

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii

Rozprawa doktorska

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

mgr Paweł Gancarz
Promotor: dr hab. Edward Zorębski prof. UŚ

Katowice 2023

*Dedykuję tę Rozprawę naszej wspaniałej Córeczce Laurze.
Każdy dzień z Tobą dostarcza większych odkryć
niż kilka lat pracy nad tym, co znajdziesz poniżej*

Nihil est in intellectu, quod non sit prius in sensu.

Tomasz z Akwinu
De veritate, q. 2 a. 3 arg. 19.

If you want to understand function, study structure!

Crick, F. H.
What Mad Pursuit: A Personal View of Scientific Discovery
Basic Books: New York, 1988.

W tym miejscu kieruję podziękowania dla osób, które w szczególności sposób przyczyniły się do powstania niniejszej Rozprawy.

W pierwszej kolejności dziękuję mojemu promotorowi, Panu doktorowi habilitowanemu i profesorowi UŚ Edwardowi Zorębskiemu. Otrzymałem od niego wiele cennych lekcji z termodynamiki oraz metrologii. Dziękuję za wszystkie dyskusje o szeroko rozumianym prowadzeniu badań w naukach ścisłych, za wzór przykładania wagi do niuansów i szczegółów, tak ważnych w pracy naukowej. Jestem wdzięczny za poświęcony mi czas i zaangażowanie, za dzielenie się imponującą wiedzą i światopoglądem. Dziękuję za cierpliwe korygowanie moich pomyłek i niedomagań młodego adepta chemii.

Kieruję także podziękowania dla Pani prof. dr hab. Marzeny Dzidy, szczególnie za wszystkie naukowe dyskusje, praktyczną metodę „5 why?”, która skutecznie prowadzi do rozwiązywania problemów, za poprowadzenie dla doktorantów UŚ fascynujących i inspirujących warsztatów pt. „Myślenie systemowe” oraz za regularne, copiątkowe czytanie kolejnych rozdziałów tej Rozprawy. Bez pomocy Pani Profesor ta Rozprawa nie powstałaby w takim kształcie, a na pewno nie dziś.

Jestem wdzięczny kolegom z Zespołu Chemia Fizyczna, szczególnie mgr Krzysztofowi Cwynarowi – za pomiary izobarycznej pojemności cieplnej oraz wstępne sprawdzenie Rozprawy i liczne sugestie, mgr inż. Justynie Dziadosz – za wstępne badania wiskozymetryczne, mgr Łukaszowi Schellerowi – za narysowanie struktur przedstawionych na rys. (1)., mgr Adrianowi Golbie – za zawsze gotowe do badań stanowiska pomiarowe, zamówienia odczynników i niezbędnych materiałów. Dziękuję Wam za pomocną dłoń, kiedy w „ferworze walki” szczególnie rąk brakowało. Dziękuję za liczne pasjonujące naukowe i mniej naukowe dyskusje, za przyjacielską atmosferę.

Dziękuję także firmie Anton Paar za wypożyczenie urządzenia DSA 5000 M do badań prędkości ultradźwięków.

Dziękuję również Panu dr hab. prof. AGH Marcinowi Szczęchowi – za wstępne pomiary reologiczne wodorosiarczanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego.

Jestem wdzięczny także moim przyjaciołom, Pawłowi, Arkadiuszowi, Hubertowi i o. Przemysławowi, za bezcenne wsparcie. Bez Waszych drogowskazów nie dotarłbym do celu.

Podziękowania kieruję do moich Rodziców – zrobiliście wszystko, bym mógł rozwijać swoją pasję.

Dziękuję moim bliskim, których pomoc znacząco ułatwiła mi pracę nad rozprawą.

Szczególnie dziękuję kochanej żonie Annie – Twoja dobroć i miłość są nie do zdarcia.

Spis treści

Indeks skrótów	xi
Indeks symboli	xii
Wstęp	1
Wprowadzenie do zagadnienia	1
Tezy i hipotezy badawcze	5
Substancje wybrane do badań	6
1 Część teoretyczna	11
1.1 Ciecze jonowe i ich niezwykle właściwości	11
1.2 Zastosowania cieczy jonowych	13
1.3 Propagacja ultradźwięków w ośrodkach ciekłych i zjawiska towarzyszące	17
1.4 Absorpcja a dyspersja prędkości ultradźwięków	21
1.5 Metoda akustyczna w wyznaczaniu parametrów termodynamicznych	25
1.6 Aktualny stan badań prędkości i absorpcji ultradźwięków w cieczach jonowych	28
2 Część badawcza	33
2.1 Specyfikacja badanych substancji	33
2.2 Oczyszczanie substancji	34
2.3 Metody badawcze	37
2.3.1 Pomiar zawartości wody	37
2.3.2 Pomiar gęstości	37
2.3.3 Pomiar prędkości ultradźwięków	37
2.3.4 Pomiar izobarycznej pojemności cieplnej	39
2.3.5 Pomiar lepkości	40
2.3.6 Pomiar absorpcji ultradźwięków	41
2.4 Wyniki podstawowych badań eksperymentalnych	42
2.4.1 Gęstość	42
2.4.2 Izobaryczna pojemność cieplna	47
2.4.3 Lepkość dynamiczna	51
2.5 Wyniki badań akustycznych	57
2.5.1 Prędkość ultradźwięków	57
2.5.2 Absorpcja ultradźwięków	63
2.5.3 Impedancja akustyczna i jej rola w pomiarach	71
2.5.4 Kryterium absorpcyjne	73
2.5.5 Lepkość objętościowa	74
2.6 Parametry termodynamiczne	77

2.6.1	Izobaryczna rozszerzalność termiczna	77
2.6.2	Współczynnik ściśliwości izoentropowej	80
2.6.3	Współczynnik ściśliwości izotermicznej	80
2.6.4	Ciśnienie wewnętrzne	83
2.6.5	Izochoryczna pojemność cieplna	86
3	Dyskusja wyników i wnioski	87
3.1	Gęstość a struktura badanych cieczy jonowych	87
3.2	Jak prędkość ultradźwięków i izoentropowa ściśliwość zależy od struktury cieczy jonowych?	89
3.3	Izobaryczna i izochoryczna pojemność cieplna, a struktura cieczy jonowych	96
3.4	Lepkość dynamiczna cieczy jonowych – parametr silnie zależny od struktury	101
3.5	Izobaryczna rozszerzalność i izotermiczna ściśliwość – dwie strony medalu	109
3.6	Ciśnienie wewnętrzne – wgląd w strukturę fazy ciekłej?	117
3.7	Czynniki wpływające na wartość absorpcji ultradźwięków w cieczach jonowych	125
3.8	Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne	134
3.9	Lepkość objętościowa – zapomniane tarcie w cieczach	151
	Podsumowanie	155
	Rozprawa w liczbach	160
	Dorobek naukowy	161
	Bibliografia	163
	Dodatek A	189
A1	Gęstość, objętość molowa i stężenie molowe	189
A2	Prędkość ultradźwięków	199
A3	Impedancja akustyczna	215
A4	Kryterium absorpcyjne	217
A5	Lepkość kinematyczna i dynamiczna	219
A6	Izobaryczna i izochoryczna pojemność cieplna	237
A7	Absorpcja ultradźwięków	241
A8	Lepkość objętościowa	257
A9	Izobaryczna rozszerzalność termiczna	259
A10	Współczynnik ściśliwości izoentropowej	261
A11	Współczynnik ściśliwości izotermicznej	263
A12	Ciśnienie wewnętrzne	264
	Bibliografia	265

Indeks skrótów

AARD	średnia bezwzględna wartość odchyień względnych (ang. Average Absolute Relative Deviation)
DMA	gęstościomierz DMA 5000 M produkcji Anton Paar
DSA	miernik prędkości ultradźwięków DSA 5000 M produkcji Anton Paar, także: metoda pomiaru prędkości ultradźwięków za pomocą urządzenia DSA 5000 M
DFT	teoria funkcjonału gęstości (ang. <i>Density Functional Theory</i>)
DSC	skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
IC	chromatografia jonowa (ang. <i>Ion-exchange Chromatography</i>)
IL	ciecz jonowa (ang. <i>Ionic Liquid</i>)
ILs	ciecze jonowe (ang. <i>Ionic Liquids</i>)
IR	spektroskopia w podczerwieni (ang. <i>Infrared Spectroscopy</i>)
NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. <i>Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i>)
PEO	metoda pomiaru prędkości ultradźwięków (ang. <i>Pulse-Echo Overlap</i>)
ppm	części na milion masowe (ang. <i>parts per milion</i>)
RTILs	ciecze jonowe ciekłe w temperaturze powyżej 293,15 K (ang. <i>Room-temperature Ionic Liquids</i>)
TC-DSC	Skaningowa kalorymetria różnicowa z sensorem typu Tian-Calveta (ang. <i>Tian-Calvet Differential Scanning Calorimetry</i>)
VFT	równanie Vogla-Fuchlera-Tammanna
X ⁻	halogenki (ogólnie)
TAARD	średnia bezwzględna wartość odchyień względnych dla wszystkich serii danych ważona ilością punktów pomiarowych w serii danych

Indeks symboli

α	absorpcja ultradźwięków (ogólnie)
α_{cl}	klasyczna absorpcja ultradźwięków
α_{exp}	eksperymentalna absorpcja ultradźwięków
αf^{-2}	unormowana absorpcja ultradźwięków
α_p	współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej
A_1	amplituda pierwszego procesu relaksacyjnego
A_2	amplituda drugiego procesu relaksacyjnego
A_T	amplituda fali transmitowanej
A_i	amplituda fali padającej
c	prędkość ultradźwięków
c_0	prędkość ultradźwięków w granicy niskoczęstotliwościowej
c_∞	prędkość ultradźwięków w granicy wysokoczęstotliwościowej
c_p	właściwa izobaryczna pojemność cieplna
C_p	molowa izobaryczna pojemność cieplna
C_V	molowa izochoryczna pojemność cieplna
δ	odchylenie standardowe od linii regresji
η_s	lepkość dynamiczna
η_V	lepkość objętościowa
$\epsilon_{r,1}$	siła relaksacji pierwszego procesu
$\epsilon_{r,2}$	siła relaksacji drugiego procesu
E_{η_s}	energia aktywacji przepływu lepkiego
$E_{\alpha_{exp}}$	energia aktywacji absorpcji ultradźwięków
f	częstotliwość
$f_{rel,1}$	częstotliwość relaksacji pierwszego procesu
$f_{rel,2}$	częstotliwość relaksacji drugiego procesu
f_{rel}	częstotliwość relaksacji
γ	współczynnik przewodzenia ciepła
γ_V	współczynnik temperaturowy ciśnienia
G	zespolony moduł sprężystości poprzecznej
K_S	współczynnik ściśliwości izoentropowej
K_T	współczynnik ściśliwości izotermicznej
k	wektor falowy
K	zespolony moduł ściśliwości objętościowej
M	masa molowa substancji
M	uogólniony adiabatyczny moduł podłużny
n	liczba punktów pomiarowych
N	ogólna liczba punktów pomiarowych (wszystkie serie)
P_{int}	ciśnienie wewnętrzne
ρ	gęstość
R^2	współczynnik determinacji
V_m	objętość molowa
τ	czas relaksacji
τ_1	czas relaksacji pierwszego procesu
τ_2	czas relaksacji drugiego procesu
U	energia wewnętrzna
T_{coeff}	współczynnik transmisji fali akustycznej
Z	impedancja akustyczna

Wstęp

Wprowadzenie do zagadnienia

Metoda akustyczna, wykorzystująca dane o prędkości ultradźwięków w badanym ośrodku ciekłym lub gazowym, jest powszechnie stosowana w wyznaczaniu stałych materiałowych takich jak izoentropowy współczynnik ściśliwości, współczynnik ściśliwości izotermicznej, izochoryczna pojemność cieplna czy ciśnienie wewnętrzne. Za metodą tą przemawia jej relatywna prostota i dokładność, o czym świadczy spektakularny fakt, że dzięki niej eksperymentalnie wyznaczono stałą gazową, będącą elementem wielu zależności termodynamicznych. Pomiar prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w argonie, w temperaturze punktu potrójnego wody i ekstrapolacji do zerowego ciśnienia pozwala wyznaczyć stałą gazową równą $8,314\,449 \pm 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [1]. Niemniej zmagania teoretyczne, jakie towarzyszyły badaniom procesów propagacji ultradźwięków w ośrodkach gazowych i ciekłych, zwłaszcza na wczesnych etapach badań, zadały eksperymentatorom niemało trudu. Chociażby proces propagacji fali akustycznej w powietrzu badany przez Newtona, który traktował powietrze jako gaz doskonały, okazał się nie izotermiczny, lecz adiabatyczny, co zostało odkryte przez Laplace'a [2, 3]. Dostępność przyrządów komercyjnych, ich przyjazny interfejs, wysoki stopień automatyzacji oraz uniwersalność pozwalająca na badania różnorodnych substancji gazowych i ciekłych jeszcze bardziej przyczynia się do popularyzacji metody akustycznej. Wydaje się, że za pomocą dwóch urządzeń dostępnych handlowo – jednego do jednoczesnego pomiaru gęstości substancji i prędkości propagacji ultradźwięków oraz drugiego do pomiaru izobarycznej pojemności cieplnej można uzyskać dane pozwalające sprawnie przebrnąć przez standardowy szereg operacji matematycznych i uzyskać pożądane parametry. Jednak w takim „hurtowym” podejściu kryje się niebezpieczeństwo popełnienia błędu grubego, pozbawiającego sensu wszystkie wyniki, ich interpretacje i dyskusje na nich wsparte. Pomimo, wydawałoby się, łatwego i precyzyjnego sposobu uzyskiwania danych dotyczących prędkości ultradźwięków w badanym ośrodku, dane te mogą mieć niewielką wartość z punktu widzenia metody akustycznej. Wielkość ta mianowicie niejednokrotnie silnie zależy od częstotliwości ultradźwięków, jaką wykorzystano w układzie pomiarowym. Dźwięk jako fala mechaniczna podlega zjawisku dyspersji¹, podobnie jak inne rodzaje fal, spośród których łatwo dostępnym dla zmysłów przykładem jest dyspersja fal elektromagnetycznych światła białego przechodzących przez pryzmat, które ulega „rozszczerpieniu” na barwy składowe, fale o poszczególnej długości. Dyspersja ultradźwięków zależna jest między innymi od lepkości ośrodka. Takimi ośrodkami, które charakteryzują się dużą lepkością względem rozpuszczalników będących najczęściej cieczami molekularnymi – substancjami na porządku dziennym

¹Zjawisko to zostanie opisane w rozdziale (1.4) – *Absorpcja a dyspersja prędkości ultradźwięków*

spotykanymi w laboratorium jak i w przemyśle, są ciecze jonowe. Ciecze jonowe (ILs², ang. *Ionic Liquids*) stanowią osobną klasę substancji, różniących się od cieczy molekularnych tym, że są ośrodkami całkowicie zdysocjowanymi na jony i ciekłymi poniżej temperatury 373,15 K (umownie). Ze względu na cenne właściwości, takie jak niska prężność pary (w typowych warunkach otoczenia), niepalność, stabilność termiczna i szeroki zakres ciekłości są coraz szerzej wykorzystywane w badaniach podstawowych, aplikacyjnych jak i w procesach przemysłowych i technologiach, o czym mowa będzie w kolejnych rozdziałach. Ta klasa substancji względem klasycznych rozpuszczalników wyróżnia się także projektowalnością, osiąganą dzięki wielości kombinacji kationów i anionów oraz możliwości odrębnej modyfikacji ich struktur. Każda taka kombinacja jest szansą na uzyskanie substancji o wartościowych, pożądanych właściwościach, ale zarazem wyzwaniem badawczym i syntetycznym. Kompleksowe badania ILs pod kątem ich właściwości termodynamicznych jest zatem zadaniem ważnym i dostarcza cennych danych dla badaczy z innych obszarów chemii, fizyki, biologii jak i technologii materiałów oraz inżynierów pracujących w przemyśle.

Jest też inna metoda wyznaczania stałych materiałowych, oparta na pomiarach gęstości w funkcji ciśnienia i temperatury. Niemniej jednak prowadzenie pomiarów wysokociśnieniowych wiąże się z możliwością uzyskania wyników niedokładnych, na skutek np. odkształceń naczynia pomiarowego (w tym odkształceń anizotropowych), nieprawidłowego wyznaczenia ściśliwości materiału samego naczynia pomiarowego, zmiany położenia uszczelki, wysokich niepewności pomiarowych w zakresie niskich ciśnień, zanieczyszczenie powietrzem atmosferycznym cieczy poddawanej wysokiemu ciśnieniu, brak odgazowania próbki, niedostatecznie precyzyjna kontrola temperatury (zmiana rzędu 0,1 K powoduje odchylenie rzędu 1%), nieprawidłowe wyznaczenie objętości początkowej aparatury. [4–7]. Niepewności te wynoszą niejednokrotnie nawet 10% [4, 5].

Także stosując metodę akustyczną należy podejść do zagadnienia kompleksowo, zwłaszcza dla ILs – klasy substancji o niebanalnej budowie chemicznej, ze względu na liczne oddziaływania w nich występujące. Kompleksowe podejście obejmuje analizę absorpcji ultradźwięków, zjawisk relaksacji ultradźwiękowej jak i dyspersji ultradźwięków, spowodowanej tymi zjawiskami. Niezmiernie rzadkie są badania akustyczne ILs, w których uwzględniono wpływ absorpcji ultradźwięków – tym samym procesów dyssypatywnych i relaksacyjnych. Dotychczas jedynie kilku badaczy opublikowało wyniki uwzględniające wpływ eksperymentalnej absorpcji ultradźwięków na pozostałe parametry termodynamiczne wyznaczone metodą akustyczną na podstawie prędkości ultradźwięków, gęstości i izobarycznej pojemności cieplnej³.

ILs badane dotychczas za pomocą wielu technik spektroskopowych, takich jak spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), spektroskopia w podczerwieni (IR) i Ramana, w ultrafiolecie i świetle widzialnym (UV-Vis), spektroskopia dielektryczna, spektroskopia rozpraszania neutronów, czy spektroskopia rentgenowska, do tej pory w bardzo ograniczonym stopniu były badane metodą spektroskopii absorpcji ultradźwięków, stosowanej dotychczas głównie dla cieczy molekularnych. W Rozprawie zaprezentowano pierwszą tak szeroką, krytyczną analizę, wykonaną na grupie 33 wybranych ILs różnego

²Jest to skrót powszechnie stosowany w światowej literaturze naukowej, dlatego jako dobrze rozpoznawalny będzie używany w niniejszej Rozprawie.

³Unfortunately (...) the measurements of ultrasound absorption in liquids are rather occasional, especially compared to typical measurements of the speed of sound at fixed, low-limit frequency. The main reason for such a state include more sophisticated setups and measurement procedures and a lack of commercially available broadband setups at moderate prices for ultrasound absorption measurements. This general rule is especially true in the case of ILs. [8]

typu (32 ILs aprotyczne, 1 IL protyczna) za pomocą spektroskopii absorpcji ultradźwięków w funkcji temperatury (293,15 K – 323,15 K) w warunkach izobarycznych pod ciśnieniem atmosferycznym w wąskim zakresie częstotliwości (10 MHz – 35 MHz), który pozwala na ujawnienie ewentualnych procesów relaksacji ultradźwiękowej, oraz w szerszym zakresie częstotliwości (10 MHz – 270 MHz) dla wybranych pięciu ILs, które wykazują w niskich częstotliwościach relaksację ultradźwiękową o wysokiej amplitudzie. Takie podejście pozwoliło na szczegółową analizę dyspersji ultradźwięków w tych ośrodkach i wyznaczenie jej wpływu na otrzymywane metodą akustyczną stałe materiałowe – współczynnik ściśliwości izoentropowej, współczynnik ściśliwości izotermicznej, czy ciśnienie wewnętrzne. Szczególnego znaczenia nabiera także analiza podstawowych parametrów fizycznych, takich jak gęstość, prędkość ultradźwięków, lepkość dynamiczna czy izobaryczna pojemność cieplna, w odniesieniu do eksperymentalnych absorpcji ultradźwięków. Znalezienie pewnych prawidłowości w relacji tych wielkości pozwoliło na określenie jakościowych reguł, które umożliwiają z dużym prawdopodobieństwem przewidzieć występowanie relaksacji ultradźwiękowej w ILs, a co za tym idzie – dyspersji ultradźwięków. Reguły te mogą stanowić poręczne narzędzie dla badaczy, którzy nie dysponują instrumentami analitycznymi, a także dostateczną wiedzą i praktyką niezbędną do prowadzenia pomiarów metodą spektroskopii absorpcji ultradźwięków, którą w pewnym sensie można nazwać sztuką, ze względu na poziom komplikacji aparatury, akwizycji i analizy danych. Dane uzyskane w Rozprawie i wnioski pozwolą nie tylko bardziej świadomie podejść do trudnej pracy eksperymentalnej w obszarze akustyki molekularnej, ale rzucają nowe światło na dotychczas publikowane wyniki badań – czy to prędkości ultradźwięków w ILs, czy to stałe materiałowe wyznaczone w oparciu o prędkość ultradźwięków.

Wreszcie Rozprawa jest odpowiedzią na niedosyt badań podstawowych i potrzebę istotnego zwiększenia ilości i rodzaju ILs zbadanych metodą spektroskopii absorpcji ultradźwięków, która jest jak dotąd znikoma. Spektroskopia absorpcji ultradźwięków umożliwia zrozumienie procesów relaksacyjnych oraz analizę jakości mierzonych powszechnie prędkości ultradźwięków⁴ [8] pod kątem ich wykorzystania jako źródła sprzężonych wielkości termodynamicznych.

Wszystkie 33 ILs kompleksowo zbadano w funkcji temperatury w warunkach izobarycznych pod ciśnieniem atmosferycznym. Absorpcja ultradźwięków pierwszy raz lub pierwszy raz metodą bezpośrednią w szerszym przedziale częstotliwości została wyznaczona dla 32 z 33 ILs.

Po raz pierwszy wyznaczono prędkość ultradźwięków dla 13 ILs:

dimetylofosforan	1-etylo-3-metyloimidazoliowy	$([C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2])$,
tricyjanometanian	1-butylo-3-metyloimidazoliowy	$([C_1C_4im][C(CN)_3])$,
tricyjanometanian	1-heksylo-3-metyloimidazoliowy	$([C_1C_6im][C(CN)_3])$,
tricyjanometanian	1-oktylo-3-metyloimidazoliowy	$([C_1C_8im][C(CN)_3])$,
tricyjanometanian	1-butylo-1-metylopirolidoniowy	$([C_1C_4pyr][C(CN)_3])$,
trifluorometanosulfonian	1-metylo-3-propyloimidazoliowy	$([C_1C_3im][CF_3SO_3])$,
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek	1-(2-hydroksyetylo)-2-metylo-imidazoliowy	$([C_1C_2(OH)im][NTf_2])$,
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek	1-(2-metoksyetylo)-2-metylo-imidazoliowy	$([C_1C_2(C_1O)im][NTf_2])$,
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek	1-butylo-2-metylopirydyniowy	$([C_1^2C_4py][NTf_2])$,

⁴„One of the most urgent problems of ultrasonic investigations today is extending the number of absorption measurements for different classes of ILs at atmospheric pressure. Simultaneously, measurements under elevated pressures should be made to clarify better the relaxation processes, especially to verify the appropriate conditions to treat the speed of sound as a source of thermodynamic quantities.” [8].

1-butylo-4-metylopirydyniowy ($[C_1^4C_4py][NTf_2]$), bis(trifluorometylosulfonyl)imidek butylotrietyloamoniowy ($[N_{2224}][NTf_2]$), bis(trifluorometylosulfonyl)imidek dietyloetylosulfonylowy ($[S_{122}][NTf_2]$) i bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-metylo-1-propylopiperydyliowy ($[C_1C_3pip][NTf_2]$). Dla $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$ i $[C_1C_6im][C(CN)_3]$ prędkość ultradźwięków poniżej 293,15 K wyznaczono dla cieczy przechłodzonych.

Pierwszy raz wyznaczono izobaryczną pojemność cieplną dla 7 ILs: $[C_1C_3im][CF_3SO_3]$, trifluorometanosulfonian 1-decylo-3-metyloimidazoliowy ($[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$), $[S_{122}][NTf_2]$, bis(trifluorometylosulfonyl)imidek trietylosulfonylowy ($[S_{222}][NTf_2]$), bis(trifluorometylosulfonyl)imidek butylotrimetyloamoniowy ($[N_{1114}][NTf_2]$), $[N_{2224}][NTf_2]$ i $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$.

Lepkość dynamiczną pierwszy raz wyznaczono dla $[N_{2224}][NTf_2]$, $[C_1C_8im][C(CN)_3]$ i $[C_1C_3im][CF_3SO_3]$. Także pierwszy raz wyznaczono gęstość dla dwóch ILs: $[C_1C_3im][CF_3SO_3]$ oraz $[N_{2224}][NTf_2]$.

Dla ILs, dla których opublikowano pojedyncze lub nieliczne serie danych, zaprezentowano zaś nowe serie danych wysokiej jakości. Pełne zestawienie badanych cieczy zamieszczono w tablicy (1).

Rozprawa została napisana w następującym kluczu: we **Wstępie** sformułowane zostały tezy i hipotezy badawcze, których weryfikacji podjęto się w niniejszej Rozprawie. Następnie przedstawione zostały substancje, które wybrano do weryfikacji postawionych założeń oraz przypuszczeń. Dalej w **Części teoretycznej** dokonano omówienia właściwości i generacji ILs w kontekście historii ich badań, a także ich aktualnych jak i potencjalnych zastosowań. W następnej kolejności przytoczono teorię, na której opierają się wykonane badania i analiza wyników, w pierwszej kolejności dotycząca propagacji fali ultradźwiękowej w czystych cieczach, dalej opisującą relaksację i dyspersję ultradźwięków, w końcu metodę akustyczną w wyznaczaniu wybranych parametrów fizycznych. Przywołano aktualny stan badań na temat prędkości i absorpcji ultradźwięków w ILs. W **Części badawczej** podano szczegółową specyfikację parametrów badanych ILs, ich przygotowanie i oczyszczanie przed wykonaniem eksperymentów. Następnie przedstawiono szczegóły dotyczące metod badawczych, za pomocą których pozyskano dane eksperymentalne. W kolejnym rozdziale zostały zaprezentowane wyniki badań eksperymentalnych wraz z analizą dostępnych danych literaturowych, a zaraz po nich przedstawiono wielkości wyznaczone na podstawie danych eksperymentalnych – parametry akustyczne i termodynamiczne. Opierając się na przeprowadzonych badaniach i obliczeniach jak i szczegółowej analizie literatury przedmiotu podjęto dyskusję na temat poszczególnych wielkości, ich współzależności oraz relacji do struktury badanych cieczy jonowych – zarówno tej określonej składem chemicznym indywiduów jak i ich wzajemnych oddziaływań. W rozdziałach dotyczących poszczególnych wielkości dokonano weryfikacji postawionych hipotez. Na końcu w **Podsumowaniu** zebrane zostały wnioski i rezultaty badań.

Rozprawę zamyka rozdział zawierający dane liczbowe na temat ilości wykonanych pomiarów i zużytych materiałów. Umieszczono także rozdział zawierający dotychczasowe osiągnięcia naukowe autora. Do Rozprawy dołączono **Dodatek A**, który zawiera pełne dane numeryczne wielkości mierzonych jak i wyznaczonych w rozprawie, niektóre wykresy, które pominięto w Rozprawie, by uniknąć powtarzania podobnych wyników, a także wykresy odchyleń danych literaturowych.

Tezy i hipotezy badawcze

Celem niniejszej Rozprawy jest analiza właściwości wybranych cieczy jonowych wyznaczonych w oparciu o pomiary absorpcji i prędkości ultradźwięków w aspekcie wpływu budowy cieczy jonowych, temperatury i częstotliwości fali ultradźwiękowej na te właściwości pod ciśnieniem atmosferycznym. Ciecze wybrane do badań, to poza jednym wyjątkiem wodorosiarczanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego ($[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$), tzw. ciecze aprotyczne.

Pośród czynników, które wpływają na wartość absorpcji ultradźwięków w ILs bezpośrednio wskazać można wielkości takie jak gęstość, prędkość ultradźwięków, lepkość (zarówno ścinania jak i objętościowa), które z kolei wynikają z budowy chemicznej substancji i zależą od T oraz f . Natomiast na wielkości wyznaczone metodą akustyczną wpływ mają bezpośrednio gęstość, prędkość ultradźwięków oraz izobaryczna pojemność cieplna, zależne od badanej substancji (a także od jej czystości), jak i T . Analiza struktury związków chemicznych i jej wpływu na parametry takie jak lepkość, gęstość, prędkość ultradźwięków podejmowana była już wielokrotnie, natomiast szczegółowa analiza wpływu struktury chemicznej oraz wynikających z niej parametrów – prędkości ultradźwięków, gęstości oraz lepkości nie była dotychczas podejmowana szeroko w literaturze naukowej w odniesieniu do absorpcji ultradźwięków w ILs. W niniejszej pracy szczegółowo została podjęta tematyka absorpcji ultradźwięków w cieczach jonowych i jej analiza na grupie 33 wybranych substancji.

Poniżej sformułowano hipotezy, które zostaną sprawdzone i przedyskutowane w dalszych rozdziałach:

- Na podstawie dotychczasowych rezultatów z badań absorpcji ultradźwięków można powiedzieć, że ciecze jonowe zachowują się podobnie jak molekularne ciecze asocjujące, które wykazują niewielki stosunek eksperymentalnej absorpcji ultradźwięków do klasycznej absorpcji ultradźwięków⁵. Ciecze jonowe, które dotychczas zostały zbadane pod kątem absorpcji ultradźwięków nie wykazują stałego $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ w badanym zakresie f , lecz $d\alpha_{\text{exp}}f^{-2}/df < 0$ [8, 9]. Przypuszczalnie zachowanie to wykazują także ILs złożone z indywiduów innych niż te przebadane dotychczas, co zostanie zweryfikowane eksperymentalnie. Przypuszcza się więc, że struktura kationu jak i anionu ma wyraźny wpływ na wartość klasycznej jak i eksperymentalnej absorpcji ultradźwięków w cieczach jonowych i ma wpływ na możliwość zachodzenia procesów relaksacji ultradźwiękowej.
- Na podstawie dotychczasowych danych literaturowych wiadomo także, że w szeregu homologicznym kationów o rosnącej długości łańcucha alkilowego częstotliwość procesów relaksacji zmniejsza się [8]. Wybranie dwóch szeregów homologicznych ILs pozwoli na zweryfikowanie tej zależności. Zakłada się przy tym występowanie systematycznych zależności.
- Przypuszczalnie wpływ wzajemnego położenia podstawników alkilowych w pierścieniu aromatycznym kationu cieczy jonowej jest obserwowalny w wartości eksperymentalnej absorpcji ultradźwięków.

⁵Current ultrasound absorption results (at atmospheric pressure) for a very limited number of ILs have shown that their behavior is similar to molecular associated liquids, *i.e.*, small ratios of experimental to classical absorption and negative temperature absorption coefficient ($d\alpha f^{-2}/dT$) [8].

- Przypuszcza się, że w ILs zależność $\alpha_{\text{exp}}(T)$ jest malejąca – eksperymentalna absorpcja ultradźwięków maleje ze wzrostem temperatury.
- Procesy relaksacji ultradźwiękowej w ILs mają wpływ na prędkość ultradźwięków, która wykorzystywana jest w toku obliczeń prowadzących do wyznaczenia współczynników termodynamicznych, takich jak współczynnik ściśliwości izoentropowej, współczynnik ściśliwości izotermicznej, izochoryczna pojemność cieplna, czy ciśnienie wewnętrzne, powodując zwiększenie niepewności i obniżenie dokładności wyznaczenia poszczególnych wynikowych wielkości.
- Przypuszczalnie metoda grupowa w badaniach prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w ILs ma ograniczone zastosowanie, ze względu na zjawisko dyspersji ultradźwięków.
- Prędkość ultradźwięków jest parametrem trudnym do przewidzenia i modelowania. Jednakże prawdopodobnie można jakościowo przewidywać prędkość ultradźwięków na podstawie adiabatycznej ściśliwości.
- Przypuszczalnie wzrost lepkości dynamicznej jest systematyczny i zarówno dla kationów jak i anionów w ILs zależy od długości łańcuchów alkilowych – im dłuższe łańcuchy alkilowe tym większa lepkość dynamiczna. Ponadto prawdopodobnie lepkość dynamiczna w ILs w dużej mierze zależy od obecności wiązań wodorowych.
- Na podstawie dotychczasowych danych przypuszcza się, że lepkość objętościowa w ILs nie przyjmuje większych wartości, niż lepkość dynamiczna.
- Przypuszczalnie niektóre parametry, jak np. współczynnik ściśliwości izotermicznej, które wyznacza się stosunkowo trudno, które zależą w metodzie akustycznej od innych wielkości fizycznych w ILs można skorelować z wielkościami bardziej podstawowymi i przewidywać na ich podstawie.
- Przypuszcza się, że ciśnienie wewnętrzne wyznaczone metodą akustyczną dla ILs odzwierciedla nie tylko oddziaływania elektrostatyczne, ale także wiązania wodorowe, czy oddziaływania chmur π -elektronów.

W niniejszej Rozprawie uwzględniono dane dostępne w literaturze na dzień 17.02.2023 r.

Substancje wybrane do badań

Do badań wybrano grupę 33 cieczy jonowych drugiej generacji (por. rozdział **(1.1) – Ciecze jonowe i ich niezwykle właściwości**) (32 ILs aprotyczne, 1 IL amfiprotyczna), które są w większości ciekłe już w temperaturze 293,15 K. Pozwala to na wygodne operowanie tymi substancjami bez dodatkowych komplikacji związanych z topieniem i podgrzewaniem ich. Wyjątek stanowią $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_6\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, które wymagały specjalnych procedur pomiarowych ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę topnienia (312,5 K dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$ [10] oraz 297 K dla $[\text{C}_1\text{C}_6\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, wg charakterystyki producenta [11]). Substancje zostały zakupione w firmie IoLiTec, Ionic Liquids Technologies GmbH, Niemcy, specjalizującej się w syntezie ILs. Każda substancja jest materiałem certyfikowanym, której jakość została

potwierdzona spektroskopią NMR oraz IR, a czystość metodą IC – odpowiednio zawartość kationu, anionu i ewentualnych halogenków. Certyfikat zawiera także informację o zawartości wody wyznaczonej kulometrycznie metodą Karla-Fischera dla danej partii ILs. Ciecz [C₁C₂im][HOSO₃] jako jedyna z całego zestawu należy do rodzaju ILs o amfiprotycznym anionie [12, 13]. Szczegółowe dane na temat czystości substancji przedstawiono w rozdziale (2.1) – **Specyfikacja badanych substancji**, a procedury przygotowania ich do badań w rozdziale (2.2) – **Oczyszczanie substancji**. Na rysunku (1) podano struktury dyskutowanych w Rozprawie 33 ILs wraz z odpowiadającymi im akronimami. Poniżej w tablicy (1) przedstawiono dane identyfikacyjne wszystkich badanych substancji:

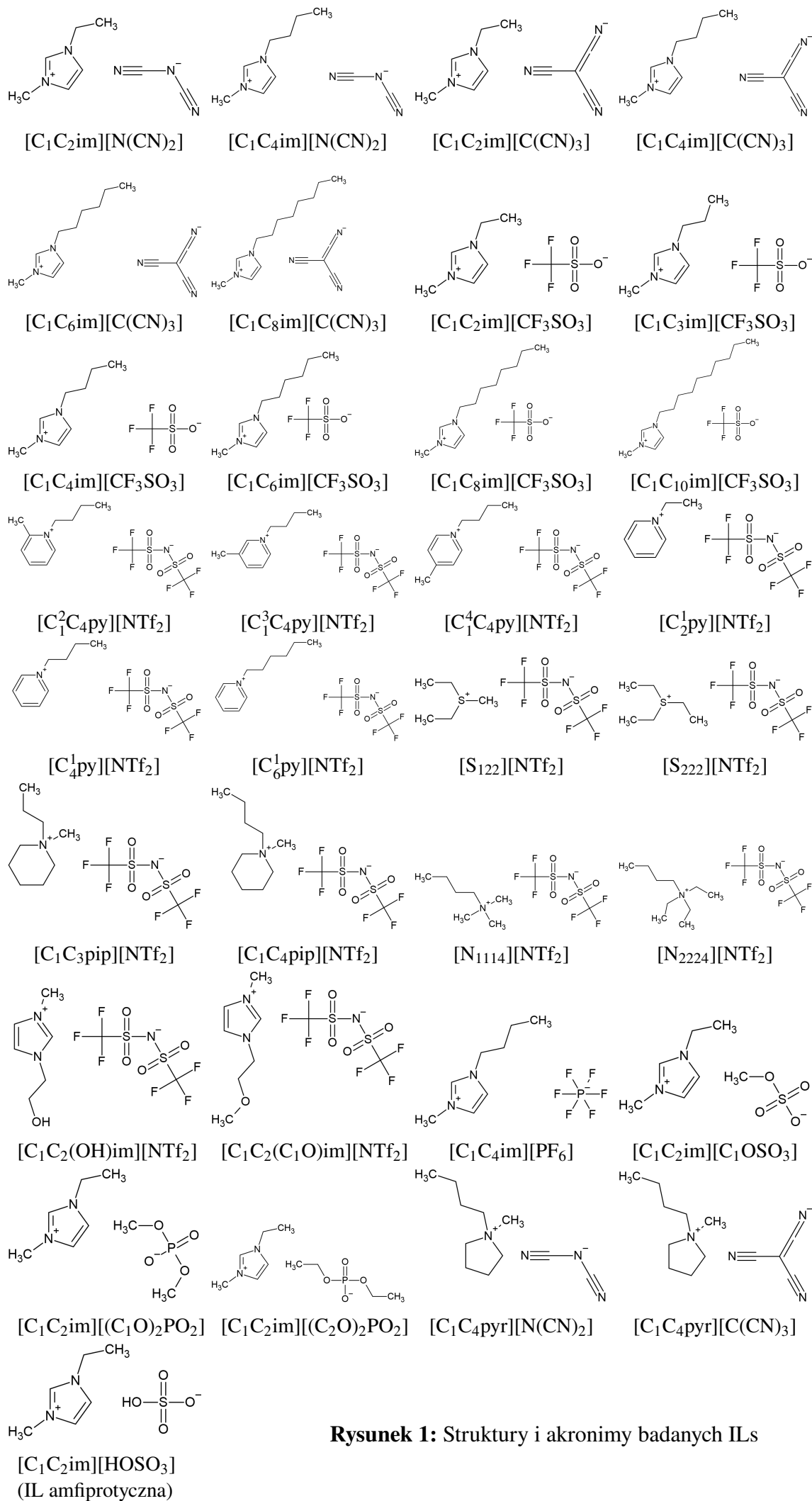
Tabela 1. Dane identyfikacyjne ILs wybranych do badań. Czystość substancji przedstawiono szczegółowo w tablicy (2.1)

Nazwa systematyczna	Akronim [Kation][Anion]	Masa molowa g·mol ⁻¹	Numer CAS
Dicyjanoimidek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	177,21	370865-89-7
Dicyjanoimidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	205,26	448245-52-1
Tricyjanometanian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	201,23	666823-18-3
Tricyjanometanian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	229,28	878027-73-7
Tricyjanometanian 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	257,33	1365535-17-6
Tricyjanometanian 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	285,39	1203710-60-4
Trifluorometanosulfonian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	260,24	145022-44-2
Trifluorometanosulfonian 1-metylo-3-propyloimidazoliowy	[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	405,3	216299-72-8
Trifluorometanosulfonian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	288,29	174899-66-2
Trifluorometanosulfonian 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	316,34	460345-16-8
Trifluorometanosulfonian 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	344,40	403842-84-2
Trifluorometanosulfonian 1-decylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	372,45	412009-62-2
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-etylopirydyniowy	[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	388,31	712354-97-7
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylopirydyniowy	[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	416,36	187863-42-9
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-heksylopirydyniowy	[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	444,41	460983-97-5

ciąg dalszy na następnej stronie

ciąg dalszy tablicy (I)

Nazwa systematyczna	Akronim [Kation][Anion]	Masa molowa g·mol ⁻¹	Numer CAS
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-2-metylopirydyniowy	[C ₁ ² C ₄ py][NTf ₂]	430,39	384347-09-5
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-3-metylopirydyniowy	[C ₁ ³ C ₄ py][NTf ₂]	430,39	344790-86-9
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-4-metylopirydyniowy	[C ₁ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	430,39	475681-62-0
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek dietylometylosulfoniowy	[S ₁₂₂][NTf ₂]	385,37	792188-85-3
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek trietylosulfoniowy	[S ₂₂₂][NTf ₂]	399,39	321746-49-0
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-metylo-1-propylopiperydyniowy	[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	422,41	608140-12-1
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-1-metylopiperydyniowy	[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	436,44	623580-02-9
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek butylotrimetyloamoniowy	[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	396,37	258273-75-5
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek butylotrietyloamoniowy	[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	438,45	324574-91-6
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-(2-hydroksyetylo)-2-metylo- imidazoliowy	[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	407,31	174899-86-6
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-(2-metoksyetylo)-2-metylo- imidazoliowy	[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	421,34	178631-01-1
Wodorosiarczan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	208,24	412009-61-1
Metylosiarczan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	222,26	516474-01-4
Dietylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	264,26	848641-69-0
Dimetylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	236,21	945611-27-8
Heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	284,18	174501-64-5
Dicyjanoimidek 1-butylo-1-metylopirolidoniowy	[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	208,30	370865-80-8
Tricyjanometanian 1-butylo-1-metylopirolidoniowy	[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	232,32	878027-72-6



Rysunek 1: Struktury i akronimy badanych ILs

Rozdział 1

Część teoretyczna

1.1 Ciecze jonowe i ich niezwykle właściwości

Ciecze jonowe to substancje, które w fazie ciekłej złożone są z jonów i są ciekłe poniżej umownej temperatury 373,15 K [14, 15]. Jonami tymi są: a) stosunkowo duży, asymetryczny (zazwyczaj), organiczny kation posiadający w swojej strukturze grupy funkcyjne stanowiące zawadę steryczną (najczęściej są to łańcuchy alkilowe), która uniemożliwia na dowolne zbliżenie kationu do anionu i b) anion, który może być organiczny lub nieorganiczny, mniej lub bardziej asymetryczny, o dowolnych rozmiarach [16]. Ilość ILs, jaka może być otrzymana jest niemal nieograniczona, dla przykładu Holbrey i Seddon (1999) oszacowali ilość kombinacji kationów i anionów na 10^{18} [17]. W praktyce ich liczba może być znacznie mniejsza, ze względu na wysoką temperaturę topnienia, czy niską stabilność chemiczną. Umowna temperatura topnienia 373,15 K nie jest jednak ściśle wiążącym kryterium, gdyż substancja topiąca się powyżej niej (np. w $383,6 \pm 1,4$ K dla heksafluorofosforanu 1-metylo-1-propylopirolidyniowego [18]) i w stanie ciekłym złożona z jonów nadal traktowana jest jako ciecz jonowa. Niektórzy autorzy nazywają ILs stopionymi solami (ang. *molten salts*) lub ich podgrupą [8, 16, 19, 20]. Inni zaś nie zalecają tej nazwy [21]. Przyjmuje się, że pierwszą ILs odkrył i jej przewodność elektrolityczną zbadał Paul Walden w 1914 r., a był nią azotan (V) etyloamoniowy $[N_{2000}][NO_3]$, będący jednocześnie pierwszą protyczną IL [22]. Jednakże wielu autorów niezależnie odkrywało substancje, które wykazują cechy cieczy jonowej. Przykładem jest tzw. czerwony olej (ang. *red oil*) otrzymywany już w połowie XIX w. podczas reakcji alkilowania benzenu za pomocą chlorometanu wobec chlorku glinu, znanej jako reakcja Friedela–Craftsa [20]. W 1888 r. Gabriel i Weiner otrzymali azotan (V) etanoloamoniowy o temperaturze topnienia 325 K [23]. Innym przykładem są mieszaniny organicznych azotanów (protyczne ILs), badanych jako zamienniki prochu strzelniczego, które w temperaturze pokojowej są ciekłe [20, 24]. W 1908 r. Schall, uczeń Ostwalda (laureata nagrody Nobla) opisał substancje, np. trijodki alkilochinoliny, których temperatura topnienia leży poniżej 373,15 K [25]. Prace te jednak nie wzbudziły większego zainteresowania środowiska naukowego i z bliżej nieznanymi powodami ojcem ILs został Walden. Rozwój ILs został po przerwie wznowiony w latach 60. i 70. przez Kinga, Wilkesa oraz Carlina w U.S. Air Force Academy. Poszukiwali oni elektrolitów do ogniw termicznych, które działają dopiero po stopieniu elektrolitu, a przed tym mogą być przechowywane przez długi czas [21]. Niedługo później Wilkes i in. otrzymali RTIL (temperatura topnienia ok. 303 K, w zależności od zawartości $AlCl_3$) tetrachloroglinian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy [26], którego działanie katalityczne udowodniono we wspomnianej reakcji Friedela–Craftsa [27]. Później nastąpił rozwój badań

nad ILs z anionami niewrażliwymi na wodę [21]. Synteza kolejnych ILs odbywała się etapami, polegającymi na uzyskiwaniu coraz to bardziej zaawansowanych struktur. Można więc ILs podzielić na generacje wyróżniające się stopniem skomplikowania i zaawansowania. Wyróżniono trzy generacje [28]. Do pierwszej z nich należą ILs złożone z kationu o prostej budowie, np. dialkiloimidazoliowego, alkilopirydyniowego i anionu, który został utworzony z odpowiedniego halogenku metalu, np. tetrachloroglinianowego $[\text{AlCl}_4]^-$ czy tetrachlorożelazianowego $[\text{FeCl}_4]^-$. Są to proste, podatne na hydrolizę ILs, niestabilne w kontakcie z tlenem lub atmosferą [29–32]. Do drugiej generacji należą ILs, które są stabilne hydrolitycznie, o szerszym spektrum anionów i kationów, jak np. halidki, tetrafluoroborany $[\text{BF}_4]^-$ i heksafluorofosforany $[\text{PF}_6]^-$ (oba z nich także są w niewielkim stopniu podatne na hydrolizę), bis(trifluorometylo)sulfonyloimidki (bistriflimidki¹) $[\text{NTf}_2]^-$, alkilosiarczany, np. $[\text{C}_2\text{OSO}_3]^-$, dycyjanomidki $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, tricyjanometaniany $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, tiocyjaniany $[\text{SCN}]^-$, alkilofosforany, np. $[(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]^-$, karboksylany, np. $[\text{C}_1\text{COO}]^-$ i wiele innych [33]. Wadą niektórych z nich jest jednak toksyczność (szeroko rozumiana), czy niebiodegradowalność [28]. Trzeciej generacji ILs nazywane są cieczami jonowymi do specyficznych zastosowań (ang. *task specific* ILs) [34]. W miarę jak poznawano właściwości kolejnych ILs, zaczęto zastanawiać się nad możliwością projektowania ich struktury tak, by zachowywały się w określony sposób w danych warunkach. Są to np. ILs wykazujące aktywność biologiczną [35, 36]. Należą do nich także substancje przyjazne dla środowiska naturalnego, łatwo ulegające biodegradacji [28, 37–44].

