009 – 2011) uczestniczyłem w projekcie rządu francuskiego oraz sieci naukowo-przemysłowej: **NADIA-bio (New Advance Diesel Injection Diagnosis for bio fuels)**, w ramach projektu *Centrum Badań i Rozwoju Konkurencyjności Mov'eo*. Głównym koordynatorem projektu była firma Renault.

Przed dopuszczeniem mnie do udziału w tym projekcie zobowiązany zostałem do zwania umowy, określającej zasady prowadzenia badań przez wszystkich jego wykonawców. W treści wspomnianej umowy zawarta została klauzula, określająca status badań jako niejawnych (klauzula poufności), formułującą zakaz publikowania (podawania do publicznej wiadomości) wyników badań uzyskanych w ramach powyższego projektu. Mogłem ewentualnie przedstawić je wraz z wyprowadzonymi konkluzjami naukowymi w polskim postępowaniu awansowym pod warunkiem, że postępowanie to zostanie przeprowadzone w trybie niejawnym z obowiązkiem zachowania poufności przez wszystkich członków komisji awansowej. Brak odnośnych regulacji prawnych wykluczył możliwość zaprezentowania wyników naukowych mojego udziału w projekcie NADIA-bio w pełnym zakresie w polskim postępowaniu awansowym.

W projekcie NADIA-bio zajmowałem się eksperymentalnym wyznaczeniem termodynamicznych właściwości paliw nowej generacji w ekstremalnych warunkach temperatury i ciśnienia (243 K – 432 K, aż do 200 MPa) zsyntezowanych przez francuski koncern TOTAL. Przy użyciu techniki tranzycyjometrycznej otrzymywanymi wielkościami były rozszerzalności cieplne, ściśliwości izotermiczne oraz pojemność cieplna paliw w szerokim zakresie zmienności parametrów stanu. Uzyskane dane eksperymentalne były używane przez firmy z branży motoryzacyjnej (Renault, PSI i Delphi) do modelowania termodynamiki procesów wtrysku paliwa oraz do prac projektowych nowego komercyjnego układu wtrysku paliwa, zaadoptowanego do nowej generacji biopaliw. Biorąc udział w tym przedsięwzięciu, miałem możliwość zapoznać się z *know-how* projektowania układów wtrysku paliwa oraz z praktycznymi aspektami użycia termodynamicznych wysokociśnieniowych właściwości paliw do numerycznego modelowania procesu wtrysku paliwa. Dodatkowo, byłem aktywnym członkiem comiesięcznych posiedzeń grupy – komitetu pilotującego (*Comité de Pilotage*), raportującego postępy badań. Do publikacji dopuszczono jedynie dwie prace [A10 H3, A12 H4]. Wiedza i doświadczenie zdobyte podczas projektu stały się inspiracją dla sformułowania tezy, która stała się kanwą badań habilitacyjnych. Udział w tym projekcie przyczynił się w konsekwencji do mojego rozwoju naukowego oraz poszerzył moje horyzonty patrzenia na możliwości aplikacyjnego zastosowania badań podstawowych.

- 8) W ramach współpracy z Zakładem Technologii Chemicznej Instytutu Chemii, UŚ podjąłem badania modelowe nad aktywnością antyoksydacyjną produktów spożywczych, gdzie zaproponowałem model pozwalający wyznaczyć tę wielkość w oparciu o zredukowaną liczbę danych, bez konieczności wykonywania wielu etapów żmudnego eksperymentu EPR [A24].
- 9) W związku z prowadzeniem zajęć z informatyki na kierunku Informatyka na Wydziale Mat-Fiz-Chem UŚ, podjąłem badania na temat praktycznych aspektów bezpieczeństwa rejestru systemu operacyjnego Windows. Badania te doprowadziły do wydania trzech książek, podręcznych przewodników w wydawnictwie Helion [D4, D5, D6]
- 10) We współpracy z dr. Henry Kehiaian, ITODYS, VII Uniwersytet Paryski, Francja, w latach 2005 r. – 2008 r. zajmowałem się tworzeniem elementów oprogramowania do wizualizacji i konwersji termodynamicznych baz danych dla Wydawnictwa Springer Verlag: *"Conversion and Visualization of Thermodynamic Databases Using C++ and Component Object Model (COM)"*. Po śmierci dra H.Kehiaiana dalsze prace w latach 2009 r. – 2010 r., były kontynuowane we współpracy z prof. Ivanem Cibulką, z Katedry Chemii Fizycznej, Uniwersytetu Chemicznego i Technologicznego z Pragi.