Można także podzielić ILs na protyczne – czyli te, które powstają na drodze reakcji kwasu z zasadą w sensie Brønsteda w myśl reakcji z położeniem równowagi przesuniętym w stronę produktów: $\text{AH} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{BH}^+$ (jej przykładem jest pierwsza IL otrzymana przez Waldena), oraz aprotyczne, które powstają bez przeniesienia protonu na zasadę, a które stanowią mieszaninę jonów dodatnich i ujemnych [45]. Ciecze jonowe są często traktowane jako rozpuszczalniki i bywają nazywane rozpuszczalnikami projektowanymi (ang. „*designer solvents*”) [16, 19]. Odznaczają się jednocześnie jonową i organiczną naturą [46], jednakże organiczny najczęściej jest kation, zaś anion może być organiczny lub nieorganiczny. Dobre porównanie ILs i rozpuszczalników molekularnych wykonali Greer, Jacquemin i Hardacre (2020) [47]. Według nich, w porównaniu do rozpuszczalników molekularnych, których jest dostępnych >1000, ILs dostępnych jest wiele więcej (> 10⁶). Te pierwsze są raczej tanie, zaś cena ILs jest 2-100 razy wyższa. Rozpuszczalniki molekularne mają zazwyczaj jedną funkcję, zaś ILs są wielofunkcyjne. Ciecze molekularne są generalnie lotne i łatwopalne, zaś ILs zazwyczaj nie są. Autorzy zwracają uwagę na możliwość projektowania struktur ILs, która jest ograniczona w przypadku rozpuszczalników molekularnych. W przeciwieństwie do nich ILs wykazują właściwości katalityczne. Lepkość ILs jest na ogół większa, zaś przewodność cieplna porównywalna, lub mniejsza niż rozpuszczalników organicznych [47]. Zrozumienie zależności: struktura cieczy jonowych – ich właściwości jest zadaniem niezbędnym do trafnego przewidywania i skutecznego projektowania nowych ILs, przeznaczonych do konkretnych zastosowań [16, 48, 49]. Są to substancje, w których występują liczne oddziaływania, od słabych, niespecyficznych i izotropowych (oddziaływania van der Waalsa [50], oddziaływania solwofobowe (ang. *solvophobic*) [51], dyspersyjne [52], po silne elektrostatyczne, specyficzne i anizotropowe

¹Zdecydowano się na korzystanie z nazwy „bistriflimidki” zamiast nazwy systematycznej bis(trifluorometylosulfonylo)imid, ze względu na jej poręczność i powszechne stosowanie w języku angielskim terminu „bistriflimide”, oznaczającego anion $[\text{NTf}_2]^-$. Podobnie zdecydowano się na korzystanie z terminu „triflany”, który jest jednak powszechnie stosowany w języku polskim na określenie trifluorometanosulfonianów.

(np. wiązania wodorowe [53] czy halogenowe [54], a także takie jak dipol–dipol, dipoli magnetycznych [55], czy donor i akceptor par elektronowych). Większość znanych ILs wykazuje znikomą prężność pary poniżej umownej temperatury 373,15 K. Umożliwia to osuszanie, odgazowywanie i oczyszczanie tych substancji z wykorzystaniem próżni. Ma to swoje zalety jak i wady. Dzięki temu unika się strat ILs poprzez parowanie. Przedostanie się ILs do niektórych materiałów czy na niektóre powierzchnie może sprawić, że pozostaną tam niemal na zawsze. Są jednak wyjątki o wyższej prężności pary, które to można destylować [56]. Odkryto, że niektóre ILs aprotyczne destylują w postaci neutralnych par jonowych [57]. Wiele z nich jest zdecydowanie mniej palna niż trudnopalne ciecze molekularne takie jak np. sulfotlenek dimetylu czy mleczan etylu, zaś ich temperatura zapłonu jest zdecydowanie wyższa [58, 59]. Niektóre zaś zostały tak zaprojektowane, by były łatwo zapalne. Co ciekawe, także niektóre ILs uchodzące za niepalne stają się takimi, jeśli zostaną odpowiednio rozpylone w powietrzu [60]. Palność niektórych ILs wynikać może z palności produktów ich termicznego rozkładu [61, 62] lub budowy chemicznej [63]. Kolejną istotną właściwością ILs jest ich zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego (nawet ponad 10 S m^{-1}) [64], a związanym z tym aspektem jest stabilność elektrochemiczna, która dla niektórych ILs rzeczywiście jest znaczna i może być wykorzystana w wysokoenergetycznych ogniwach [65], jednak jej wyznaczanie nie jest zagadnieniem trywialnym, a wyniki często nie są jednoznaczne [66]. Prawdopodobieństwo znalezienia IL o wszystkich właściwościach na poziomie wyróżniającym ją na tle pozostałych ILs nie jest mimo wszystko wysokie, dlatego wybór odpowiedniej substancji do konkretnego zastosowania jest sztuką znalezienia kompromisu. Dzięki licznym oddziaływaniom i zróżnicowanej budowie, a co za tym idzie właściwościom (jak zostanie to pokazane w kolejnych rozdziałach Rozprawy), ILs znajdują coraz to nowe zastosowania. Niektóre z nich zostaną przedstawione w kolejnym rozdziale.

1.2 Zastosowania cieczy jonowych

Potencjalnych zastosowań dla ILs może być wiele, a poza parametrami czy ceną substancji ograniczeniem jest wyobraźnia. Jednak to rzeczywiste zastosowania pokazują, że właściwości ILs dają im przewagę na różnych polach, dlatego głównie takie zostaną przedstawione poniżej.

Pierwszym przemysłowym procesem, w którym zastosowano IL była reakcja izomerizacji 3,4-epoksybut-1-enu do 2,5-dihydrofuranu w jodku tetraalkilofosfoniowym prowadzona przez Eastman Chemical Company w Teksasie (USA) w reaktorze o stałym zasilaniu w substraty (skala to 1400 t rocznie aż do 2004 r.).

Szerzej znany jest drugi proces przemysłowy – BASIL™ prowadzony przez BASF w Niemczech. Polega on na wytwarzaniu alkoksyfenylofosfiny (prekursor fotoinicjatorów dla pigmentów i powłok) wobec 1-metyloimidazolu, który w reakcji z wydzielającym się HCl tworzy protyczną IL – chlorek 1-metyloimidazoliowy, który jest ciekły powyżej 348 K i tworzy osobną fazę, którą łatwo oddzielić od produktu reakcji. Powstała IL traktowana jest NaOH, by odzyskać 1-metyloimidazol. Zastosowanie IL w tym procesie pozwoliło na zwiększenie skali procesu o $8 \cdot 10^4$ razy, dzięki czemu możliwa stała się produkcja powyżej 1000 t rocznie. Pierwotnie HCl był neutralizowany trialkiloaminami, co powodowało trudności w separacji produktów z powodu wysokiej lepkości mieszaniny poreakcyjnej [67, 68].

Jonowa natura ILs od razu nasuwa myśl o zastosowaniu ich w roli elektrolitów. Jeden z procesów galwanicznych prowadzonych przez Scionix wykorzystuje chlorek cholinowy

oraz chlorek chromu (III) [69, 70]. Taki skład elektrolitu eliminuje wydzielanie wodoru, które następuje kiedy w składzie używany jest kwas chromowy i zapobiega kruszości i pękaniu powstałych powłok i poprawia ich odporność [71, 72].

Dla ogniw elektrochemicznych litowo-jonowych NOHMs Technologies dostarcza elektrolitu NanoLyte, który poprawia ich odporność na cykliczne ładowanie i rozładowanie nawet o 400% [47, 73]. Z kolei NantEnergy z powodzeniem zastosował ILs w bateriach cynkowo-powietrznych [47, 74].

Zastosowano także ILs w ogniwach słonecznych uczulanych barwnikiem (ang. *dye sensitised solar cells*) – BASF oraz G24 Innovations Ltd. zastosowali tę technologię w 2008 r.

Ponadto, za sprawą Novasina i IoLiTec ILs znalazły zastosowanie w elektrochemicznych czujnikach gazów [47], zaś Panasonic wykorzystał ILs w superkondensatorach [75].

Dzięki temu, że ILs to substancje dobrze przewodzące prąd elektryczny, Hitachi High-Tech Corporation wynalazło produkt HILEM® IL 1000, który można stosować do wizualizacji próbek biologicznych w skaningowej mikroskopii elektronowej w warunkach wysokiej próżni (także dzięki bardzo niskiej prężności par ILs).

Ważne miejsce ILs znajdują w procesie alkilowania krótkich węglowodorów C_3 – C_5 powstałych podczas krakingu cięższych frakcji ropy naftowej na potrzeby produkcji wysokooktanowych benzyn. Typowo w tej reakcji wykorzystuje się silne kwasy, takie jak HF czy H_2SO_4 [47]. Proces ten został rozwinięty przez Chevron i Queen's University Ionic Liquid Laboratories i od 2010 do 2015 r. pracowała instalacja prototypowa służąca do optymalizacji warunków. Wykorzystana została chloroglinianowa IL z organicznym chlorkiem jako kokatalizatorem, co pozwoliło na uzyskanie mieszaniny o bardzo wysokiej kwasowości. W 2020 r. Chevron zastosował prototypowy proces w rafinerii produkując 190 kt alkilatu rocznie. Aktualnie licencją dysponuje Honeywell UOP, zaś warunki reakcji pozwalają na zastosowanie setki razy mniej katalizatora IL niż opartego o kwasy nieorganiczne, proces ma wyższą wydajność niż pierwotny, zaś produkt jest wyższej czystości [47]. Podobny proces został wdrożony przez China University of Petroleum-Beijing w oparciu o chlorowoderek trilakiloamoniowy, $CuCl$ oraz $AlCl_3$, które to razem stanowią katalizator reakcji [76–78]. Produkcja alkilatu łącznie w sześciu fabrykach wynosiła w 2020 r. 1200 kt, zaś kolejne pięć rozpoczyna swoją pracę [47].

ILs mogą także pełnić rolę absorbera różnych substancji. Przykładowo koncern Air Products w 2005 r. podał do wiadomości, że opracował metodę transportu i przechowywania toksycznych gazów: PH_3 , BF_3 oraz AsH_3 , które to stosowane są w przemyśle półprzewodników [70, 79].

Inny przykład to zastosowanie ILs do wychwytywania rtęci z wydobywanego gazu ziemnego. Proces aktualnie znany jest jako Hycapure™ na licencji Clariant, zaś zastosowana została IL z anionem chloromiedzianowym (II), osadzona na stałym nośniku o rozwiniętej powierzchni. Technologia ta pozwala na trzykrotnie dłuższą pracę instalacji pomiędzy pracami serwisowymi, niż dotychczas stosowana [80].

Niedawno odkryto proces, który, choć jeszcze nie został skomercjalizowany, wydaje się obiecujący w sekwestracji CO_2 . Mianowicie wysoce jonowy charakter i stabilność elektrochemiczna umożliwiła wykorzystanie tetrafluoroboranu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego $[C_1C_2im][BF_4]$ do konwersji CO_2 w środowisku H_2O do krótkich węglowodorów C_1 – C_3 wobec światła widzialnego. Powstający w następstwie wzbudzenia fotonem kompleks *N*-heterocyklicznego karbenu $[C_1C_2im]^•$ i CO_2 ułatwia przyjęcie elektronu przez cząsteczkę CO_2 i jej przemianę w anionorodnik $CO_2^{•-}$. Jest to prosta droga do konwersji odpadowego CO_2 do użytecznych węglowodorów [81].

Zastosowano także niektóre ILs w postaci dodatków do istniejących produktów. Np. koncern 3M rozwinął linię ILs, które mogą być dodawane do środków czystości w stężeniu 1-5% jako środki antystatyczne ułatwiające utrzymanie powierzchni w czystości oraz zapobiegające wyładowaniom elektrostatycznym. Podobne produkty dostarcza Evonik, BASF, czy KOEI Chemical Ltd. [47]. Evonik poszukuje także ILs do stabilizacji zawiesin pigmentów [82]. Oferuje linię produktów Tego[®], które są amoniowymi i czwartorzędowymi heterocyklicznymi ILs [47].

Ciecze jonowe nazywane są zielonymi rozpuszczalnikami (ang. *green solvents*) z racji niskiej prężności pary i małych strat związanych z procesem parowania [47]. Jednakże między innymi z powodu niskiej prężności pary, wysokiej temperatury wrzenia, czy wreszcie zbyt małej czystości (zdecydowana większość ILs ma czystość nie wyższą niż 99%) nie znalazły zastosowania jako rozpuszczalniki w przemyśle farmaceutycznym w procesie syntezy czy oczyszczania leków [83–87], choć niektóre z nich same z siebie mogą stanowić składnik biologicznie aktywny i jednocześnie rozpuszczalnik innych składników kompozycji, a dzięki budowie [anion][kation] można tworzyć leki o podwójnym działaniu [88–90]. Pewną perspektywę stanowią jednak ILs hydrofilowe, które można ze środowiska reakcji usunąć poprzez ekstrakcję wodą, w której niektóre farmaceutyki się także nie rozpuszczają [90, 91].

Interesujące jest zastosowanie stosunkowo prostej IL, octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego w procesie Fibre Welding[®], który wykorzystuje zjawisko rozpuszczania i żelowania naturalnych włókien bawełny do łączenia tkanin bez potrzeby ich szycia. Proces ten umożliwia recykling włókien poprawiając nawet ich jakość [92, 93].

Znaleziono także ILs, które zdolne są do rozpuszczania poli(tereftalanu)etyleny (PET) na potrzeby jego chemicznego recyklingu [94, 95]. Firma Ioniqa opracowała proces, w którym z PET poddanego recyklingowi otrzymuje rocznie 10 000 t wysokiej jakości produktu. Prawdopodobnie w procesie stosowana jest imidazoliowa IL z anionem $[\text{FeCl}_4]^-$, osadzona na magnetycznym nośniku pozwalającym na wydajny odzysk katalizatora [47].

Dowiedziano, że fluorowane ILs potrafią rozpuszczać azot nawet 10 razy lepiej niż woda [96]. Okazuje się także, że ILs z anionami chlorkowymi potrafią wiązać i magazynować cząsteczkowy chlor pod postacią anionu $[\text{Cl}_3]^-$, co może znaleźć zastosowanie w recyklingu metali czy magazynowaniu chloru [97, 98].

Poszukiwane są także ILs pełniące rolę absorberów czynnika chłodniczego w chłodziarkach absorpcyjnych (np. para robocza bromek 1-butylo-3-etyloimidazoliowy i etanol) [99].

Dla odmiany niektóre ILs rozpuszczają gazy w znikomym stopniu. Fakt ten oraz niską ściśliwość ILs wykorzystało przedsiębiorstwo Linde AG w „jonowych kompresorach” (ang. *ionic compressors*). Dzięki temu zmniejszono liczbę ruchomych elementów z kilkuset do ośmiu i dziesięciokrotnie rzadziej przeprowadza się serwis aparatury, a także zredukowano koszty energii i innych materiałów. Zastosowanie IL w roli medium sprężającego pozwala na lepszy transfer ciepła ze sprężanego gazu do wymiennika, co zbliża proces sprężania gazu do izotermicznego [47].

Poniekąd jako rozpuszczalniki zastosowano ILs w kapilarnych kolumnach chromatograficznych jako powłoki adsorpcyjne. Pierwszą firmą, jaka to uczyniła było Supelco[™]Analytical (część Sigma–Aldrich) w 2012 r. Zaletą tych powłok jest łatwa modyfikacja ich polarności, wysoka stabilność termiczna i chemiczna w porównaniu do wcześniej stosowanych glikoli polietylenowych czy polisiloksanów [47, 100].

Poza zastosowaniami przemysłowymi, trwają testy prototypowych instalacji z wykorzystaniem ILs w różnorodnych procesach. Prace nad galwanizacją aluminium prowadzą

C-Tech innovation, IoLiTec, BASF, czy Xtalic [47, 75, 101]. Zastosowano protyczną IL – chlorowoderek pirydyniowy w procesie demetylacji kwasu 4-metoksyfenylomasłowego na potrzeby wytwarzania substratów mających znaczenie w farmacji [102]. Unowocześniono także proces Dimersol zaprojektowany do dimeryzacji lekkich alkenów, bazujący na katalizatorach niklowych i glinowych [103]. W nowszej wersji tego procesu, zwanej Difasol, zastosowano chloroglinian imidazoliowy, co pozwoliło na poprawę rozpuszczalności układu katalitycznego, zwiększenie wydajności reakcji oraz ułatwiło separację produktów [47]. Znalaziono także zastosowanie ILs z anionami $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ROSO}_3]^-$ czy $[\text{NTf}_2]^-$ w procesie hydrosililacji alkenów prowadzonym przez Degussa (Evonic Industries), którego produkt wykorzystywany jest w produkcji polietersiloksanów wysokiej czystości [82, 104]. Także Evonic Industries wykorzystało homogeniczny katalizator w postaci IL do hydroformylacji [47]. Zastosowano IL o anionach chloroantymonianowych i fluoroantymonianowych do wytwarzania fluorowęglowodorów, które stosowane są jako bezpieczniejsze dla środowiska naturalnego czynniki chłodnicze, zastępujące chlorofluorowęglowodory [105]. Wykorzystano także ILs w procesie ekstrakcji metali ziem rzadkich podczas recyklingu magnezów. Proces jest obecnie dostosowywany do skali wielotonowej przez Seren Technologies [47]. Ze względu na uzasadniony interes, nie zawsze znane są ILs zastosowane w konkretnym procesie. Powyższe zestawienie nie jest wyczerpujące, zaś należy spodziewać się zastosowań ILs w coraz to różniejszych gałęziach przemysłu. Inne procesy wykorzystujące ILs zostały opisane w artykułach przeglądowych autorstwa Greer, Jacquemin i Hardacre (2020) [47], Tomara i Jaina (2022) [106], Weltona (2018) [107], Kaura, Kumara i Singla (2022) [108], Tang, Baker i Zhao (2012) [44], czy książce Handy’ego (2011) [109]. Ciecze jonowe, choć wykazują szereg unikalnych właściwości na tle innych rozpuszczalników, katalizatorów, czy reagentów, nie są pozbawione wad. Część z ILs wykazuje toksyczność względem organizmów wodnych [110–115]. Generalnie, toksyczność, zagrożenia środowiskowe związane z ILs nie są dostatecznie zbadane. Aktualnie nie ma wątpliwości, że ILs wykazują toksyczność i mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka jak i środowiska naturalnego. Niestety, badania toksyczności mają stosunkowo niski priorytet. Badania toksyczności koncentrują się dotychczas na środowisku wodnym i zdecydowanie większość badań pokazuje negatywne skutki dla organizmów wodnych. A zatem określenie „green solvents” jest nie do końca adekwatne w stosunku do ILs, tym bardziej, że ILs zawierające fluorowane motywy strukturalne (głównie w anionie) należą do tzw. wiecznych chemikaliów (ang. *forever chemicals*), które bardzo wolno ulegają biodegradacji, głównie ze względu na wyjątkowo dużą siłę wiązania C–F [116, 117]. Podobnie jak anionowe perfluorowane surfaktanty wykorzystywane np. do generowania pian gaśniczych [118], ILs z anionami alkilofluorowymi mogą stanowić trudne do usunięcia zanieczyszczenie środowiska. Innym problemem technologicznym jest ilościowe przenoszenie ILs. Są to substancje o stosunkowo dużej lepkości, dlatego wydobycie ich w całości ze zbiornika, opakowania czy instalacji przemysłowej i tak wymaga użycia rozpuszczalników [87, 119].

1.3 Propagacja ultradźwięków w ośrodkach ciekłych i zjawiska towarzyszące

Fala akustyczna² przemieszczając się przez ośrodek ciekły, okresowo zmienia ciśnienie, gęstość i temperaturę tego ośrodka. W wyidealizowanym przypadku, kiedy: a) ciecz jest nielepka, b) określona objętość cieczy, przez którą przechodzi fala akustyczna powodująca jej ogrzewanie i ochładzanie nie wymienia ciepła, c) stan cieczy może być określony dwiema ze zmiennych stanu, np. p i T^3 , zmiany p , ρ i T są odwracalne i adiabatyczne, a amplituda wędrującej fali nie ulega osłabieniu. Prędkość dźwięku może być wówczas wyznaczona ze ściśliwości izoentropowej ośrodka⁴, którą wyznaczyć można z równań stanu [120].

Prędkość ultradźwięków może być rozważana jako prędkość fazowa $c_f = \lambda f$, która oznacza prędkość określonej fazy fali sinusoidalnej lub prędkość grupowa c_g , związana z c_f zależnością:

$$c_g = c_f - \lambda \frac{dc_f}{d\lambda} \quad (1.1)$$

w której λ jest długością fali. Prędkość grupowa zrównuje się z prędkością fazową jedynie wtedy, gdy $dc_f/d\lambda = 0$. Z kolei jeśli $c_g > c_f$, w ośrodku zachodzi dyspersja prędkości ultradźwięków. Z tego zasadniczego względu istotne jest wykonywanie pomiarów c przy pomocy przyrządów do pomiaru grupowej prędkości ultradźwięków, w warunkach, w których nie zachodzi dyspersja ultradźwięków. Od tego miejsca Rozprawy rozróżnienie na prędkość fazową c_f i prędkość grupową c_g będzie dokonane wtedy, kiedy wymagać tego będzie dyskusja. Jeśli nie zaznaczono inaczej, omawiana będzie prędkość ultradźwięków c rozumiana jako c_f przy $f \rightarrow 0$. W wybranych przypadkach podano indeks dolny c_0 lub c_∞ dla podkreślenia dolnej lub górnej granicy $c_f(f)$.

Przybliżenie akustyczne (ang. *acoustic approximation*) zakłada, że fala akustyczna wędrująca przez ośrodek wywołuje bardzo małe lokalne zmiany gęstości i ciśnienia tego ośrodka, o wiele mniejsze niż wartości równowagowe cieczy niezaburzonej. W praktyce w cieczech natężenie fali akustycznej nie powinno przekraczać 1 W m^{-2} , by nie powodować osłabienia fali akustycznej nieliniowymi efektami, kawitacją, czy reakcjami chemicznymi. Dlatego badania ośrodków ciekłych z wykorzystaniem fal akustycznych powinny być prowadzone przy możliwie najmniejszej amplitudzie [120, 122–124]. Jeśli jednak następuje odchylenie od idealności, poprzez złamanie jednego z powyższych warunków, wówczas zmiany p , ρ i T stają się częściowo nieodwracalne, część energii przekazywana jest cieczy na sposób ciepła, a fala akustyczna ulega osłabieniu (absorpcji) i następuje jej dyspersja, chociaż proces ciągle może być w przybliżeniu traktowany jako adiabatyczny i odwracalny [125]. W cieczech złożonych z molekuł wieloatomowych energia fali akustycznej może być przekazywana na różne stopnie swobody: zewnętrzne, czyli translacje molekuł i wewnętrzne, czyli wibracje i rotacje. Wówczas fala akustyczna wywołuje zaburzenie dystrybucji energii na zewnętrzne i wewnętrzne stopnie swobody. Układ, wracając do równowagi, wykazuje nieodwracalność w procesie zmian p , ρ i T (nie są one quasi-statyczne, ale zależne od czasu), nawet jeśli powyższe założenia a) i b) są spełnione.

²Przedmiotem zainteresowań w Rozprawie są jedynie fale podłużne. Fale poprzeczne mają zdecydowanie mniejsze znaczenie w badaniu parametrów termodynamicznych ośrodków ciekłych, chociaż ich występowanie jest możliwe w cieczech o wysokiej lepkości obok fal podłużnych.

³Przypadek ten nie dotyczy cieczy wieloatomowych [120].

⁴Jedynie dla wyidealizowanej cieczy nieściśliwej pochodna z gęstości po czasie $\frac{d\rho}{dt} = 0$ [121].

Proces ten zwany jest jako *relaksacja termiczna*, i jest ona główną przyczyną absorpcji ultradźwięków w gazach i prostych cieczach nieasocjujących. Jeśli fala akustyczna dokonuje zaburzenia przestrzennego wzajemnego układu molekuł, wówczas zachodzi proces *relaksacji strukturalnej*, mającej znaczenie w cieczach asocjujących [120].

Udział przewodnictwa cieplnego w absorpcji ultradźwięków według Kirchoffa (1868) [126] przyjmuje postać:

$$\alpha_K = \frac{8\pi^2 f^2}{3\rho c^3} \left(\frac{3(c_p/c_V - 1)k}{4c_p} \right) \quad (1.2)$$

w którym f to częstotliwość fali akustycznej, ρ to gęstość, a c to prędkość propagacji fali ultradźwiękowej, k jest współczynnikiem przewodności cieplnej, c_p jest właściwą izobaryczną pojemnością cieplną, a c_V jest właściwą izochoryczną pojemnością cieplną.

Absorpcja ultradźwięków w układach wykazujących jedynie lepkość ścinania (Stokesowską, czyli taką, w której $2\pi f \rightarrow 0$), zaś nie wykazujących lepkości podczas zmian ρ cieczy spowodowanych jej kompresją i dekompresją = 0 (jest to celowe uproszczenie dokonane przez Stokesa, który analizował zjawisko absorpcji ultradźwięków w płynach [121]) opisywana jest zależnością:

$$\alpha_s = \frac{8\pi^2 f^2 \eta_s}{3\rho c^3} \quad (1.3)$$

w której α_s oznacza stokesowską absorpcję ultradźwięków, η_s lepkość stokesowską.

W ciekłych metalach proces przewodzenia ciepła ma duże znaczenie⁵. Dla przykładu w ciekłej rtęci udział współczynnika absorpcji ultradźwięków związany z lepkością stokesowską jest ok. 4 razy mniejszy niż współczynnik absorpcji wynikający z przewodzenia ciepła rtęci [120]. W porównaniu do ciekłych metali, dla triflanów piroolidyniowych o dużo niższym współczynniku przewodzenia ciepła współczynnik absorpcji ultradźwięków Kirchoffa α_K w porównaniu do stokesowskiej absorpcji ultradźwięków α_s jest kilka tysięcy razy mniejszy [9]. Podobnie niskie k wykazują inne ILs imidazoliowe np. z anionem $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, $[(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]^-$, $[\text{C}_2\text{OSO}_3]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ czy $[\text{NTf}_2]^-$ [130–132]. Dlatego w analizie absorpcji ultradźwięków w ILs, których przewodnictwa cieplne są wiele mniejsze niż metali, udział członu Kirchoffa zostanie pominięty. Przy dostatecznie niskich wartościach f proces propagacji fali ultradźwiękowej jest adiabatyczny, a temperatura ośrodka zmienia się w sposób nieliniowy. Jednak przy wysokich f proces staje się izotermiczny, ze względu na małą długość fali i wzrastający udział przewodzenia ciepła pomiędzy strefami zagęszczenia i rozrzedzenia ośrodka. Dla przykładu, przy $f = 1$ MHz czas t , jaki upływa między maksymalnym zagęszczeniem ośrodka a maksymalnym rozrzedzeniem wynosi $t = 1/2f$, czyli $t = 0,5 \cdot 10^{-6}$ s. Uwzględniając niewielkie zmiany temperatury ośrodka, rzędu 0,001 K – 0,01 K oraz niskie wartości współczynnika przewodzenia ciepła γ w ILs, można przyjąć, że przepływ ciepła z obszarów o zwiększonej gęstości do obszarów o obniżonej gęstości praktycznie nie zachodzi i proces w przybliżeniu jest adiabatyczny [133]. Trzecim czynnikiem odpowiedzialnym za absorpcję ultradźwięków jest przekazywanie energii z cieczy poprzez promieniowanie, α_r . Równanie Naviera–Stokesa opisujące pęd poruszających się płynów, za proces dyssypatywny

⁵Interesującym przykładem, w którym pod uwagę należy wziąć absorpcję ultradźwięków w płynnych metalach jest tzw. pamięć rtęciowa (ang. *delay-line memory*) wykorzystywana w niektórych pierwszych komputerach. Składała się z równoległych metalowych rur wypełnionych rtęcią, w której za pomocą przetworników piezoelektrycznych generowane były fale akustyczne stanowiące bity informacji. [127, 128]. Taką pamięć wykorzystywał np. brytyjski komputer (lub raczej kalkulator) EDSAC [129].

energii obarcza jedynie η_s [121]. Zaś Kirchoff ustalił, że rozpraszanie energii fali akustycznej poprzez przewodzenie ciepła jest procesem addytywnym do poprzedniego [126]. Sumarycznie, można zapisać równanie opisujące klasyczną absorpcję ultradźwięków α_{cl} w postaci:

$$\alpha_{cl} = \alpha_{St} + \alpha_K + \alpha_r \quad (1.4)$$

Uzyskana metodą bezpośrednią eksperymentalna absorpcja ultradźwięków α_{exp} lub wartości $\alpha_{exp}f^{-2}$, czyli tzw. absolutne unormowane współczynniki absorpcji ultradźwięków są większe, niż wyznaczone z teoretycznej zależności Stokes'a (1.3) wartości $\alpha_{cl}f^{-2}$, czyli w uproszczeniu klasycznej unormowanej absorpcji ultradźwięków.

Różnica:

$$\alpha_E = \alpha_{exp} - \alpha_{cl} \quad (1.5)$$

nazywana jest absorpcją nadmiarową [134], która związana jest z efektami opisanymi poniżej. Zamiast α_E wygodnie jest rozpatrywać iloraz wartości eksperymentalnej do teoretycznej, α_{exp}/α_{cl} , który dla różnych ILs przyjmuje wartości >1 [135–138], a nawet przekraczające 2 [135]. Oznacza to, że w badanych ILs występuje jeszcze jakiś proces odpowiedzialny za absorpcję i rozpraszanie energii fali akustycznej. Procesem tym jest tarcie wewnętrzne związane z procesem kompresji i dekompresji ośrodka ciekłego, która zachodzi podczas przechodzenia fali akustycznej przez ten ośrodek. Chociaż sam proces propagacji fali ultradźwiękowej w tych ośrodkach jest adiabatyczny ze względu na niski współczynnik przewodności cieplnej (a także względnie niewielką długość fali), to jednak sumarycznie energia kinetyczna fali akustycznej tracona jest i zamieniana w ciepło poprzez tarcie indywidualów molekularnych zderzających się ze sobą i przekazujących sobie energię. Fala akustyczna zatem wędruje przez ośrodek, zmienia się jednak jej amplituda, czyli ciśnienie w punktach o zagęszczeniu i rozrzedzeniu substancji, dążąc do zaniku różnicy ciśnień [133]. Jak już wspomniano, na wartość absorpcji ultradźwięków wpływ ma lepkość ścinania, η_s . Jednakże, podczas przechodzenia przez ośrodek ciekły fali akustycznej na skutek zmian ρ ujawnia się dodatkowy komponent zwany lepkością objętościową – η_V (ang. *bulk viscosity* lub *volume viscosity* [120], lub *compressional viscosity* [139]). Wielkość ta przeanalizowana zostanie w rozdziale (3.9) – **Lepkość objętościowa – zapomniane tarcie w cieczach**. Lepkość objętościowa występuje we wszystkich płynach rzeczywistych, nie uwzględnia się η_V jedynie w kinetycznej teorii dla gazów jednoatomowych, gdyż jest zanedbywalnie mała [120, 140]. Wykazują ją jednak jednoatomowe gazy zjonizowane w wysokich temperaturach [141]. Pomiary absorpcji ultradźwięków są jedną z nielicznych metod (obok niej wykorzystać można rozpraszanie Rayleigha-Brillouina [142–144] lub w gazach teoretycznie pomiar grubości czoła fal uderzeniowych (ang. *shock-thickness measurement*) [145]), jakimi można wyznaczyć η_V [146]. Najlepszą metodą (bezpośrednią) prowadzącą do wyznaczenia η_V w cieczach jest reometria akustyczna, polegająca na badaniu prędkości jak i absorpcji ultradźwięków przy określonych częstotliwościach fali akustycznej w szerokim ich zakresie [147, 148].

Uwzględnienie jednak η_V w równaniu (1.3) jako czynnika wpływającego na eksperymentalne absorpcje ultradźwięków, rozwiązanie odpowiedniego równania falowego prowadzi do zależności podanej przez Tisza (1942) [149]:

$$\alpha_{exp} = \frac{2\pi^2 f^2}{3\rho c^3} \left(\eta_V + \frac{4}{3}\eta_s \right) \quad (1.6)$$

Łącząc równania (1.3) i (1.6) i zakładając, że $\alpha_{cl} = \alpha_{St}$ otrzymuje się:

$$\frac{\eta_V}{\eta_s} = \frac{4}{3} \left(\frac{\alpha_{exp}}{\alpha_{cl}} - 1 \right) \quad (1.7)$$

Powyższe równanie ukazuje, że stosunek η_V/η_s zmienia się dokładnie tak, jak α_{exp}/α_{cl} . Zależność ta jest prawdziwa wtedy, kiedy α_{exp} pochodzi z niskoczęstotliwościowego zakresu spektrum, w zakresie którego nie zachodzi proces relaksacyjny. Absorpcja ultradźwięków przy dostatecznie niskich f wynikająca z lepkości stokesowskiej, lepkości objętościowej oraz przewodnictwa cieplnego jest addytywna. Jeśli jednak uwzględni się człony wyższych rzędów w równaniu Naviera–Stokesa, absorpcje wynikające z lepkości i przewodnictwa cieplnego przestają być addytywne [120].

Pomiar prędkości ultradźwięków w cieczach realizowany jest od bardzo dawna, jednak pierwotnie był wykonywany w prostych cieczach molekularnych [150, 151]. Ciecze jonowe różnią się od cieczy molekularnych nie tylko rodzajem indywidualów obecnych w fazie ciekłej, ale także stopniem, w jakim fala akustyczna ulega dyspersji w zależności od częstotliwości, z jaką drga w kierunku podłużnym ośrodek ciekły [8, 9]. Jak wyszczególnia Bhatia (1967) [120], propagujące w cieczach fale ultradźwiękowe mogą zaburzyć równowagę termodynamiczną na różne sposoby, w zależności od indywidualów obecnych w ośrodku. Mogą to np. być procesy równowagowe:

1. pomiędzy stopniami swobody: zewnętrznymi (ruchy translacyjne) i wewnętrznymi (rotacje i wibracje)
2. form izomerycznych molekuł
3. monomerów i dimerów w cieczach słabo asocjujących lub polimerów w asocjujących silnie
4. w uporządkowaniu dalszego zasięgu w cieczach silnie asocjujących

Spośród wielkości związanych z propagacją fali ultradźwiękowej, we wszystkich układach do pomiaru zarówno c jak i α_{exp} duże znaczenie ma impedancja akustyczna Z . Kiedy bowiem fala akustyczna wędrująca w ośrodku napotyka granicę faz, w zależności od kąta, pod jakim pada na daną granicę faz, oraz właściwości akustycznych obu mediów, dochodzi do podziału energii fali akustycznej. Jej transmisja z jednego medium do drugiego jest częściowa, jeśli właściwości akustyczne obu ośrodków różnią się. Wówczas fala akustyczna napotykająca ową granicę faz dzieli swoją energię na energię fali odbitej i transmitowanej do drugiego ośrodka. Ogólnie impedancja akustyczna (będąca wielkością zespoloną) Z to opór, który stawia układ względem propagujących w nim fal ultradźwiękowych, wykazujących dane ciśnienie akustyczne. Impedancja akustyczna definiowana jest jako stosunek nadmiarowego ciśnienia akustycznego fali do prędkości fazowej cząstki:

$$Z = \frac{\Delta p}{\xi} \quad (1.8)$$

W praktyce dla konkretnego ośrodka wyznacza się właściwą impedancję akustyczną. Od tego miejsca w Rozprawie pod pojęciem „impedancja akustyczna” dyskutowana będzie właściwa impedancja akustyczna, będącą iloczynem prędkości ultradźwięków i gęstości:

$$Z = c\rho \quad (1.9)$$

Znajomość impedancji akustycznej obu ośrodków, przez które ma być transmitowana fala akustyczna pozwala na wyznaczenie jej współczynnika transmisji T_{coeff} :

$$T_{\text{coeff}} = \frac{A_T}{A_i} = \frac{2Z_1}{Z_1 + Z_2} \quad (1.10)$$

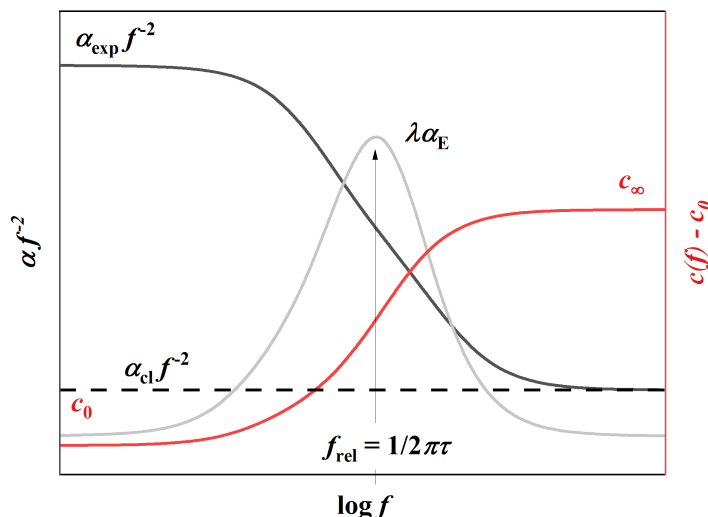
w którym to A_T i A_i oznaczają odpowiednio amplitudę fali transmitowanej i padającej, zaś Z_1 i Z_2 są impedancjami akustycznymi ośrodków 1 i 2 (odpowiednio równymi $\rho_1 c_1$ i $\rho_2 c_2$) które stykając się tworzą granicę faz. Im bliższy jedności jest T_{coeff} , tym lepiej energia fali akustycznej jest przekazywana do drugiego ośrodka.

W dalszej części Rozprawy, procesy absorpcyjne zachodzące w cieczach jonowych będą dyskutowane w kontekście ich struktury i właściwości.

1.4 Absorpcja a dyspersja prędkości ultradźwięków

W cieczach, które wykazują relaksację ultradźwiękową $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ maleje wraz ze wzrostem f , inaczej niż przewidują to relacje (1.2) i (1.3), które dają liniową zależność $\alpha_{\text{cl}} f^{-2}(f)$. Zachowanie to ilustruje rys. (1.1), na którym pokazano zależność eksperymentalnej i klasycznej absorpcji ultradźwięków od f , a także zależność iloczynu absorpcji nadmiarowej i długości fali akustycznej od f , oraz niskoczęstotliwościową fazową prędkość ultradźwięków c_0 , ($f \rightarrow 0$, dla podkreślenia granicy niskoczęstotliwościowej zastosowano indeks dolny „0”) jak i wysokoczęstotliwościową prędkość ultradźwięków c_∞ , tzn. $f \rightarrow \infty$. Podczas przechodzenia fali akustycznej przez ciekły ośrodek w fazie kompresji i zderzeń zachodzących w ośrodku następuje wzrost temperatury i tym samym energii kinetycznej indywiduów. Część tej energii zmagazynowanej przez translacyjne stopnie swobody przekazywana jest na oscylacyjne i rotacyjne stopnie swobody, a także na zmiany konformacji czy lokalnej struktury indywiduów. Kiedy następuje faza dekompresji, energia ta jest oddawana. To przekazywanie energii między stopniami swobody nie zachodzi skutecznie przy każdym zderzeniu indywiduów ze względu na to, że proces ten zachodzi w odpowiednio długim czasie, który odpowiada czasowi relaksacji τ . Gdyby nie zachodziła konwersja energii translacyjnej na stopnie swobody nietranslacyjne, wówczas nie zachodziłyby straty energii przy kolejnych kompresjach i dekompresjach ośrodka, co oznacza, że ośrodek ten znajdowałby się w równowadze termodynamicznej. Jednakże energia zmagazynowana na nietranslacyjnych stopniach swobody oddawana jest podczas fazy dekompresji. Zjawisko to wiąże się z opóźnieniem fazy gęstości, czy temperatury względem fazy ciśnienia, a energia jest rozpraszana (absorbowana) – przepływa do obszarów o niskim ciśnieniu, jednak nie ze względu na przewodzenie ciepła w cieczy, lecz ze względu na opóźnienie w oddawaniu tej energii przez nietranslacyjne stopnie swobody. Opóźnienie to odpowiada położeniu na osi częstotliwości maksimum λ_{E} , zaś od wysokości pików tej reprezentacji absorpcji ultradźwięków wnioskować można o standardowej entalpii czy standardowej entropii reakcji chemicznej, jeśli taka w ośrodku zachodzi. Układ nie jest zatem w równowadze termodynamicznej. Kiedy f osiąga wysokie wartości, energia w krótkim czasie pomiędzy zagęszczeniami i rozrzedzeniami fali akustycznej nie jest efektywnie przekazywana na nietranslacyjne stopnie swobody. Z kolei przy bardzo małych częstotliwościach energia powraca do ośrodka w fazie dekompresji, a przemiany są odwracalne (brak absorpcji lub zachodzi w minimalnym stopniu). Ilość energii, jaka może być zgromadzona na nietranslacyjnych stopniach swobody (także pod postacią konformerów czy w uporządkowanych strukturach) zależy od właściwości fizycznych i termodynamicznych układu [120, 122, 125, 150, 152].

Różne ciecze wykazują stałą zależność $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}(f)$. Jednak w niektórych substancjach w pewnym zakresie f obserwowana jest nieliniowa zależność $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}(f)$ [120, 122,



Rysunek 1.1. Zależność unormowanej względem f eksperymentalnej absorpcji ultradźwięków $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ w funkcji f dla jednego procesu relaksacyjnego (linia czarna ciągła) jak i klasycznej absorpcji ultradźwięków $\alpha_{\text{cl}} f^{-2}$ w funkcji f (linia czarna przerywana), związana z jednym procesem relaksacji ultradźwiękowej dyspersja prędkości ultradźwięków $c(f) - c_0$ (linia czerwona), niskoczęstotliwościowa fazowa prędkość ultradźwięków c_0 ($f \rightarrow 0$) (plateau po lewej stronie wykresu) jak i wysokoczęstotliwościowa prędkość ultradźwięków c_∞ ($f \rightarrow \infty$) (plateau po prawej stronie wykresu) oraz zależność nadmiarowej absorpcji ultradźwięków od długości fali akustycznej $\lambda \alpha_E$ (linia szara)

[125, 150, 152–154]. Jest ona związana z występowaniem jednego lub kilku procesów relaksacyjnych. Zależność $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}(f)$ można opisać odpowiednią funkcją. Typowo w tym celu stosowana jest funkcja spektralna absorpcji ultradźwięków typu Debye’a, opisujące dyskretne procesy relaksacji [125, 152, 153, 155] w postaci:

$$\alpha_{\text{exp}} f^{-2} = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{1 + \left(\frac{f}{f_{\text{rel},i}}\right)^2} + B \quad (1.11)$$

w której A_i to amplituda relaksacji, zaś $f_{\text{rel},i}$ to częstotliwość relaksacji Debye’a konkretnego (i -tego z n) procesu (z której można wyznaczyć czas relaksacji, τ). B jest zaś wysokoczęstotliwościową granicą absorpcji ultradźwięków, która zdominowana jest przez absorpcję klasyczną [120, 122, 125, 134, 150, 152]. Model Debye’a ze względu na swoją prostotę i niewielką liczbę założeń jak i parametrów jest stosunkowo łatwy w interpretacji względem innych modeli. Innym sposobem prezentacji danych, który także został pokazany na rys. (1.1) jest wykreślenie krzywych $\alpha_{\text{exp}} \lambda(f)$. Podejście to ma tę zaletę, że krzywe przyjmują kształt pików i wykazują maksimum w f , która jest częstotliwością charakterystyczną relaksacji. Więcej modeli zebrał i opisał w pracy przeglądowej Kaatze [153]. Przykładowo, do opisu spektrum absorpcyjnego Hensel-Bielówka i in. (2015) [55] wykorzystali model Cole-Cole oraz Cole-Davidsona, będące rozwinięciem modelu Debye’a. Innym sposobem modelowania danych eksperymentalnych, bardziej złożonym, który został z powodzeniem wykorzystany do opisu α_{exp} w cieczy jonowej [156] jest tzw. model fluktuacyjny (ang. *unifying relaxation model of noncritical fluctuations*) [157]. Model ten łączy właściwości innych modeli fluktuacyjnych, stosowanych do opisu mieszanin cieczy,

które wykazują mikroheterogeniczność struktury w obszarze krytycznej mieszalności lub poza tym obszarem. Podejście to umożliwia opis potencjalnie obecnych uporządkowań bliskiego, jak i dalekiego zasięgu w cieczy, czy też procesu o określonym czasie relaksacji i współwystępującej dyfuzji fluktuacji występujących w ośrodku [156]. Innym modelem, włączonym w model ujednociający zastosowany przez Rupprechta i Kaatzego (1999) [157] jest model Romanova-Solov'eva [158]. Kaatze (2014) na przykładzie wodnych rozтворów związków organicznych [153, 159] testował także modele Montrose'a-Litovitz [160], Fixmana-Kawasaki'ego [161, 162], Endo [163], czy Isakovicha-Chabana [164], lub Shakhparonova-Khabibullaeva [165]. Istnieje np. także model Davisa-Litovitz do opisu sieci wiązań wodorowych oraz Anianssona-Walla do opisu relaksacji surfaktantów formujących micle, czy Bhattacharjee-Ferrella [166] wykorzystujący m.in. właściwą pojemność cieplną mieszaniny binarnej. Interesujący jest także model bazujący na mechanice statystycznej, opisujący proces absorpcji ultradźwięków na poziomie molekularnym [167].

Poprzez relacje, jakie opisali Kramers i Kroning [168, 169] absorpcja ultradźwięków skorelowana jest z ich dyspersją. Modyfikacja funkcji (1.11) [125] poprzez dodanie ilorazu $c(f)c_0^{-1}$ w którym c_0 jest niezależną od f niskoczęstotliwościową ($f \rightarrow 0$) prędkością ultradźwięków⁶, a c prędkością ultradźwięków zależną od f częstotliwością ultradźwięków, pozwala na wykorzystanie danych eksperymentalnych αf^{-2} do wyznaczenia dyspersji prędkości ultradźwięków w funkcji f :

$$\alpha_{\text{exp}} f^{-2} = \frac{c(f)}{c_0} \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{1 + \left(\frac{f}{f_{\text{rel},i}}\right)^2} + B \quad (1.12)$$

Wydzielając z parametrów dopasowanych do funkcji (1.11) parametr $\epsilon_r = A c_0 f_{\text{rel}} / \pi$ zwany siłą relaksacji (ang. *relaxation strength*), można przekształcić równanie (1.12) do postaci opisującej przypadek dyspersji prędkości ultradźwięków $c(f)/c_0$ zachodzącej przy pojedynczym procesie relaksacji:

$$\frac{c(f)^2}{c_0^2} = 1 + \frac{\epsilon_r \omega^2 \tau_{\text{rel}}^2}{1 + \omega^2 \tau_{\text{rel}}^2 (1 - \epsilon_r)} \quad (1.13)$$

w którym $\omega = 2\pi f$, a $\tau_{\text{rel}} = (2\pi f_{\text{rel}})^{-1}$. Równanie (1.13) można uogólnić, by wyznaczać $c(f)/c_0$ towarzyszącą dwóm i większej liczbie procesów relaksacyjnych. W postaci rozwiniętej przedstawia się jako:

$$\frac{c(f)^2}{c_0^2} = 1 + \frac{c_0}{\pi} \sum_{i=1}^n \frac{\frac{A_i f^2}{f_{\text{rel},i}}}{1 + \frac{f^2}{f_{\text{rel},i}^2} \left(1 - \frac{A_i c_0 f_{\text{rel},i}}{\pi}\right)} \quad (1.14)$$

gdzie A_i oraz $f_{\text{rel},i}$ to parametry uzyskane dla spektralnej funkcji absorpcji ultradźwięków opisującej n procesów relaksacyjnych.

Pomiar c w funkcji f (ang. *broadband acoustic velocimetry*) jest realizowany stosunkowo rzadko, gdyż aparatura do tego typu eksperymentów musi być wykonana z komponentów i podzespołów wysokiej klasy i precyzji, by uzyskać rezultaty obarczone niewielkimi niepewnościami [170, 171]. Aby pokryć szerokie spektrum częstotliwości, dla poszczególnych zakresów f wykorzystywane są różne techniki pomiarowe [172–175]. Dla

⁶W **Rozprawie** jest to f , którą wykorzystują urządzenia do pomiaru prędkości ultradźwięków, patrz rozdział 2.3.3 – **Pomiar prędkości ultradźwięków**.

przykładu Takagi korzystał z metody PEO przy najniższych f (3 MHz), wysokorozdzielczego odbicia Braga (ang. *high-resolution Bragg reflection*, zakres 60 MHz – 700 MHz) oraz rozpraszania Brillouina (ang. *Brillouin scattering* zakres 700 MHz – 60 GHz) [176–178].

Obserwowany w widmie absorpcji ultradźwięków proces relaksacyjny wywołany może być także relaksacją lepkosprężystą. Jeśli badana substancja wykazuje wysoką lepkość, podczas pomiaru metodą spektroskopii absorpcji ultradźwięków obok fal podłużnych generowane mogą być także fale poprzeczne [179, 180]. W zależności od tego, czy ośrodek wykazuje właściwości newtonowskie czy nienewtonowskie, udział energii, jaka może być rozpraszana poprzez składową ścinającą może być stały lub zmienny w funkcji f , tzn. występować może relaksacja lepkości ścinania. Metodą badania lepkości ścinania w funkcji f z jaką przykładane jest naprężenie ścinające jest spektroskopia impedancji ścinania [181]. W metodzie tej, w przeciwieństwie do spektroskopii absorpcji ultradźwięków stosuje się przetworniki piezoelektryczne, które ulegają odkształceniu postaciowemu, a nie objętościowemu. Kompleksowe badanie ośrodka pod kątem lepkości powinno zatem obejmować zarówno spektroskopię impedancji ścinania jak i spektroskopię absorpcji ultradźwięków. Kiedy w ośrodku ciekłym o znacznej lepkości podczas przemieszczania się fali akustycznej występuje jednocześnie relaksacja lepkości ścinania jak i relaksacja lepkości objętościowej, wygodnie jest opisać poszczególne efekty sumą odpowiednich modułów [120, 122, 152]. Uogólniony adiabatyczny moduł podłużny, którego wartość jest zależna od f , będący wielkością zespoloną można zapisać w postaci sumy modułów:

$$\mathbf{M} = M' + iM'' = \mathbf{K} + \frac{4}{3}\mathbf{G} \quad (1.15)$$

W której \mathbf{K} jest zespolonym modułem ściśliwości objętościowej, a \mathbf{G} jest zespolonym modułem sprężystości poprzecznej. W ośrodku lepkosprężystym zarówno \mathbf{K} jak i \mathbf{G} są różne od 0. Z modułami tymi powiązać można związane ze sobą ściśle wielkości: $c(f)$ oraz $\alpha_{\text{exp}}(f)$ w taki sposób, że opisują całą zależność $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}(f)$ od c_0 do c_∞ . Jeżeli dla badanego ośrodka wartość:

$$\left(\frac{\alpha c}{2\pi f}\right)^2 \ll 1 \quad (1.16)$$

wówczas składowe \mathbf{M} opisane są uproszczoną zależnością:

$$M' = \rho c^2 \quad (1.17)$$

$$M'' = \frac{2\rho c^3 \alpha_{\text{exp}}}{2\pi f} \quad (1.18)$$

Szczegółowy opis matematyczny podaje np. Herzfeld i in. (1959) [152]. Przykładowe zastosowanie reprezentacji właściwości lepkosprężystych za pomocą modułów \mathbf{K} i \mathbf{G} można znaleźć w [182].

Na potrzeby wykorzystania c w metodzie akustycznej potrzebna jest pewność co do tego, że wielkość ta nie została wyznaczona w warunkach dyspersyjnych i w dobrym przybliżeniu może być traktowana jako niskoczęstotliwościowa graniczna prędkość ultradźwięków c_0 (przy $f \rightarrow 0$). W oszacowaniu tym pomaga rozpatrzenie prędkości fazowej i grupowej ultradźwięków (równ. (1.1)) w odniesieniu do wektora falowego. W warunkach braku absorpcji ultradźwięków jego sens fizyczny jest równoważny liczbie falowej, będącej miarą liczby cykli fali przypadających na jednostkową odległość. Jednak jeśli w ośrodku następuje rozpraszanie energii, wektor falowy jest wielkością zespoloną:

$$k = k' - ik'' \quad (1.19)$$

gdzie $i = \sqrt{-1}$, k' jest stałą fazową $k' = 2\pi f/c_f$, zaś k'' jest współczynnikiem absorpcji ultradźwięków $k'' = \alpha_{\text{exp}}$. Z zależności tej wynika, że jeśli $\alpha_{\text{exp}} \ll k'$, wówczas efekty związane z absorpcją ultradźwięków i jej wpływem na c mogą być pominięte. Niektórzy badacze [8, 9] do określenia, czy wartości c zostały wyznaczone w równowadze termodynamicznej stosują powyższe proste kryterium przekształcone do postaci:

$$\frac{\alpha_{\text{exp}} c_0}{2\pi f} \ll 1 \quad (1.20)$$

Jeśli iloraz z lewej strony nierówności jest zbliżony do zera, można przyjąć, że procesy dyssypatywne grają znikomą rolę, a wyznaczone c może być traktowana jako wielkość termodynamiczna.

1.5 Metoda akustyczna w wyznaczaniu parametrów termodynamicznych

Wyznaczanie parametrów termodynamicznych dla ośrodków ciekłych metodą akustyczną opiera się na zależności nazywanej równaniem Newtona–Laplace’a, wiążącej prędkość fazową ultradźwięków c z gęstością substancji ρ oraz jej ściśliwością izoentropową⁷ κ_S :

$$c^2 = \frac{1}{\kappa_S \rho} \quad (1.21)$$

W praktyce metody akustycznej c jest wielkością mierzoną, zaś wyznaczaną jest κ_S , dlatego równanie zapisywane jest w postaci:

$$\kappa_S = \frac{1}{\rho c^2} \quad (1.22)$$

Zaś sam współczynnik ściśliwości izoentropowej, κ_S , definiowany jest zależnością:

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad (1.23)$$

Równanie Newtona–Laplace’a stanowi furtkę, która umożliwia przejście z wielkości mechanicznych na termodynamiczne. Eksperymentalna prędkość ultradźwięków musi być „termodynamiczna”, tzn. musi spełniać zależność (1.21) w szerokim zakresie f fali akustycznej i w szerokim zakresie amplitudy tej fali. Wówczas c może być uważane za wielkość równowagową. Chociaż κ_S może być wyznaczana doświadczalnie [151], to

⁷W literaturze przedmiotu spotykane jest zamiennie używanie terminów „ściśliwość izoentropowa” i „ściśliwość adiabatyczna”. Niemniej np. w pracy Douhereta „*Isentropic Compressibilities—Experimental Origin and the Quest for their Rigorous Estimation in Thermodynamically Ideal Liquid Mixtures*” [2] opisującej formalizm metody akustycznej, jest wyszczególnione, że proces propagacji fali akustycznej jest adiabatyczny i odwracalny. Podobnie w innej pracy „*Isentropic expansion and related thermodynamic properties of non-ionic amphiphile–water mixtures*” precyzuje termin izoentropowy: „The term isentropic identifies an adiabatic and reversible (within the time constant of the observation) process.” [183]. Właściwe wydaje się więc podążanie za wytycznymi IUPAC zawartymi w trzecim wydaniu *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry* z 2007 roku (tzw. *Green Book*) [184], dlatego też w Rozprawie używany będzie termin „ściśliwość izoentropowa”.

jednak uciążliwość pomiarów polegająca na kompresji cieczy i obserwacji jej ekspansji po ustąpieniu ciśnienia oraz niezbyt duża dokładność metody sprawia, że tego typu eksperymenty są prawie nie wykonywane. Zdecydowanie najczęściej wybierana jest metoda akustyczna bazująca na równaniu (1.22). Dzięki pomiarom c , κ_S znana jest z dużą dokładnością, większą niż wyznaczona pośrednio z pomiarów ciśnieniowych gęstości poprzez κ_T [2]. Prędkość ultradźwięków rejestrowana jest przy wysokiej częstotliwości, daleko poza pasmem słyszalnym, co ułatwia pomiar dzięki małym długościom fali i niewielkim rozmiarom aparatury. Jednak pomiar c nie może być wykonywany przy zbyt wysokich wartościach f , by zachowany był warunek adiabatyczności propagacji fali ultradźwiękowej, a także by uniknąć oddziaływania fali akustycznej na badaną substancję powodując procesy relaksacyjne. Jeśli częstotliwość fali akustycznej jest dostatecznie wysoka, proces adiabatyczny związany z jej propagacją staje się procesem izotermicznym [120]. W praktyce wyznaczania c na potrzeby metody akustycznej stosuje się aparaturę działającą przy f z zakresu 1 MHz – 5 MHz. Dla tego zakresu f produkowanych jest wiele rodzajów przetworników piezoelektrycznych, wykorzystywanych do generowania podłużnych fal ultradźwiękowych. Procesy relaksacyjne związane są z ekwipartycją energii lub zmianą struktury wewnętrznej cieczy a czas relaksacji τ jest zazwyczaj krótszy niż $1 \cdot 10^{-6}$ s. Jeśli pomiary wykonuje się przy f poniżej obszaru relaksacyjnego, otrzymuje się przy różnych f stabilne wartości κ_S , natomiast w obszarze relaksacyjnym wartości κ_S są zawyżane [151].

Uzyskane z pomiarów c i ρ wartości κ_S można wykorzystać do wyznaczania κ_T w oparciu o znane relacje termodynamiczne na podstawie zależności:

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{T\alpha_p^2}{C_p\rho} \quad (1.24)$$

w której α_p jest współczynnikiem izobarycznej rozszerzalności termicznej, definiowanym:

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (1.25)$$

zaś κ_T definiuje się jako:

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (1.26)$$

Wartości α_p wyznaczyć można stosując powyższe równanie (1.25), wykonując różniczkowanie analityczne funkcji dopasowanej do danych lub też numerycznie.

Porównując wartości κ_S i κ_T okazuje się, że κ_T jest około 10% większe od κ_S [185], co przekłada się na małe niepewności κ_T uzyskanego metodą akustyczną, jeśli pozostałe wielkości potrzebne do wyznaczenia κ_T obarczone są małymi niepewnościami [8]. Zgodność uzyskanych różnymi drogami κ_S oznacza także zgodność c , a także wskazuje na okoliczności, w których c nie jest wielkością czysto termodynamiczną w równowadze (ang. *a pure thermodynamic equilibrium property*)⁸.

⁸„Thus, the measured speed of sound cannot be regarded as a pure thermodynamic equilibrium property in some cases. Therefore, investigations of ultrasound absorption are very useful and interesting in connection to pressure-temperature studies of thermodynamic properties with acoustic methods (an indirect route to obtain all the relevant thermodynamic properties of a single fluid phase) because such studies must be performed outside of the relaxation regions.”[8].

Współczynniki termofizyczne α_p oraz wyznaczone dogodnie z wykorzystaniem metody akustycznej κ_T wraz z ρ , C_p i T umożliwiają wyznaczenie izochorycznej pojemności cieplnej C_V [2, 136, 186] na podstawie zależności:

$$C_V = C_p - \frac{\alpha_p^2 T M}{\rho \kappa_T} \quad (1.27)$$

Wielkość ta jest trudna do wyznaczenia metodą bezpośrednią, a eksperymenty tego typu są wykonywane rzadko [186].

Ciśnienie wewnętrzne, P_{int} związane jest z pracą, jaka zachodzi przy zmianach objętości cieczy i pokonywaniu występujących w niej oddziaływań. W sensie ścisłym jest to zmiana energii wewnętrznej U , która zachodzi przy bardzo małej izotermicznej ekspansji 1 mola cieczy. Na podstawie pierwszej i drugiej zasady termodynamiki:

$$P_{\text{int}} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (1.28)$$

gdzie U oznacza energię wewnętrzną, S entropię, p jest ciśnieniem zewnętrznym wywieranym na ciecz (np. ciśnieniem atmosferycznym). Czynniki $\gamma_V = (\partial p / \partial T)_V$ nazywany jest współczynnikiem temperaturowym ciśnienia. Równanie można zapisać w postaci, która zrozumiale opisuje całkowite ciśnienie panujące w układzie jako różnicę ciśnienia kinetycznego, które wynika z ruchów termicznych indywidualów oraz ciśnienia statycznego zwanego ciśnieniem wewnętrznym:

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (1.29)$$

Zapisując zaś γ_V jako iloraz pochodnych:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T^{-1} \quad (1.30)$$

można ostatecznie zapisać P_{int} tak, jak zaproponował Hildebrand (1920) [187] jako iloraz stałych materiałowych α_p i κ_T (lub β_V) zdefiniowanych wcześniej:

$$P_{\text{int}} = T \beta_V - p = \frac{T \alpha_p}{\kappa_T} - p \quad (1.31)$$

Jeśli p ma bardzo małe wartości, tzn. jeśli $p \ll T \alpha_p \kappa_T^{-1}$ ($T \alpha_p \kappa_T^{-1}$ częstokroć przekracza 100 MPa [185]) wówczas można je zaniedbać w powyższym równaniu (1.31), które upraszcza się. Wobec przeciętnego p na poziomie 98 kPa, przy którym wykonywano pomiary, pominięto jego udział w P_{int} jako zaniedbywalny. Taki zapis umożliwia wyznaczenie P_{int} ze stałych materiałowych α_p i κ_T , tą drugą można uzyskać z metody akustycznej, jak to opisano powyżej, przy czym wartości te powinny pochodzić z jednego źródła, by uzyskać wysoką dokładność [185]. Rezultaty z różnych metod wyznaczania P_{int} dla cieczy molekularnych porównał Dack (1975) [188], a dodatkowe dane z referencyjnych równań stanu NIST [189] z danymi Dacka zestawiał Marcus (2013) [185]. Wartości P_{int} pochodzące z różnych metod nieraz znacząco różnią się od siebie, co utrudnia analizę danych.

Zaletą metody akustycznej w wyznaczaniu P_{int} jest niewątpliwie fakt, że wartości te wyznaczone są z relatywnie niewielkimi niepewnościami (typowo $\pm 1\%$), gdyż w metodzie akustycznej jedynie wyznaczenie α_p wymaga tylko jednej operacji różniczkowania, wprowadzającej znaczne niepewności, dodatkowo zależne od różniczkowanej funkcji

aproxymującej ρ . Jest to zagadnienie dodatkowo o tyle istotne, że α_p dla większości ILs ma niewielkie wartości, co zostanie pokazane dalej. Zaś wyznaczanie P_{int} z metody $p\rho T$ wymaga dwóch operacji różniczkowania, by uzyskać α_p oraz κ_T , co w rezultacie prowadzi do większych niepewności [190].

Wielkości termodynamiczne omawiane w Rozprawie dla wszystkich ILs zostały wyznaczone metodą akustyczną, przy szczególnym uwzględnieniu ograniczeń metody akustycznej, zwłaszcza związanych z absorpcją ultradźwięków.

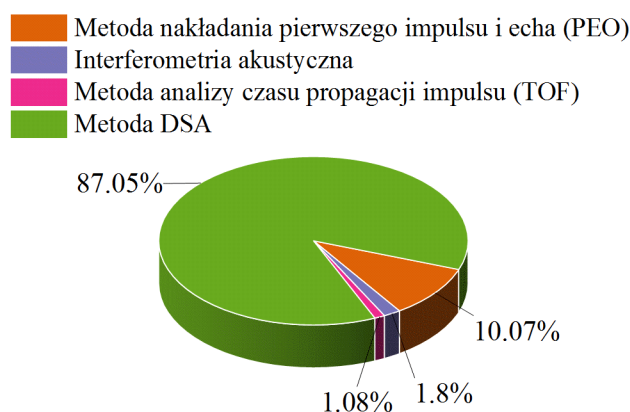
1.6 Aktualny stan badań prędkości i absorpcji ultradźwięków w cieczach jonowych

Pierwsze prace dotycząca prędkości ultradźwięków w ILs ukazały się dopiero w 2004 r. [191, 192]. Dzida i in. [8] podają w artykule przeglądowym „*Speed of Sound and Ultrasound Absorption in Ionic Liquids*” z 2017 r., że przez dekadę (2004 – 2014 r.) ukazało się 165 artykułów naukowych związanych z c (wartości eksperymentalne lub obliczone). Zaś na dzień publikacji artykułu przeglądowego dla zapytania „*ionic liquid*” połączonego ze „*speed of sound*” lub „*sound velocity*”, lub „*ultrasonic sound velocity*”, lub „*ultrasonic velocity*”, lub „*sound speeds*”, lub „*ultrasonic speed*”, lub „*speed of ultrasound*”, lub „*ultrasound velocity*” w bazie Scopus i po weryfikacji wyników z bazą Ionic Liquids Database - ILThermo (v2.0) (NIST Standard Reference Database #147, aktualizacja dnia 07.10.2015 r.) [193] w 142 artykułach ukazały się eksperymentalne dane c dla 149 ILs uzyskane różnymi metodami pomiarowymi. Wśród tych eksperymentalnych c aż 76,6% danych pochodziło z metody pomiaru czasu przejścia za pomocą urządzeń typu DSA produkcji Anton Paar (metoda grupowa pomiaru c) [8].

Obecnie (stan na 15.06.2023 r.) w bazie Scopus dla powyższych zapytań⁹ artykułów dotyczących c można sumarycznie znaleźć 4302. Biorąc zaś poprzedni okres: lata 2004 do 2014 uzyskano 1211 wyników. Są to oczywiście artykuły, które w jakikolwiek sposób wspomniały o c oraz ILs w wyszukiwanych polach. Z kolei baza Ionic Liquids Database - ILThermo (v2.0) (NIST Standard Reference Database #147, aktualizacja dnia 28.12.2022 r.) [193] dla lat 2015 – 2022 kieruje do 135 artykułów naukowych. W artykułach tych opublikowano łącznie 291 serii danych w funkcji T i pojedynczych punktów c w konkretnych T . Po uwzględnieniu ILs, które się powtarzają, okazuje się, że w okresie tym zbadano 143 różne ILs. Jest to wartość bardzo podobna do poprzedniego okresu analizowanego przez Dzidę i in. [8], jednak mimo znacznie większej liczby artykułów dostępnych w bazie Scopus przyrost ilości danych eksperymentalnych nie jest proporcjonalny. Weryfikacja danych zamieszczonych w bazie z treścią poszczególnych artykułów pozwoliła dokonać kilku obserwacji. Dwie serie danych c to wartości obliczone na podstawie danych $p\rho T$ oraz C_p , jedna seria danych to wartości uzyskane na badzie modelu wykorzystującego algorytmy sieci neuronowych. Dla pozostałych ILs, na rys. (1.2) przedstawiono udział metod pomiarowych wykorzystywanych przez różnych badaczy. Odpowiednio dla 3 ILs (1,08%) wykorzystano metodę bazującą na analizie czasu przejścia impulsu akustycznego (TOF, ang. *time of flight*) z zastosowaniem urządzeń niekomercyjnych oraz dla 5 ILs (1,80%) metodę interferometryczną, która realizowana była za pomocą urządzenia Mittal Enterprise. Aż 28 ILs (10,07%) zostało zbadanych przy pomocy metody PEO,

⁹Dokładne zapytanie to: „*ionic liquid*” AND „*speed of sound*” OR „*sound velocity*” OR „*ultrasonic sound velocity*” OR „*ultrasonic velocity*” OR „*ultrasonic speed*” OR „*speed of ultrasound*” OR „*ultrasound velocity*”. Zapytanie przeprowadzono w polach „*Article title, Abstract, Keywords*”

są to dane uzyskane przy pomocy urządzeń pomiarowych skonstruowanych w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach i dotyczą zarówno badań pod ciśnieniem atmosferycznym jak i pod wysokim ciśnieniem. Pozostałe 242 serie danych (87,05%) wyznaczono przy pomocy komercyjnie dostępnych urządzeń produkcji Anton Paar z serii DSA (głównie DSA 5000 M, znacznie mniejszy udział DSA 48). Dla 6 serii danych nie udało się ustalić metody pomiaru c z powodu wybrakowanego opisu eksperymentu lub niedostępności publikacji.



Rysunek 1.2. Udział metod pomiaru prędkości ultradźwięków w ILs w latach 2015 – 2022. Dane pozyskane z bazy Ionic Liquids Database - ILThermo (v2.0) (NIST Standard Reference Database #147, aktualizacja dnia 28.12.2022 r.) [193] i zweryfikowane (por. opis powyżej.)

Z porównania proporcji poszczególnych metod pomiaru c przedstawionych przez Dzidę i in. [8] wynika, że badania wykonane metodą DSA z wykorzystaniem urządzeń komercyjnych zyskują na znaczeniu (87,05% względem poprzednio 74,5%). Jest to prawdopodobnie podyktowane z jednej strony dostępnością urządzeń komercyjnych, jak również ich serwisu i części zamiennych, zaś z drugiej strony względną łatwością wykonywania pomiarów za pomocą urządzeń typu DSA. Jednak w przypadku niektórych ILs pomiary takie mogą prowadzić do znacznych błędów, zagadnienie to zostanie przedyskutowane w rozdziale (3.8) – **(Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne)**.

Biorąc pod uwagę fakt, że w Rozprawie przedstawiono 38 serii danych c , to względem danych z lat 2015 – 2022 jest to 13% serii danych (dane te nie zostały dotychczas opublikowane), co stanowi znaczące poszerzenie bazy dostępnych danych.

Badania prowadzone metodą ultradźwiękowej spektroskopii absorpcyjnej wykonywane są dla ILs skrajnie rzadko. Dotychczas wyznaczenia absorpcji ultradźwięków doczekało się jedynie 18 ILs. Należy zaznaczyć, że dla większości z nich nie zostały wyznaczone szerokopasmowe spektra absorpcyjne, a jedynie współczynniki absorpcji ultradźwięków w kilku lub pojedynczych f . Ponadto, tylko niektóre wyniki pochodzą z pomiarów metodą bezpośrednią. Część wyników dostępnych w literaturze została uzyskana z metod względnych, zaś pozostałe pochodzą z pomiarów wykonanych metodami optycznymi. Chociaż pierwszy artykuł dotyczący absorpcji ultradźwięków ukazał się w 2002 r. [194] (a więc wcześniej niż dla c), do opublikowania artykułu przeglądowego Dzidy i in. w 2017 r. ukazało się zaledwie 6 artykułów [55, 135, 136, 138, 195], w których przedstawiono dane

eksperymentalne absorpcji ultradźwięków jedynie dla 15 ILs, wśród nich dla 4 ILs są to pojedyncze punkty pomiarowe z optycznej (niebezpośredniej) metody *transient grating*.

Jednak wobec faktu, że od momentu ukazania się pracy przeglądowej Dzidy i in. [8] pojawiły się jedynie 2 publikacje dotyczące absorpcji ultradźwięków w ILs [9, 156], zawierające dane łącznie dla 3 nowych ILs, wyraźna jest dysproporcja w badaniach tych dwóch ściśle związanych ze sobą wielkości. Niniejsza Rozprawa jest odpowiedzią na niedosyt badań nad absorpcją ultradźwięków w ILs.

Poniżej znajduje się zestawienie publikacji naukowych dotyczących absorpcji ultradźwięków w ILs. W pierwszej grupie warto wymienić substancje najlepiej zbadane, dla których uzyskano spektra w szerokim zakresie f jak i w funkcji T .

Jako pierwsza IL metodą bezpośredniego pomiaru absorpcji została zbadana IL $[N_{2000}][NO_3]$ (azotan etyloamoniowy) i wyniki zostały opublikowane w 2002 roku przez Mirzaeva i Kaatze [194]. Szerokość pasma w tym przypadku wynosiła od 200 kHz do 15 MHz. Powyżej 7 MHz zaobserwowano proces dyspersyjny o niewielkiej amplitudzie.

Systematycznie zbadano ILs imidazoliowe z anionem $[NTf_2]^-$: $[C_1C_2im][NTf_2]$ [136], $[C_1C_3im][NTf_2]$, $[C_1C_4im][NTf_2]$, $[C_1C_5im][NTf_2]$, $[C_1C_6im][NTf_2]$ [138] i $[C_1C_8im][NTf_2]$ [136]. IL $[C_1C_4im][NTf_2]$ została także zbadana przez Makino i in. (w jego pracy jest błędnie opisana w tabelicy I jako $[C_1C_8im][NTf_2]$) [135]. Możliwe jest szczegółowe porównanie $\alpha_{exp}f^{-2}$ dla $[C_1C_4im][NTf_2]$, dla danych obu autorów. Mimo że Makino i in. wykonali pomiary przy innych $f = 11,3$ MHz, 34,9 MHz i 57,7 MHz w porównaniu do $f = 12$ MHz, 30 MHz i 60 MHz [138], ich porównanie jest uzasadnione ze względu na oddalony proces relaksacyjny ($f_{rel} = 251$ MHz w 293,15 K) [138]. Dla kolejnych f odchylenia względne w 293,15 K wynoszą odpowiednio $-2,0$ %, $0,58$ % i -23 %, a w 323,15 K wynoszą już $8,8$ %, $1,9$ % i -16 %. Zorębski i in. deklaruje niepewność $\alpha_{exp}f^{-2}$ na poziomie $\pm 2,5$ %, a Makino i in. w 293,15 K dla kolejnych f $9,4$ %, $2,4$ % i $9,8$ % oraz w 323,15 K odpowiednio 21 %, $4,0$ % i $8,8$ %. Jest zatem jasne, że dane są na ogół zgodne, jednak wartości $\alpha_{exp}f^{-2}$ deklarowane przez Makino i in. odstają przez wysokie niepewności, zwłaszcza przy $f = 57,7$ MHz. Makino i in. nie podają czystości badanych próbek, nieznana jest zawartość wody i halogenków. Nieznany jest także wpływ tych zanieczyszczeń na lepkość objętościową odgrywającą rolę przy tłumieniu fal ultradźwiękowych w ośrodkach ciekłych i gazowych. Wysokie wartości niepewności przy wyższych f są wobec powyższego trudne do wyjaśnienia, jednak spójne szerokopasmowe spektra $\alpha_{exp}f^{-2}$ prezentowane przez Zorębskiego i in. sugerują, że układ pomiarowy Makino i in. zawodzi przy najwyższej f .

Ultradźwiękowe spektra absorpcyjne zostały także wyznaczone dla ILs imidazoliowych z nietypowym paramagnetycznym anionem $[Co(NCS)_4]^-$ (tetratiocyjanokobaltan) o stechiometrii 2:1: $[C_1C_2im]_2[Co(NCS)_4]$ i $[C_1C_4im]_2[Co(NCS)_4]$ [55].

Systematycznych badań doczekały się także dwie ILs piroolidyniowe $[C_1C_3pyr][NTf_2]$ i $[C_1C_4pyr][NTf_2]$ [9].

W najszerszym zakresie f (600 kHz – 900 MHz) z wykorzystaniem trzech różnych urządzeń przystosowanych do pomiarów w określonych przedziałach f został zbadany salicylan 3-butoksymetylo-1*H*-imidazoliowy ($[C_1(C_4O)-H-im][sal]$), jednak ze względu na znikomą przewodność elektrolityczną pozostaje kwestią dyskusyjną, czy substancja ta rzeczywiście jest cieczą jonową, czy raczej układem eutektycznym¹⁰ [156].

¹⁰„Preliminary electric conductivity measurements of $[C_1(C_4O)-H-im][sal]$ point at a minor proton transfer. Hence only small amounts of $[A]^-$ and $[KH]^+$ ions seem to be dissolved in electrically neutral hydrogen-bonded solvent made of $[AH]$ and $[K]^-$ ” [156]

Także z wykorzystaniem metody bezpośredniej zmierzone przez Makino i in. zostały ILs imidazoliowe z anionem $[\text{PF}_6]^-$: $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_1\text{C}_6\text{im}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{PF}_6]$ przy trzech f równych 11,3 MHz, 34,9 MHz i 57,7 MHz i w zakresie temperatur 293 K – 393 K z krokiem co 5 K [135].

Dla kilku ILs współczynniki $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ obliczono dla pojedynczych f na podstawie parametrów takich jak prędkość ultradźwięków, czas relaksacji i czas oscylacji pochodzących z modelu dopasowanego do danych otrzymanych metodą *Laser-Induced Grating* [137]. Są to ILs: $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$, $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$ (metanosulfonian), $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$, $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{OSO}_3]$ (etylosiarczan).

Z powyższego przeglądu literatury wynika, że większość ILs (11), dla których dane absorpcji ultradźwięków opublikowano dotychczas, została zbadana za pomocą unikatowego zestawu zaprojektowanego i skonstruowanego przez E. Zorębskiego i M. Zorębskiego [196], a inni autorzy dokonywali jedynie okazjonalnych pomiarów.

Rozdział 2

Część badawcza

2.1 Specyfikacja badanych substancji deklарowana przez producenta

W tabelicy (2.1) przedstawiono parametry cieczy jonowych dostarczonych przez producenta, które znajdują się w odpowiednich certyfikatach analizy. Każdorazowo po otwarciu odczynnika wykonano analizę zawartości wody i porównano ją z zawartością deklarowaną przez producenta.

Tabela 2.1. Czystość badanych ILs deklarowana przez producenta. Podano stężenia (w ppm) w odniesieniu do masy poszczególnych indywiduów

Akronim	Czystość (NMR) (%)	Kationy (IC) (%)	Aniony (IC) (%)	Halogenki (IC) (ppm)	Woda (KF) (ppm)	Woda (KF) ^a (ppm)
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	>98	99,6	99,0	<20000	1940	1780
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	>98	99,5	99,0	<20000	1715	2080
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	>98	99,7	99,9	<5000	576	736
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	>98	98,5	99,9	<5000	544	635
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	>98	99,9	99,8	<5000	544	682
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	>98	99,7	99,7	<5000	1144	1089
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	>99	99,4	99,7	<100	170	660
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	>99	99,9	99,9	<500	362	326
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	>99	99,9	99,9	<100	125	351
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	>99	99,8	99,9	<500	96	77
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	>99	99,7	99,3	<100	1593	1252
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	>99	99,9	99,4	<10000	3038	2885
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	>99	99,9	99,9	<100	79	68
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	>99	99,8	99,9	<100	61	53
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	>99	99,7	99,9	<100	160	163
[C ₄ ² py][NTf ₂]	>99	>99	>99	<100	40	1045
[C ₄ ³ py][NTf ₂]	>99	99,9	99,9	<100	63	29
[C ₄ ⁴ py][NTf ₂]	>99	99,9	99,9	<100	50	1168

ciąg dalszy na następnej stronie

2.2. OCZYSZCZANIE SUBSTANCJI

ciąg dalszy tablicy(2.1)

Akronim	Czystość (NMR) (%)	Kationy (IC) (%)	Aniony (IC) (%)	Halogenki (IC) (ppm)	Woda (KF) (ppm)	Woda (KF) ^a (ppm)
[S ₂₂₂][NTf ₂]	>99	99,9	99,4	<100	90	40
[S ₁₂₂][NTf ₂]	>99	99,9	99,7	<100	49	80
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	>99	99,9	99,9	<100	84	161
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	>99	99,9	99,9	<100	53	118
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	>99	99,9	99,9	<100	50	20
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	>98	99,2	99,9	<10000	60	336
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	>99	99	99	– ^c	51	633
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	>98	99,5	99,9	– ^c	52	66
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	>99	99,1	99,4	<100	317	1100
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	>98	99,0	98,4	<100	71	44
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	>98	99,1	99,7	<10000	188	800
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	>98	99,7	99,7	<10000 ^b	– ^c	590
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	>99	99,9	99,9	<100	184	192
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	>98	99,5	99,5	<20000	1799	1420
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	>98	99,2	99,9	<5000	625	611

^a Zawartość wody oznaczona po otwarciu oryginalnego opakowania z substancją. Wykonano trzykrotną analizę metodą Karla Fischera opisaną w rozdziale (2.2) – **Oczyszczanie substancji** i uśredniono wynik.

^b 1-etyloimidazol

^c Nie podano w certyfikacie analizy.

Dla cieczy jonowych, jak wyszczególniono w tablicy (2.1), osobno została przedstawiona czystość substancji wyznaczona metodą NMR oraz udział odpowiednio kationu i anionu w całkowitej zawartości danego rodzaju jonu wyznaczony metodą chromatografii jonowej. Innymi zanieczyszczeniami uwzględnionymi w certyfikatach analizy są zawartość halogenków oraz zawartość wody. Zanieczyszczeniami niewymienionymi w certyfikatach mogą być substraty niejonowe i ich własne zanieczyszczenia, rozpuszczalniki wykorzystywane do ekstrakcyjnego oczyszczania substancji po syntezie jak i produkty powolnej hydrolizy lub rozkładu spowodowanego innymi czynnikami. Analiza zawartości wody wykonana po otwarciu opakowania z każdym odczynnikiem została wykonana w celu stwierdzenia, czy substancja może być wykorzystana w badaniach bez specjalnego jej przygotowywania, czy należy ją obok próżniowego odgazowania dodatkowo osuszyć. Metody suszenia zostały przedstawione w rozdziale (2.2) – **Oczyszczanie substancji**.

2.2 Oczyszczanie substancji

Spośród zanieczyszczeń występujących w cieczach jonowych woda, choć nie zawsze jest głównym zanieczyszczeniem próbki, należy do tych zanieczyszczeń, których zawartość może podlegać największym wahaniom w czasie operacji z udziałem próbki. W mniejszym stopniu próbka może zostać zanieczyszczona rozpuszczającymi się w niej gazami, jednak ich obecność utrudnia lub uniemożliwia poprawne wykonanie pomiaru niektórych wielkości fizycznych w funkcji temperatury z powodu wydzielających się pęcherzyków gazu. Natomiast halogenki mogą występować w próbkach, o ile nie występują pod po-

stacją odpowiednich halogenowodorów powstałych np. na skutek hydrolizy, nie stanowią lotnych zanieczyszczeń, ani ich stężenie nie zmienia się w czasie w znaczy sposób. Toteż w niniejszych badaniach przyjęto poziom zanieczyszczenia próbek halogenkami za stały i nie oczyszczano dodatkowo próbek pod tym kątem.

Ciecze jonowe, które po otwarciu odczynnika zawierały więcej niż 50 ppm wody poddano procedurze osuszania – odgazowania. W tym celu wykorzystano metodę próżniowo-termiczną, polegającą na ogrzewaniu substancji pod próżnią przy periodycznym nasycaniu próbki argonem i jednoczesnym przepłukiwaniu nim aparatury. Każdą próbkę cieczy jonowej o objętości 5 - 40 cm³ umieszczano w szklanej kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w teflonowe mieszadło magnetyczne, którą przyłączano do szklanej aparatury próżniowej. Kolbę ogrzewano termostatyczną łaźnią olejową do temperatury nie przekraczającej granicy stabilności termicznej każdej z substancji, jednak nie powyżej 110°C. Ciecze jonowe wykazują wysoką stabilność termiczną podczas eksperymentów dynamicznej analizy termogravimetrycznej, jednak izotermiczna analiza termogravimetryczna ujawnia powolny rozkład cieczy jonowych w temperaturach niższych nawet o 200 K w porównaniu z temperaturą rozkładu wyznaczoną z onsetu na termogramie dynamicznym. Dostępne dane dotyczące stabilności termicznej dla niektórych ILs zestawiono w tablicy (2.2).

Tabela 2.2. Temperatury, w których wybrane ILs są stabilne termicznie. Dane pochodzą z eksperymentu izotermicznej analizy termogravimetrycznej

Akronim	Temperatura °C
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	100 [197]
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	<180 [198]
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	300 ^a [199]
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	<250 ^b [200]
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	200 [201]
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	70 [202]
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	<300 ^b [200]
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	248 [201]
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	159 [201]
[S ₁₂₂][NTf ₂]	<300 ^a [203]
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	300 ^a [200]
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	170 [204]
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	190 [204]
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	300 [200]
[C ₁ ³ C ₄ py][NTf ₂]	250 [200]
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	242 [201]

^a Stabilność termiczna z eksperymentu dynamicznej analizy termicznej.

^b Brak badań stabilności termicznej w niższych temperaturach.

Założono zatem najniższe temperatury stabilności izotermicznej i ograniczono czas przygotowania próbek w podwyższonej temperaturze do minimum. Jednocześnie obniżano ciśnienie nad suszoną próbką za pomocą dwustopniowej rotacyjnej olejowej pompy próżniowej (Unitra, BL15) z zamkniętym balastem powietrznym. W czasie suszenia pe-

riodycznie układ napełniano suchym argonem (99,99%) w celu dodatkowego obniżenia prężności pary wodnej i ułatwienia jej transportu do pompy próżniowej. Czas suszenia próbek o największej objętości wynosił nie więcej niż 10 godzin. Końcowa zawartość wody uzależniona jest od specyfiki próbki, tj. od temperatury suszenia, higroskopijności próbki, czasu suszenia. Tak osuszone próbki przechowywano w szczelnie zamkniętych kolbach okrągłodennych w atmosferze argonu. Zawartości wody w próbkach przeznaczonych do odpowiednich badań zostały wyznaczone bezpośrednio przed wykorzystaniem próbki i zostały podane w tablicy (2.3). Natomiast próbki, które wstępnie zawierały mniej niż 50 ppm wody, poddano jedynie próżniowemu odgazowaniu w aparaturze do suszenia, jednak w znacznie krótszym czasie, zależnym od szybkości procesu desorpcji rozpuszczonych gazów.

Tabela 2.3. Zawartość wody w ILs przed poszczególnymi eksperymentami wyrażona w ppm, por. rozdział (2.3.1)

Akronim	ρ	c^a	η_s	C_p	α
			ppm		
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	20	20	63	88	89
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	70	70 (500)	240	627	215
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	70	70	208	1900	282
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	100	100 (150)	202	100	106
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	25	25	16,7	1400	32
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	239	239 (120)	134	724	115
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	20	20	45	120	168
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	10	30 (120)	13	<1000	314
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	30	30	91	<300	252
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	15	15	50	439	150
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	20	20	56	154	44
[S ₂₂₂][NTf ₂]	21	21	31	149	33
[S ₁₂₂][NTf ₂]	50	50 (20)	20	20	20
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	20	20	82	161	218
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	20	20 (140)	197	20	30
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	100	(116)	116	116	233
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	75	(95)	95	209	66
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	10	10	48	48	67
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	10	10 (20)	90	13	93
[C ₁ ² C ₄ py][NTf ₂]	18	18	102	85	24
[C ₁ ³ C ₄ py][NTf ₂]	20	(80)	77	77	40
[C ₁ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	20	20	44	131	41
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	9	9	86	475	18
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	8	8	200	165	217

^a Zawartość wody w próbce podczas eksperymentu DSA oraz PEO (w nawiasach).

2.3 Metody badawcze

2.3.1 Pomiar zawartości wody

Zawartość wody w próbkach badano przed każdym eksperymentem. W tym celu wykorzystano metodę kulometrycznego oznaczania wody metodą Karla – Fischera za pomocą urządzenia TitroLine® 7500 KF Tace (SI Analytics). Naczynie elektrolityczne zostało zaopatrzone w elektrody generujące bez przepony i elektrody detekcyjne oraz elektrolit HYDRANAL™ – Coulomat AG. Każdorazowo po wymianie elektrolitu poprawność wskazań urządzenia kontrolowano za pomocą certyfikowanych wzorców zawartości wody Aquastar® 100 ppm (Merck Millipore). Dla każdej próbki badano zawartość wody trzykrotnie i obliczano średnią zawartość wody. Próbkę ważono za pomocą wagi analitycznej Sartorius Cubis MSU225S (precyzja $2,5 \cdot 10^{-8}$ kg). Dla wzorców uzyskano niepewność pomiaru wody rzędu $\pm 1\%$. Dla badanych próbek przyjęto niepewność pomiaru wynoszącą $\pm 5\%$. Zawartość wody w tabelicy (2.3) oraz w pozostałych miejscach została podana w częściach na milion (ppm) w odniesieniu do masy substancji.