6. Plany naukowo-badawcze

W ramach dotychczasowej współpracy międzynarodowej i krajowej oraz wspólnych projektów grantowych, chciałbym kontynuować badania nad właściwościami fizykochemicznymi skompresowanych cieczy metodą akustyczną i tranzyjometryczną. W odniesieniu do prac nad modelowaniem równań stanu chciałbym poszerzyć je o układy asocjujące oraz dalszą modyfikację rozwiniętych dotychczas modeli.

We współpracy z Zakładem Technologii Chemicznej Instytut Chemii UŚ, chciałbym kontynuować modelowanie matematyczne właściwości antyoksydacyjnych produktów spożywczych. We wrześniu 2015 r. został złożony wspólny wniosek grantowy do NCN

(Sonata Bis): "Pojemność antyoksydacyjna: Standaryzacja procedury wyznaczania metodą spektroskopii EPR i matematyczne modelowanie".

Planuje również we współpracy ze światowej sławy termodynamikami: prof. Jean-Pierre Grolier (Francja) oraz prof. Emmerich Wilhelm (Austria), prowadzenie badań nad termodynamicznymi aspektami bezpośrednich pomiarów izochorycznej pojemności cieplnej cieczy pod ciśnieniem par własnych. Dodam, że w tym zakresie prace są zaawansowane.

We współpracy z dr. Severine Boyer (Francja) podjęte zostaną badania nad termofizycznymi właściwościami układów polimerowych i ich interakcji z gazami w ekstremalnych warunkach ciśnienia i temperatury. Badania te będą miały charakter aplikacyjny i pozwolą zaprojektować nowego typu uszczelnienia wyeksponowane na drastyczne warunki środowiskowe.

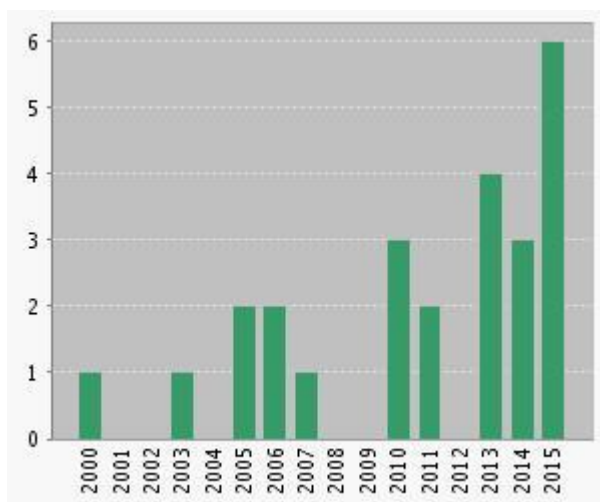
Planuje ponadto we współpracy z prof. dr hab. Tadeuszem Niezgodą (Wojskowa Akademia Techniczna) badania nad poprawieniem kinetyki desorpcji gazu łupkowego.

Z kolei niezwykle ciekawym i obiecującym projektem w ramach współpracy z dr. hab. K.Kamińskim z Instytutu Fizyki UŚ, wydaje się też być użycie kalorymetrii wysokociśnieniowej do badań kinetyki reakcji Dielsa-Aldera, polimeryzacji, mutarotacji i tautomeryzacji w układach ograniczonych przestrzennie.