2.3.2 Pomiar gęstości

Gęstość substancji została zbadana metodą wibrującej U-rurki szklanej za pomocą urządzenia DMA 5000 M (Anton Paar) z zastosowaniem automatycznej korekty lepkości substancji. Bez zastosowania korekty wskazań gęstości, urządzenie zawyża wyniki gęstości substancji o ok. 0,1% dla substancji o gęstości 1000 kg m^{-3} i lepkości większej lub równej 250 mPa s [205]. Urządzenie zostało adjustowane zgodnie z zaleceniami producenta [206], przy użyciu procedury zaimplementowanej w urządzeniu, z wykorzystaniem osuszonego powietrza przy znanym ciśnieniu atmosferycznym (urządzenie posiada wewnętrzny ciśnieniomierz, który nie wymaga kalibracji) oraz przegotowanej w celu usunięcia rozpuszczonych gazów wody podwójnie destylowanej o przewodności elektrolitycznej $1 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ w $T = 298,15 \text{ K}$. Każdorazowo przed i po pomiarze wskazania urządzenia były kontrolowane dla osuszonego powietrza. Substancje zbadano w zakresie temperatur 283,15 K – 363,15 K z krokiem co 5 K. W celu uniknięcia ewentualnego zawilgocenia próbki pomiary gęstości wykonywano według zautomatyzowanej procedury (skan tabelicy temperatur): najpierw od 293,15 K do 363,15 K, następnie powtarzano pomiar w 293,15 K, schładzano próbkę do 283,15 K i ponownie ogrzewano do 293,15 K. W temperaturze 293,15 K kontrolowano gęstość poprzez porównanie wyników (uzyskano brak zmian na poziomie powtarzalności metody). Gęstości podane w pracy obciążone są niepewnością standardową wyznaczoną metodą typu B [207] na poziomie $\pm 0,05 \text{ kg m}^{-3}$ oraz powtarzalnością wynoszącą $\pm 0,005 \text{ kg m}^{-3}$.

2.3.3 Pomiar prędkości ultradźwięków

Metoda grupowa – urządzenie DSA 5000 M. Dla części substancji wykonano pomiary prędkości ultradźwięków za pomocą urządzenia DSA 5000 M (Anton Paar). Urządzenie to umożliwia jednoczesny pomiar grupowej prędkości ultradźwięków jak i gęstości. Prędkość ultradźwięków mierzona jest metodą analizy czasu przejścia impulsu akustycznego z zastosowaniem dwóch przetworników – nadawczego i odbiorczego oddalonych o ściśle określoną, stałą odległość równą $5000 \mu\text{m}$ (w nowszej wersji urządzenia jest to mniejsza odległość równa $2700 \mu\text{m}$). Częstotliwość impulsu akustycznego to 3 MHz [8, 208–210].

Podobnie jak w przypadku urządzenia DMA 5000 M, adjustację wykonano zgodnie z zaleceniami producenta z wykorzystaniem wody redestylowanej oraz osuszonego powietrza pod znanym ciśnieniem atmosferycznym [208]. Pomiar kontrolny prędkości ultradźwięków przeprowadzono z wykorzystaniem 1,2-etanodiolu (99,5%, 115 ppm H₂O Sigma-Aldrich) w temperaturze 298,15 K i 313,15 K uzyskano odchylenia pomiędzy wynikami eksperymentalnymi a uzyskanymi poprzednio rzędu 0,3 m s⁻¹ i -0,5 m s⁻¹. Rozszerzona niepewność pomiarowa dla pomiaru prędkości dźwięku metodą DSA (współczynnik rozszerzenia $k = 2$ i poziomie ufności 95%) dla badanych ILs została wyznaczona metodą typu B [207] i wynosi $<\pm 1 \text{ m s}^{-1}$. Prędkości ultradźwięków wyznaczono za pomocą procedury „skan tablicy temperatur” z zadaną najwyższą precyzją ustalania równowagi termicznej, według następującej procedury: najpierw od 293,15 K do 343,15 K, następnie powtarzano pomiar w 293,15 K, schładzano próbkę do 283,15 K i ponownie ogrzewano do 293,15 K. W temperaturze 293,15 K kontrolowano prędkość ultradźwięków poprzez porównanie wyników (uzyskano brak zmian na poziomie powtarzalności eksperymentu, która wynosi 0,05 m s⁻¹).

Metoda fazowa – Pulse-Echo Overlap. Fazowa prędkość ultradźwięków została zbadana za pomocą zestawu niekomercyjnego, wykonanego w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, który wykorzystuje metodę pomiaru prędkości ultradźwięków *Pulse-Echo Overlap* (ang.), czyli metodę wykorzystującą pierwszy impuls ultradźwiękowy transmitowany z przetwornika nadawczego i odbierany przez przetwornik odbiorczy oraz jego echo powstałe po odbiciu sygnału akustycznego od przetwornika odbiorczego, który stanowi jednocześnie zwierciadło akustyczne, gdyż ze względu na niedopasowanie impedancji akustycznych nie pochłania całej energii pierwszego impulsu. Naczynia wykorzystywane w badaniach jak również obudowy przetworników piezoelektrycznych wykonane zostały ze stali kwasoodpornej. Ze względu na wytrzymałość termiczną przetworników pomiary wykonywano w zakresie 283,15 K – 323,15 K. Początkowo dwa naczynia o różnych objętościach wynoszących ok. 6 cm³ oraz 15 cm³ i wyposażonych w przetworniki o f rezonansowych równych odpowiednio 1,915 MHz i 2,137 MHz napełniono wodą podwójnie destylowaną o przewodnictwie właściwym $1 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ i umieszczono w łaźni termostatycznej składającej się z kaskady dwóch termostatów, których różnica w T wynosiła 2 K dla uzyskania jak najlepszej stabilizacji T . Pomiar T wykonywano za pomocą termometru Fluke 850C (niepewność $\pm 0,05\text{K}$) z platynowym elementem rezystancyjnym. Sonda termometru znajdowała się w bezpośredniej bliskości naczynia pomiarowego zanurzonego w łaźni termostatycznej. Pomiar wykonywano wówczas, gdy wskazania termometru pozostawały stabilne przez 20 minut oraz sygnały rejestrowane za pośrednictwem dwóch kanałów oscyloskopu (pierwszy przechodzący impuls i jego echo) pokrywały się, niezależnie od upływającego czasu. Uzyskane czasy zarejestrowane pomiędzy pierwszym przechodzącym impulsem i jego echem (dwukrotność drogi akustycznej naczynka) pozwoliły na obliczenie $c(T)$ po uprzednim wyznaczeniu drogi akustycznej dzięki pomiarom wzorca. Jako wzorzec wykorzystano wodę destylowaną dwukrotnie o przewodnictwie właściwym $1 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-2}$ oraz dane $c(T)$ pochodzące od Del Grosso i Madera (1972) [211], które posłużyły do wyznaczenia długości drogi akustycznej w funkcji T naczyń pomiarowych. Na podstawie wyznaczonych długości dróg akustycznych i czasów pomiędzy pierwszym impulsem i jego echem obliczano c dla badanych substancji. Rozszerzona niepewność pomiarowa dla pomiaru prędkości ultradźwięków metodą PEO (współczynnik rozszerzenia $k = 2$) dla badanych cieczy jonowych została wyznaczona metodą typu B [207] i wynosi $\pm 0,5\text{m s}^{-1}$. Szczegółowy opis aparatury i dyskusja dotycząca samej metody zostały podane wcześniej przez Zorębskiego

i in. [212, 213] oraz Dzidę i in. [8].

2.3.4 Pomiar izobarycznej pojemności cieplnej

Izobaryczne pojemności cieplne niektórych ILs zostały zbadane przy użyciu dwóch kalorymetrów typu Tiana-Calveta. Pozostałe dane izobarycznej pojemności cieplnej zostały zaczerpnięte z literatury (por. rozdział (2.4.2) – **Izobaryczna pojemność cieplna**). Wybrano dane odznaczające się najlepszą jakością. Najczęściej są to dane opublikowane wcześniej, uzyskane przy pomocy kalorymetru Calpresdat opisanego poniżej.

Kalorymetr Calpresdat. Większość danych prezentowanych w tej pracy została uzyskana przy pomocy różnicowego kalorymetru skaningowego z sensorem typu Tiana-Calveta (TC-DSC). Producentem kalorymetru jest Calpresdat (Plutonowych 16, 04-494 Warszawa, Polska). Zasadniczą częścią tego kalorymetru jest detektor skonstruowany z elementów półprzewodnikowych okalających blok metaliczny, który zapewnia jednokową temperaturę w całej objętości próbki. Jego temperatura kontrolowana jest z rozdzielczością $\pm 0,5$ mK. Stała czasowa to 9,2 s. Detektor ten mierzy różnicę w strumieniu ciepła dostarczanego do badanej próbki i do materiału referencyjnego przy kontrolowanym wzroście temperatury. Detektor otoczony jest płaszczem chłodząco-grzewczym wypełnionym cieczą Huber M90. Temperatura płaszcza kontrolowana jest z rozdzielczością ± 10 mK i utrzymywana jest 5 K poniżej temperatury bloku detektora. Chłodzenie płaszcza odbywa się przy pomocy elementów Peltiera. Naczynie pomiarowe jak i odniesienia wykonane są ze stopu Hastelloy C22 o stałej objętości 3 cm^3 . Grubość ścianki naczynia pomiarowego to 0,2 mm, natomiast naczynie odniesienia jest pełnym metalowym cylindrem. Naczynie pomiarowe jest zakręcane z użyciem uszczelki z odpornej chemicznie fluorowanej gumy typu FKM. Objętość próbki wynosi $2,7 \text{ cm}^3$. Próbki odważano na wadze Sartorius Cubis MSU225S (precyzja $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ kg}$). Zastosowano metodę pomiarową z trzema programowanymi strefami. W pierwszej strefie doprowadzono próbki do temperatury 288,15 K i utrzymywano je w warunkach izotermicznych przez 5000 s. Następnie próbki ogrzewane były ze stałą szybkością 1 mK s^{-1} aż do osiągnięcia temperatury 323,15 K. Po osiągnięciu temperatury końcowej próbka ponownie utrzymywana była w warunkach izotermicznych przez 5000 s. Jako materiał wzorcowy zastosowano benzen (Sigma Aldrich, 99,8%), a jako materiał kontrolny 1-butanol (Sigma Aldrich 99,9%). Izobaryczne pojemności cieplne porównano z wartościami opublikowanymi dla benzenu przez Páramo i in. [214], a dla 1-butanolu przez Zorębskiego i Góralskiego [215]. Podczas prowadzenia eksperymentów temperatura w laboratorium utrzymywana była w zakresie ± 1 K. Na podstawie procedury kalibracji, odchyień od danych literaturowych, właściwości próbek i zaniedbując prężność pary substancji przyjęto, że niepewność pomiaru przy współczynniku rozszerzenia $k = 2$ i poziomie ufności 95% wynosi $\pm 1\%$. Szczegółowy opis kalorymetru i eksperymentów przedstawiony został wcześniej w literaturze [216]. Pomiaru zostały przeprowadzone przez p. mgr K. Cwynara.

Kalorymetr Setaram $\mu\text{SC-2c}$. Cztery ILs, ($[\text{C}_1\text{C}_3\text{pip}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pip}][\text{NTf}_2]$, $[\text{S}_{222}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$) w celu wyznaczenia c_p zostały zmierzone przy pomocy kalorymetru Setaram $\mu\text{SC-2c}$ (Francja). Jest to także kalorymetr typu TC-DSC. Stała czasowa to 36 s. Naczynie pomiarowe i odniesienia wykonane są ze stopu Hastelloy C276. Objętość naczynia pomiarowego to 1 cm^3 , a grubość ścianki wynosi 0,5 mm. Naczynie referencyjne to metalowy cylinder. Naczynie pomiarowe jest zakręcane z użyciem uszczelki z odpornej chemicznie fluorowanej gumy typu FKM. Objętość próbki to $0,7 \text{ cm}^3$. Detektor kalorymetru jest w sposób ciągły przemywany suchym azotem w celu

wyeliminowania możliwości kondensacji pary wodnej na elementach układu, co nie ma wpływu na pracę kalorymetru. Chłodzenie kalorymetru zrealizowane jest przy pomocy dwóch obiegów, wewnętrznego – wypełnionego olejem silikonowym i zewnętrznego – w którym krąży woda z sieci wodociągowej. Temperatura obiegu wewnętrznego regulowana jest przy pomocy elementów Peltiera. Próbkki odważane były na wadze OHAUS DV215CD z niepewnością $1 \cdot 10^{-6}$ kg. Zastosowano metodę pomiarową tzw. trzech etapów. W pierwszym etapie doprowadzono próbki do temperatury 288,15 K i utrzymywano je w warunkach izotermicznych przez 3600 s. Następnie próbki ogrzewane były ze stałą szybkością 5 mK s^{-1} aż do osiągnięcia temperatury 323,15 K. Po osiągnięciu temperatury końcowej próbka ponownie utrzymywana była w warunkach izotermicznych przez 3600 s. Kalorymetr został fabrycznie skalibrowany z użyciem sondy rezystancyjnej, dostarczającej do układu ciepło Joule’a. Wskazania kalorymetru zostały sprawdzone z wykorzystaniem trzech substancji – benzenu (Sigma Aldrich, 99,8%), 1-butanolu (Sigma Aldrich 99,9%) oraz *n*-heksanu (POCH, 99,9%). Jako dane wzorcowe C_p wykorzystano dla benzenu wyniki Páramo i in. [214], dla 1-butanolu dane Zorębskiego i Góralskiego [215], a dla *n*-heksanu dane od Zábbranský’ego i in. [217]. Podczas prowadzenia eksperymentów temperatura w laboratorium utrzymywana była w zakresie ± 1 K. Na podstawie odchyłek od danych literaturowych, właściwości próbek i zanedbując prężność pary substancji przyjęto, że niepewność pomiaru przy współczynniku rozszerzenia $k = 2$ i poziomie ufności 95% wynosi $\pm 2\%$.

2.3.5 Pomiar lepkości

Lepkość kinematyczna została zmierzona metodą bezpośrednią z wykorzystaniem szklanych wiskozymetrów kapilarnych Ubbelohde’a (SI Analytics, Mainz, Niemcy) dobranych do zakresów lepkości badanych substancji. Wykorzystano kapilary Ia, II, IIa, IIc, III, IIIa. Wybrano zakres temperatur 288,15 K – 333,15 K, który w znacznej części pokrywa zakres temperatur, dla których wyznaczono prędkość ultradźwięków oraz absorpcję ultradźwięków, co pozwoli na obliczenie klasycznej absorpcji ultradźwięków, α_{cl} . Pomiarów wykonano w siedmiu temperaturach w powyższym zakresie. W czasie wykonywania pomiarów oczekiwano uzyskania jak najlepszej stabilizacji T , nie zaś osiągnięcia jej konkretnej wartości. Dzięki długim czasom przepływu cieczy przez kapilarę, nie było konieczne zastosowanie korekty Hagenbacha–Couette’a [218, 219]. Przed rozpoczęciem pomiaru przez wygrzewane wiskozymetry przepuszczany był strumień suchego argonu. Pomiarów wykonywano w łaźni wodno-glikolowej, która składała się z kaskady dwóch połączonych ze sobą termostatów, których różnica w T wynosiła 2 K. Układ ten zapewnia kontrolę temperatury na poziomie $\pm 0,01$ K. Podczas każdego pomiaru badaną ciecz przetaczano do górnej bańki za pomocą suchego argonu, by zminimalizować pochłanianie pary wodnej przez próbki. W każdej temperaturze wykonywano od 3 do 5 pomiarów czasu przepływu cieczy przez kapilarę i wyniki uśredniano. Lepkość dynamiczną η_s przy $f \rightarrow 0$ wyznaczono z zależności $\eta_s = \nu\rho$, w której ν oznacza lepkość kinematyczną. Wiskozymetry zostały wcześniej sprawdzone z wykorzystaniem certyfikowanych wzorców lepkości S60 i S600 (Paragon Scientific, North Cheshire, Wilelka Brytania), które w 100% złożone są z węglowodorów. W $T = 298,15$ K wzorce S60 i S600 wykazują odpowiednio ν równe $115,2 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ i $1460 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, ρ równe $0,8579 \text{ kg m}^{-3}$ i $0,8736 \text{ kg m}^{-3}$ oraz η_s równe $98,83 \text{ mPa s}$ i 1275 mPa s . Dla kapilar Ia, II, IIa i IIc, zastosowano wzorzec S60, zaś dla kapilar III i IIIa wzorzec S600. Maksymalne niepewności η_s z zakresu T od 288,15 K do 333,15 K wyznaczone przy pomocy kapilar Ia, II, IIa, IIc, III i IIIa wyniosły odpowiednio

0,66%, 0,74%, 0,51%, 0,27%, 0,79% i 0,80%. Na podstawie pomiarów wzorców wyznaczono rozszerzoną niepewność (współczynnik rozszerzenia $k = 2$, poziom ufności 0,95) równą $\pm 1,5\%$. Podczas pomiarów zawartość wody w próbkach nie rosła o więcej niż 150 ppm.

2.3.6 Pomiar absorpcji ultradźwięków

Badania absorpcji ultradźwięków przeprowadzono za pomocą urządzenia pomiarowego wykonanego w Instytucie Chemii Fizycznej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, które pozwala na bezwzględny pomiar absorpcji ultradźwięków w cieczach w szerokim zakresie absorpcji – do ok. $15000 \cdot 10^{-15} \alpha f^{-2} / \text{m}^{-1} \text{s}^2$. Jest to zestaw pomiarowy składający się z kilku osobnych urządzeń pełniących określone funkcje. Sygnał elektryczny o fali sinusoidalnej generowany jest za pomocą szerokopasmowego generatora (1 mHz – 1 GHz, HM 8134, HAMEG). Sygnał sinusoidalny, którego amplitudę można modulować w zakresie 1 mV – 999 mV za pomocą generatora przekazywany jest do nadajnika, którego zadaniem jest dodatkowe ok. 50-krotne wzmocnienie amplitudy sygnału z generatora oraz modulacja czasu impulsu złożonego z regulowanej liczby pełnych cykli sygnału sinusoidalnego, który przekazywany jest do głowicy nadawczej. Głowica nadawcza składa się z przetwornika piezoelektrycznego wykonanego z niobianu (V) litu LiNbO_3 , przyklejonego do walcowego falowodu wykonanego z topionego kwarcu, o płaskich i równoległych powierzchniach. Do jednej z powierzchni przyklejony jest przetwornik, a przeciwległa powierzchnia jest powierzchnią nadawczą, zanurzoną w badanej cieczy. Głowica ta emituje impuls ultradźwiękowy będący podłużną falą akustyczną. Sygnał ten pokonuje warstwę badanej cieczy i dociera do głowicy odbiorczej, o podobnej konstrukcji. Dystans pomiędzy głowicami jest regulowany za pomocą katetometru ABBE PO1 (Carl-Zeiss Jena) z rozdzielczością $\pm 0,1 \text{ nm}$ i zależy od tłumienia ultradźwięków przez badane medium. Głowica odbiorcza umieszczona jest na mikroskopowym stole krzyżowym pozwalającym na idealne współosiowe i równoległe ustawienie powierzchni nadawczej i odbiorczej głowic. Sygnał odbierany kierowany jest do odbiornika pełniącego rolę wzmacniacza. Następnie sygnał trafia z odbiornika do kanału pomiarowego oscyloskopu LeCroy LA314 (szerokość pasma 400 MHz), za pomocą którego odczytywana jest amplituda sygnału. W celu uzyskania większej precyzji, amplituda sygnału odbieranego rejestrowana jest przy kilku różnych odległościach głowic. Pozwala to na obliczenie względnych różnic w amplitudach sygnałów względem odległości pomiędzy głowicami. Następnie metodą najmniejszych kwadratów wyznaczany jest współczynnik kierunkowy prostej dopasowanej do logarytmu naturalnego z ilorazu dwóch amplitud względem odpowiedniej odległości pomiędzy głowicami. Współczynnik kierunkowy wyznaczony z dopasowanej prostej następnie jest mnożony przez odwrotność kwadratu częstotliwości, przy której realizowano pomiar absorpcji, by uzyskać unormowany współczynnik absorpcji $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$. Następnie jego wartość mnożona jest razy 10^{15} i w takiej postaci przedstawiana jest w Rozprawie – w dyskusji i wykresach danych w rozdziale (2.5.2) – **Absorpcja ultradźwięków**. Ciecz badana znajduje się w naczynku okalającym głowicę odbiorczą, które wyposażone jest w płaszcz grzewczy. Temperatura substancji regulowana jest za pomocą ultratermostatu Julabo F32 (stabilność temperaturowa $\pm 0,01 \text{ K}$). Temperatura próbki mierzona jest pośrednio za pomocą termometru termistora typu NTC umieszczonego wewnątrz badanej cieczy w bezpośrednim sąsiedztwie szczeliny pomiędzy głowicami i obliczana ze wskazanego oporu elektrycznego. Charakterystyka termistora wyznaczona została wcześniej poprzez porównanie wskazań oporu ze wskazaniami temperatury termometru precyzyj-

nego Ertco-Hart 850C (niepewność $\pm 0,05\text{K}$), który z kolei okresowo kontrolowany jest w szerokim zakresie T z wykorzystaniem ultraprecyzyjnego termometru rezystancyjnego Fluke 1594a (niepewność $0,000015\text{ K}$) z sondami umieszczonymi w bloku aluminiowym, który zanurzony jest w łaźni będącej kaskadowym połączeniem ultratermostatów. Pomiar realizowany był w zakresie temperatur od $293,15\text{ K}$ do $323,15\text{ K}$ z krokiem 5 K . Temperatura wyznaczona tą metodą obarczona jest niepewnością na poziomie $\pm 0,1\text{ K}$ ze względu na budowę płaszcza termostatującego badaną ciecz, przewodnictwo cieplne kwarcowych falowodów czy wpływ odbioru ciepła przez argon, którego nieustanny przepływ (ok. $1\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$) umożliwia prowadzenie pomiarów w warunkach bezwodnych. Na początku oraz w trakcie serii badań wykonano kontrolne pomiary absorpcji ultradźwięków dla substancji o znanej absorpcji ultradźwięków: 1-butanolu (99,8%, 380 ppm H_2O , Sigma-Aldrich), 1,2-etanodiolu (99,5%, 100 ppm H_2O Sigma-Aldrich) oraz tetrachloru węgla (99,9%, 150 ppm, POCh). Wszystkie wymienione ciecze porównawcze należą do cieczy niewykazujących zjawiska relaksacji ultradźwiękowej w badanym zakresie f . W zakresie częstotliwości $10\text{ MHz} - 270\text{ MHz}$ i $T = 298,15\text{ K}$ uzyskano następujące średnie wartości absorpcji ultradźwięków: $80,2 \pm 1,5\text{ s}^2\text{ m}^{-1}$ dla 1-butanolu, $155,6 \pm 2,6\text{ s}^2\text{ m}^{-1}$ dla 1,2-etanodiolu i $547,3 \pm 3,8\text{ s}^2\text{ m}^{-1}$ dla tetrachloru węgla. Wcześniej otrzymano wartości odpowiednio: 1-butanol = $81 \pm 0,3\text{ s}^2\text{ m}^{-1}$ [150, 220], 1,2-etanodiol = $153,8 \pm 0,5\text{ s}^2\text{ m}^{-1}$ [221], tetrachlorek węgla = $550 \pm 0,5\text{ s}^2\text{ m}^{-1}$ [196] lub $540\text{ s}^2\text{ m}^{-1} \pm 11\text{ s}^2\text{ m}^{-1}$ [150, 222]. Na podstawie uzyskanych wartości $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ dla powyższych cieczy molekularnych, oraz rozrzutu danych obserwowanego w badanych próbkach ILs, dla których nie zachodzi relaksacja ultradźwiękowa w zakresie $10\text{ MHz} - 35\text{ MHz}$, uwzględniając współczynnik rozszerzenia $k = 2$ i poziom ufności $0,95$ wyznaczono niepewność wartości $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ na $\pm 4\%$.

2.4 Wyniki uzupełniających badań eksperymentalnych

W całej rozprawie wielkości fizyczne omawiane są dla temperatury $298,15\text{ K}$, jeśli nie jest dyskutowana zależność w funkcji T . Niektóre parametry dla podkreślenia różnic w ich wartościach, czy ze względu na dostępność danych literaturowych, podano w innych temperaturach. W tych przypadkach zostanie to wyraźnie zaznaczone z podaniem odpowiedniej temperatury.

2.4.1 Gęstość

Gęstość jest parametrem najczęściej wyznaczanym dla ILs w szerokim zakresie temperatur jak i ciśnień. Dla badanych substancji dostępnych jest łącznie 385 serii danych według bazy Ionic Liquids Database - ILThermo (v2.0) (NIST Standard Reference Database #147, aktualizacja dnia 28.12.2022 r.) [193]. Dlatego też szczegółowa analiza odchyleń każdej serii dostępnej w literaturze od danych eksperymentalnych byłaby trudna. Zastosowano więc analizę uproszczoną, polegającą na porównywaniu średnich bezwzględnych wartości odchyleń względnych *AARD* (ang. *average absolute relative deviation*) zgodnie z zależnością:

$$AARD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\rho_{\text{lit}} - \rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{exp}}} \right| \quad (2.1)$$

w której n oznacza liczbę punktów pomiarowych zarejestrowanych w kolejnych T , ρ_{lit} jest literaturową wartością gęstości, zaś ρ_{exp} wartością eksperymentalną.

Poniżej przedstawiono skrócone zestawienie podając $TAARD$ (ang. *total average absolute relative deviation*), czyli sumaryczne $AARD$ ważone ilością punktów pomiarowych w każdej serii:

$$TAARD = \sum_{i=1}^S \frac{AARD_i n_i}{N} \quad (2.2)$$

w którym S jest liczbą serii pomiarowych dostępnych w bazie ILThermo dla danej substancji, zaś N jest ogólną liczbą punktów pomiarowych, które mieszczą się w zakresie T dla ρ prezentowanych w Rozprawie dla tych serii. Dla dwóch ILs: $[N_{2224}][NTf_2]$ oraz $[C_1C_3im][CF_3SO_3]$ ρ zostało wyznaczone po raz pierwszy. Szersza analiza odchyleń została przedstawiona w **Dodatku A** w rozdziale (A1).

Tabela 2.4. Zestawienie $TAARD$ (sumaryczne $AARD$ ważone ilością punktów pomiarowych w każdej serii) dla ρ eksperymentalnych względem danych dostępnych w bazie ILThermo [193], liczba serii danych S dla każdej substancji, oraz liczba punktów pomiarowych N dla danej IL w zakresie T , w którym zaprezentowano w Rozprawie dane eksperymentalne ρ . Szczegółowe porównanie znajduje się w **Dodatku A** w rozdziale (A1)

Substancja	S	N	$TAARD$ (%)
$[C_1C_2im][N(CN)_2]$	$S = 21$	$N = 159$	0,26%
$[C_1C_4im][N(CN)_2]$	$S = 29$	$N = 261$	0,0034%
$[C_1C_2im][C(CN)_3]$	$S = 12$	$N = 134$	0,023%
$[C_1C_4im][C(CN)_3]$	$S = 13$	$N = 132$	0,055%
$[C_1C_6im][C(CN)_3]$	$S = 2$	$N = 34$	0,058%
$[C_1C_8im][C(CN)_3]$	$S = 2$	$N = 34$	0,063%
$[C_1C_2im][CF_3SO_3]$	$S = 30$	$N = 236$	0,14%
$[C_1C_3im][CF_3SO_3]$	brak danych do porównania ^a		
$[C_1C_4im][CF_3SO_3]$	$S = 33$	$N = 306$	0,13%
$[C_1C_6im][CF_3SO_3]$	$S = 10$	$N = 82$	0,16%
$[C_1C_8im][CF_3SO_3]$	$S = 5$	$N = 53$	0,52% (0,078% bez danych [223] i [224]).
$[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$	$S = 1$	$N = 16$	0,42%
$[C_2^1py][NTf_2]$	$S = 6$	$N = 72$	0,11%
$[C_4^1py][NTf_2]$	$S = 18$	$N = 151$	0,10%
$[C_6^1py][NTf_2]$	$S = 6$	$N = 74$	0,31%
$[C_4^2py][NTf_2]$	$S = 1$	$N = 7$	2,60%
$[C_4^3py][NTf_2]$	$S = 10$	$N = 175$	0,17%
$[C_4^4py][NTf_2]$	$S = 4$	$N = 43$	0,33%
$[S_{122}][NTf_2]$	$S = 2$	$N = 21$	0,30%
$[S_{222}][NTf_2]$	$S = 6$	$N = 63$	0,062%
$[C_1C_3pip][NTf_2]$	$S = 10$	$N = 100$	0,29%
$[C_1C_4pip][NTf_2]$	$S = 8$	$N = 84$	0,13%
$[N_{1114}][NTf_2]$	$S = 20$	$N = 206$	0,11%
$[N_{2224}][NTf_2]$	brak danych do porównania ^a		
$[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$	$S = 5$	$N = 52$	0,31%
$[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$	$S = 3$	$N = 17$	0,10%
$[C_1C_2im][HOSO_3]$	$S = 6$	$N = 104$	0,14%
$[C_1C_2im][C_1OSO_3]$	$S = 22$	$N = 184$	0,49%
$[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$	$S = 6$	$N = 54$	0,21%

ciąg dalszy na następnej stronie

2.4. WYNIKI PODSTAWOWYCH BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH

ciąg dalszy tablicy (2.4)

Substancja	S	N	TAARD (%)
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	$S = 11$	$N = 61$	0,18 ^o %
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	$S = 60$	$N = 521$	0,14 ^o %
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	$S = 15$	$N = 83$	0,13 ^o %
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	$S = 8$	$N = 41$	0,032 ^o %

^a Także poza bazą ILThermo [193].

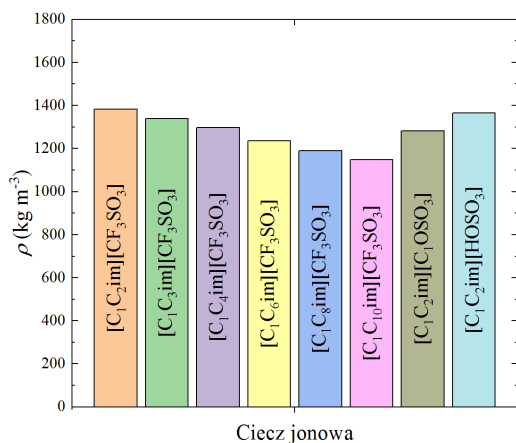
Eksperymentalne serie danych ρ uzyskane w trakcie badań zostały aproksymowane wielomianem drugiego stopnia:

$$\rho(T) = \sum_{i=0}^2 a_i T^i \quad (2.3)$$

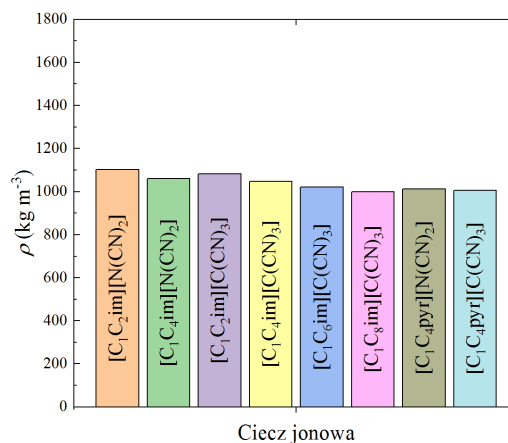
Współczynniki aproksymacji zamieszczono w **Dodatku A** w rozdziale (A1), w tablicy (A2). Dla wszystkich aproksymacji współczynnik determinacji $R^2 = 1$, zaś δ mieszczą się w zakresie od 0,0045 kg m⁻³ do 0,020 kg m⁻³ (najwyższą wartość przyjmuje dla [C₁C₂im][HOSO₃] i [C₁C₂(OH)im][NTf₂]).

Warto wspomnieć o rezultatach pomiarów ρ dla [C₁C₂im][(C₁O)₂PO₂] oraz [C₁C₆im][CF₃SO₃]. Ciecze te krzepną poniżej temperatury 298,15 K. Jednak staranne przygotowanie próbek oraz zastosowanie gęstościomierza z wibrującą U-rurką DMA 5000 umożliwiło wyznaczenie ρ tych cieczy w stanie przechłodzonym. Analiza zmian ρ w funkcji T pozwala stwierdzić, że nawet w stanie przechłodzonym gęstość tych cieczy zmienia się w niemal liniowy sposób.

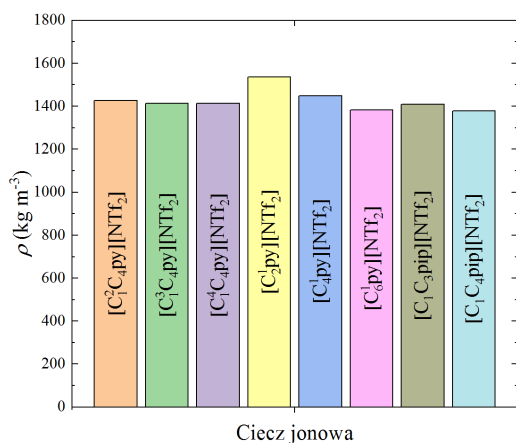
Poniżej na rys. (2.1) zestawiono ρ dla wszystkich 33 prezentowanych w Rozprawie ILs w $T = 298,15$ K oraz na rys. (2.2) pełne serie ρ w funkcji T , które usystematyzowano w grupach o wspólnych anionach. Dane liczbowe znajdują się w tablicy (A1) w **Dodatku A**.



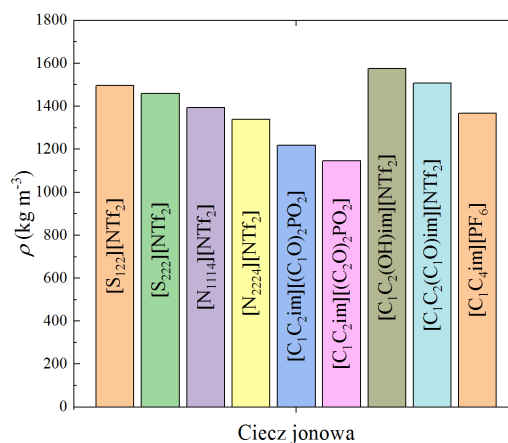
(a) triflany i siarczany imidazoliowe



(b) dicyjanoimidki i tricyjanometaniany imidazoliowe i piroolidyniowe



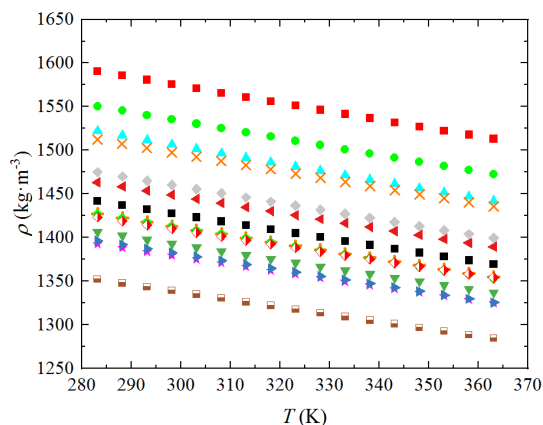
(c) bistriflimidki pirydyniowe i piperydyniowe



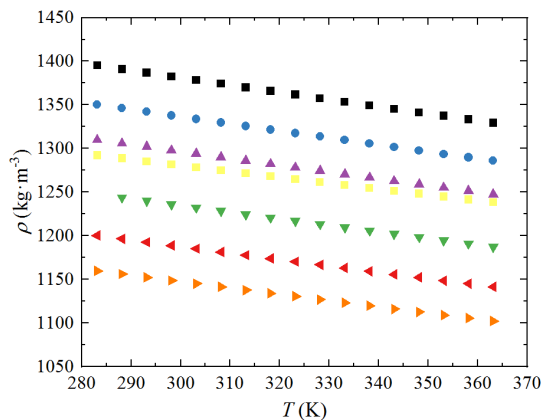
(d) bistriflimidki sulfoniowe, amoniowe, funkcjonalizowane imidazoliowe i fosforany imidazoliowe

 Rysunek 2.1. Zestawienie ρ 33 badanych ILs w $T = 298,15$ K

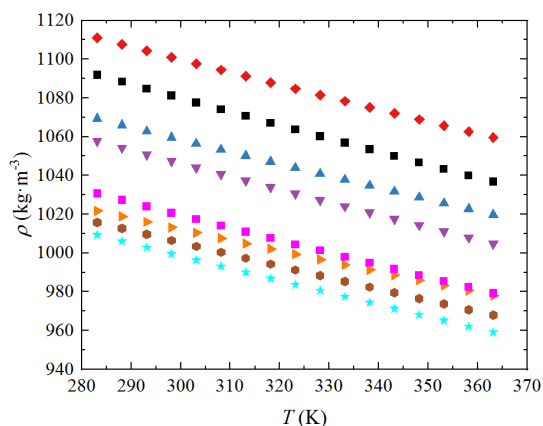
2.4. WYNIKI PODSTAWOWYCH BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH



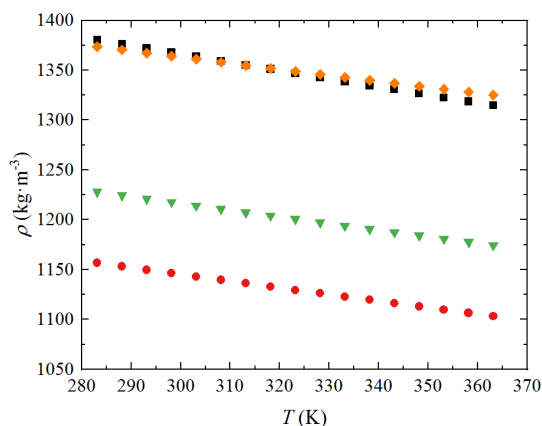
(a) Aniony $[\text{NTf}_2]^-$. Legenda: ■ $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$, ● $[\text{C}_2^1\text{py}][\text{NTf}_2]$, ▲ $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{C}_1\text{O})\text{im}][\text{NTf}_2]$, × $[\text{S}_{122}][\text{NTf}_2]$, ◆ $[\text{S}_{222}][\text{NTf}_2]$, ◀ $[\text{C}_4^1\text{py}][\text{NTf}_2]$, ■ $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, + $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, ● $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, ◇ $[\text{C}_1\text{C}_3\text{pip}][\text{NTf}_2]$, ▼ $[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$, ▶ $[\text{C}_6^1\text{py}][\text{NTf}_2]$, ★ $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pip}][\text{NTf}_2]$, ■ $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$



(b) Aniony $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ i $[\text{C}_1\text{OSO}_3]^-$. Legenda: ■ $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, ● $[\text{C}_1\text{C}_3\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, ▲ $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, ■ $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$, ▼ $[\text{C}_1\text{C}_6\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, ◀ $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, ▶ $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$



(c) Aniony $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ i $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$. Legenda: ◆ $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$, ■ $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$, ▲ $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$, ▼ $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$, ◀ $[\text{C}_1\text{C}_6\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$, ▶ $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{N}(\text{CN})_2]$, ● $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{C}(\text{CN})_3]$, ★ $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$



(d) Pozostałe aniony. Legenda: ▼ $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$, ● $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$, ◆ $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ i ■ $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$

Rysunek 2.2. Porównanie ρ ILs w funkcji T w grupach poszczególnych anionów

2.4.2 Izobaryczna pojemność cieplna

Na potrzeby przeprowadzenia obliczeń metodą akustyczną dla 18 ILs z badanego zestawu, wykonano pomiary izobarycznej pojemności cieplnej za pomocą kalorymetru Calpresdat. Część danych została opublikowana. Są to ILs: $[S_{122}][NTf_2]$, $[C_1^2C_4py][NTf_2]$, $[C_1^3C_4py][NTf_2]$, $[C_1^4C_4py][NTf_2]$, $[N_{2224}][NTf_2]$, $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$, $[C_1C_6im][C(CN)_3]$, $[C_1C_8im][C(CN)_3]$, $[C_1C_3im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$, $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$ [225]. Część danych nie została jeszcze opublikowana, są to ILs: $[C_1C_3pip][NTf_2]$, $[C_1C_4pip][NTf_2]$, $[S_{222}][NTf_2]$, $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$ (kalorymetr Setaram $\mu SC2$), pozostałe ILs: $[C_1C_4im][C(CN)_3]$, $[C_1C_2im][N(CN)_2]$, $[C_1C_2im][HOSO_3]$, $[N_{1114}][NTf_2]$, $[S_{122}][NTf_2]$, $[C_1C_3im][CF_3SO_3]$ zbadano za pomocą kalorymetru Calpresdat. Pomiary te wykonał p. mgr Krzysztof Cwynar [226]. Są to dane wysokiej jakości, o niepewności na poziomie $\pm 1\%$ dla kalorymetru Calpresdat oraz $\pm 2\%$ dla kalorymetru Setaram. Dane zostały aproksymowane równaniem:

$$C_p(T) = \sum_{i=0}^2 a_i T^i \quad (2.4)$$

Rezultaty dopasowania zamieszczono w **Dodatku A**, w tablicy (A14).

Dla pozostałych ILs C_p zostały wzięte z literatury. Są to serie: Calvara i in. (2013) dla $[C_1C_4im][N(CN)_2]$ [227], Musiał i in. (2019) dla $[C_1C_2im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_4im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_6im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$ (kalorymetr Calpresdat) [228], Serra i in. (2017) dla $[C_1C_4im][PF_6]$ [229], Dzida i in. (2019) dla $[C_2^1py][NTf_2]$, $[C_4^1py][NTf_2]$, $[C_6^1py][NTf_2]$ (kalorymetr Calpresdat) [230], Zorebski i in. (2018) dla $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$, $[C_1C_2im][C(CN)_3]$, (kalorymetr Calpresdat) [231], Stejfa i in. (2020) dla $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$ oraz $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$ [10]. Zdecydowana większość danych wzięta do obliczeń została zatem zarejestrowana w tym samym laboratorium za pomocą jednego urządzenia – kalorymetru Calpresdat, dzięki temu uzyskano spójny zestaw danych potrzebnych do dalszych obliczeń. Mimo dostępności serii danych w literaturze dla niektórych ILs, zdecydowano się powtórzyć eksperyment by uzyskać dane bardziej wiarygodne. Warto podkreślić, że według Ge i in. [232] zawartość halidków w ILs nie ma dużego wpływu na C_p . Jest to pewne ułatwienie, gdyż w wielu ILs halidki stanowią zanieczyszczenie pochodzące z procesów syntezy. Natomiast zawartość wody w ILs, która ma wpływ na C_p , była kontrolowana i ILs zostały odpowiednio osuszone.

Porównano dane literaturowe z danymi, które zostały wzięte do obliczeń w Rozprawie. Dane literaturowe zostały pozyskane z bazy Ionic Liquids Database – ILThermo (v2.0) (NIST Standard Reference Database #147, aktualizacja dnia 28.12.2022 r.) [193]. Poniżej przedstawiono porównanie danych podane w następującym kluczu: substancja. autor (rok publikacji) AARD [źródło]:

$[C_1^2C_4py][NTf_2]$. Gomes i in. (2020) 1,2% [233].

$[C_1^3C_4py][NTf_2]$. Calvar i in. (2013) 5,2% [227], Rodriguez i in. (2016) 0,64% [234], Crosthwaite i in. (2005) 7,2% [235].

$[C_1^4C_4py][NTf_2]$. Larriba i in. (2015) 8,5% [236], Gomes i in. (2020) 1,4% [233].

$[C_2^1py][NTf_2]$. Benito i in. (2014) 8,4% [237].

$[C_4^1py][NTf_2]$. Reinado i in. (2022) 3,8% [238], Diedrichs i in. (2006) 6,1% [239].

$[C_6^1py][NTf_2]$. Reinado i in. (2022) 5,1% [238], Crosthwaite i in. (2005) 2,6% [235].

$[C_1C_2im][C(CN)_3]$. Stejfa i in. (2020) 5,8% [10], Navarro i in. (2014) 5,6% [240], Navarro i in. (2013) 6,2% [241].

$[C_1C_4im][C(CN)_3]$. Ayad i in. (2021) 3,1% [242], Emelyanenko i in. (2011) 28,6% [243].

[C₁C₆im][C(CN)₃]. Musiał i in. (2020) 3,0% [244].

[C₁C₈im][C(CN)₃]. Musiał i in. (2020) 15% [244].

[C₁C₂im][CF₃SO₃]. Diedrichs i in. (2006) 9,0% [239], Diedrichs i in. (2006) 6,1% [239], Stejfa i in. (2020) 8,1% [10], Yu i in. (2009) 8,6% [245], Ficke i in. (2008) 4,9% [246], Garcia-Miaja i in. (2008) 4,9% [247], Freire i in. (2011) 4,9% [248].

[C₁C₃im][CF₃SO₃]. Brak danych literaturowych do porównania.

[C₁C₄im][CF₃SO₃]. Paulechka i in. (2010) 4,5% [249], Calvar i in. (2013) 7,5% [227], Diedrichs i in. (2006) 6,8% [239], Diedrichs i in. (2006) 7,1% [239], Ge i in. (2008) 11,7% [232], Yu i in. (2009) 7,2% [245], Paulechka i in. (2010) 4,6% [250], Garcia-Miaja i in. (2008) 3,8% [247], Garcia-Miaja i in. (2009) 3,8% [251], Garcia-Miaja i in. (2009) 3,8% [251].

[C₁C₆im][CF₃SO₃]. Gomes i in. (2013) 9,0% [252], Diedrichs i in. (2006) 7,0% [239], Diedrichs i in. (2006) 5,7% [239], Ficke i in. (2010) 3,4% [253].

[C₁C₈im][CF₃SO₃]. Diedrichs i in. (2006) 6,6% [239], Diedrichs i in. (2006) 9,3% [239].

[C₁C₁₀im][CF₃SO₃]. Brak danych literaturowych do porównania.

[C₁C₄im][PF₆]. Kabo i in. (2004) 0,65% [254], Paulechka i in. (2016) 0,24% [255], Zhang i in. (2010) 2,7% [256], Nieto de Castro i in. (2010) 0,43% [257], Serra i in. (2017) 0,054% [229], Rogers i in. (2003) 20% [258], Yu i in. (2009) 0,75% [245], Yu i in. (2009) 0,60% [245], Troncoso i in. (2006) 0,062% [259], Goddu i in. (2019) 0,22% [260], Neves i in. (2013) 3,3% [261], Serra i in. (2017) 0,012% [229], Serra i in. (2017) 0,31% [229].

[C₁C₄im][N(CN)₂]. Navarro i in. (2013) 4,8% [241], Paulechka i in. (2010) 0,29% [249], Nieto de Castro i in. (2010) 0,39% [262], Gonzalez i in. (2012) 0,065% [263], Fredlake i in. (2004) 3,7% [264].

[C₁C₄pyr][N(CN)₂]. Gomez i in. (2018) 5,4% [265], Gonzalez i in. (2013) 30% [266].

[C₁C₄pyr][C(CN)₃]. Ayad i in. (2021) 5,2% [242].

[S₁₂₂][NTf₂]. Brak danych literaturowych do porównania.

[S₂₂₂][NTf₂]. Brak danych literaturowych do porównania. Dane dotąd niepublikowane.

[N₁₁₁₄][NTf₂]. Brak danych literaturowych do porównania. Dane dotąd niepublikowane.

[N₂₂₂₄][NTf₂]. Brak danych literaturowych do porównania. Dane dotąd niepublikowane.

[C₁C₃pip][NTf₂]. Jagadeeswara-Rao i in. (2009) 4,3% [267]. Dane dotąd niepublikowane.

[C₁C₄pip][NTf₂]. Rodrigues i in. (2016) 0,51% [234]. Dane dotąd niepublikowane.

[C₁C₂(OH)im][NTf₂]. Liu i in. (2020) 1,0% [268]. Dane dotąd niepublikowane.

[C₁C₂(C₁O)im][NTf₂]. Brak danych literaturowych do porównania. Dane dotąd niepublikowane.

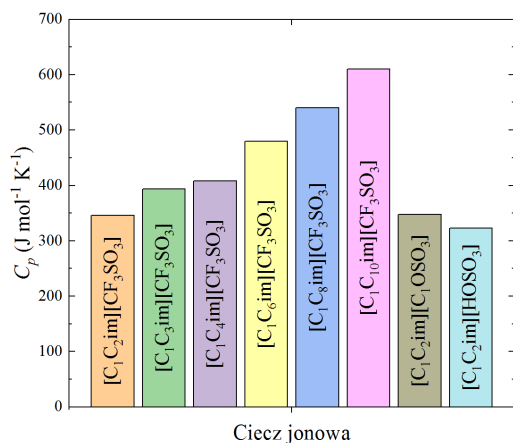
[C₁C₂im][(C₁O)₂PO₂]. Freire i in. (2011) 0,17% [248].

[C₁C₂im][(C₂O)₂PO₂]. Tenney i in. (2014) 0,67% [269], Ficke i in. (2010) 14% [253], Luo i in. (2018) 7,0% [270], Skonieczny i in. (2022) 1,0% [271].

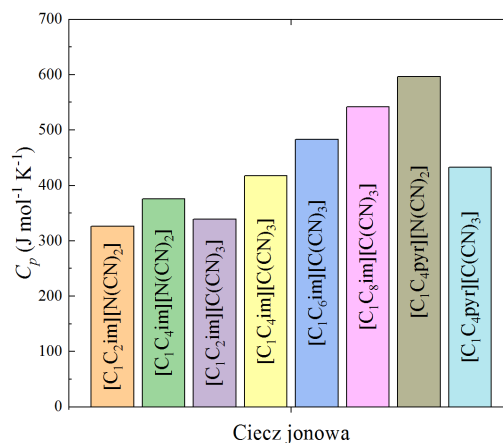
[C₁C₂im][HOSO₃]. Ficke i in. (2010) 7,7% [253], Stejfa i in. (2021) 0,73% [272].

[C₁C₂im][C₁OSO₃]. Ficke i in. (2010) 4,5% [253], Alkhalidi i in. (2017) 7,2% [273], Requejo i in. (2014) 1,6% [274].

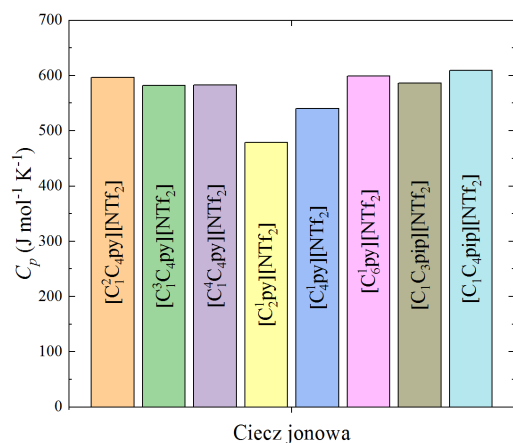
Poniżej na rys. (2.3) przedstawiono porównanie C_p w $T = 298,15$ K, zaś na rys. (2.4) przedstawiono C_p w funkcji T dla wszystkich 33 ILs (wartości zmierzone oraz wzięte z literatury).



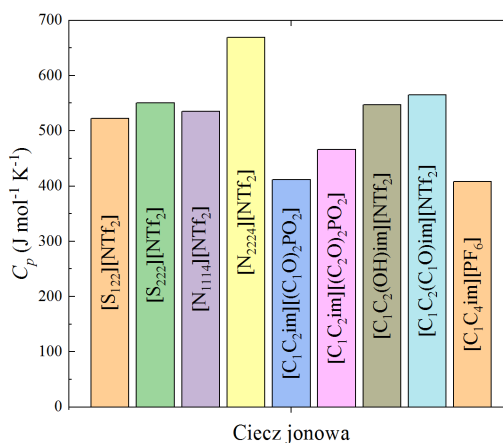
(a) triflany i siarczany imidazoliowe



(b) dicyjanoimidki i tricyjanometaniany imidazoliowe i pirolidyniowe

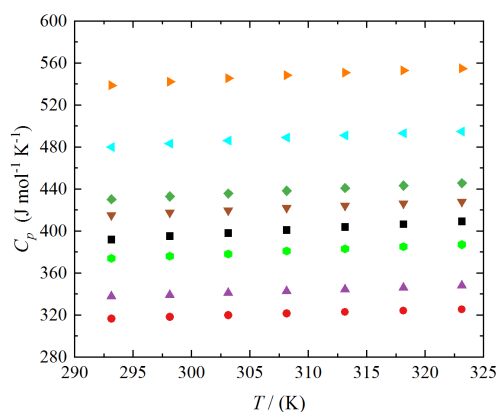


(c) bistriflimidki pirydyniowe i piperydyniowe

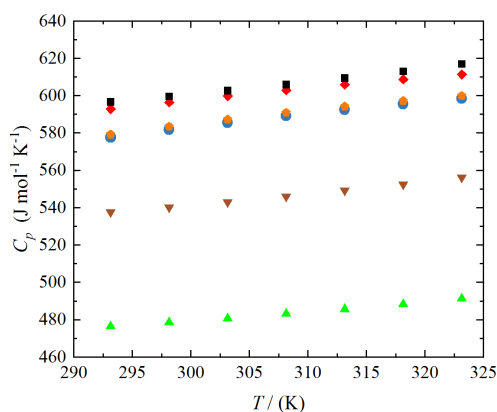


(d) bistriflimidki sulfoniowe, amoniowe, funkcjonalizowane imidazoliowe i fosforany imidazoliowe

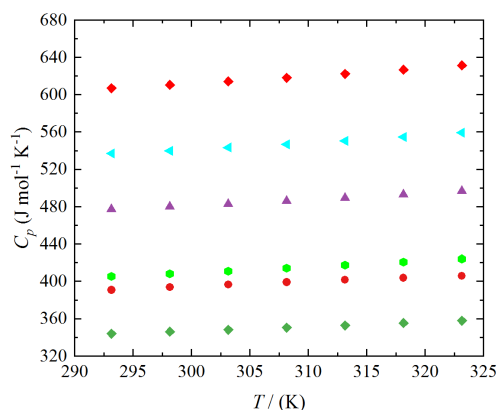
Rysunek 2.3. Zestawienie eksperymentalnej i literaturowej izobarycznej pojemności cieplnej C_p 33 badanych ILs w $T = 298,15$ K. Wartości C_p zostały zaczerpnięte z literatury dla: $[C_1C_4im][N(CN)_2]$ [227], $[C_1C_2im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_4im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_6im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$ [228], $[C_1C_4im][PF_6]$ [229], $[C_2py][NTf_2]$, $[C_4py][NTf_2]$, $[C_6py][NTf_2]$ [230], $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$, $[C_1C_2im][C(CN)_3]$, [231], $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$ oraz $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$ [10]



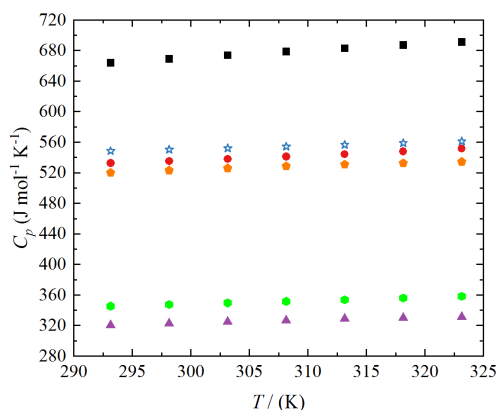
(a) ■ [C₁C₄pyr][N(CN)₂], ◆ [C₁C₄pyr][C(CN)₃], ● [C₁C₂im][N(CN)₂], ● [C₁C₄im][N(CN)₂], ▲ [C₁C₂im][C(CN)₃], ▼ [C₁C₄im][C(CN)₃], ◀ [C₁C₆im][C(CN)₃], ▶ [C₁C₈im][C(CN)₃]



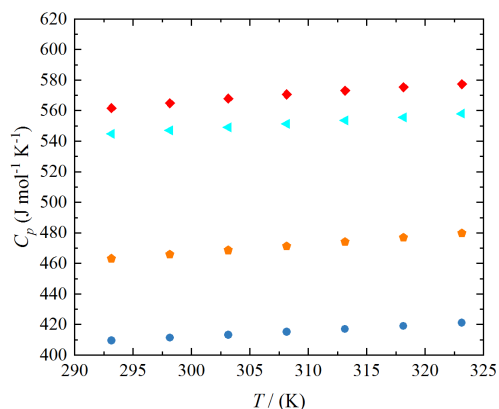
(b) ◆ [C₁²C₄py][NTf₂], ● [C₁³C₄py][NTf₂], ◆ [C₁⁴C₄py][NTf₂], ▲ [C₁²py][NTf₂], ▼ [C₁⁴py][NTf₂], ■ [C₁⁶py][NTf₂]



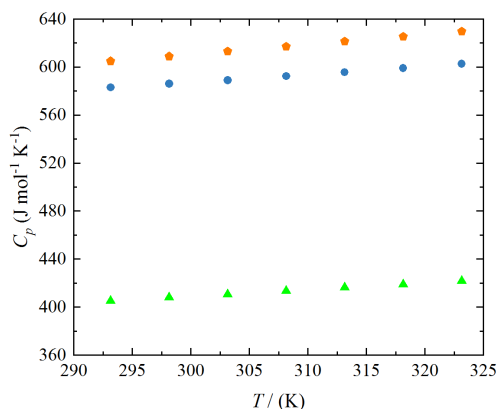
(c) ◆ [C₁C₂im][CF₃SO₃], ● [C₁C₃im][CF₃SO₃], ● [C₁C₄im][CF₃SO₃], ▲ [C₁C₆im][CF₃SO₃], ◀ [C₁C₈im][CF₃SO₃], ◆ [C₁C₁₀im][CF₃SO₃]



(d) ● [N₁₁₁₄][NTf₂], ■ [N₂₂₂₄][NTf₂], ◆ [S₁₂₂][NTf₂], ☆ [S₂₂₂][NTf₂], ● [C₁C₂im][C₁OSO₃], ▲ [C₁C₂im][HOSO₃]



(e) ◀ [C₁C₂(OH)im][NTf₂], ◆ [C₁C₂(C₁O)im][NTf₂], ● [C₁C₂im][(C₁O)₂PO₂], ◆ [C₁C₂im][(C₂O)₂PO₂]



(f) ● [C₁C₃pip][NTf₂], ◆ [C₁C₄pip][NTf₂], ▲ [C₁C₄im][PF₆]

Rysunek 2.4. Eksperymentalne i literaturowe [227–231] izobaryczne pojemności cieplne C_p dla 33 ILs w zakresie temperatury 293,15 K–323,15 K (por. opis na początku rozdziału (2.4.2) – (Izobaryczna pojemność cieplna))

2.4.3 Lepkość dynamiczna

Lepkość dynamiczna badanych substancji została zestawiona na rys. (2.5), zaś serie danych w funkcji T zostały przedstawione na rys. (2.6). Natomiast w formie tabelarycznej dane eksperymentalne zostały przedstawione w **Dodatku A** w rozdz. (A5). Podobnie jak w przypadku innych pomiarów, próbki zostały wcześniej osuszone. Wyniki uzyskane w poszczególnych temperaturach z zakresu 288,15 K – 333,15 K zostały aproksymowane za pomocą równania Vogela–Fulchera–Tammana (VFT) w postaci:

$$\eta_s = \eta_{s,0} \exp\left(\frac{B}{T - T_{VF}}\right) \quad (2.5)$$

$\eta_{s,0}$, B i T_{VF} są parametrami dopasowanymi empirycznie, T_{VF} jest temperaturą, która jest niższa o około 50 K poniżej temperatury zeszklenia substancji, jeśli taki proces występuje lub generalnie temperatury, w której zanika entropia konfiguracyjna [275]. Wielkość ta nazywana jest także idealną temperaturą zeszklenia substancji [276]. Poniżej tej temperatury substancja znajduje się w stanie przypadkowego upakowania o największej możliwej gęstości i zerowej zdolności do przemieszczania się indywidualnie [277]. W praktyce temperatura ta jest nieosiągalna, a obserwowany jest w pewnej wyższej temperaturze proces zeszklenia substancji [278]. Dopasowanie uzyskano z wykorzystaniem pakietu obliczeniowego OriginPro w wersji 2021b, za pomocą narzędzia dopasowania krzywych nieliniowych (NLFit, z wykorzystaniem algorytmu *Orthogonal Distance Regression*). Wszystkie parametry uznano za istotne na podstawie porównania wartości krytycznych dla rozkładu t -Studenta. Najlepiej dopasowane parametry oraz ich wartości podano w **Dodatku A** w rozdziale (A5), w tablicy (A11). Dla badanych ILs wyznaczono energię aktywacji lepkości ścinania E_{η_s} za pomocą równania Arrheniusa w postaci:

$$\eta_s = A \exp\left(\frac{E_{\eta_s}}{RT}\right) \quad (2.6)$$

gdzie A jest czynnikiem przedwykładniczym, R stałą gazową = 8,314 46 J mol⁻¹ K⁻¹ a T temperaturą. Dopasowanie do równania Arrheniusa przeprowadzono podobnie jak dla równania VFT. Otrzymane wartości A i E_{η_s} wraz ze średnim odchyleniem od linii regresji obrazującym jakość dopasowania zamieszczono w **Dodatku A** w rozdziale (A5) w tablicy (A12).

Pośród zebranych danych eksperymentalnych η_s wykazuje największe zróżnicowanie w odchyleniach względem danych literaturowych. Na η_s szczególnie wpływ mają zanieczyszczenia w postaci wody czy reagentów pochodzących z syntezy ILs. Jak wykazano, wysoka zawartość wody znacząco wpływa na obniżenie lepkości cieczy jonowych [279–283]. Z kolei obecność jonów chlorkowych powoduje wzrost lepkości cieczy jonowych [278, 284]. Lepkość substancji jest parametrem fizycznym szczególnie zależnym od czystości substancji, toteż uzyskane wyniki w wielu przypadkach odbiegają od wartości publikowanych wcześniej między innymi z powodu różnego stopnia czystości substancji. Interakcje zanieczyszczeń z indywidualnymi ILs znacząco wpływają na występujące w substancji różnego rodzaju oddziaływania. Co więcej, wspólny wpływ różnego rodzaju zanieczyszczeń na lepkość ILs nie jest znany i może być synergiczny lub niwelujący. Niestety, wielu autorów nie specyfikuje czystości badanych substancji ograniczając się jedynie do podania zawartości wody przed rozpoczęciem eksperymentu. Szczegółowe porównanie uzyskanych wartości η_s z danymi literaturowymi przedstawiono w formie graficznej w **Dodatku A**, w rozdz. (A5) na rys. (4.25) – (4.50) w postaci odchyleń

względnych. Jak już wspomniano, zróżnicowanie odchyłeń względnych danych literaturowych jest bardzo duże i nie zawsze łatwo to wyjaśnić. Dominują jednak, jak się wydaje, błędy systematyczne.

$[C_1^2C_4py][NTf_2]$, $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ i $[C_1^4C_4py][NTf_2]$. Niektóre serie danych jak dla $[C_1^2C_4py][NTf_2]$, $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ i $[C_1^4C_4py][NTf_2]$ (rys. (4.25), (4.26) i (4.27)) z pracy Bittner i in. (2012) [285] są zadowalająco zgodne w pewnym zakresie, jednak w skrajnych punktach odchylenia są największe. Autorzy także posłużyli się kapilarnym wiskozymetrem Ubbelohde'a. Zaistniałe odchylenia wytłumaczyć można niedopasowaniem zakresu pomiarowego kapilary do próbki i wybranego zakresu temperatur. Podobnie wygląda seria danych dla $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ od Crosthwaite i in. (2005) [235]. Większość serii danych dla izomerów cieczy pirydyniowych $[C_1^x C_4py][NTf_2]$ ($x = 2, 3$ lub 4) mieści się w zakresie $\pm 2\%$.

$[C_2^1py][NTf_2]$. Dla $[C_2^1py][NTf_2]$ (rys. (4.43)) dostępne są cztery literaturowe serie danych η_s . Odchylenia dla każdej z nich są ujemne, i mieszczą się w zakresie od -8% do -14% . Odchylenia rosną, maleją wraz z T lub są stałe, dlatego trudno ocenić, które z analizowanych danych mogłyby być właściwe, jeśli przyjąć, że dane prezentowane w Rozprawie obarczone są znaczną niepewnością.

$[C_4^1py][NTf_2]$. Podobnie jak w przypadku innych ILs z heterocyklicznym kationem podstawionym łańcuchem alkilowym o długości 4 jednostek $-CH_2-$, dla których dostępnych jest wiele serii danych, dla $[C_4^1py][NTf_2]$ (rys. (4.34)) głównie niewielkie odchylenia ($\pm 2\%$) są zarówno dodatnie jak i ujemne, z delikatną tendencją wzrostową w funkcji T (rys.(4.34)).

$[C_1C_2im][N(CN)_2]$. Dane dla $[C_1C_2im][N(CN)_2]$ (rys. (4.36)) także usytuowane są pośrodku dostępnych serii danych, które nie licząc skrajnych serii o dużych odchyleniach, wykazują odchylenia na poziomie $\pm 2,5\%$. Co ciekawe serie danych od Freire i in. (2011) [248] oraz Neves i in. (2013) [261] są identyczne, a autorzy późniejszej publikacji nie wskazują na to wyraźnie.

$[C_1C_4im][N(CN)_2]$. Wiele serii danych dostępnych jest dla $[C_1C_4im][N(CN)_2]$ (rys. (4.28)), a odchylenia sięgają nawet $\pm 10\%$. Seria przedstawiona w Rozprawie wpasowuje się niemal w środek dostępnych danych literaturowych. Ten fakt z dużym prawdopodobieństwem pozwala stwierdzić, że uzyskane dane są prawidłowe, biorąc pod uwagę także metodę pomiaru jak i stabilność chemiczną badanej cieczy.

$[C_1C_2im][CF_3SO_3]$. Pierwsza z szeregu triflanów – $[C_1C_2im][CF_3SO_3]$ pod kątem η_s była badana już wielokrotnie (rys.(4.41)). Przeważająca część danych dostępnych w literaturze wykazuje odchylenia zarówno dodatnie jak i ujemnie mieszczące się w $\pm 5\%$. Jednak niektóre dane, jak seria Wei i in. (2019) [286] czy seria Rodríguez i Brennecke (2006) [287] wykazują większe odchylenia, są to jednak wyjątki.

$[C_1C_4im][CF_3SO_3]$. Odchylenia dla $[C_1C_4im][CF_3SO_3]$ (rys. (4.29)) są w dużej mierze jednostronne, a prezentowane η_s jest częstokroć wyższe niż prezentowane przez innych autorów. Najbardziej zbliżona seria danych od Seoane i in. (2012) [288] ($AARD = 0,83\%$) poza serią od Paeza i in. (2017) [289] o dużych odchyleniach ($AARD = 11,66\%$) została zmierzona z wykorzystaniem wiskozymetrów Ubbelohde'a, a czystość substancji była na podobnym poziomie do czystości substancji prezentowanych w rozprawie.

$[C_1C_6im][CF_3SO_3]$. Dla $[C_1C_6im][CF_3SO_3]$ dostępne są jedynie dwie serie danych (rys. (4.44)). Seria Seoane i in. (2012) [288] jest znacznie nachylona, dlatego pokrywa zakres odchyłeń od ok. 5% do -2% . Przeciwny trend wykazuje seria od Sequeira i in. (2021) [290].

$[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$. Dla $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$

i $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$ dostępne są dotychczas pojedyncze serie danych (rys. (4.48) i (4.35)) raportowane stosunkowo dawno od Seddona i in. (2002) [291], które przyjmują wartości wyższe o odpowiednio 58% i 100% niż prezentowane w niniejszej Rozprawie. Biorąc pod uwagę wysoką zgodność prezentowanych w Rozprawie serii z danymi dostępnymi w literaturze odznaczającymi się dobrym przygotowaniem próbki i starannością wykonania pomiaru należy przypuszczać, że dostępne dane [291] obarczone są błędem grubym lub obiekt badań nie był dobrze zdefiniowany, mimo że autorzy byli świadomi wpływu zanieczyszczeń na lepkość, jak zaznaczają we wstępie.

$[C_1C_4im][PF_6]$. Niemal pod każdym względem dla $[C_1C_4im][PF_6]$ dostępnych jest najwięcej serii danych, i tak jest w przypadku η_s (43 serie, rys. (4.50)). Wysokie odchylenia wykazują zarówno pomiary wykonane metodą bezpośrednią z wykorzystaniem wiskozymetrów kapilarnych jak i metodami pośrednimi za pomocą urządzeń. Warto wspomnieć, że $[C_1C_4im][PF_6]$ ze względu na anion $[PF_6]^-$ podatny jest na hydrolizę [292], co stanowi także ogromny problem w przypadku większości typów ogniów litowo-jonowych [293]. Prezentowana seria danych znajduje się w skupisku dostępnych danych η_s , jednak wykazuje raczej wysokie wartości. Wpływ na taki stan rzeczy może mieć niska i kontrolowana w czasie pomiaru zawartość wody (13–100 ppm).

$[C_1C_2im][C(CN)_3]$. Odchylenia dla $[C_1C_4im][C(CN)_3]$ w zdecydowanej większości mieszczą się w zakresie $\pm 5\%$ (rys. (4.42)). Większe odchylenia wykazuje seria Larriby i in. (2013) [294].

$[C_1C_4im][C(CN)_3]$. Odchylenia dla $[C_1C_4im][C(CN)_3]$ są wyjątkowo niskie (rys. (4.30)), jednak dla niektórych serii danych ujawnia się tendencja nieliniowa, co może wskazywać na nie do końca optymalne dopasowanie rozmiaru kapilary do warunków pomiarowych, jednak w przypadku najbardziej sąsiadujących serii danych odchylenia mieszczą się w zakresie deklarowanej niepewności $\pm 1,5\%$.

$[C_1C_3pip][NTf_2]$. Spośród trzech serii literaturowych dla $[C_1C_3pip][NTf_2]$ (rys. (4.49)) dwie serie wykazują dobrą zgodność z odchyleniami nie większymi niż 3%, jedynie seria od Yadav i in. (2018) [295] jest znacznie nachylona i wykazuje duże odchylenia.

$[C_1C_4pip][NTf_2]$. Seria danych dla $[C_1C_4pip][NTf_2]$ wykazuje częściową zgodność z danymi literaturowymi (rys. (4.31)). W badaniach Bhattacharjee i in. (2014) [280], substancja zawierała już początkowo wysoką zawartość wody (>1000 ppm, nieznaną jest zawartość X^-) w przeciwieństwie do zgodnej serii Rodriguesa i in. (2016) [234] (H_2O 70 ppm, $X^- < 100$ ppm). Jakość innych serii trudno ocenić.

$[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$. Dla $[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$ (rys. (4.32)) najlepszą zgodność ma seria od Nazet i in. (2017) co jest odzwierciedleniem najwyższej czystości badanej substancji spośród dostępnych serii danych (<200 ppm H_2O , <200 ppm X^-) jak i niskiej deklarowanej niepewności pomiaru ($\pm 1,5\%$).

$[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$. Z kolei dla $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$ (rys. (4.33)) dostępna jest jedynie jedna seria danych od Domańskiej i in. (2014) [296] ($AARD = 3,03\%$) wyznaczona instrumentalnie.

$[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$. Dla cieczy funkcjonalizowanej $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$ dostępne są dwie serie danych (rys. (4.45)), z których to obie wykazują względnie dobrą zgodność i mieszczą się w zakresie odchyień $\pm 1\%$ dla Liu i in. (2015) [297] oraz $\pm 3,5\%$ dla Jin i in. (2008) [298].

$[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$. Kolejna funkcjonalizowana ciecz $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$ (rys. (4.46)) ma w literaturze dotychczas jedną serię danych [299] odchyloną od -4% do -6%.

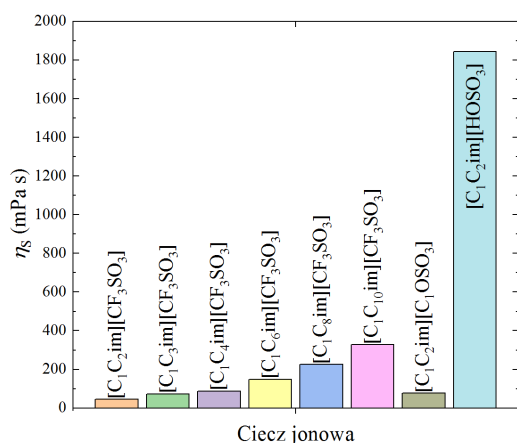
[C₁C₂im][(C₂O)₂PO₂]. Przy niewielu dostępnych zestawach danych znaczący rozrzut obserwowany jest dla [C₁C₂im][(C₂O)₂PO₂] (rys. (4.37)). Ciecz ta ze względu na wysoką lepkość jest trudna do osuszenia. Warto mieć także na uwadze stabilność anionu, który jest raczej stabilny hydrolytycznie. Tego typu fosforanowe ILs wytwarzane są jednak z prekursorów trialkilofosforanowych, które hydrolyzie ulegają bardzo łatwo [300]. Ich obecność jako zanieczyszczenia w produkcie końcowym może prowadzić wobec śladów wody do utworzenia kwasów dialkilofosforowych. Przepuszczalnie domieszka protyycznego anionu może wydajnie zmienić lepkość ILs. Z drugiej strony znane są reakcje hydrolytyczne estrów dialkilofosforanowych [301, 302] i w sprzyjających warunkach (np. wysoka temperatura, obecność zanieczyszczeń działających katalitycznie) zachodzą szybko.

[C₁C₂im][(C₁O)₂PO₂]. Lepszej jakości dane dostępne są natomiast dla [C₁C₂im][(C₁O)₂PO₂] (rys. (4.38)). Substancja ta w temperaturze pokojowej jest ciałem stałym [10]. Ze względu na krzepnięcie w niższych temperaturach, jej lepkość wyznaczono począwszy od temperatury 298,15 K. W przeciwieństwie do [C₁C₂im][(C₂O)₂PO₂], dane wykazują mniejszy rozrzut.

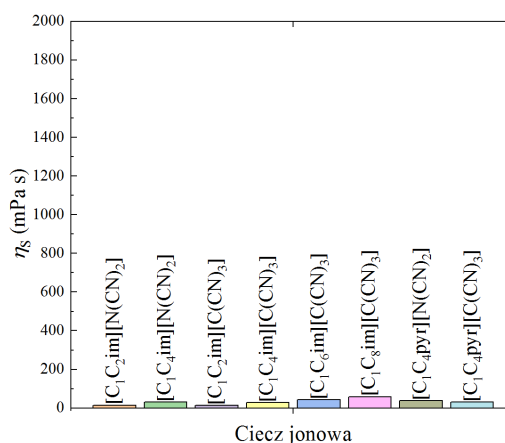
[C₁C₂im][HOSO₃]. Dla [C₁C₂im][HOSO₃] dostępna jest jedna seria danych od Costa i in. (2011) [303], która znacząco odstaje od danych prezentowanych w Rozprawie (rys. (4.39)). Jest to substancja higroskopijna, o wysokiej lepkości, dlatego operowanie nią wymaga zachowania warunków bezwodnych. Być może to jest przyczyna obserwowanych odchylenia danych dostępnych w literaturze.

[C₁C₂im][C₁OSO₃]. Ciecz [C₁C₂im][C₁OSO₃] (rys. (4.40)) należąca do alkilosiarczanów imidazoliowych znana jest z niskiej stabilności termicznej [300], dlatego obserwowane odchylenia mogą mieć związek z historią termiczną próbek badanych przez różnych autorów.

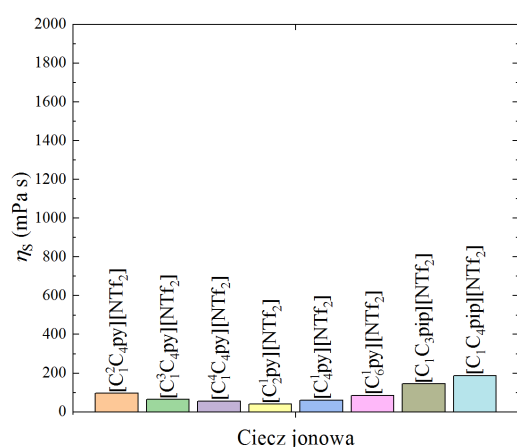
[N₁₁₁₄][NTf₂]. Dla cieczy amoniowej [N₁₁₁₄][NTf₂] (rys.(4.47)) dostępnych jest wiele serii danych, zarówno o dodatnich jak i ujemnych odchyleniach, jednak więcej serii ma odchylenia dodatnie. Na ogół zgodność z danymi dostępnymi wcześniej jest dobra.



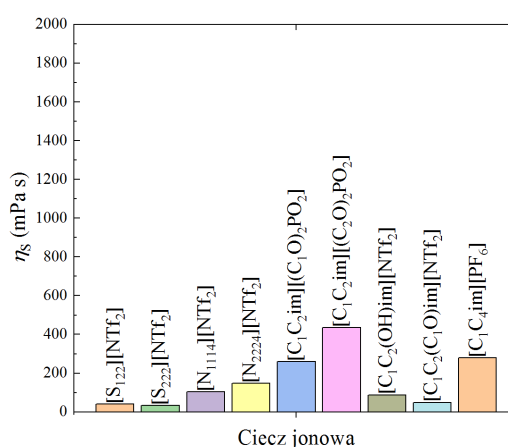
(a) triflany i siarczany imidazoliowe



(b) dicyjanoimidki i tricyjanometaniany imidazoliowe i piroolidyniowe



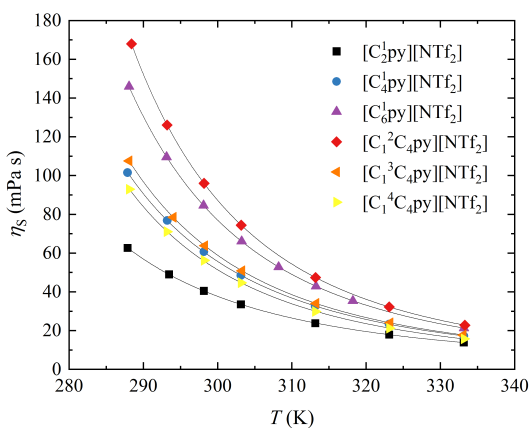
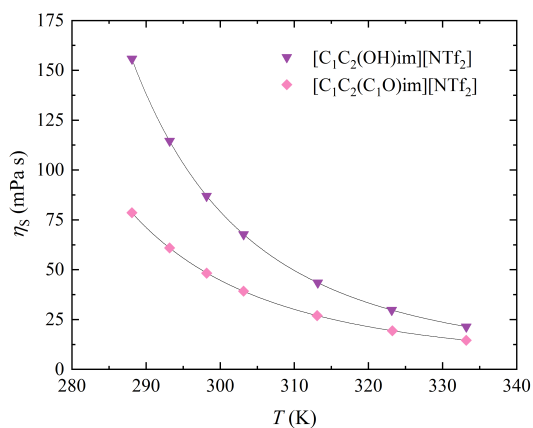
(c) bistriflimidki pirydyniowe i piperydyniowe



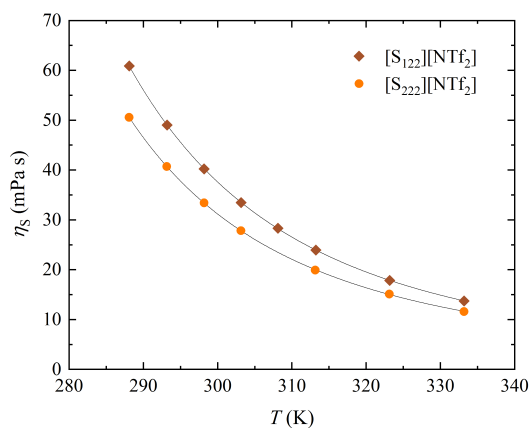
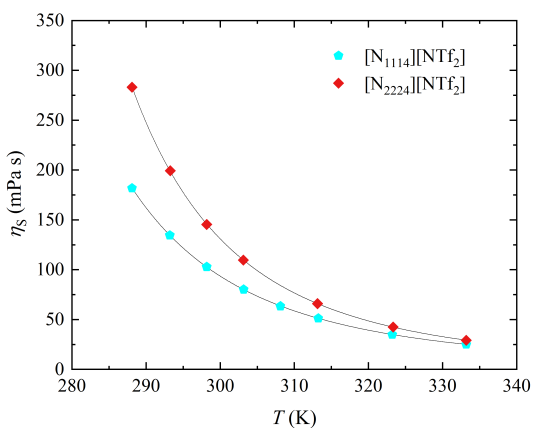
(d) bistriflimidki sulfoniowe, amoniowe, funkcjonalizowane imidazoliowe i fosfony imidazoliowe

Rysunek 2.5. Zestawienie lepkości dynamicznej η_s 33 badanych ILs w $T = 298,15$ K. Skalę celowo ujednolicono, by pokazać znaczące różnice w η_s

2.4. WYNIKI PODSTAWOWYCH BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH

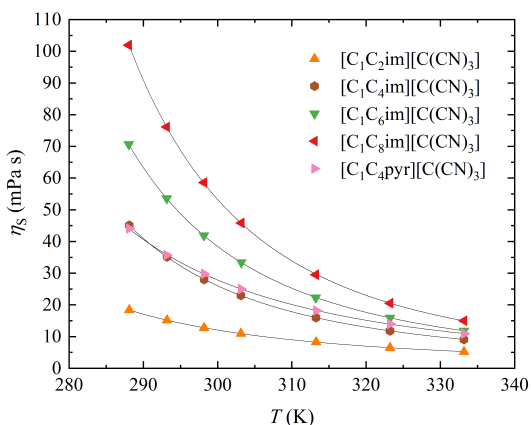
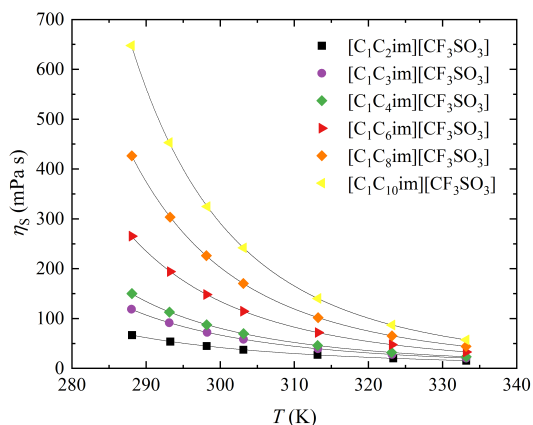


(a) $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$ i $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$ (b) $[C_n^1py][NTf_2]$ ($n = 2, 4, 6$) i $[C_1^xC_4py][NTf_2]$ ($x = 2, 3$ lub 4)



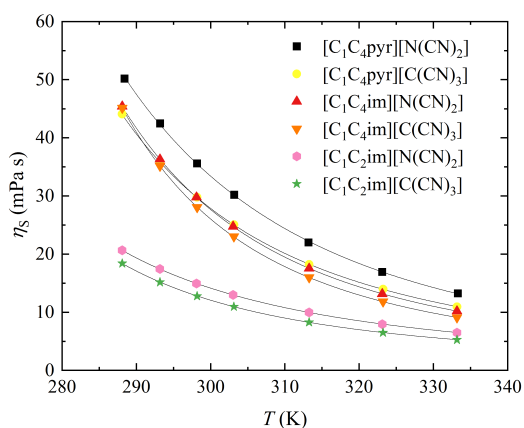
(c) $[N_{1114}][NTf_2]$ i $[N_{2224}][NTf_2]$

(d) $[S_{122}][NTf_2]$ i $[S_{222}][NTf_2]$

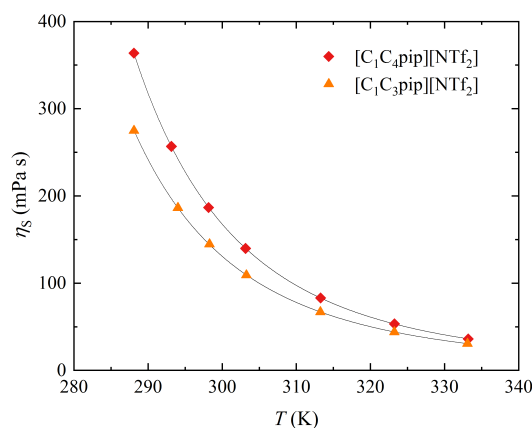


(e) $[C_1C_nim][CF_3SO_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$)

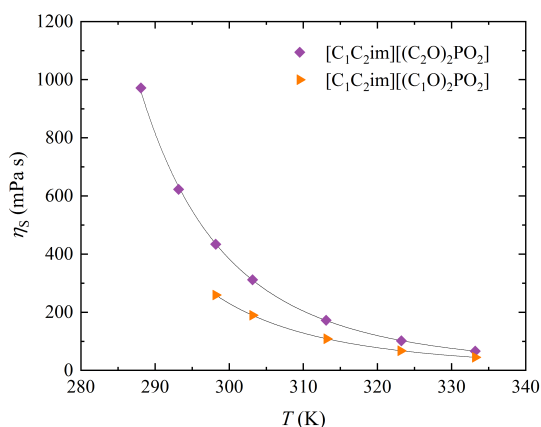
(f) $[C_1C_nim][C(CN)_3]$ ($n = 2, 4, 6, 8$)



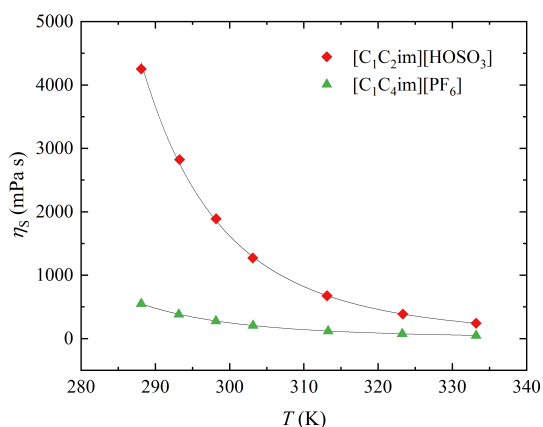
(g) $[C_1C_2im]^+$, $[C_1C_4im]^+$ oraz $[C_1C_4pyr]^+$ z anionami $[N(CN)_2]^-$ i $[C(CN)_3]^-$



(h) $[C_1C_3pip][NTf_2]$ i $[C_1C_4pip][NTf_2]$



(i) $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$ i $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$



(j) $[C_1C_4im][PF_6]$ i $[C_1C_2im][HOSO_3]$

Rysunek 2.6. Lepkość dynamiczna wybranych grup ILs w zakresie temperatur 288,15 K – 333,15 K. Symbole oznaczają dane eksperymentalne, linie ciągłe oznaczają dopasowanie modelu VFT do danych eksperymentalnych (tablica (A11))

2.5 Wyniki badań akustycznych

2.5.1 Prędkość ultradźwięków

Prędkość ultradźwięków została zmierzona w funkcji temperatury przy zastosowaniu miernika prędkości grupowej poczynając od temperatury 283,15 K (z trzema wyjątkami: $[S_{222}][NTf_2]$, $[C_1C_3pip][NTf_2]$ i $[C_1C_4pip][NTf_2]$, dla których najniższa temperatura pomiarowa wynosi 298,15 K). Dla metody fazowej minimalna temperatura pomiarowa wynosiła 288,15 K. Istnieje zatem prawdopodobieństwo, że część danych została pozyskana w temperaturach, dla których znaczna absorpcja ultradźwięków lub obecność procesów relaksacyjnych wpływa na dyspersję prędkości ultradźwięków, co zostanie przeanalizowane w rozdziale (3.8) – Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne. Dane eksperymentalne c zostały aproksymowane równaniem:

$$c(T) = \sum_{i=0}^2 a_i T^i \quad (2.7)$$

Współczynniki równania (2.7), odchylenia standardowe od linii regresji δ oraz współczynniki determinacji R^2 zamieszczono w **Dodatku A** w rozdziale (A1). Zdecydowano się na zastosowanie wielomianu drugiego stopnia ze względu na jego stosunkową prostotę, dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych. Jednakże c z metody grupowej dla $[C_1C_2im][HOSO_3]$ aproksymowano za pomocą wielomianu trzeciego stopnia, aby dobrze opisać dane eksperymentalne w zakresie niskich temperatur. Dla dwóch substancji o względnie wysokiej temperaturze krzepnięcia: $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$ (312,9(7) K [10]) i $[C_1C_6im][C(CN)_3]$ (około 290 K, dokładna temperatura topnienia nieznana) zarejestrowano c w stanie przechłodzonej cieczy. Analizę uzyskanych danych przeprowadzono w rozdziale (3.2) – **Jak prędkość ultradźwięków i izoentropowa ściśliwość zależy od struktury cieczy jonowych?**. Prędkość ultradźwięków w funkcji T w porównaniu do gęstości czy lepkości jest parametrem stosunkowo słabo zbadanym dla ILs. W badaniach prezentowanych w Rozprawie po raz pierwszy wyznaczono c dla 14 ILs, są to: $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$, $[C_1C_4im][C(CN)_3]$, $[C_1C_6im][C(CN)_3]$, $[C_1C_8im][C(CN)_3]$, $[C_1C_8im][C(CN)_3]$, $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$, $[C_1C_3im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$, $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$, $[C_1^2C_4py][NTf_2]$, $[C_1^4C_4py][NTf_2]$, $[N_{2224}][NTf_2]$, $[S_{122}][NTf_2]$ i $[C_1C_3pip][NTf_2]$. Dla $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$ i $[C_1C_6im][C(CN)_3]$ c poniżej 293,15 K wyznaczono w stanie przechłodzonym.

Zestawienie wartości c dla wszystkich 33 ILs analizowanych w Rozprawie dla temperatury 298,15 K przedstawiono graficznie na rys. (2.7), zaś pełne serie danych przedstawiono poniżej na rysunkach (2.8), (2.9) i (2.10) wraz z dopasowanymi liniami regresji. Na rysunku (2.8) znajdują się ILs zestawione w grupy o tym samym kationie: $[C_1C_2im]^+$, $[C_1C_4im]^+$ lub $[C_1C_4pyr]^+$ i różnych anionach. Pozostałe ILs różnią się kationami. Wśród nich liczną grupę (16) stanowią ILs z anionem $[NTf_2]^-$. Eksperymentalne wartości c tych ILs obrazuje rysunek (2.9). Pozostałe ILs zawierają wspólne aniony: $[CF_3SO_3]^-$, $[N(CN)_2]^-$ oraz $[C(CN)_3]^-$ i kationy o różnej długości łańcuchów alkilowych. Porównanie prędkości ultradźwięków znajduje się na rysunku (2.10).

Szczegółowe porównanie wartości eksperymentalnych c z danymi dostępnymi w literaturze w formie graficznej prezentującej odchylenia względne znajduje się w **Dodatku A** w rozdziale (A2) (rys. (4.5) – (4.23)). Dla ILs, dla których zmierzono c metodą grupową oraz metodą fazową porównanie z danymi literaturowymi przeprowadzono dla fazowej prędkości ultradźwięków. Zastosowano metodologię taką, jak dla ρ .