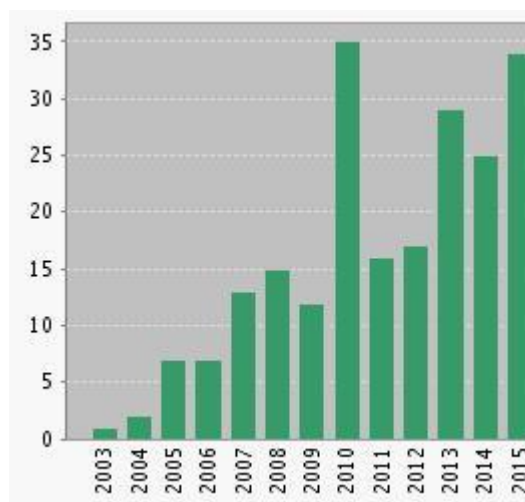
7. Dane bibliometryczne

A) Statystyka publikacji zgodnie z Bazą ISI Web od Science na dzień 20.10.2015 r.

Ilość publikacji



Liczba cytowań



Ilość publikacji: 25

Ilość cytowań: 213

Ilość cytowań z wyłączeniem autocytowań: 159

H index: 9

B) Projekty badawcze

- 1) Fundacja na rzecz Nauki i Technologii Polskiej - 124/2009, (XII 2009 r. – VII 2012): wykonawca projektu „*Zakup tranzycjometru wraz z wyposażeniem*”.
- 2) Staż podoktorski w Czeskiej Akademii Nauk, Laboratorium termodynamiczne im.E.Hala w Pradze, wykonawca w projekcie Unii Europejskiej w ramach 5 Programu Ramowego No. NAS2 72074, 2005, - BEMUSAC ("*Behaviour of multiphase systems under super-ambient conditions*"), zarządzający projektem prof. Ivan Wichterle.
- 3) Staż podoktorski w Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymeres, Universite Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, Francja (2005 r.-2006 r.) finansowany przez *Ministre delegue a l'enseignement et a la Recherche*, wykonawca w projekcie "*Transport Properties, Thermophysical Properties and Thermal Characterization of Materials Over Extended Temperature and Pressure Ranges By Scanning Transitiometry*", zarządzający projektem prof. Jean-Pierre Grolier.
- 4) Staż podoktorski w Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymeres, Universite Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France (2009 r.-2011 r.), wykonawca w projekcie rządu francuskiego, EJ 3199 - NADIA-bio (*New Advance Diesel Injection Diagnosis for bio fuels*) – numer 08 2 90 6382, finansowany przez *Direction Générale des Entreprises France Ministère de l'Economie, de l'Industrie et de l'Emploi*. Mov'eo francuski klaster sieci naukowo-przemysłowej zarządzany przez dr. Patrick Gastaldi (Renault). **Badania naukowe prowadzone z wyłączeniem prawa podawania ich wyników do publicznej wiadomości (badania niejawne) – umowa o prowadzeniu badań zawierała klauzulę poufności formułującą zakaz publikowania wyników badań uzyskanych w ramach powyższego projektu**
- 5) Rezerwa JM Rektora Uniwersytetu Śląskiego (2005 r.), wykonawca w projekcie: “*Zastosowanie metod akustycznych w badaniach podstawowych i stosowanych cieczy. Wyznaczenie podstawowych właściwości fizykochemicznych cieczy w funkcji temperatury*”.
- 6) Rezerwa JM Rektora Uniwersytetu Śląskiego (2007 r.), wykonawca w projekcie: “*Wysokociśnieniowe badania paliw oraz biopaliw*”.