Uzyskane wartości c przeanalizowano porównując je z wartościami wyznaczonymi przez innych autorów. Literaturowe wartości c wykazują na ogół niewielkie odchylenia, a zdecydowana większość danych różni się o mniej niż $\pm 0,1\%$. Daje to odchylenia na poziomie 2 m s^{-1} zakładając c na poziomie 2000 m s^{-1} , czyli uwzględniając najwyższą zarejestrowaną wartość dla całego zestawu ILs, choć istnieją odstępstwa od tej reguły. Dla przykładu: dla $[C_1C_4pip][NTf_2]$ (rys. (4.17)) istnieje jedna seria danych (Yebrá i in. 2018 [304] AARD = 0,40%). Poniżej omówiono odchylenia dla tych substancji, które wymagają komentarza ze względu na znaczne wartości odchyleń.

Zaskakujące są odchylenia c dla $[C_1C_2im][CF_3SO_3]$, rys. (4.11). Pomiarzy wykonane wcześniej przez Musiał i in. (2019) [228] przy pomocy urządzenia DSA wykazują znikome odchylenia (AARD = 0,022%) a serie danych są niemal równoległe. Wyniki c przedstawione w Rozprawie także zostały zmierzone przy pomocy DSA. Próbki $[C_1C_2im][CF_3SO_3]$, choć pochodzą z różnych partii produkcyjnych, zostały zakupione

u tego samego dostawcy i mają porównywalną czystość. Niestety widoczna jest duża rozbieżność obydwu serii danych z wynikami innych autorów [251, 305–310], które są dosyć zaniżone. Na przyczynę tego zjawiska nie wskazuje czystość próbek oraz zawartość wody, która na ogół była mniejsza niż 200 ppm, z wyjątkiem dwóch próbek [251, 310], a także metoda pomiaru, gdyż wszyscy autorzy wykorzystali urządzenie DSA. Trudno wskazać na inną przyczynę takiego stanu rzeczy, niż brak starannej kalibracji urządzeń innych autorów.

Inaczej wygląda sytuacja w przypadku $[C_1C_4im][CF_3SO_3]$, co obrazuje rys. (4.12). Serie innych autorów mieszczą się tu w zakresie $\pm 0,2\%$, za wyjątkiem serii od Yebra i in. (2018) [304] (1,4%) oraz punktu od Gonzaleza i in. (2012) [263] (1,5%). Seria od Musiał i in. (2019) [228] jest równoległa i $AARD = 0,12\%$.

Nieliczne serie danych dla $[C_1C_6im][CF_3SO_3]$ (rys. (4.13)), z wyjątkiem serii od Seoane i in. (2012) [288] (0,059%) wykazują odchylenia przekraczające 0,1%, odpowiednio: (0,24%) dla serii Musiał i in. (2019) [228], 0,40% dla serii Warmińskiej i Cichowskiej-Kopczyńskiej (2022) [311] i 1,1% dla serii González i in. (2014) [312].

Stosunkowo duże różnice w c zaistniały dla $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$ (rys. (4.15)) względem jedynej dostępnej w literaturze serii [231]. Jest to jednak IL, która podatna jest na hydrolizę w kontakcie z wodą (por. dyskusję w rozdz. (2.4.3) – **Lepkość dynamiczna**). W tym, jak i wcześniejszym eksperymencie początkowa zawartość wody przekraczała w próbce 500 ppm. Nie można zatem wykluczyć zmian w próbce zaistniałych jeszcze przed otwarciem opakowania.

Dla $[C_1C_4pip][NTf_2]$ dostępna jest jedna seria danych od Yebra i in. 2018 [304] z odchyleniem na poziomie 0,40%, która zmierzona została za pomocą DMA (rys. (4.17)).

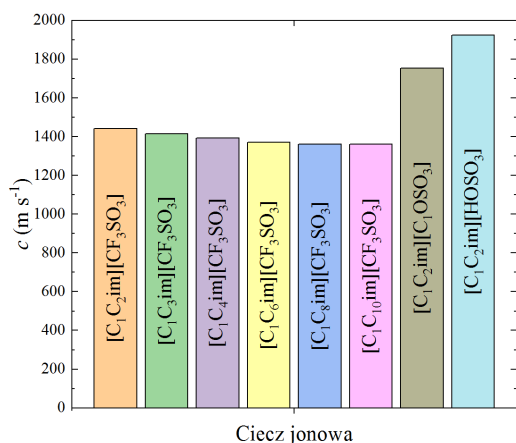
Bardzo duże względne odchylenia występują w przypadku cieczy $[C_1C_2im][HOSO_3]$ zbadanej wcześniej przez Bhanuprakash i in. (2018) [313] (rys. (4.19)). Substancja ta ma najwyższe wartości c sięgające 2000 m s^{-1} w 283,15 K spośród zestawu 33 badanych ILs. Z tego względu nawet niewielki dodatek wody, która ma $c = 1496,687 \pm 0,003 \text{ m s}^{-1}$ w 298,15 K [211], może powodować zmiany w c . Zawartość wody w $[C_1C_2im][HOSO_3]$ u autorów była na poziomie 500 ppm, zatem 5 razy wyższym niż w niniejszej pracy. Jednakże autorzy deklarują stosunkowo wysoką niepewność pomiaru wynoszącą $\pm 0,3\%$ [314]. Wartość ta jest nadal ok. 10 razy mniejsza niż zaobserwowane odchylenia i jest trudna do wytłumaczenia inaczej niż niewłaściwą kalibracją urządzenia pomiarowego. Jak zostanie to rozwinięte w rozdziale (3.8) – **Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne**, zasadnicze znaczenie w przypadku cieczy wysoce lepkich i silnie tłumiących ultradźwięki ma wykorzystana metoda pomiarowa. Autorzy jednak nie podjęli zagadnienia absorpcji ultradźwięków, mimo że $[C_1C_2im][HOSO_3]$ należy do substancji o wysokiej lepkości, jak wynika z wyników badań przedstawionych w rozdziale (2.4.3) – **Lepkość dynamiczna**. Dużo lepszą zgodność wyników obserwuje się dla $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$, z wyjątkiem serii od Alkhalidi i in. (2017) [273] (0,48%), AlTuwaim i in. (2014) [315] (0,49%) oraz Kavitha i in. (2014) [316] (1,38%), (rys. (4.20)).

Największe zróżnicowanie – podobnie jak w przypadku ρ – także ze względu na największą ilość dostępnych danych eksperymentalnych wykazuje $[C_1C_4im][PF_6]$. Zgodność c z danymi od większości autorów jest dobra, z kilkoma wyjątkami, o których mowa w podpisie rysunku (4.16).

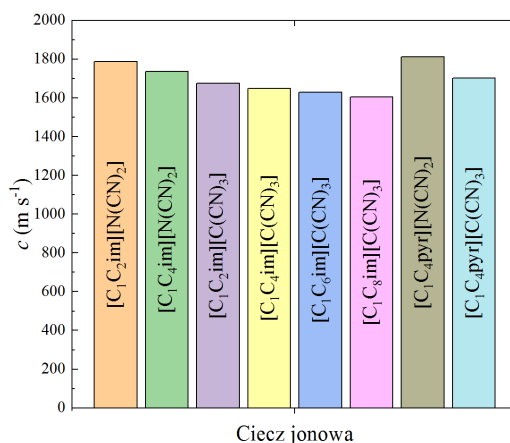
Dla $[S_{222}][NTf_2]$ dostępne dwie serie danych wykazują znaczne odchylenia, odpowiednio 0,43% dla danych od Ramos-Estrada i in. (2018) [317] oraz 0,34% dla serii Yebra i in. (2018) [304]. Serie te nie tylko wykazują odchylenia, ale też nachylone są względem serii prezentowanej w Rozprawie. Wobec faktu, że substancje wykorzystane przez badaczy

2.5. WYNIKI BADAŃ AKUSTYCZNYCH

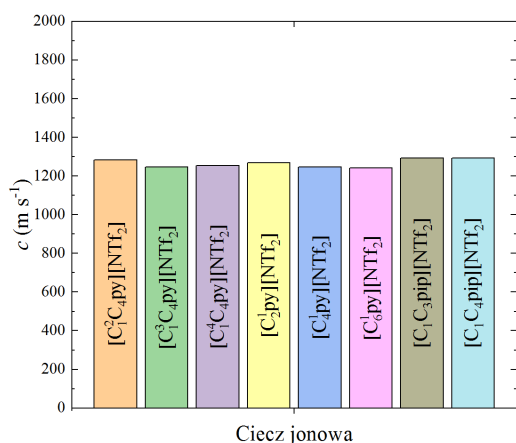
są podobnej czystości oraz zbadano je za pomocą DSA, można przypuszczać, że przeprowadzono nieprawidłową kalibrację urządzenia pomiarowego. Powtarzające się znacznie odstępstwa danych prezentowanych przez Yebra i in. od danych innych autorów wskazują raczej małą wiarygodność tych danych związaną najprawdopodobniej z problemami metrologicznymi.



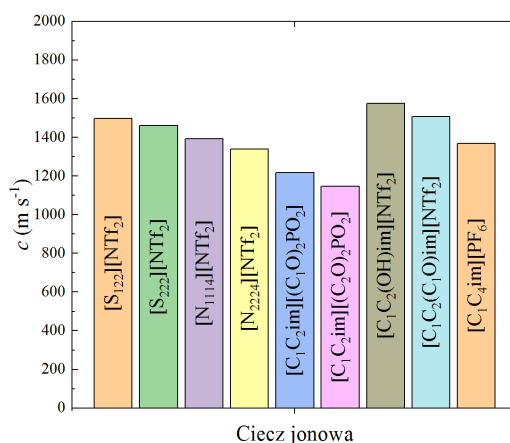
(a) triflany i siarczany imidazoliowe



(b) dicyjanoimidki i tricyjanometaniany imidazoliowe i pirolidyniowe

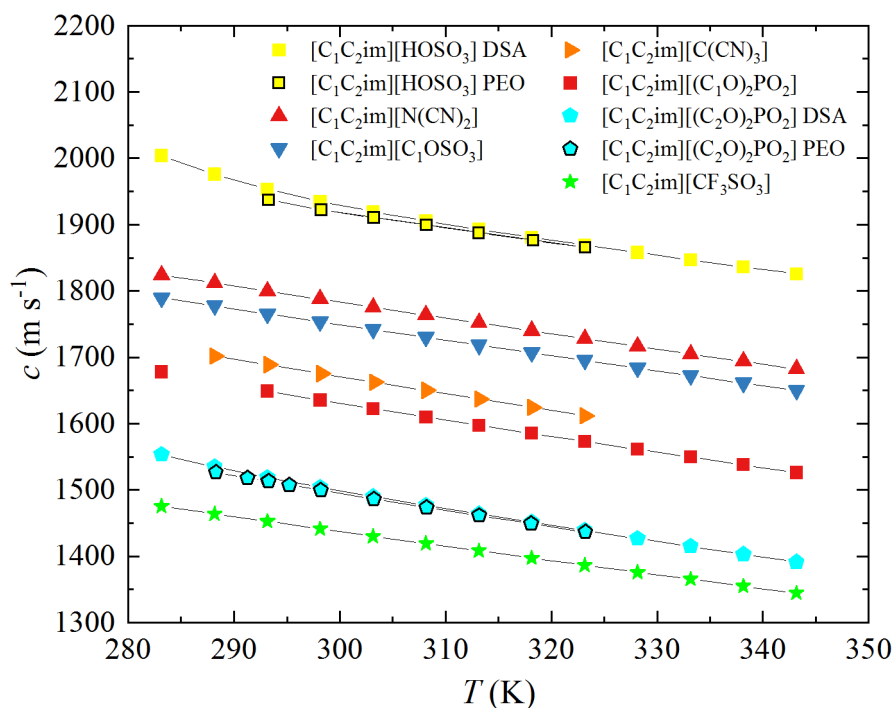
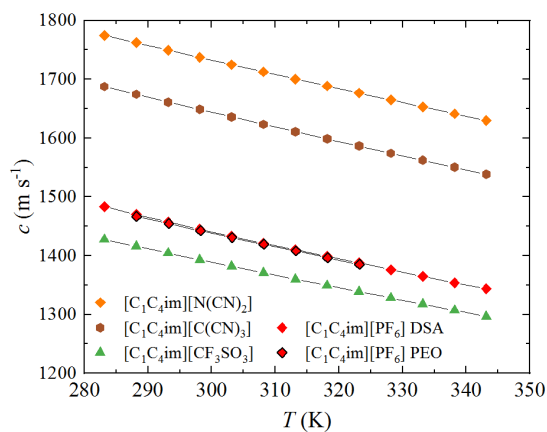
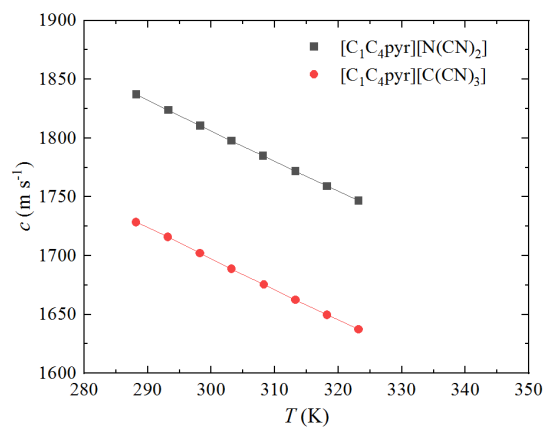


(c) bistriflimidki pirydiniowe i piperydyniowe



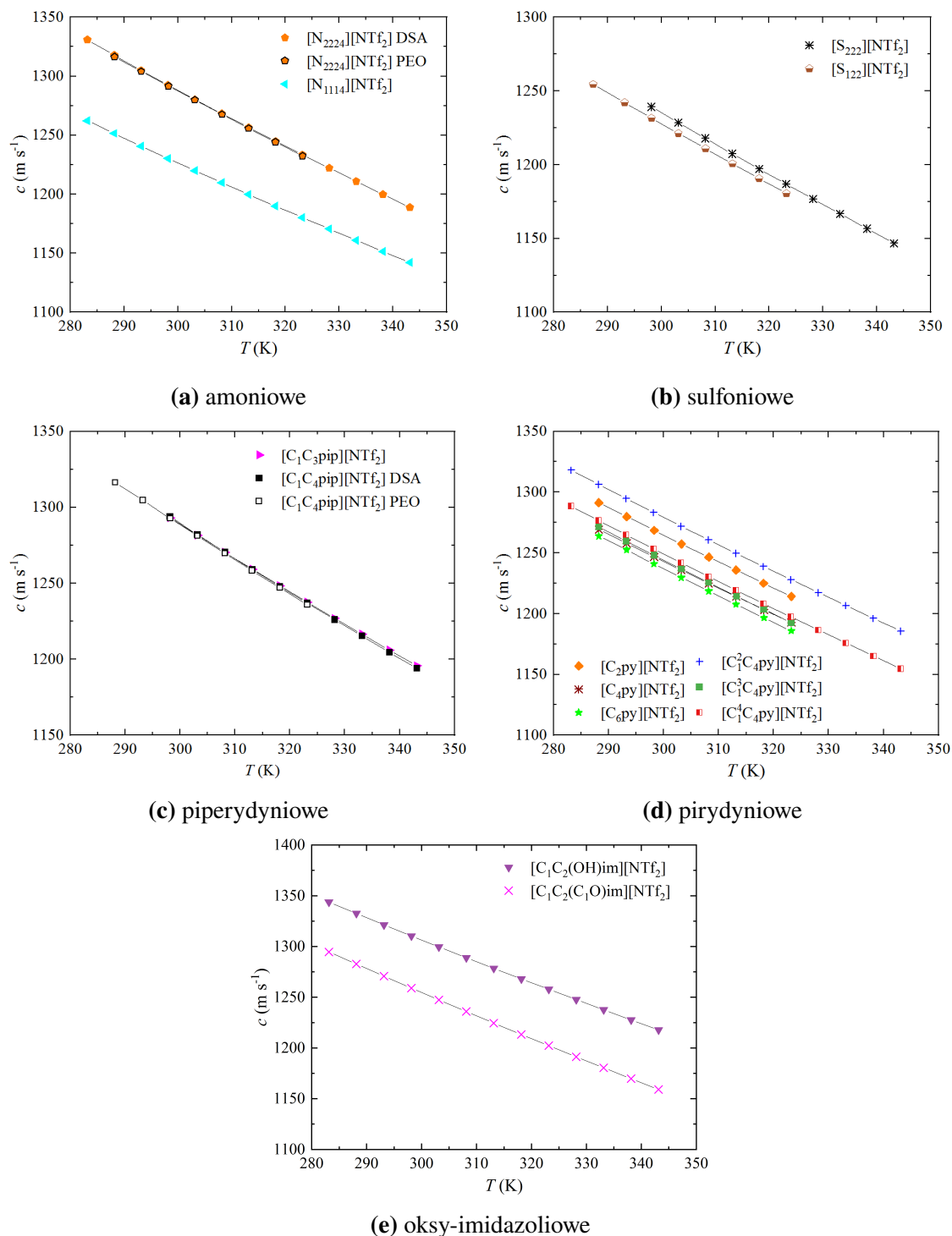
(d) bistriflimidki sulfoniowe, amoniowe, funkcjonalizowane imidazoliowe i fosforany imidazoliowe

Rysunek 2.7. Zestawienie prędkości ultradźwięków c 33 badanych ILs w $T = 298,15$ K. Dla ILs, dla których dostępne były fazowe i grupowe c , wybrano wartości z metody fazowej, są to [N₂₂₂₄][NTf₂], [C₁C₄pip][NTf₂], [C₁C₄im][PF₆], [C₁C₂im][(C₂O)₂PO₂] oraz [C₁C₂im][HOSO₃]

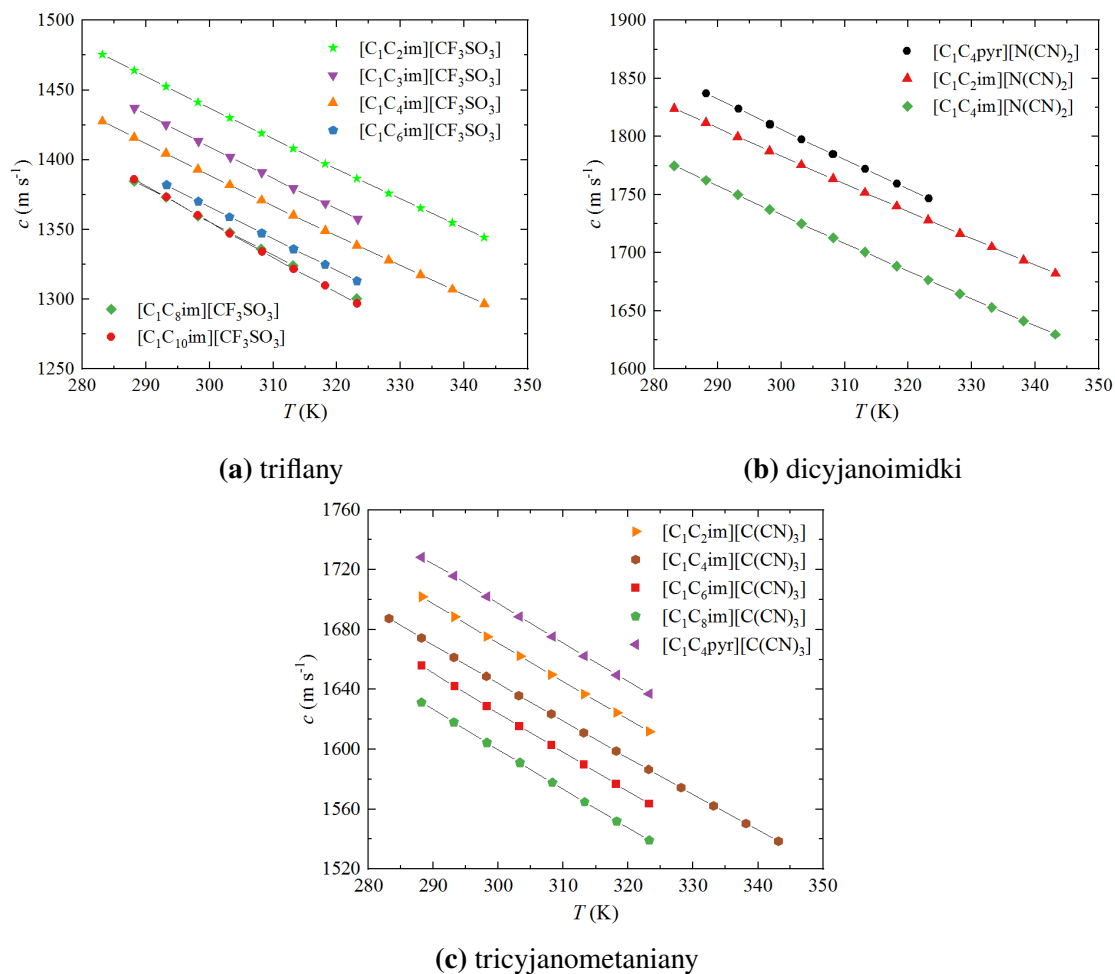
(a) $[C_1C_2im]^+$ (b) $[C_1C_4im]^+$ (c) $[C_1C_4pyr]^+$

Rysunek 2.8. Porównanie c w funkcji temperatury T w ILs o wspólnych kationach: $[C_1C_2im]^+$, $[C_1C_4im]^+$ i $[C_1C_4pyr]^+$. Symbole oznaczają dane eksperymentalne, zaś linie ciągłe dopasowane funkcje, których współczynniki zamieszczono w **Dodatku A** w tab. (A6). Symbole z czarnym konturem oznaczają dane uzyskane dla techniki PEO dla ILs, dla których dostępne są także dane z metody DSA

2.5. WYNIKI BADAŃ AKUSTYCZNYCH



Rysunek 2.9. Porównanie prędkości ultradźwięków w ILs o wspólnym anionie $[\text{NTf}_2]^-$ i różnych grupach kationów. Symbole oznaczają dane eksperymentalne, zaś linie ciągłe dopasowane funkcje, których współczynniki zamieszczono w **Dodatku A** w tab. (A6). Symbole z czarnym konturem oznaczają dane uzyskane dla techniki PEO dla ILs, dla których dostępne są także dane z metody DSA



Rysunek 2.10. Porównanie c w ILs o wspólnych anionach $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ oraz $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$. Symbole oznaczają dane eksperymentalne, zaś linie ciągłe dopasowane funkcje, których współczynniki zamieszczono w **Dodatku A** w tab. (A6)

2.5.2 Absorpcja ultradźwięków

W rozdziale tym znajdują się wyniki badań eksperymentalnej absorpcji ultradźwięków dla 33 ILs. Poniżej na rys. (2.11) zestawiono α_{exp} w najniższej $T = 293,15 \text{ K}$ w formie graficznej, umożliwiającej porównanie wszystkich 33 ILs opisywanych w Rozprawie. Dalej na rys. (2.12) zestawiono dane eksperymentalne w postaci wykresów absorpcji ultradźwięków w funkcji częstotliwości (dla zakresu 10 MHz – 35 MHz) dla izoterm w zakresie temperatur od 293,15 K do 323,15 K oznaczone odpowiednimi symbolami oraz klasyczną absorpcję ultradźwięków zaznaczoną przerywanymi liniami referencyjnymi w takich samych temperaturach. Dane dla najniższej temperatury położone są najwyżej, dla najwyższej z kolei najniżej. Kolory dla danych absorpcji klasycznej i eksperymentalnej odpowiadają poszczególnym temperaturom. Szerokie spektra absorpcji ultradźwięków (dla zakresu 10 MHz – 270 MHz) dla pięciu ILs: $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$, $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ oraz $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ przedstawiono poniżej na rys. (2.13). Dodatkowe porównania w formie graficznej oraz dane w formie tabelaryzowanej (tablica (A19)) zamieszczono w **Dodatku A** w rozdziale (A7). Wszystkie dane są prezentowane w postaci unormowanej względem f . Szczegółowe zależ-

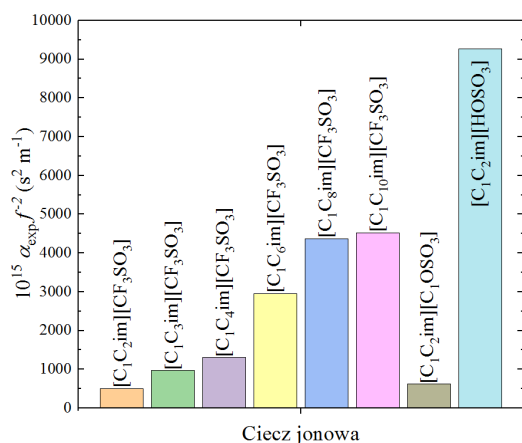
ności $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ od struktury ILs zostały opisane w rozdziale (3.7) – **Czynniki wpływające na wartość absorpcji ultradźwięków w cieczach jonowych**, w którym też porównano energie aktywacji absorpcji ultradźwięków wyznaczone z dopasowania zależności Arrheniusa:

$$\alpha_{\text{exp}}f^{-2} = A \exp\left(\frac{E_{\alpha_{\text{exp}}}}{RT}\right) \quad (2.8)$$

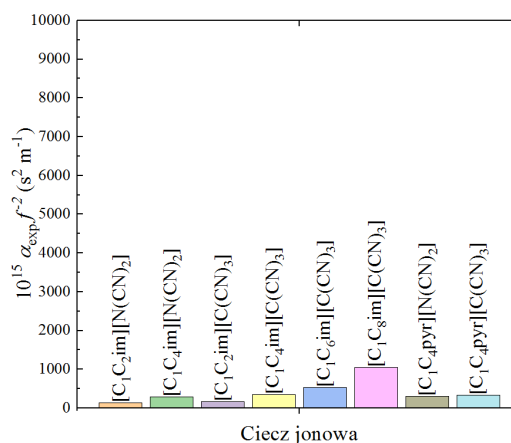
Natomiast jak procesy relaksacyjne obserwowane na niektórych spektrach absorcyjnych wpływają na c przedyskutowano w rozdziale (3.8) – **Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne**.

Dane $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ dla $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ prezentowane w Rozprawie porównać można z danymi Makino i in. [135]. Choć f , przy których dokonano pomiaru, różnią się nieco od f wykorzystanych przez Makino i in. oraz występują różnice w temperaturach (0,15 K), porównano dane eksperymentalne $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ z prezentowanymi w Rozprawie dla najbliższych dostępnych f i T . Tak więc wybrano częstotści 12,5 MHz, 35 MHz i 60 MHz. Dla najniższej f w $T = 293,15$ K odchylenia wynoszą jedynie $-0,46\%$, a w najwyższej $T = 323,15$ K już $-3,1\%$ i mieszczą się w niepewnościach pomiaru deklarowanych przez Makino i in., natomiast w górnej temperaturze pomiar Makino i in. przekracza deklarowaną w Rozprawie niepewność. Zważywszy jednak na niezgodność warunków, rezultat ten jest wysoce zadowalający. Ze względu na dostępne dane własne przy $f = 35$ MHz i w $T = 323,15$ K, a niezarejestrowane w $T = 293,15$ K z powodu ograniczeń aparaturowych obliczono odchylenie jedynie w górnej T , które wynosi $-6,9\%$ i przekracza znacząco niepewności z obu eksperymentów. Odchylenia dla $f = 60$ MHz są znaczne i analogicznie wynoszą -22% i -17% , z wyjątkiem $T = 303,15$ K, dla której odchylenie wynosi $-3,2\%$ i mieści się w niepewności deklarowanej przez Makino i in., lecz przekracza niepewność pomiaru deklarowaną w Rozprawie. Podobnie jak w przypadku $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{NTf}_2]$, najwyższe odchylenia obserwowane są dla najwyższej f [138]. Jak widać na rysunku (2.12e), ogólny kształt krzywych i dopasowane równania są zgodne z rezultatami Makino i in., którzy wykorzystali model Maxwella do opisu procesów relaksacyjnych [135].

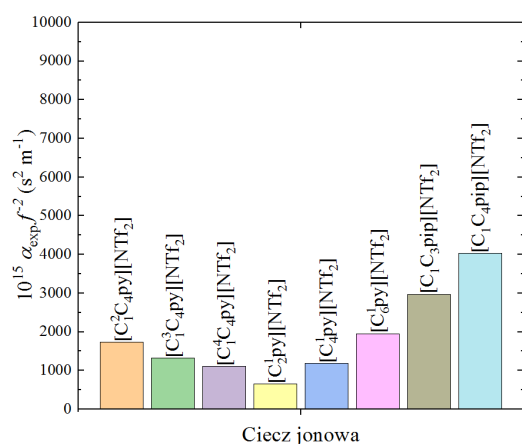
Dwie z ILs prezentowanych w Rozprawie zostały ponadto wcześniej zbadane punktowo metodą *Laser-Induced Grating* przez Kozlova i in. [137]. Są to $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$, jednak ze względu na różnice w dostępnych f i T porównania te nie będą dokładne (Kozlov i in. zastosowali $T = 301$ K). Spośród danych własnych wybrano temperaturę 303,15 K i odpowiednio najwyższą dostępną $f = 35$ MHz. Użytkano odchylenia równe odpowiednio 21% i -22% . Ze względu na niską η_s (najniższą spośród wszystkich badanych cieczy) przypuszczalnie procesy relaksacyjne będą występowały przy wysokich f . Z tego względu zdecydowano się na porównanie współczynników absorpcji. Odchylenie względne dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ jest wyższe niż w przypadku $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$, a oba odchylenia są znaczne. O ile w przypadku $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ wartości $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ uzyskane z danych od Kozlova i in. są mniejsze, co może wskazywać na występowanie procesu relaksacyjnego przy niezbyt wysokich wartościach f , to dodatkowe odchylenie dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ nie może być w ten sposób wytłumaczone i może wynikać jedynie z niedoskonałości technik pomiarowych. Należy mieć na uwadze fakt, że metoda *Laser-Induced Grating* jest złożoną techniką pomiarową opartą o liczne założenia, a współczynniki α_{exp} uzyskiwane są w sposób pośredni. W takich samych jak wyżej T prędkości ultradźwięków obliczone z metody *Laser-Induced Grating* różnią się aż o ok. 42 m s^{-1} . Biorąc pod uwagę możliwą dyspersję c , są to jednak odchylenia bardzo wysokie [9, 138].



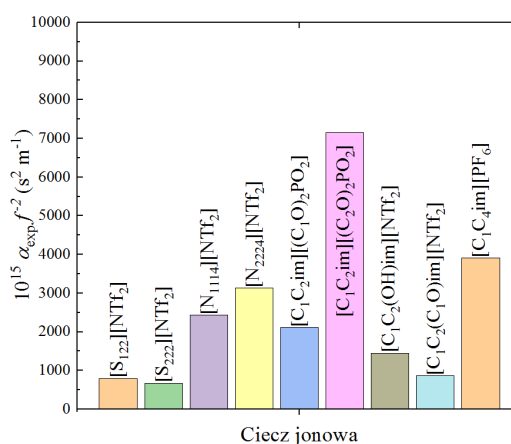
(a) triflany i siarczany imidazoliowe



(b) dicyjanoimidki i tricyjanometaniany imidazoliowe i pirolidyniowe



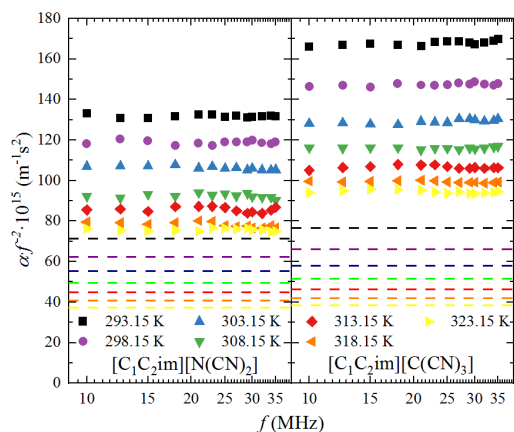
(c) bistriflimidki pirydyniowe i piperydyniowe



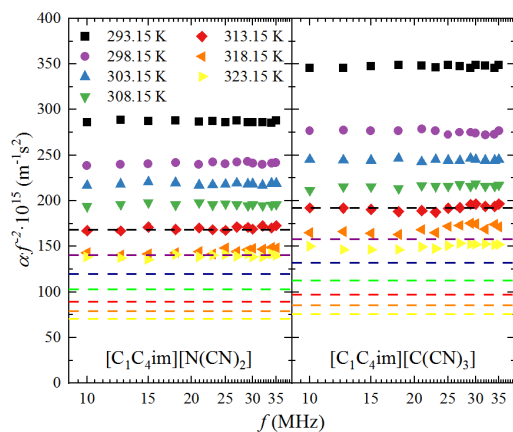
(d) bistriflimidki sulfoniowe, amoniowe, funkcjonalizowane imidazoliowe i fosforany imidazoliowe

Rysunek 2.11. Zestawienie eksperymentalnej unormowanej względem f absorpcji ultradźwięków 33 badanych ILs w $T = 293,15$ K (dla $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$ podano α_{exp} w $298,15$ K z powodu stosunkowo wysokiej temperatury topnienia). Dane numeryczne zamieszczono w **Dodatku A** w rozdz. (A7), w tab. (A19)

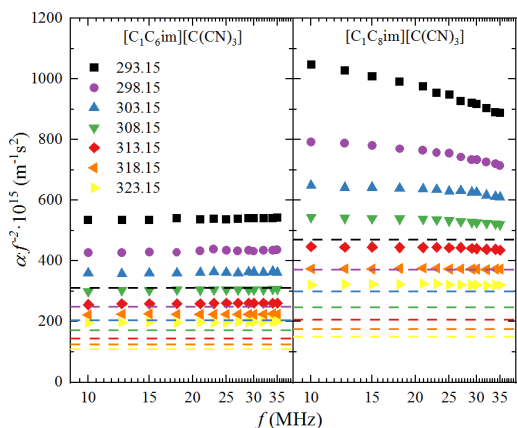
2.5. WYNIKI BADAŃ AKUSTYCZNYCH



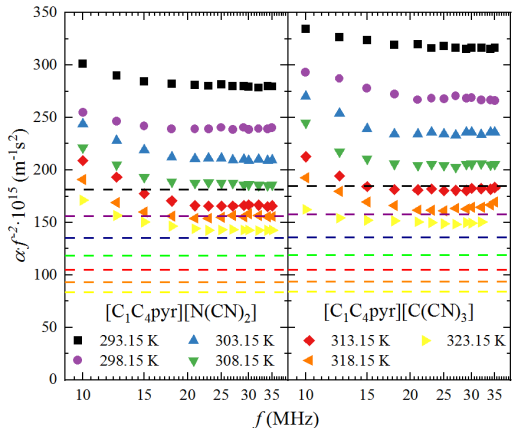
(a) $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$



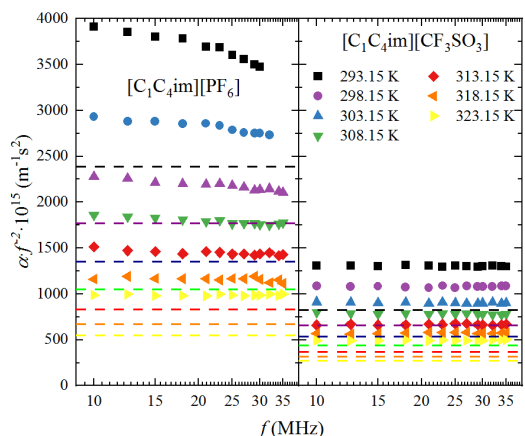
(b) $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$



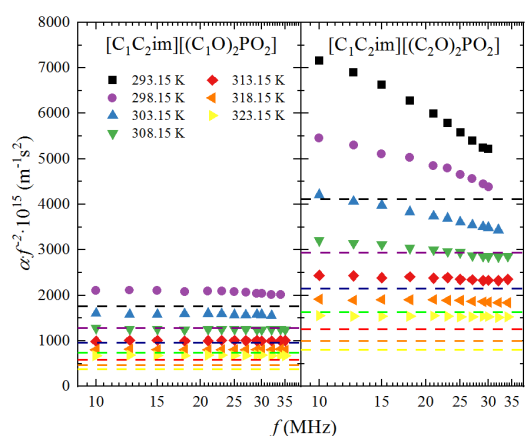
(c) $[\text{C}_1\text{C}_6\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$



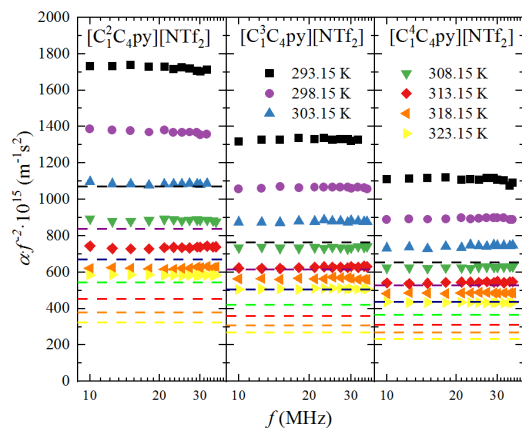
(d) $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{N}(\text{CN})_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{C}(\text{CN})_3]$



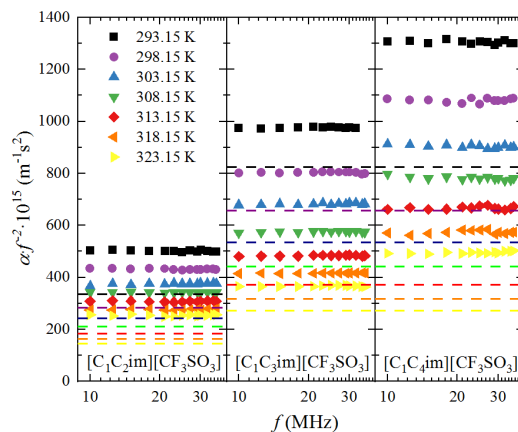
(e) $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ oraz $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$



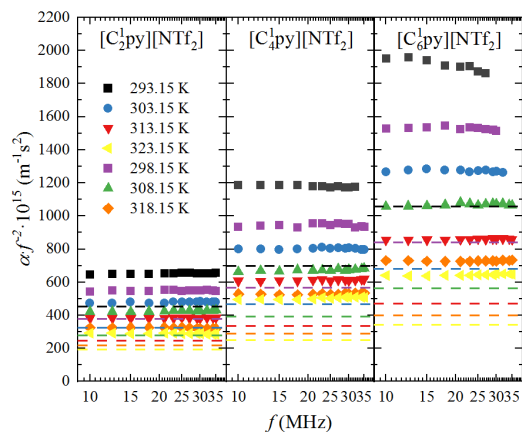
(f) $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$



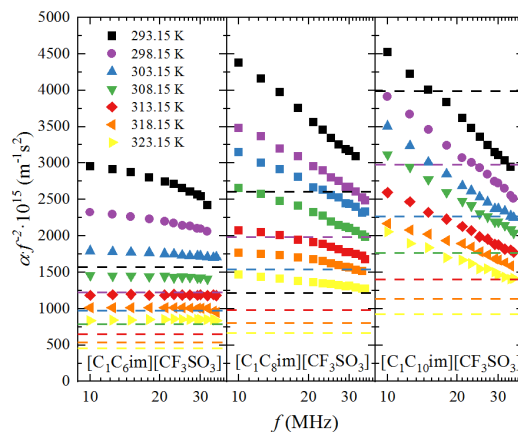
(g) $[C_1^2C_4py][NTf_2]$, $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ i $[C_1^4C_4py][NTf_2]$



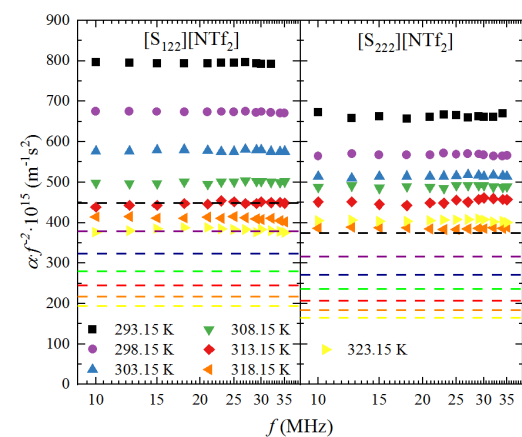
i (h) $[C_1C_2im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_3im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_4im][CF_3SO_3]$



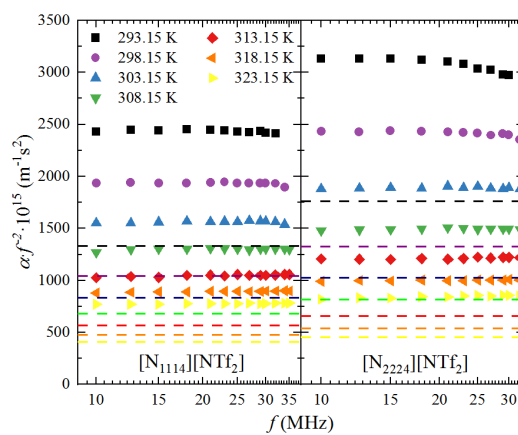
(i) $[C_2py][NTf_2]$, $[C_4py][NTf_2]$ i $[C_6py][NTf_2]$



(j) $[C_1C_6im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$

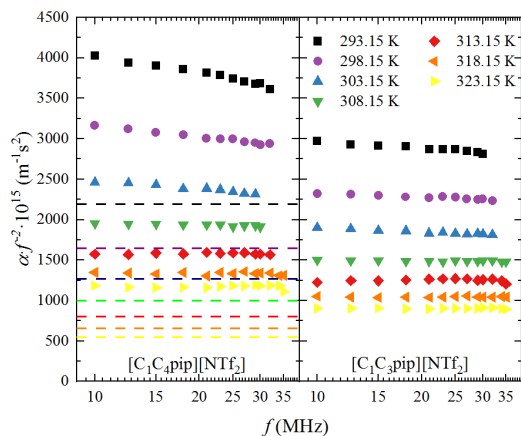


(k) $[S_{122}][NTf_2]$ i $[S_{222}][NTf_2]$

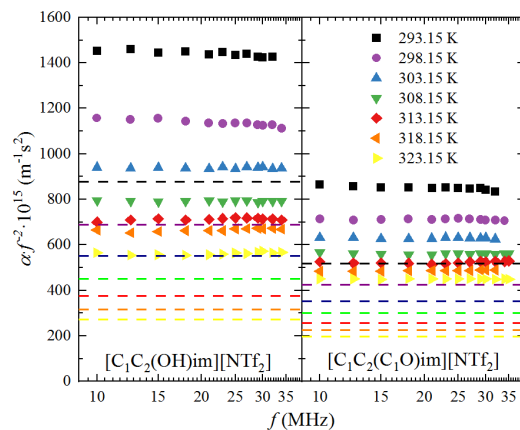


(l) $[N_{1114}][NTf_2]$ i $[N_{2224}][NTf_2]$

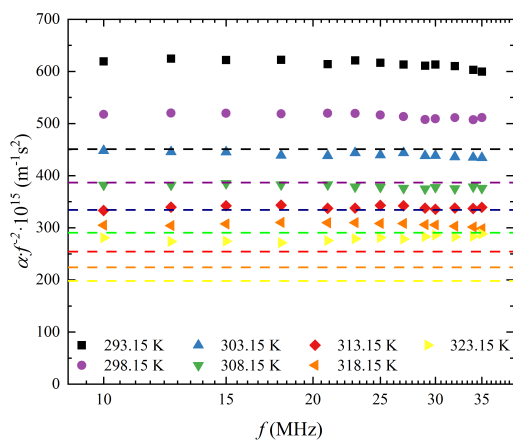
2.5. WYNIKI BADAŃ AKUSTYCZNYCH



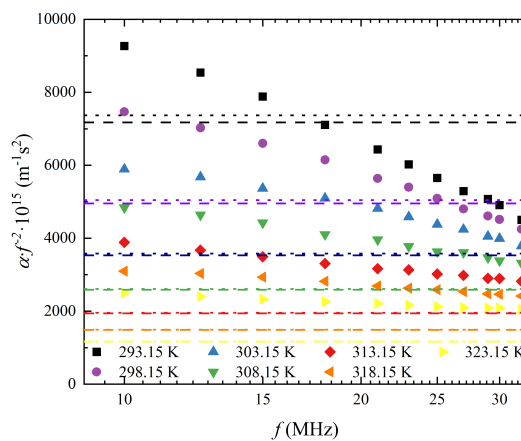
(m) $[C_1C_3pip][NTf_2]$ i $[C_1C_4pip][NTf_2]$



(n) $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$ i $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$

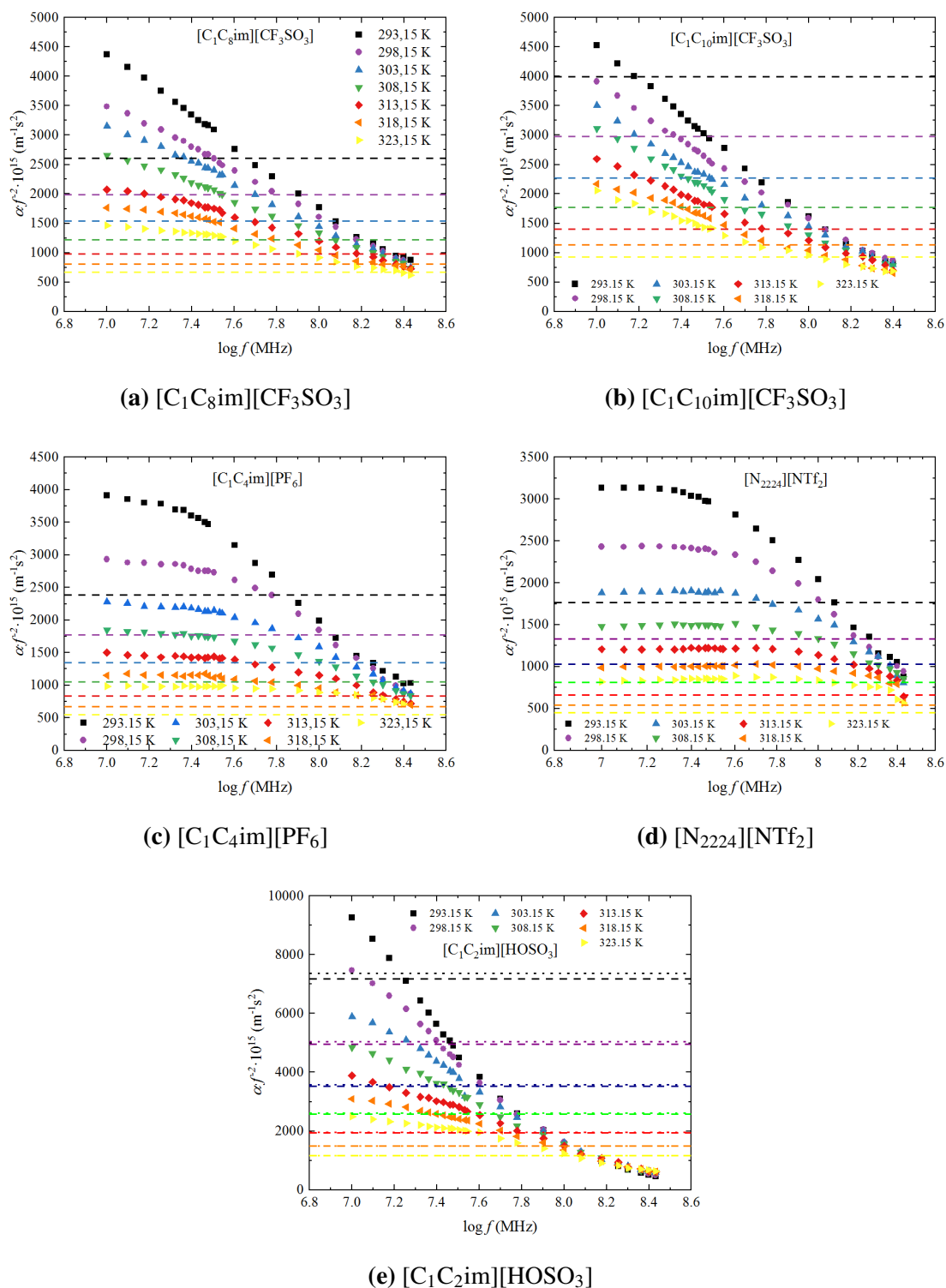


(o) $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$



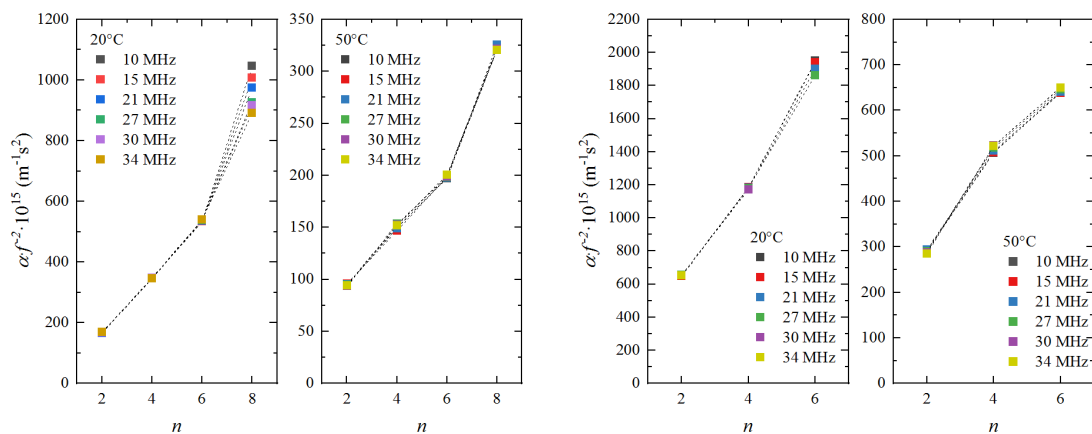
(p) $[C_1C_2im][HOSO_3]$

Rysunek 2.12. Eksperymentalna absorpcja ultradźwięków ($\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$) w zakresie f od 10 MHz do 35 MHz dla różnych grup ILs dla izoterm z zakresu 293,15 K – 323,15 K. Linie przerywane oznaczają klasyczną absorpcję ultradźwięków, a ich kolory odpowiadają poszczególnym symbolom



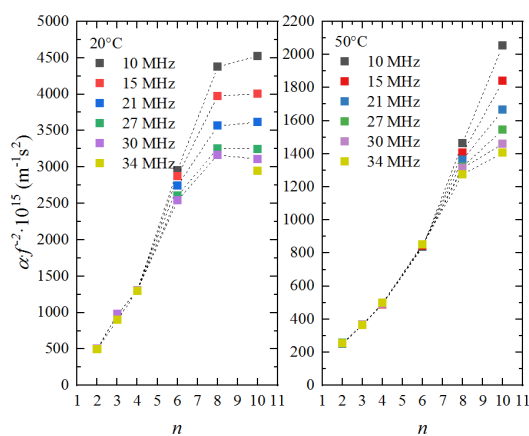
Rysunek 2.13. Eksperymentalna unormowana względem f absorpcja ultradźwięków ($\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$) w zakresie f od 10 MHz do 270 MHz dla różnych ILs dla izoterm z zakresu 293,15 K – 323,15 K. Linie przerywane oznaczają klasyczną absorpcję ultradźwięków, a ich kolory odpowiadają poszczególnym symbolom

2.5. WYNIKI BADAŃ AKUSTYCZNYCH



(a) $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$

(b) $[\text{C}_n\text{py}][\text{NTf}_2]$



(c) $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$

Rysunek 2.14. Eksperymentalna unormowana względem f absorpcja ultradźwięków w 293,15 K i 323,15 K w zależności od liczby grup $-\text{CH}_2-$ w łańcuchu alkilowym kationu dla poszczególnych szeregów homologicznych ILs

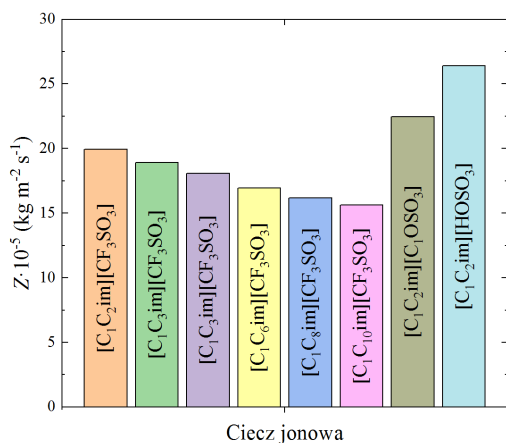
2.5.3 Impedancja akustyczna i jej rola w pomiarach

Korzystając z eksperymentalnych wartości ρ oraz c wyznaczono impedancję akustyczną Z (równ. (1.9)) 33 badanych ILs w $T = 298,15$ K. Poniżej na rys. (2.15) przedstawiono rezultaty w formie graficznej, zaś w formie tabelaryzowanej w **Dodatku A** w rozdziale (A3) w tablicy (A3).

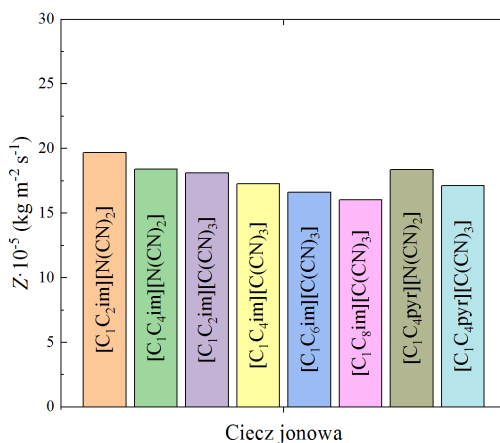
Badania, w których wykorzystuje się fale dźwiękowe (w tym ultradźwiękowe) wymagają znajomości impedancji akustycznej (Z) ośrodka, w którym te fale mają być transmitowane jak i Z materiałów, za pomocą których są do tego ośrodka przekazywane. Pozwala to także na optymalny dobór parametrów układu pomiarowego, by odpowiednio dużą część energii przekazać poprzez granicę faz na styku badanej cieczy i przetwornika emitującego fale ultradźwiękowe. Zgodność impedancji badanego ośrodka, nadajnika jak i odbiornika stwarza także dodatkową dogodność – minimalizowane są zakłócenia wynikające z odbić fali akustycznej na granicy faz o różnej Z . Szczególnie ważne jest uzyskanie „czystego” sygnału w bezpośredniej metodzie pomiaru absorpcji ultradźwięków w ILs, gdzie droga akustyczna w cieczy jest niejednokrotnie bardzo krótka (przez wysokie wartości absorpcji ultradźwięków). Zastosowanie falowodów wykonanych ze szkła kwarcowego niesie pewne zalety, jak jego niski współczynnik przewodzenia ciepła, niski współczynnik temperaturowej rozszerzalności, homogeniczność struktury, czy znakomita odporność chemiczna, której pozbawione są metale. Jednak stopiony kwarc przy gęstości na poziomie $2,21 \text{ kg m}^{-2}$ i prędkości ultradźwięków w fali podłużnej równej 5950 m s^{-1} posiada Z na poziomie $13,15 \text{ MPa s m}^{-1}$ [318]. Jest to wartość dużo wyższa niż Z wyznaczone wśród badanych ILs. Najniższą wartość wykazuje $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($1,5624 \pm 0,0006 \text{ MPa s m}^{-1}$), zaś najwyższą wartość $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ ($2,6245 \pm 0,0014 \text{ MPa s m}^{-1}$, bazując na c z metody PEO). Dla ILs, które zostały przeanalizowane w pracy przeglądowej Dzidy i in. [8] najniższą wartość Z w $298,15$ K wykazuje dicyjanoimidek triheksyloitetradecylofosfoniowy ($1,3717 \text{ MPa s m}^{-1}$), zaś najwyższą wartość Z wykazuje metylosiarczan tris(2-hydroksyetylo)metyloamoniowy ($2,6352 \text{ MPa s m}^{-1}$). Z powyższego porównania widać, że wyznaczone w Rozprawie wartości Z mieszczą się w zakresie, który został zaznaczony przez inne, badane wcześniej ILs. Jednakże wartość Z uzyskana dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ jest bardzo wysoka i niemal jest na poziomie wcześniejszej maksymalnej wartości Z , wyznaczonej przez Dzidę i in. W funkcji T Z maleje, co dla ILs, które wykazują skrajne wartości Z przedstawiono na rys. (4.24).

O ile w przypadku $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ niezgodność impedancji IL i kwarcowych falowodów jest większa niż w $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$, to obie cieczy wykazują wysoką absorpcję ultradźwięków, która skutecznie wygasa sygnały odbite do tego stopnia, że nie są one istotne i nie stanowią zakłóceń w obserwowanym na ekranie oscyloskopu spektrum transmitowanego przez układ impulsu akustycznego. Inna sytuacja występuje w przypadku ILs o niskiej absorpcji ultradźwięków, jak np. $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{C}(\text{CN})_3]$ i względnie niskich wartościach Z . Wówczas poziom zakłóceń, które są odbiciami spowodowanymi większą niezgodnością impedancji jest istotny, a pomiary trudniejsze w wykonaniu. Impedancja akustyczna pod względem możliwości występowania odbić sygnału akustycznego mniejsze znaczenie ma w pomiarach c przeprowadzonych metodami: grupową (DSA) oraz fazową (nakładania echa). Pierwsza z nich wykorzystuje algorytm, który analizuje jedynie pierwszy docierający impuls, zaś druga metoda, dzięki wzmocnieniu echa pierwszego impulsu, jest podatna na zakłócenia spowodowane odbiciami w minimalnym stopniu.

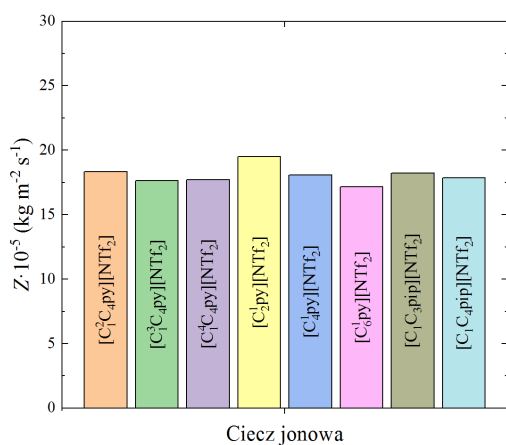
2.5. WYNIKI BADAŃ AKUSTYCZNYCH



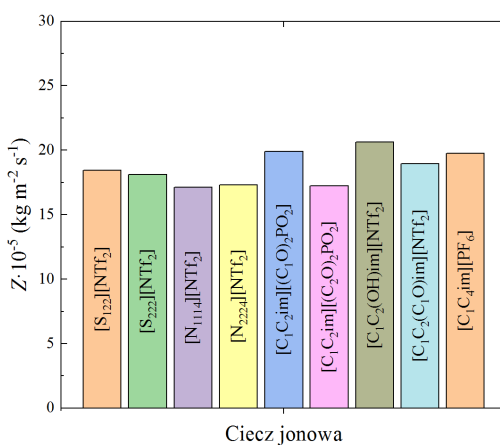
(a) triflany i siarczany imidazoliowe



(b) dicyjanoimidki i tricyjanometaniany



(c) bistriflimidki pirydiniowe i piperydyniowe

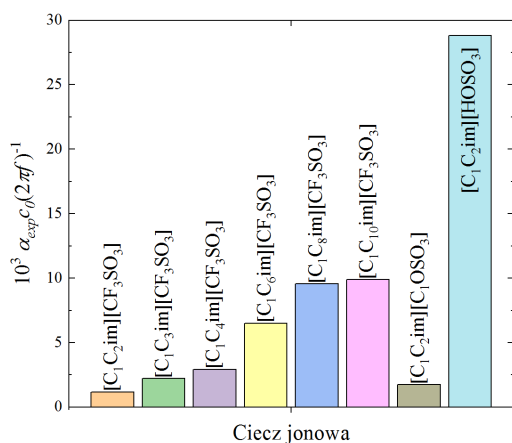


(d) ILs amoniowe, sulfoniowe, fosforany, i ILs funkcjonalizowane

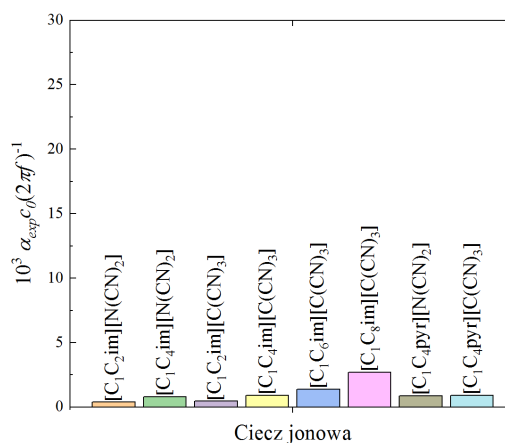
Rysunek 2.15. Porównanie impedancji akustycznej Z w $T = 298,15 \text{ K}$ dla 33 badanych ILs

2.5.4 Kryterium absorpcyjne

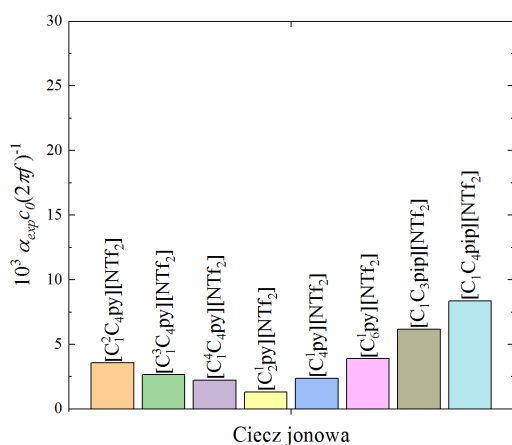
Na podstawie przedstawionego w rozdziale (1.4) kryterium (1.20) w postaci $\frac{\alpha_{\text{exp}}c_0}{2\pi f} \ll 1$, korzystając z eksperymentalnych wartości $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ oraz c wyznaczono dla 10 MHz w $T = 293,15$ K wartości ilorazu z lewej strony powyższego kryterium. Dane w postaci graficznej dla 33 badanych ILs (wybrano dane c z metody PEO, jeśli były dostępne) przedstawiono poniżej na rys. (2.16), zaś zestawienie tabelaryczne przedstawiono w **Dodatku A**, w rozdziale (A4), w tablicy (A8). Wielkości te przedyskutowano w rozdziale (3.8) – **Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne**



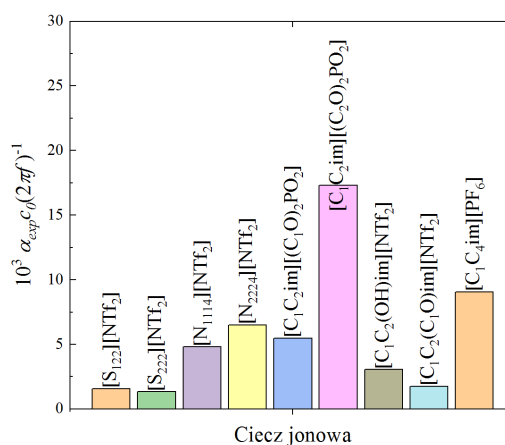
(a) triflany i siarczany imidazoliowe



(b) dicyjanamidki i tricyjanometaniany



(c) bistriflimidki pirydyniowe i piperydyniowe

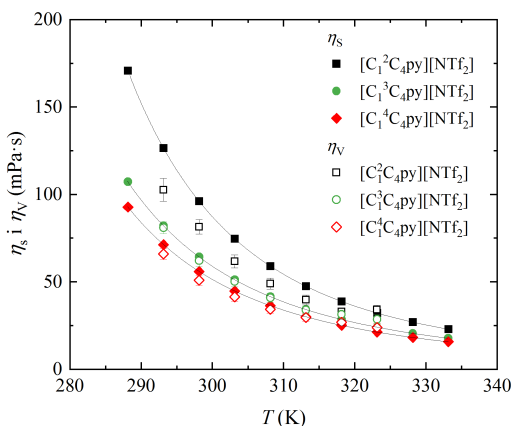


(d) ILs amoniowe, sulfoniowe, fosforany, i ILs funkcjonalizowane

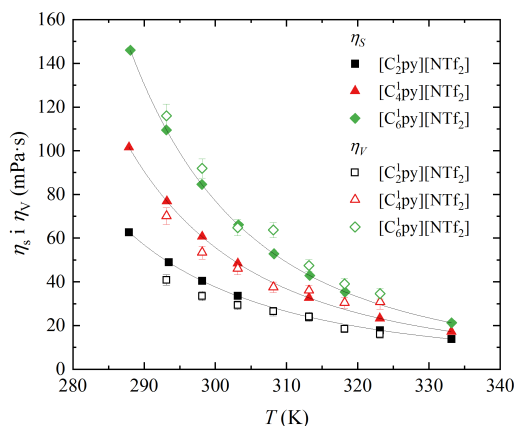
Rysunek 2.16. Wartości kryterium absorpcyjnego mówiące o termodynamiczności c dla 33 badanych ILs przy $f = 10$ MHz i $T = 293,15$ MHz

2.5.5 Lepkość objętościowa

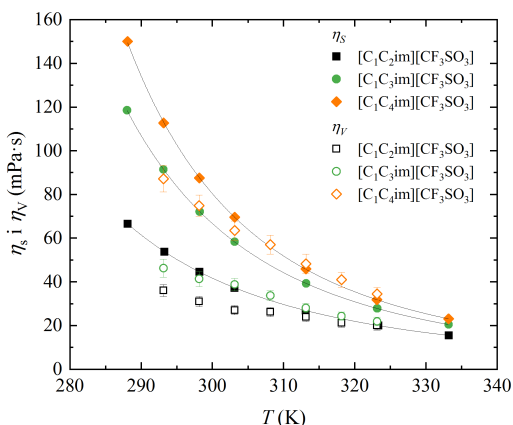
Lepkość objętościowa, η_V w Rozprawie zaliczona została do parametrów akustycznych z racji metody, jaką jest wyznaczana, choć *sensu stricto* jest parametrem reologicznym, ujawniającym się w szczególnych okolicznościach, mianowicie podczas szybkich zmian objętości ośrodka, np. podczas przechodzenia fali akustycznej. Poniżej na rys. (2.17) zaprezentowano η_V w postaci wykresów w funkcji T . Wartości η_V wyznaczono w oparciu o zależność (1.7). W przypadkach ILs, w których nie zachodzi proces relaksacji obliczone wartości η_V dla konkretnych f uśredniono w każdej z badanych T . W innych przypadkach, kiedy spektra absorpcyjne zarejestrowane w wąskim przedziale f ujawniają proces relaksacyjny, do obliczenia η_V wybrano pierwsze n punktów pomiarowych z obszaru *plateau* spektrum absorpcyjnego i uśredniono odpowiednie wartości η_V . Tak postąpiono w przypadku $[C_6^{1py}][NTf_2]$, biorąc 3 pierwsze punkty f w $T = 293,15$ K oraz dla $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$, biorąc 5 pierwszych punktów. Dla $[C_1C_4pip][NTf_2]$ w trzech pierwszych T wzięto jedynie $\alpha_{exp}f^{-2}$ przy 10 MHz, w kolejnych T uśredniono serie danych. W przypadku $[C_1C_8im][C(CN)_3]$ oraz $[C_1C_4im][PF_6]$ wzięto do obliczeń jedynie $\alpha_{exp}f^{-2}$ zarejestrowane przy 10 MHz. Wysokie niepewności niektórych wartości η_V wynikają z wysokich niepewności niektórych $\alpha_{exp}f^{-2}$.



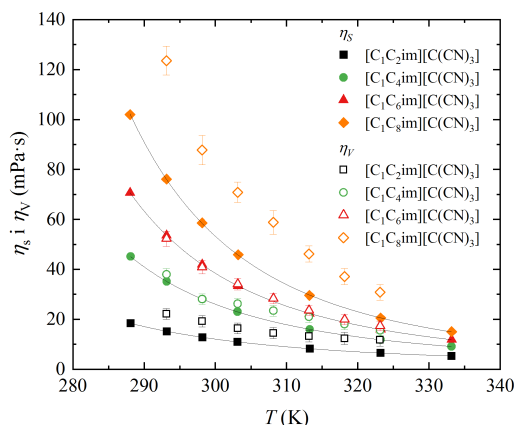
(a) $[C_1^2C_4py][NTf_2]$, $[C_1^3C_4py][NTf_2]$, $[C_1^4C_4py][NTf_2]$



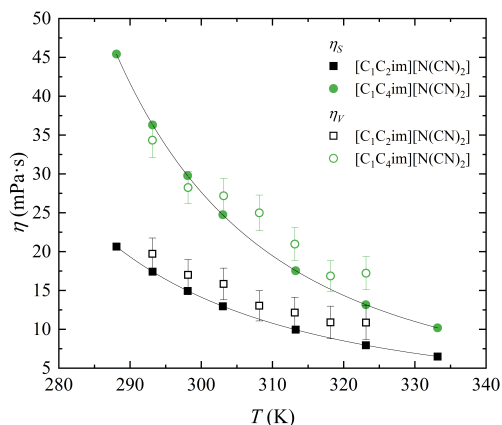
(b) $[C_2py][NTf_2]$, $[C_4py][NTf_2]$, $[C_6py][NTf_2]$



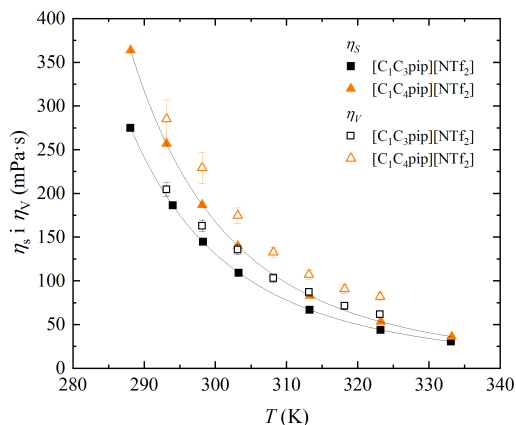
(c) $[C_1C_2im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_3im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_4im][CF_3SO_3]$



(d) $[C_1C_nim][C(CN)_3]$ ($n = 2, 4, 6, 8$)

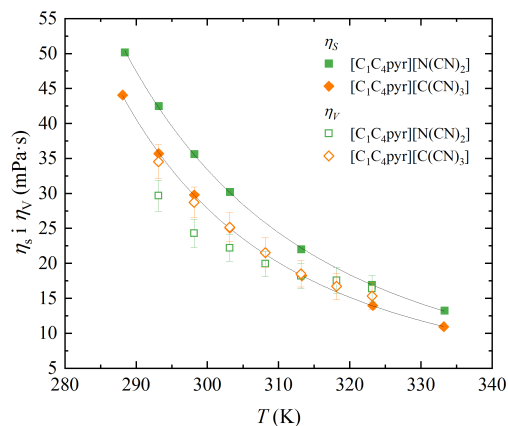


(e) $[C_1C_2im][N(CN)_2]$ i $[C_1C_4im][N(CN)_2]$

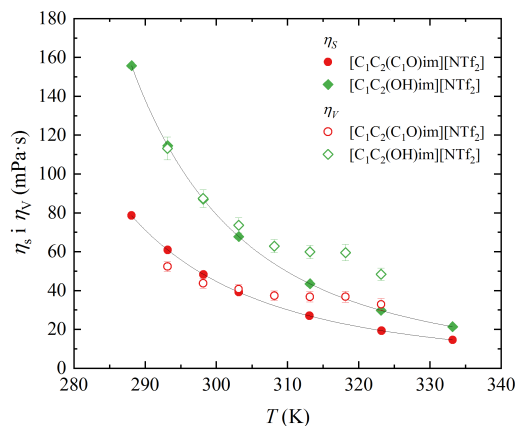


(f) $[C_1C_3pip][NTf_2]$ i $[C_1C_4pip][NTf_2]$

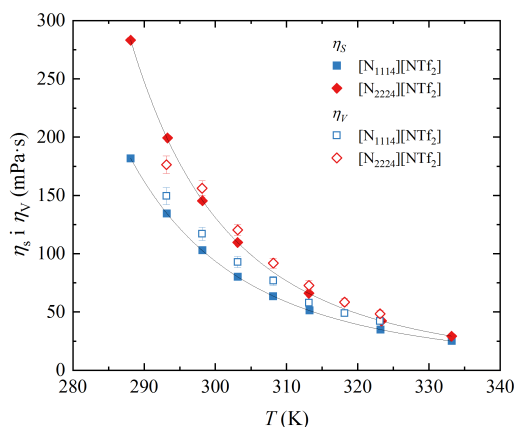
2.5. WYNIKI BADAŃ AKUSTYCZNYCH



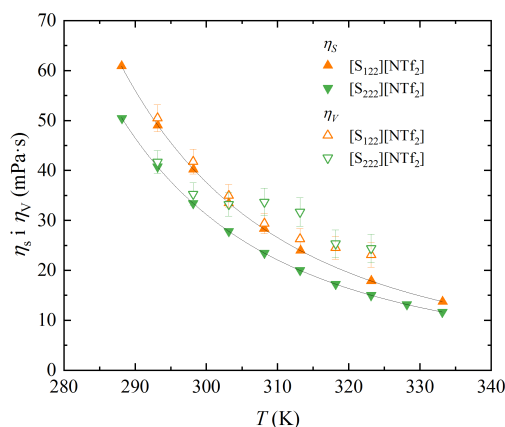
(g) $[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$ i $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$



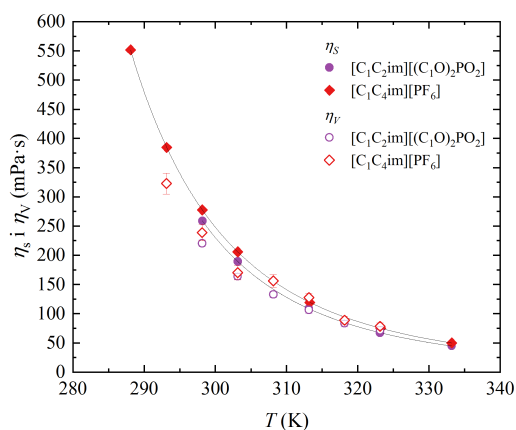
(h) $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$ i $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$



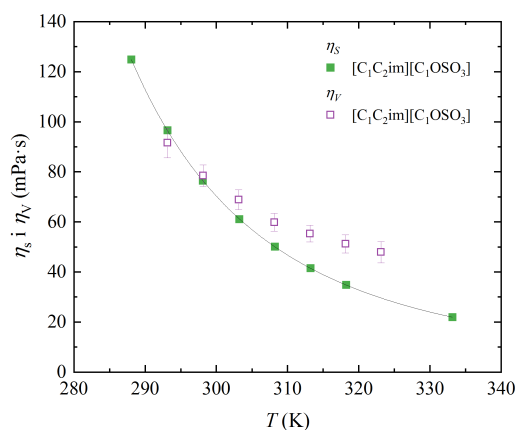
(i) $[N_{1114}][NTf_2]$ i $[N_{2224}][NTf_2]$



(j) $[S_{222}][NTf_2]$ i $[S_{122}][NTf_2]$



(k) $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$ i $[C_1C_4im][PF_6]$



(l) $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$

Rysunek 2.17. Lepkości objętościowe η_V w porównaniu z lepkościami dynamicznymi η_s w funkcji T dla poszczególnych ILs. W przypadku η_s słupki błędów nie są większe niż użyty symbol. Ciągłe czarne linie oznaczają dopasowanie VFT do η_s zgodnie z wartościami zamieszczonymi w tab. b(A11)

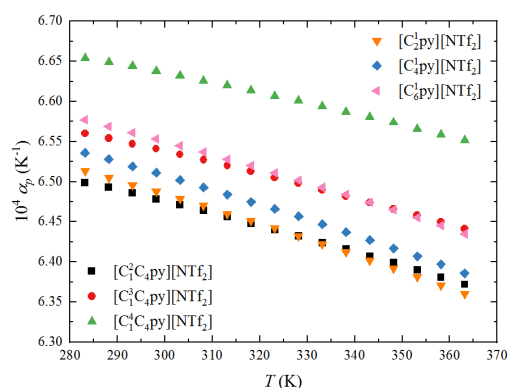
2.6 Parametry termodynamiczne cieczy jonowych w kontekście metody akustycznej

W tym rozdziale przedstawiono parametry termodynamiczne wyznaczone w oparciu o dane eksperymentalne. Szczegółowe porównanie z wartościami literaturowymi wykonano dla P_{int} ze względu na niewielką dostępność tego parametru. Parametrów α_p , κ_S , κ_T oraz C_V nie porównywano szczegółowo z danymi literaturowymi, ze względu na szerokie porównanie ρ , c oraz C_p , których użyto do ich wyznaczenia. parametry te szeroko przedyskutowano w odniesieniu do struktury ILs jak i uwzględniając $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$.

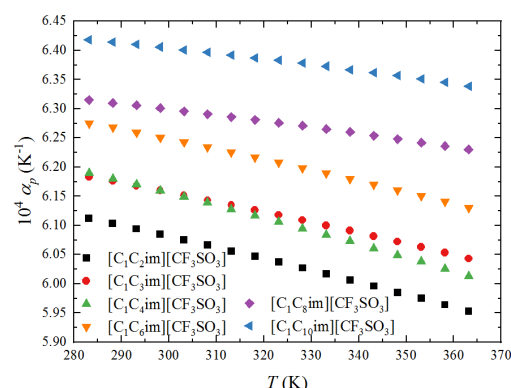
2.6.1 Izobaryczna rozszerzalność termiczna

Znajomość zmian ρ w funkcji T pozwala na wyznaczenie izobarycznej rozszerzalności termicznej α_p na podstawie zależności (1.25). Pochodną $(\partial\rho/\partial T)_p$ obliczono w sposób analityczny, różniczkując wielomian II stopnia (równ. (2.3)). Dane α_p w funkcji T dla grup ILs podzielonymi kategoriami zamieszczono na rys. (2.18). Podział α_p w funkcji T pod względem anionów przedstawiono na rys. (2.19). Ze względu na niewielkie niepewności wyznaczonych α_p , nie zamieszczano ich na wykresach w postaci słupków błędów, gdyż nie przekraczają rozmiaru symbolu opisującego serię danych. Dane numeryczne zamieszczono w **Dodatku A** w rozdziale (A9), w tab. (A24).

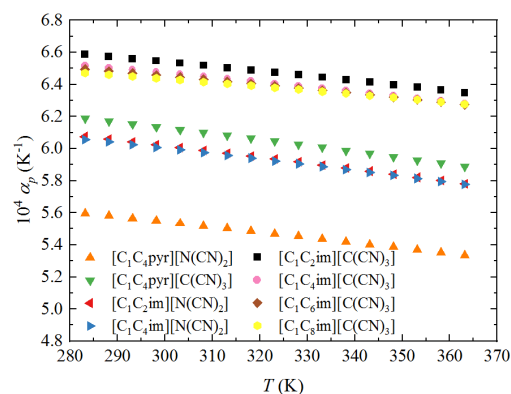
2.6. PARAMETRY TERMODYNAMICZNE



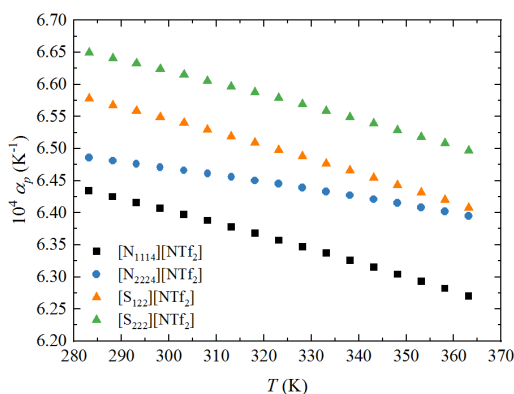
(a) bistriflimidki pirydyniowe



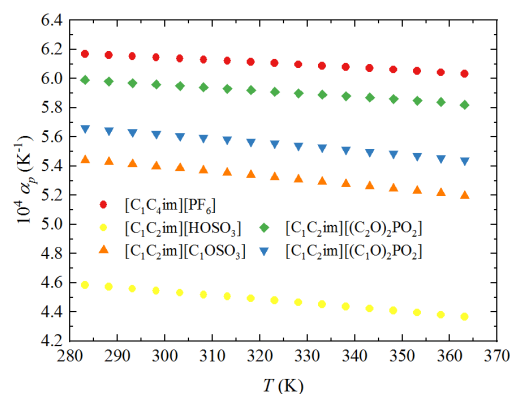
(b) triflany imidazoliowe



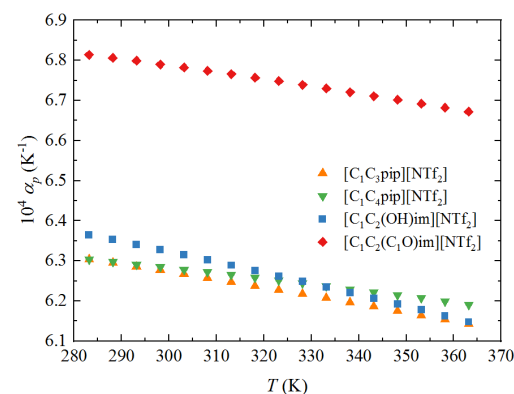
(c) tricyjanometaniany i dicyjanoimidki imidazoliowe i pirolidyniowe



(d) bistriflimidki amoniowe i sulfoniowe

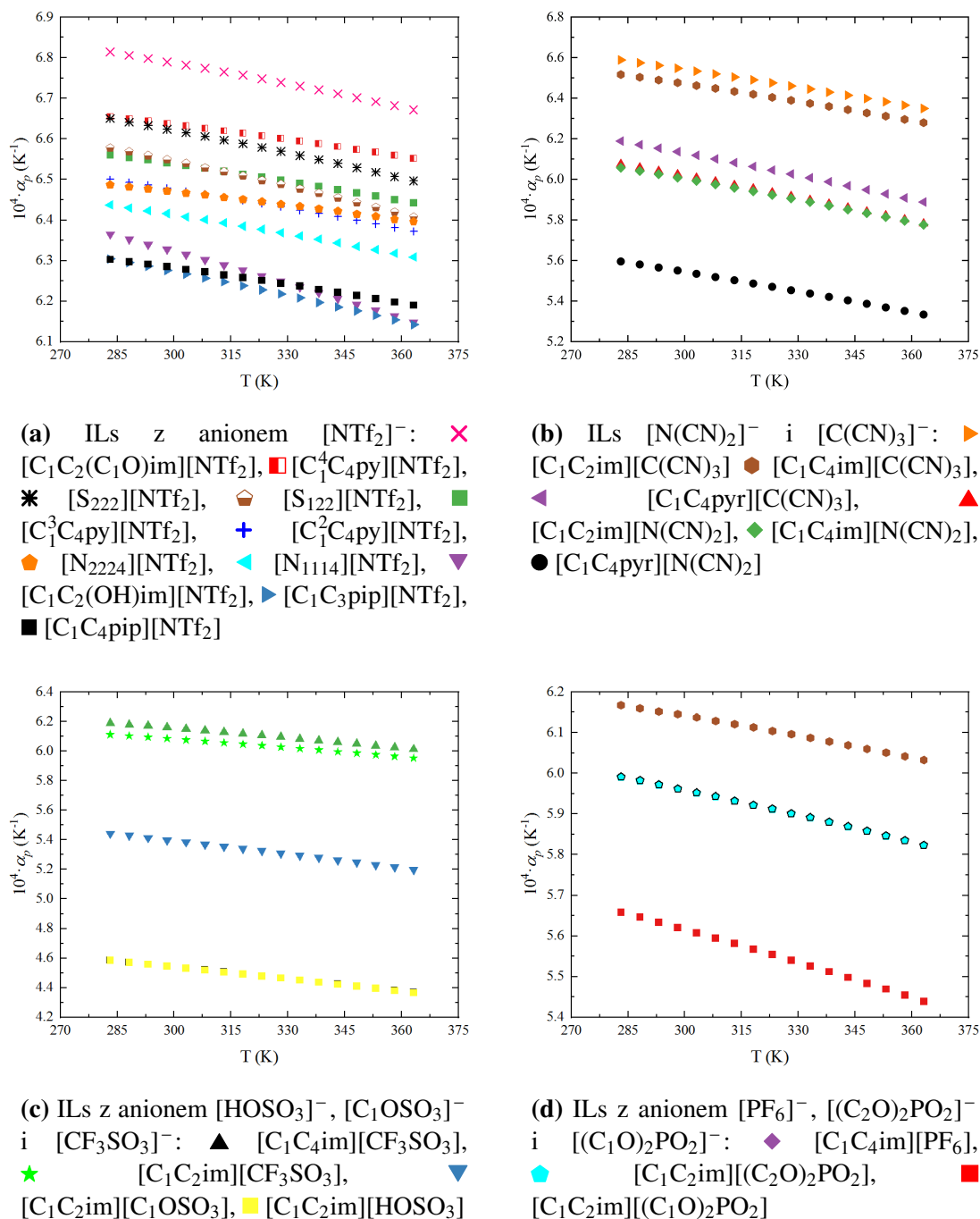


(e) imidazoliowe fosforany i siarczany



(f) bistriflimidki imidazoliowe i piperidyniowe

Rysunek 2.18. Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej α_p w funkcji T dla 33 ILs. Dane liczbowe zamieszczono w **Dodatku A** w rozdz. (A9), w tab. (A24)



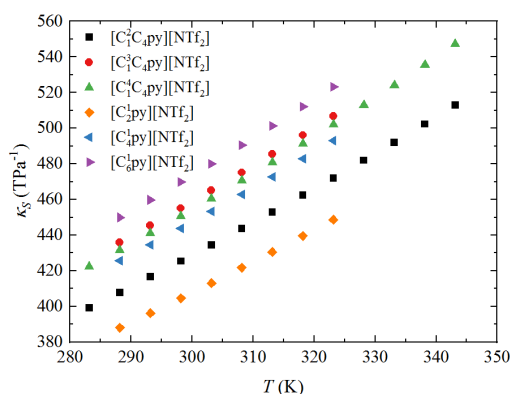
Rysunek 2.19. Współczynniki izobarycznej rozszerzalności termicznej α_p grup ILs podzielonych pod względem anionów w zakresie temperatur 283,15 K – 363,15 K. Dane liczbowe zamieszczono w **Dodatku A** w rozdz. (A9), w tab. (A24)

2.6.2 Współczynnik ściśliwości izoentropowej

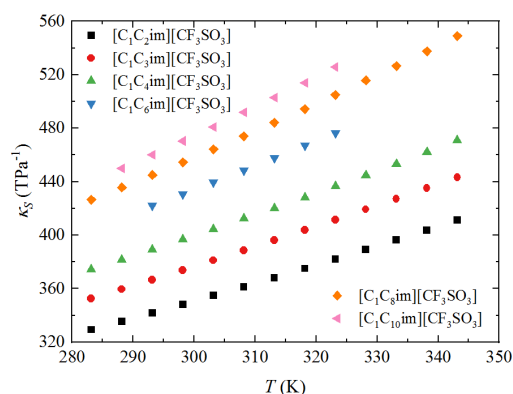
Współczynniki ściśliwości izoentropowej zostały wyznaczone na podstawie zależności (1.22). Obliczono je w oparciu o dane eksperymentalne ρ oraz c (jedynie w przypadku c wyznaczonych metodą PEO najpierw dokonano aproksymacji danych za pomocą wielomianu (równ. (2.7)), gdyż wartości c wyznaczono w T innych niż z krokiem co 5 K). Uzyskane wyniki w postaci κ_S w funkcji T przedstawiono na rys. (2.20). Ze względu na niewielkie niepewności wyznaczonych κ_S , nie zamieszczano ich na wykresach w postaci słupków błędów, gdyż nie przekraczają rozmiaru symbolu opisującego serię danych. Szczegółowe dane zamieszczono w **Dodatku A** w rozdziale (A10), w tab. (A25).

2.6.3 Współczynnik ściśliwości izotermicznej

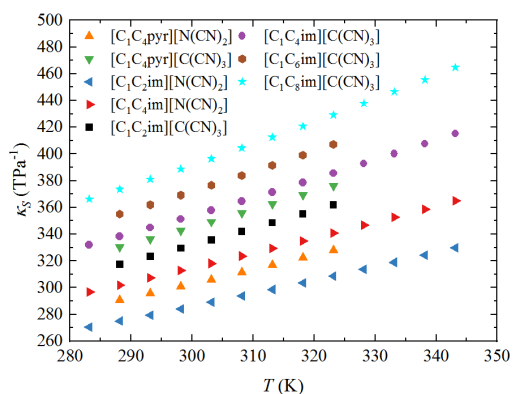
Na podstawie danych pomiarowych ρ , c i C_p wyznaczono współczynniki ściśliwości izotermicznej κ_T , korzystając z zależności (1.24). Uzyskane wartości κ_T w funkcji T przedstawiono na rys. (2.21). Ze względu na niewielkie niepewności wyznaczonych κ_T , nie zamieszczano ich na wykresach w postaci słupków błędów, gdyż nie przekraczają rozmiaru symbolu opisującego serię danych. Szczegółowe dane zamieszczono w **Dodatku A**, w rozdziale (A11), w tab. (A26).