C) Zgłoszenia patentowe

Brak

6. Lista wszystkich publikacji

- 1) **D1.** Bebek K., Chorażewski M., Filosek G., Ernst S., Ultradźwiękowe badanie asocjacji 3-metylopyrazolu w cykloheksanie, *Molecular & Quantum Acoustics* 1998, 19, 27.
- 2) **A1.** Ernst S.; Chorażewski M.; Tkaczyk M.; Góralski P., Heat Capacities and densities of α,ω -dibromoalkanes as Functions of Temperature. A Group Additivity Analysis. *Fluid Phase Equil.* 2000, 174, 33-39.
- 3) **A2.** Góralski P.; Tkaczyk M.; Chorażewski M., DSC Measurements of Heat Capacities of α,ω -Dichloroalkanes Within the Temperature Range from 284.15 K to 353.15 K. A Group Additivity Analysis, *J. Chem. Eng. Data* 2003, 48 (3), 492-496.
- 4) **A3.** Zorębski E., Chorażewski M., Tkaczyk M., Excess molar heat capacities for (1-butanol + 1,3-butanediol) at temperatures from (285 to 353) K, *J. Chem. Thermodynamics* 2005, 37, 281-287.
- 5) **A4.** Chorażewski M., Góralski P., Tkaczyk M., Heat Capacities of 1-chloroalkanes and 1-bromoalkanes within the temperature range from 284.15 K to 353.15 K A group additivity and molecular connectivity analysis, *J. Chem. Eng. Data* 2005, 50 (2), 619 - 624.
- 6) **A5.** Chorażewski M., Tkaczyk M., Heat Capacity, Speed of Ultrasound, and Density for 1,5-Dibromopentane + Heptane within the Temperature Range from 293.15 K to 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 1825 - 1831.
- 7) **A6.** Dzida M., Chorażewski M., Zorębski M., Mańka R., Modifications of a high pressure device for speed of sound measurements in liquids, *Journal de Physique IV*, 2006, 137, 203-207.
- 8) **A7.** Chorażewski M., Thermophysical and Acoustical Properties of the Binary Mixtures 1,2-Dibromoethane + Heptane within the Temperature Range from 293.15 K to 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52, 154 - 163.
- 9) **D2.** Marczak W., Chorazewski M., The role of water in clustering of 3-methylpyridine in aqueous solutions, *Ультразвук и термодинамические свойства веществ*, 2008, 36, 72-75.
- 10) **A8. H1.** Chorazewski M., Skrzypek M., Thermodynamic and acoustic properties of 1,3-dibromopropane and 1,5-dibromopentane within the temperature range from 293 K to 313 K and pressures up to 100 MPa, *International Journal of Thermophysics*, 2010, 31, 26-41
- 11) **A9. H2.** Chorażewski M., Góralski P., Hrynko M., Grolier J-P., Wilhelm E., Thermodynamic and acoustic properties of mixtures of 1,6-dichlorohexane with heptane from (293 – 313) K, *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 5471-5477.

- 12) **A10. H3.** Chorażewski M., Grolier J-P., Randzio S.L., Isobaric thermal expansivities of toluene measured by scanning transitionometry at temperatures from (243 to 423) K and pressures up to 200 MPa, *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 5489-5496.
- 13) **A11.** Przybyła A., Chorażewski M., Zorębski E., Marczak W., Thermodynamic and Acoustic Properties of Mixtures of Dibromomethane + Heptane, *International Journal of Thermophysics*, 2011, 32, 852-866.
- 14) **A12.H4.** Chorażewski M., Dergal F., Sawaya T., Mokbel I., Grolier J-P.E., Jose J., Thermophysical properties of Normafluid (ISO 4113) over wide pressure and temperature ranges, *Fuel*, 2013, 105, 440-450.
- 15) **A13.** Chorażewski M., Dzida M., Zorębski E., Zorębski M., Density, speed of sound, heat capacity, and related properties of 1-hexanol and 2-ethyl-1-butanol as function of temperature and pressure, *J. Chem. Thermodynamics* 2013, 58, 389-397.
- 16) **A15.** Dzida M., Chorażewski M., Geppert-Rybczyńska M., Zorębski E., Zorębski M., Żarska M., Czech B., Speed of Sound and Adiabatic Compressibility of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide under Pressures up to 100 MPa, *J. Chem. Eng. Data* 2013, 58, 1571-1578.
- 17) **A16.** Dzida M., Zorębski E., Chorażewski M., Heintz A., Ścisliwość cieczy jonowych jako płynów hydraulicznych, *Przemysł Chemiczny*, 2013, 92, 1595-1597.
- 18) **A17.** Jacquemin J., Feder-Kubis J., Zorębski M., Grzybowska K., Chorażewski M., Hensel-Bielówka S., Zorębski E., Paluch M., Dzida M., Structure and thermal properties of salicylate-based-protic ionic liquids as new heat storage media. COSMO-RS structure characterization and modeling of heat capacities. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 3549-3557.
- 19) **A18. H5.** Chorażewski M., Grzybowski A. and Paluch M., The complex, non-monotonic thermal response of the volumetric space of simple liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 19900-19908.
- 20) **A19.** Chorażewski M., In Memoriam Professor Stefan Ernst, *Archives of Acoustics*, 2014, 39, 665-666.
- 21) **D3.** Randzio S.L., Grolier J-P.E. and Chorażewski M., High-Pressure “Maxwell Relations” Measurements. in Volume Properties: Liquids, Solutions and Vapours, Emmerich Wilhelm (Editor), Trevor Letcher (Editor), *Royal Society of Chemistry*, 2014, 414-438, Cambridge, United Kingdom, , ISBN: 978-1-84973-899-6. DOI: 10.1039/9781782627043-00414.
- 22) **A19.H6.** Chorażewski M., Postnikov E.B., Thermal properties of compressed liquids: Experimental determination via an indirect acoustic technique and modeling using the volume fluctuations approach. *International Journal of Thermal Sciences*, 2015, 90, 62-69.
- 23) **A20.H7.** Chorażewski M., Troncoso J., and Jacquemin J., Thermodynamic properties of dichloromethane, bromochloromethane and dibromomethane under elevated pressure: Experimental results and SAFT-VR Mie predictions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54, 720-730.
- 24) **A21.** Skowronek J., Geppert-Rybczyńska M., Jacquemin J., Goodrich P., Alvarez Vicente J., Chorażewski M., Jęzak S., Zorębski M., Zorębski E., Żarska M., Kaca

- W., Berdyczko P, Dzida M., Acoustic and Volumetric Properties of Diluted Solutions of Water in Ionic Liquids. *Journal of Solution Chemistry*, 2015, 44, 824-837.
- 25) **A22.H8.** Chorażewski M., Grzybowski A. and Paluch M., Isobaric thermal expansion of compressed 1,4-dichlorobutane and 1-bromo-4-chlorobutane: transitionometric results and novel application of the general density scaling-based equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54, 6400-6407.
- 26) **A23.** Chorażewski M., Aim K., Wichterle I., Jacquemin J., Polishuk I., High pressure phase equilibrium in the {carbon dioxide (1) + 1-chloropropane (2)} binary system. *J. Chem. Thermodynamics* 2015, 91, 165-171.
- 27) **A24.** Polak J, Bartoszek M., Chorażewski M., Antioxidant Capacity: Experimental Determination by EPR Spectroscopy and Mathematical Modeling. *J. Agric. Food Chem.* 2015, 63 (28), 6319–6324.
- 28) **A25.H9.** Chorażewski M., Postnikov E.B, Oster K., Polishuk I., Thermodynamic Properties of 1,2-Dichloroethane and 1,2-Dibromoethane Under Elevated Pressures: Experimental Results and Predictions of a Novel DIPPR-Based Version of FT-EoS, PC-SAFT and CP-PC-SAFT. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54, 9645–9656.
- 29) **D4.** Chorażewski M., Zięba D., “Rejestr Windows XP. Leksykon kieszonkowy, stron 112, ISBN: 83-7361-722-1, Polska, Helion 2004.
- 30) **D5.** Chorażewski M., Zięba D., “Rejestr Windows 2003. Leksykon kieszonkowy” stron 200, ISBN: 83-7361-926-7, Polska, Helion 2005.
- 31) **D6.** Zięba D., Chorażewski M., “Rejestr Windows Vista. Leksykon kieszonkowy”, stron 144, ISBN: 978-83-246-2127-9, Polska, Helion 2009.

Mironów Chorażewski