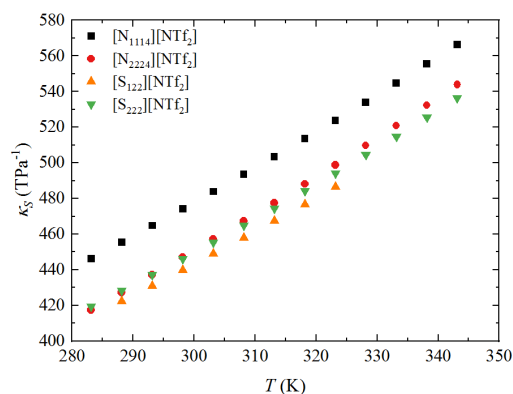
(a) bistriflimidki pirydyniowe



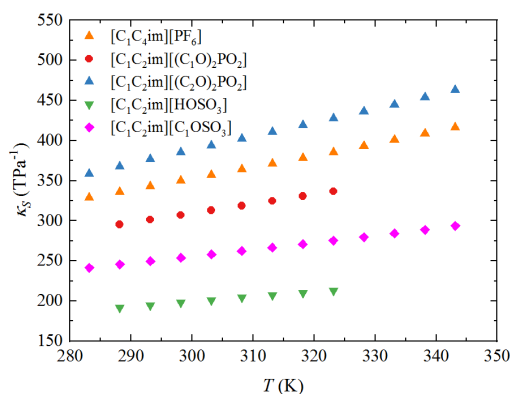
(b) triflany imidazoliowe



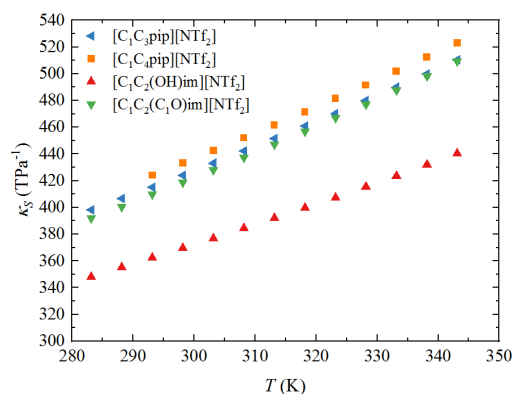
(c) tricyjanometaniany i dicyjanoimidki imidazoliowe i pirodylidniowe



(d) bistriflimidki amoniowe i sulfoniowe



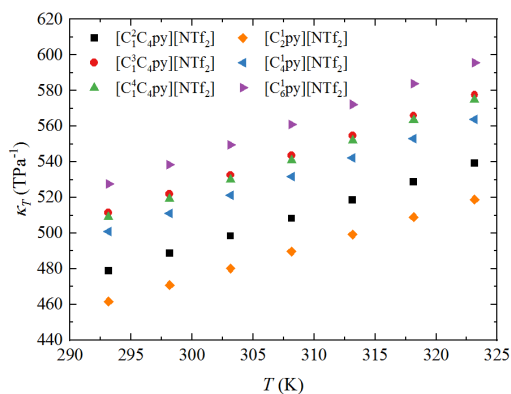
(e) imidazoliowe fosforany i siarczany



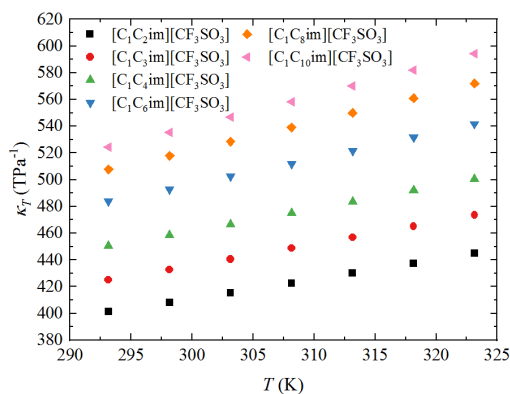
(f) bistriflimidki imidazoliowe i piperdydniowe

Rysunek 2.20. Współczynniki ściśliwości izoentropowej κ_S w funkcji T dla 33 ILs. Dla $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$, $[C_1C_2im][HOSO_3]$, $[C_1C_4im][PF_6]$, $[C_1C_4pip][NTf_2]$, $[N_{2224}][NTf_2]$ zamieszczono wartości oparte na pomiarach PEO (dostępne są także wartości uzyskane na podstawie pomiarów metodą DSA). Dane liczbowe zamieszczono w **Do-datku A** w rozdz. (A10), w tab. (A25)

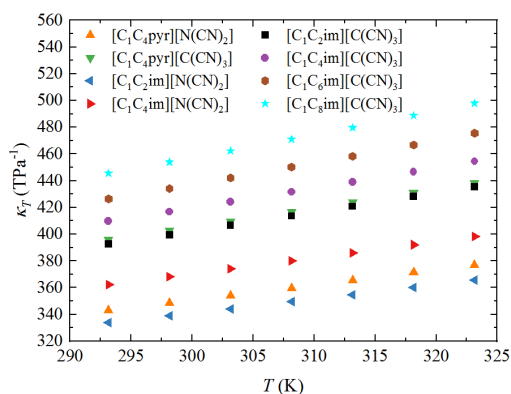
2.6. PARAMETRY TERMODYNAMICZNE



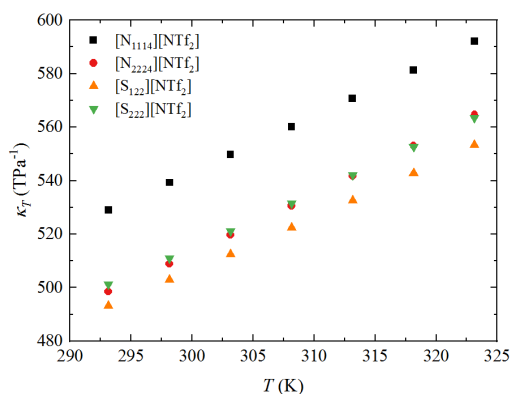
(a) bistriflimidki pirydyniowe



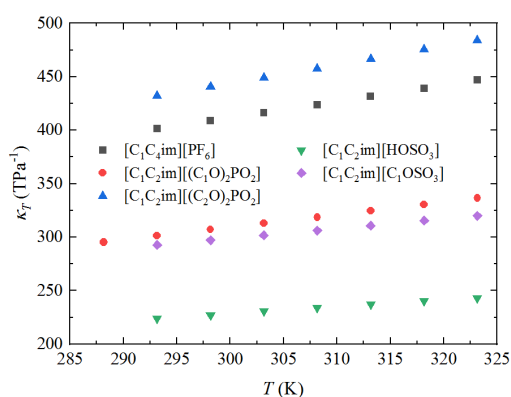
(b) triflany imidazoliowe



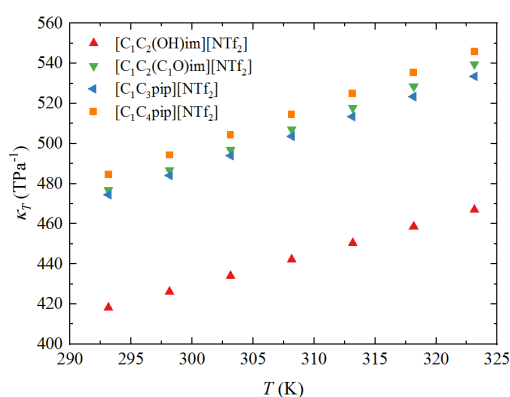
(c) tricyjanometaniany i dicyjanoimidki imidazoliowe i piroldyniowe



(d) bistriflimidki amoniowe i sulfoniowe



(e) imidazoliowe fosforany i siarczany



(f) bistriflimidki imidazoliowe i piperdy-niowe

Rysunek 2.21. Współczynniki ściśliwości izotermicznej κ_T w funkcji T dla 33 ILs. Dla $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$, $[C_1C_2im][HOSO_3]$, $[C_1C_4im][PF_6]$, $[C_1C_4pip][NTf_2]$, $[N_{2224}][NTf_2]$ zamieszczono wartości oparte na pomiarach PEO (dostępne są także wartości uzyskane na podstawie pomiarów metodą DSA). Dane liczbowe zamieszczono w **Do-datku A** w rozdz. (A11), w tab. (A26)

2.6.4 Ciśnienie wewnętrzne

Na rys. (2.22) zaprezentowano wartości ciśnienia wewnętrznego P_{int} w funkcji T przy ciśnieniu atmosferycznym dla poszczególnych grup ILs. Wartości P_{int} obliczono zgodnie z zależnością (1.31), przedstawiono je w postaci numerycznej w **Dodatku A** w rozdziale (A12), w tab. (A27). Dla $[C_1C_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$, $[C_1C_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$, $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ i $[C_1C_4\text{im}][\text{PF}_6]$ podano dwie serie danych, jedna wyznaczona na podstawie c z metody pomiarowej DSA, a druga z metody PEO. Nie podano dwóch serii danych dla $[C_1C_4\text{pip}][\text{NTf}_2]$, gdyż różnica w wartościach P_{int} jest niewielka i praktycznie niewidoczna na wykresie. Maksymalna niepewność wartości P_{int} dla wszystkich ILs jest mniejsza od $\pm 2,1\%$, a najczęściej jest niższa niż $\pm 1\%$. Z tego też powodu na wykresach nie zamieszczono słupków błędów. Dotychczas wyznaczono P_{int} prawdopodobnie jedynie dla 14 z 33 ILs przedstawionych w Rozprawie. Jak wskazano w rozdziale (1.5) – **Metoda akustyczna w wyznaczaniu parametrów termodynamicznych**, P_{int} jest wielkością wyznaczoną z wykorzystaniem stałych materiałowych α_p oraz κ_T , jest zatem obciążona niepewnościami tych wielkości. Dlatego też poniżej przeprowadzono porównanie odchyleń wyznaczonych w rozprawie wartości P_{int} z nielicznymi wartościami dostępnymi w literaturze.

$[C_1C_2\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$. Dla $[C_1C_2\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ wcześniej $P_{\text{int}}(T)$ wyznaczył Zorębski i in. (2018) [231] (bazując na c z metody DSA) i w 298,15 K wynosi ono $487,7 \pm 4,9$ MPa, co wobec wartości $488,6 \pm 2,3$ MPa podanej w Rozprawie jest doskonałą zgodnością.

$[C_1C_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$. Niedawno Safarov i in. (2021) [319] w szerokim zakresie p i T zbadali P_{int} $[C_1C_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$. Odchylenie dla 298,15 K i 0,101 MPa wynosi $-2,9\%$. Odchylenie to może wynikać ze stosunkowo wysokich wartości C_p wyznaczanych przez Safarova (wyższe o $2,5\%$ w 298,15 K).

$[C_1C_4\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$. Ciecz $[C_1C_4\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ została zbadana przez Engelmann i in. (2012), zaś odchylenie P_{int} wynoszą dla niej $-3,9\%$ (298,15 K, $p = 0,1527$ MPa) [320].

$[C_1C_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$. Dla $[C_1C_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$ wcześniej także Zorębski i in. (2018) [231] wyznaczyli P_{int} z metody akustycznej (używając w ograniczonym zakresie temperatur metody DSA do pomiaru c) i dla najniższej $T = 308,15$ K wartość P_{int} wynosi $400,6 \pm 4,0$ MPa, która bardzo dobrze zgadza się z podawanymi w Rozprawie wartościami $402,0 \pm 7,0$ MPa (DSA) czy $400,0 \pm 7,1$ MPa (PEO).

$[C_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$). Dla szeregu ILs pirydyniowych $[C_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$) P_{int} zostało wyznaczone przez Musiał i in. (2020) [321]. Odchylenia kolejno wynoszą $-0,12\%$, $-0,39\%$ oraz $-0,14\%$, mieszczą się więc w niepewności pomiaru. Natomiast względem Bounsiara i in. (2020) [322] odchylenia dla $[C_4^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[C_6^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ w 303,15 K wynoszą $-0,16\%$ i $1,8\%$.

$[C_1C_4\text{im}][\text{PF}_6]$. Wcześniej P_{int} dla $[C_1C_4\text{im}][\text{PF}_6]$ wyznaczył Kumar (2008) [323], a odchylenie w 298,15 K dla jego danych wynosi $0,47\%$, po nim zaś Safarov i in. (2020) [324]. Różnica w 298,15 K wynosi $-2,6\%$. Dane P_{int} od Pandeya i in. (2020) [325] dla $[C_1C_4\text{im}][\text{PF}_6]$ wykazują bardzo duże odchylenia, rzędu $11,3\%$. Autorzy deklarują także jednak wysokie odchylenia dla α_p .

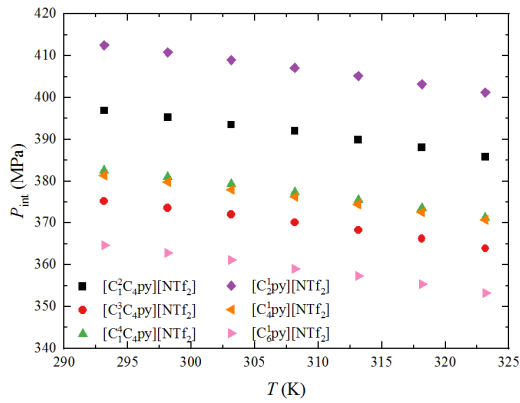
$[C_1C_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 4, 6, 8$). Dla $[C_1C_2\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ P_{int} odchylenie obliczone przez Singha i Kumara (2008) [326] wynosi aż $-8,2\%$ (mimo że wartość tę wyznaczono z metody akustycznej). Natomiast dla $[C_1C_4\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ odchylenie wynosi już $2,6\%$. Dla danych Gardasa i in. (2008) dla $[C_1C_2\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ uzyskano odchylone równe $4,5\%$ (P_{int} , obliczone z temperaturowego współczynnika ciśnienia). Musiał i in. (2019) [228] uzyskali P_{int} dla szeregu $[C_1C_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 4, 6, 8$), dla którego odchylenia wy-

noszą kolejno: -0,023% (298,15 K), 0,20% (298,15 K), -0,61% (303,15 K) oraz -0,14% (218,15 K), wartości te wykazują zatem wysoką zgodność z prezentowanymi w Rozprawie wynikami. Ciecz $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ została niedawno zbadana także przez de Medeirosa i in. (2022) [58], dla której odchylenie P_{int} wynosi 5,3% (298,15 K, $p = 0,2$ MPa). Być może jest to spowodowane wysoką zawartością wody w IL, którą oznaczono na poziomie 0,17% lub innych zanieczyszczeń, gdyż próbki nie były w żaden sposób przygotowywane do pomiarów.

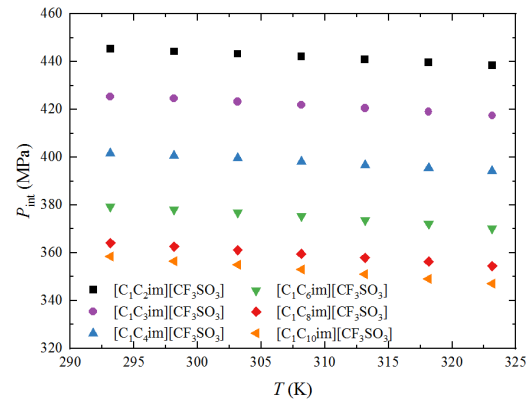
$[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$. Ciecz $[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$, także badana przez de Medeirosa i in. (2022) [58], wykazuje odchylenie P_{int} równe 6,6% (298,15 K, $p = 0,2$ MPa). Jest to odchylenie podobne do tego dla $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$, co może wskazywać także na obecność zanieczyszczeń w próbce (zawartość wody w tej IL wynosiła 0,14%, co względem prezentowanych ILs jest wysoką wartością) lub może być to efekt niedokładnej kalibracji urządzeń pomiarowych.

$[S_{222}][NTf_2]$. Dla $[S_{222}][NTf_2]$ wartość P_{int} zaprezentowana przez Gomes i in. (2022) [327] wynosi $387,43 \pm 0,46$ MPa, jest więc jedynie o 0,24% większa. Biorąc pod uwagę niepewność, jest ona zgodna z wartością prezentowaną w Rozprawie.

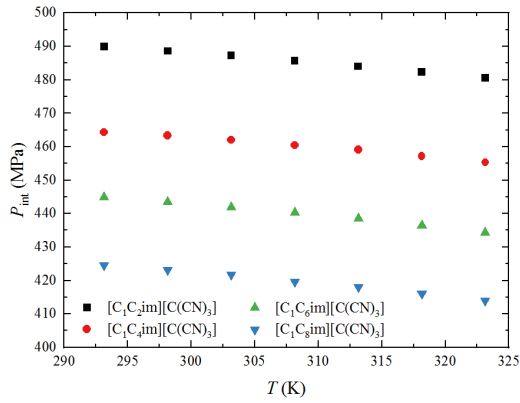
Dla pozostałych ILs dane P_{int} nie zostały odnalezione. Należy zaznaczyć, że nie podjęto się kalkulacji P_{int} dla ILs, dla których dostępne są jedynie pośrednie wielkości fizyczne, a nie zostało ono wyznaczone wprost przez innych autorów, a tym samym przedyskutowane. Jak wynika z powyższego porównania danych literaturowych, dostępne wartości P_{int} są fragmentaryczne, a niektóre z nich obarczone są znacznymi odchyleniami. W literaturze opisane są najlepiej ILs z anionem $[NTf_2]^-$ [136, 228, 230, 327–331]. Komplet danych zaprezentowany w Rozprawie pozwala na szerszą analizę i interpretację P_{int} , którą przeprowadzono w rozdziale 3.6 – Ciśnienie wewnętrzne – wgląd w strukturę fazy ciekłej?.



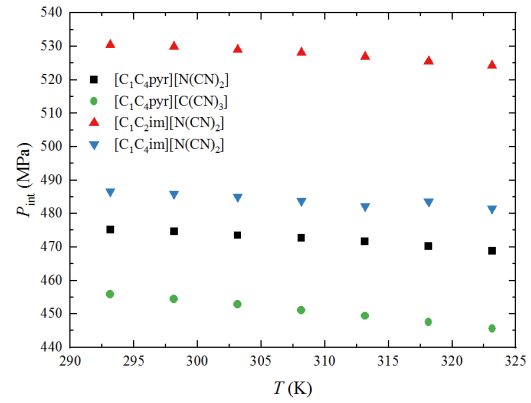
(a) $[C_1^2C_4py][NTf_2]$, $[C_1^3C_4py][NTf_2]$, $[C_1^4C_4py][NTf_2]$ i $[C_1^npy][NTf_2]$ ($n = 2, 4, 6$)



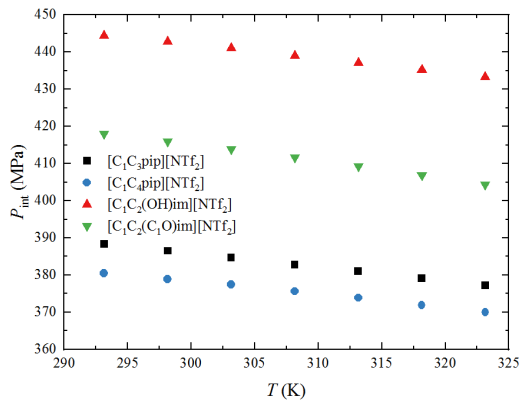
(b) $[C_1C_nim][CF_3SO_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$)



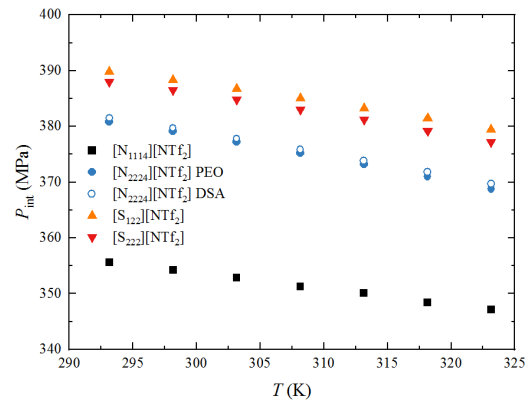
(c) $[C_1C_nim][C(CN)_3]$ ($n = 2, 4, 6, 8$)



(d) $[C_1C_2im][N(CN)_2]$, $[C_1C_4im][N(CN)_2]$, $[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$, $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$

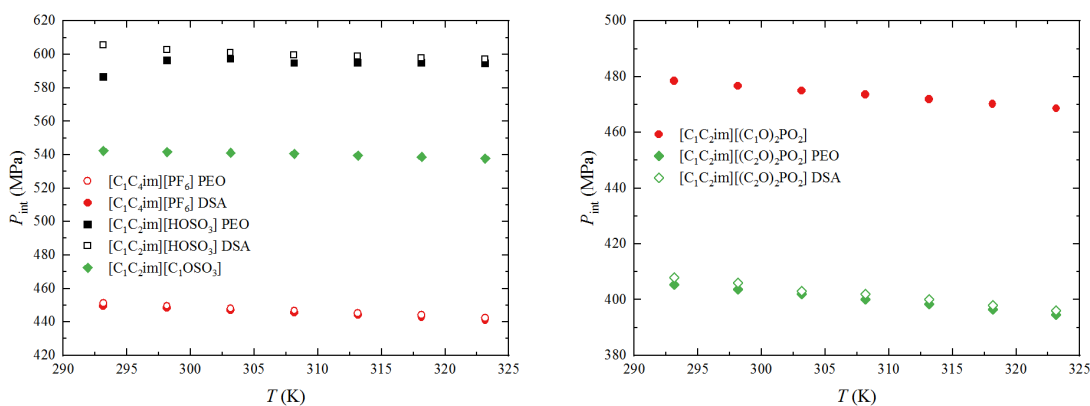


(e) $[C_1C_3pip][NTf_2]$, $[C_1C_4pip][NTf_2]$, $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$, $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$



(f) $[S_{122}][NTf_2]$, $[S_{222}][NTf_2]$, $[N_{1114}][NTf_2]$, $[N_{2224}][NTf_2]$

2.6. PARAMETRY TERMODYNAMICZNE



(g) $[C_1C_2im][HOSO_3]$, $[C_1C_2im]$
 $[C_1OSO_3]$, $[C_1C_4im][PF_6]$

(h) $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$, $[C_1C_2im]$
 $[(C_2O)_2PO_2]$

Rysunek 2.22. Ciśnienie wewnętrzne P_{int} w funkcji T dla 33 ILs. Dla $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$, $[C_1C_2im][HOSO_3]$, $[C_1C_4im][PF_6]$, $[C_1C_4pip][NTf_2]$, $[N_{2224}][NTf_2]$ zamieszczono wartości oparte na pomiarach PEO (dostępne są także wartości uzyskane na podstawie pomiarów metodą DSA). Dane liczbowe zamieszczono w **Dodatku A** w rozdz. (A12) w tab. (A27)

2.6.5 Izochoryczna pojemność cieplna

Korzystając z zależności (1.27) wyznaczono izochoryczne pojemności cieplne C_V , jak również stosunek C_p/C_V . Ze względu na taką samą zależność od T obu pojemności cieplnych, zdecydowano jedynie o zamieszczeniu danych liczbowych w **Dodatku A** w rozdziale (A6) w tab. (A16) i nieprezentowaniu ich graficznie. Wartości C_p/C_V zamieszczone w tab. (A17) oraz C_V przedyskutowane zostaną w rozdziale (3.3) – **Izobaryczna i izochoryczna pojemność cieplna, a struktura cieczy jonowych**. Tym samym nie porównywano uzyskanych wartości z danymi literaturowymi.

Rozdział 3

Dyskusja wyników i wnioski

3.1 Gęstość a struktura badanych cieczy jonowych

Gęstość (ρ) jest czynnikiem wpływającym zarówno na impedancję akustyczną jak i prędkość oraz absorpcję ultradźwięków, a także parametry termodynamiczne, dlatego zostanie pokrótce przedyskutowana na przykładzie ILs badanych w Rozprawie. Analiza zależności gęstość – struktura badanych ILs będzie pomocna w interpretacji pozostałych wielkości. Gęstość jako iloraz masy i zajmowanej przez nią objętości określa stopień upakowania substancji. Porównywanie gęstości jako wielkości obserwowanej makroskopowo rzuca nieco światła na oddziaływania występujące w danej substancji lub pozwala na analizę tych oddziaływań w grupie substancji podobnych. Ich zrozumienie umożliwia konstruowanie modeli predykcyjnych odwzorowujących ρ ILs [332, 333]. Jedynie na podstawie wysokiej jakości ρ można konstruować modele predykcyjne [333]. Z ρ związana jest objętość molowa V_m , którą wyrazić można także jako stężenie molowe C_m . W przypadku czystych substancji (lub traktowanych za czyste ze względu na minimalną zawartość zanieczyszczeń) mowa o stężeniu molowym może wydawać się niewłaściwa, jednak jego analiza pozwala zobrazować koncentrację indywiduów w jednostkowej objętości. Ma ona nieco inny wydźwięk niż V_m i ma znaczenie np. w układach, w których koncentracja nośników ładunku jest kluczowa, jak w ogniwach elektrochemicznych.

$[C_1^2C_4py][NTf_2]$, $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ i $[C_1^4C_4py][NTf_2]$. Najsubtelniejsze różnice spośród badanych substancji wykazują ILs pirydyniowe będące izomerami: $[C_1^2C_4py][NTf_2]$, $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ i $[C_1^4C_4py][NTf_2]$ (rys. (2.1c) i rys. (2.2a)). Stopień upakowania izomerów ILs pirydyniowych różni się znacząco, mimo zdawałoby się niewielkich różnic strukturalnych – w położeniu podstawnika $-CH_3$ w pierścieniu pirydyniowym. Dla $[C_1^2C_4py][NTf_2]$ ρ jest większe względem dwóch pozostałych izomerów o ok. 14 kg m^{-3} . Natomiast pozostałe izomery z podstawnikami alkilowymi oddalonymi od siebie o jeden atom C w pierścieniu wykazują ρ bardzo podobne (różnice rzędu 1 kg m^{-3}). Wskazuje to na lepsze ułożenie przestrzenne indywiduów izomeru $[C_1^2C_4py][NTf_2]$ niż w pozostałych. Wyższe ρ spowodowane może być lepszym dopasowaniem pierścienia aromatycznego do anionu ze względu na korzystny układ oddziaływań jonów. Modelowym układem odniesienia do analizy izomerów pirydyniowych mogą być trzy izomery ksylenu: *o*-ksylen, *m*-ksylen i *p*-ksylen [334]. Okazuje się, że ich ρ zmienia się analogicznie jak w izomerach ILs pirydyniowych. Izomer *o*-ksylen wykazuje ρ wyższe o ok. 16 kg m^{-3} i 19 kg m^{-3} względem odpowiednio *m*-ksylenu i *p*-ksylenu. Wynika stąd, że układ z grupami $-CH_3$ w pozycji *para* ma najłabsze upakowanie. Innym układem, który może okazać się pomocny w analizie gęstości ILs pirydyniowych są izomery dimetylopirydyny (lutydyny). Wśród sze-

ściu możliwych izomerów najwyższe ρ wykazuje 3,4-dimetylopirydyna ($953,51 \text{ kg m}^{-3}$, $298,15 \text{ K}$), a zaraz po niej 2,3-dimetylopiridyna $942,12 \text{ kg m}^{-3}$ [335]. Pozostałe izomery mają wyraźnie niższe ρ : izomer 3,5- z wartością $938,06 \text{ kg m}^{-3}$, 2,4- z $926,64 \text{ kg m}^{-3}$, 2,5- z $924,67 \text{ kg m}^{-3}$ i 2,6- z $918,06 \text{ kg m}^{-3}$. Wyraźny jest zatem wpływ sąsiadujących grup $-\text{CH}_3$ na wysokie wartości ρ .

$[\text{C}_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$). Pokrewnymi substancjami do poprzedniego szeregu są ILs pirydyniowe z pojedynczym podstawnikiem *N*-alkilowym w pierścieniu aromatycznym: $[\text{C}_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$) (rys. (2.1c) i rys. (2.2a)). W tych ILs ρ maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego, jednak wzrost nie jest systematyczny – wzrost długości łańcucha alkilowego z 2 do 4 atomów C powoduje większy spadek ρ niż wzrost z 4 do 6 atomów. Średnia różnica ρ między ILs $[\text{C}_4^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_6^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ wynosi ok. 33 kg m^{-3} na grupę $-\text{CH}_2-$. Wykonując eksperyment myślowy polegający na dodaniu do łańcucha butylowego IL $[\text{C}_4^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ jednostkę $-\text{CH}_2-$ (lub odjęciu $-\text{CH}_2-$ od IL $[\text{C}_6^1\text{py}][\text{NTf}_2]$) tak, by liczba węgli ($5 -\text{CH}_2-$) w łańcuchach alkilowych była zgodna względem dwupodstawionych izomerów ILs pirydyniowych, gęstość cieczy $[\text{C}_5^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ powinna wynosić ok. 1415 kg m^{-3} ($298,15 \text{ K}$). Jest to wartość przypominająca izomery $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ (odpowiednio $1413,10 \text{ kg m}^{-3}$ i $1412,38 \text{ kg m}^{-3}$). Izomer $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ z ρ równym $1427,70 \text{ kg m}^{-3}$ wyraźnie lepiej w fazie ciekłej upakowuje się w przestrzeni. Przywołując proste układy modelowe warto wspomnieć etylobenzen, który ma wyższe ρ niż dwa izomery ksylenu – *meta* i *para*, natomiast niższe niż izomer *orto* [334]. Z kolei benzen wykazuje wyższe ρ niż toluen [336], a ten wyższe niż etylobenzen [334]. Wydłużenie łańcucha alkilowego wyraźnie powoduje spadek ρ . Zaś sąsiedztwo grup alkilowych w pierścieniu aromatycznym poprzez wysokie naprężenia występujące między grupami alkilowymi umożliwia osiągnięcie wyższych gęstości.

$[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$). Najdłuższym badanym szeregiem homologicznym są ILs imidazoliowe z anionem triflanowym: $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$) przedstawione na rys. (2.1a) i (2.2b). Pierwszy rzut oka pozwala stwierdzić, że im dłuższy łańcuch alkilowy, tym niższe ρ wykazują ILs. Jest to spójne z obserwacjami dokonanymi powyżej na przykładzie ILs pirydyniowych omówionych powyżej. Wzrost długości łańcucha alkilowego powoduje wykładniczo malejący spadek ρ .

$[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6$ i 8). Bardzo podobne zachowanie ρ wykazują tricyjanometaniany imidazoliowe z szeregu homologicznego $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6$ i 8) (rys. (2.1b) i (2.2c)). W tej grupie ILs ρ także maleje w sposób nieliniowy ze wzrostem długości łańcucha alkilowego.

$[\text{C}_1\text{C}_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{C}_1\text{O})\text{im}][\text{NTf}_2]$. Także niektóre ILs tworzące logiczne pary wykazują spadek ρ ze wzrostem długości łańcucha alkilowego, czy to w kationie, czy też w anionie. Najwyższe spadki ρ zachodzą wtedy, kiedy zamieniany jest proton grupy hydroksylowej w ugrupowaniu alkoholowym, które zmienia się w eterowe, lub grupie hydroksylowej reszty kwasowej, która jest estryfikowana. W obu przypadkach ILs pozbawiane są silnego donoru protonu do wiązania wodorowego, które gra kluczową rolę w tworzeniu przestrzennych nadstruktur w ILs [45]. W ILs imidazoliowych $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{C}_1\text{O})\text{im}][\text{NTf}_2]$ (rys. (2.1d) i (2.2a)) zamiana grupy $-\text{OH}$ na eterową $-\text{OCH}_3$ prowadzi do zmniejszenia gęstości, a wydłużenie łańcucha alkilowego za eterowym atomem tlenu prowadzi do dalszego jej obniżania [49].

$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$. Jeszcze silniejszy efekt podstawienia protonu łańcuchem alkilowym obserwowany w ILs funkcjonalizowanych widoczny jest w parze ILs $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$ (rys. (2.1a) i (2.2d)), w której reszta kwasowa traci amfiprotyczny charakter poprzez zastąpienie protonu grupą $-\text{CH}_3$.

ILs ułożone w szeregi homologiczne o rosnącej długości podstawników alkilowych (czy to w kationie, czy w anionie) wymykają się ogólnej zasadzie dotyczącej ILs, mówiącej, że im wyższa jest masa molowa substancji (atomy są ciasniej upakowane w konkretnym indywiduum poprzez udział kowalencyjnych wiązań chemicznych niż pomiędzy cząsteczkami oddziałującymi ze sobą) tym wyższe wartości przyjmuje ρ .

Można wyciągnąć ogólny wniosek co do wpływu anionów w ILs o wspólnym kationie (por. rys. (2.1)), że im większą masę cząsteczkową posiada anion, tym większe wartości ρ są obserwowane [261]. Wybierając wspólny kation $[C_1C_2im]^+$, dla którego zbadano ILs z siedmioma różnymi anionami można porównać gęstości ILs z masami molowymi anionów. W przeciwieństwie do obserwacji, których dokonał Tokuda i in. (2004) [337], na przykładzie kationu $[C_1C_4im]^+$ i anionów fluorowanych (także na niewielkiej grupie substancji, 6 ILs), nie występuje wyraźna korelacja pomiędzy tymi parametrami wśród ILs prezentowanych w Rozprawie. Dla wszystkich badanych ILs ρ maleje wraz z temperaturą w sposób niemal liniowy, przy czym różnice w skrajnych temperaturach (283,15 K – 363,15 K) wynoszą około 5%.

Objętość molowa. Stężenie molowe. Porównując V_m czy C_m , które są wypadkowymi masy molowej i gęstości, można zaobserwować, że najwyższe stężenia jonów na jednostkę objętości (najmniejsze V_m) wykazują ILs z niewielkimi kationami $[C_1C_2im]^+$. Najwyższe wartości C_m wykazuje $[C_1C_2im][HOSO_3]$, równe $6,55 \text{ mol L}^{-1}$ (298,15 K), a po niej IL o znacząco niższej masie molowej (por. tablica (1)) $[C_1C_2im][N(CN)_2]$, równe $6,22 \text{ mol L}^{-1}$. Z drugiej strony leżą ILs zawierające wiele motywów strukturalnych $-CH_2-$, które wyraźnie wpływają na obniżenie gęstości, przy rosnącej masie molowej. Ciecz $[N_{2224}][NTf_2]$ (z 10 grupami $-CH_2-$) o najniższej wartości C_m równej $3,05 \text{ mol L}^{-1}$ zamyka zestawienie badanych substancji, a zaraz po niej *ex aequo* najniższe wartości wykazują także imidazoliowe ILs, jednak z bardzo długimi łańcuchami alkilowymi: $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$ (po $3,08 \text{ mol L}^{-1}$).

3.2 Jak prędkość ultradźwięków i izoentropowa ściśliwość zależy od struktury cieczy jonowych?

W tym rozdziale przedyskutowana zostanie zależność budowy ILs względem niskoczęstotliwościowej prędkości ultradźwięków, c . Analiza tej relacji na grupie 33 badanych ILs będzie pomocna przy analizie parametrów wyznaczonych metodą akustyczną i zaprezentowanych w dalszych rozdziałach. Będzie to dyskusja poniekąd oderwana od ważnego zagadnienia, jakim jest absorpcja ultradźwięków α i procesy relaksacyjne zachodzące w związku z absorpcją ultradźwięków. Najpierw jednak poszukiwane będą ogólne prawa rządzące relacją struktura ILs – c , a szczegóły dotyczące zależności $c - \alpha_{exp} f^{-2}$ zostaną przeanalizowane osobno w rozdziale (3.8) – **Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne**.

Pomiary c zajmują badaczy od dawna. W połowie ubiegłego stulecia na przykładzie cieczy molekularnych Parthasarathy (1952) [338] sformułował ogólne reguły pozwalające jakościowo przewidywać c . Brzmiały one następująco:

Reguły ogólne

1. Związki aromatyczne wykazują wyższe wartości c niż związki alifatyczne.

2. Ciecze mające wyższe η_s na ogół wykazują wyższe wartości c .
3. Izomery z podstawnikami w pozycji *orto* wykazują wyższe c niż izomery *meta* i *para*.

Reguły szczegółowe

4. Związki z długim łańcuchem alkilowym wykazują wyższe wartości c niż z łańcuchem krótszym.
5. Wprowadzenie cięższych atomów do molekuly obniża c .
6. Wprowadzenie do molekuly wiązania podwójnego obniża c .
7. Molekuly obdarzone większym momentem dipolowym wykazują wyższe c .

Ciecze jonowe są jednak ośrodkami o wiele bardziej złożonymi pod względem oddziaływań i budowy niż ciecze molekularne, dlatego oczywistym jest, że reguły Parthasarathy'ego nie mogą być w prosty sposób transponowane na ILs. Niemniej jednak zgodność ogólnych prawidłowości występujących w cieczach molekularnych zostanie porównana z ILs. Zagadnienie relacji struktura ILs – c w przeszłości było już badane [195, 288, 315, 339–342]. Przykładem jest praca Wu i in. (2014) [343], w której autorzy przedstawiają metodę udziałów grupowych, która pozwala przewidywać przewodność cieplną ILs. Analiza wpływu budowy ILs na c skupiona jest w tej pracy na zależności c od długości łańcucha alkilowego i od T , jednakże wpływ budowy anionów na c także był w ograniczonym stopniu dyskutowany [315, 341, 344]. Dotychczas najszerzej prędkość ultradźwięków w ILs dyskutowana była przez Dzidę i in. (2017) [8] w obszernej pracy przeglądowej, a od tego czasu, mimo kolejnych badań i publikacji nowych prac dotyczących ILs, nikt inny nie podniósł znacząco tego zagadnienia na wyższy poziom. Autorzy zajmujący się tym zagadnieniem c w ILs zdecydowanie najczęściej analizują wpływ długości łańcucha alkilowego na c .

Jak pokazali autorzy wyżej wymienionej pracy, większość pomiarów dostępnych w literaturze dla ILs wykonanych zostało przy pomocy urządzeń komercyjnych przeznaczonych do pomiaru prędkości grupowej, dosyć zautomatyzowanych, których prosty i przyjazny interfejs zachęca do prowadzenia pomiarów [8]. W tej kwestii do dnia dzisiejszego niewiele się zmieniło. Związane jest z tym pewne niebezpieczeństwo, polegające na złudzeniu prostoty pozyskiwania c . Częstość rzeczywiście badania c można prowadzić w sposób niemal rutynowy, zwłaszcza w mało lepkich cieczach molekularnych lub mieszaninach znanych cieczy. Jednak w ośrodkach tak złożonych jak ILs, na dodatek nadal słabo zbadanych pod względem c , a już szczególnie wobec niemal zaniechania w nich badań absorpcji ultradźwięków, wymagana jest najwyższa uwaga podczas planowania eksperymentu i analizy danych.

Ogólnie rzecz ujmując, prędkość ultradźwięków jest dystansem, jaki pokonuje fala ultradźwiękowa będąca lokalnym zaburzeniem ciśnienia w medium poddającym się kompresji (w tym przypadku w cieczach jonowych), który pokonuje w określonym czasie. Kompresja ośrodka zachodząca podczas przechodzenia fali ultradźwiękowej jest w szerokim zakresie częstotliwości procesem adiabatycznym. Ścisłość ośrodka w warunkach adiabatycznych opisuje równanie Newtona-Laplace'a, wiążące współczynnik ścisłości κ_S z gęstością i prędkością ultradźwięków, opisane w rozdziale (1.3) – **Propagacja ultradźwięków w ośrodkach ciekłych i zjawiska towarzyszące**. Właściwie (i bardziej logicznie) można opisywać c wówczas, kiedy znana jest wartość κ_S , które może być traktowane jako sprężystość objętościowa ośrodka. Zabieg ten może wydawać się nietypowy, gdyż w metodzie akustycznej c jest wielkością pozyskiwaną z eksperymentu, a na jej podstawie wyznacza się κ_S . Natomiast z klasycznej metody $p\rho T$ wyznaczana jest

ściśliwość izotermiczna κ_T , z której wyznacza się κ_S , a finalnie c . Uzyskane wartości c przeanalizowane zostaną zatem z dwóch punktów widzenia – według jakościowych reguł Parthasarathy’ego oraz pod względem ich sprężystości w warunkach adiabatycznych – ilościowo według κ_S .

$[C_1^2C_4py][NTf_2]$, $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ i $[C_1^4C_4py][NTf_2]$. W pierwszej kolejności, przed analizą wpływu długości łańcucha alkilowego na c , warto rozpatrzyć subtelny wpływ na tę wielkość struktury izomerów ILs pirydyniowych $[C_1^2C_4py][NTf_2]$, $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ i $[C_1^4C_4py][NTf_2]$ (rys. (2.7c) i (2.9d)). Dla izomerów $[C_1^2C_4py][NTf_2]$ i $[C_1^4C_4py][NTf_2]$ c została zmierzona po raz pierwszy, co umożliwia szerszą analizę wpływu położenia podstawników w pierścieniu aromatycznym na c . Ponownie, jak w przypadku ρ , izomer $[C_1^2C_4py][NTf_2]$ wykazuje odmienne zachowanie względem dwóch pozostałych izomerów. W jego przypadku c jest najwyższe i wynosi $1283,5 \text{ m s}^{-1}$, zaś pozostałe izomery wykazują c odpowiednio równe $1247,02 \text{ m s}^{-1}$ i $1253,4 \text{ m s}^{-1}$. Izomer $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ ma więc najniższe wartości c , jednak różnica względem izomeru $[C_1^4C_4py][NTf_2]$ jest niewielka i może być tłumaczona ogólną tendencją do wykazywania niskich wartości c przez ILs z anionem $[NTf_2]^-$ [228]. Dodatkowych informacji dostarczyć może analiza κ_S . Najmniej ściśliwa w warunkach adiabatycznych jest ciecz $[C_1^2C_4py][NTf_2]$ ($425,17 \pm 0,84 \text{ TPa}^{-1}$), co wobec najwyższych wartości c nie jest zaskoczeniem. Jednak najwyższe wartości κ_S wykazuje izomer $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ ($455,06 \pm 0,43 \text{ TPa}^{-1}$), mimo ρ bardzo zbliżonego do izomeru $[C_1^4C_4py][NTf_2]$ (patrz rozdział (3.1) – **Gęstość a struktura badanych cieczy jonowych**). Zdecydowanie mniej złożony chemicznie, a dzięki temu ujawniający efekty izomeryczne jest zestaw izomerów ksylenu. Spośród trzech izomerów, najwyższe wartości c wykazuje *o*-ksylen ($1349,39 \text{ m s}^{-1}$), zaś *m*-ksylen i *p*-ksylen wykazują zbliżone c (odpowiednio $1320,97 \text{ m s}^{-1}$ i $1310,00 \text{ m s}^{-1}$). W tej samej kolejności układają się wartości κ_S [336]. Obserwacje poczynione przez Parthasarathy’ego [338] na przykładzie izomerów ksylenu w poziomie c mają zastosowanie także w izomerach ILs pirydyniowych. Jest prawdopodobne, że położenie podstawników pierścieniu aromatycznym rzeczywiście ma wyraźny wpływ na c także w ILs pirydyniowych, znacząco bardziej złożonych chemicznie niż przytoczone izomery ksylenu, a nie jest to zbieżność przypadkowa. Dodatkowych danych dostarczyć mogłaby analiza dimetylowych pochodnych pirydyny, jednak dane literaturowe są niekompletne. Dodatkowym utrudnieniem jest fakt, że np. 3,4-dimetylopirydyna, jak wykazuje Linde i Rosenfeld (1989) [345] już przy niskich f wykazuje proces relaksacyjny, który może wpływać na mierzone wartości c . Z kolei wg Kaatze i Schreiber (1988) [346], 2,6-dimetylopirydyna nie wykazuje procesów relaksacyjnych w szerokim zakresie f . Pod kątem c jest to temat niemal nieeksplorowany. Jedną z nielicznych prac dotyczących c dla 2,6-dimetylopirydyny jest praca Ernsta i in. (1996) [347], autorzy skupili się jednak na ρ oraz c jej roztworów wodnych.

Wcześniej, fragmentarycznie przez innych badaczy badane były izomery ILs pirydyniowych z mniejszym anionem fluoroboranowym $[C_1^3C_4py][BF_4]$ i $[C_1^4C_4py][BF_4]$ [247, 348]. Pierwsza z tych ILs wykazuje niższe c o kilkanaście m s^{-1} , substancje te zachowują się więc podobnie jak ILs omawiane w Rozprawie.

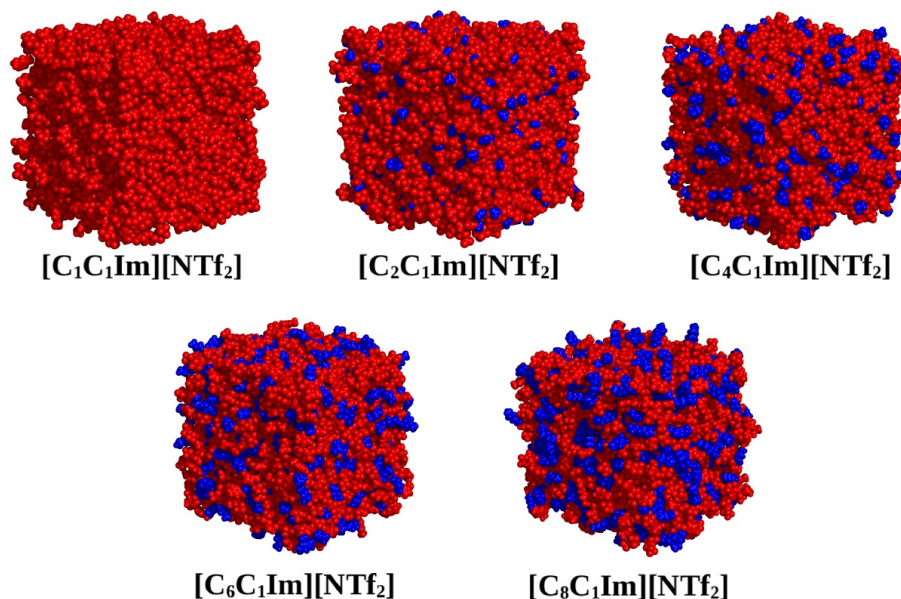
$[C_1C_nim][CF_3SO_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$). Wśród badanych ILs na najdłuższy szereg homologiczny składają się triflany imidazoliowe: $[C_1C_nim][CF_3SO_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$), dla których c przedstawiono na rys. (2.7a) oraz (2.10a). W szeregu tym c wyraźnie maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego, jednak ILs $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$ wykazują c niemal identyczne. W temperaturze $323,15 \text{ K}$ c zmienia się bardzo podobnie, przy czym dla ostatniej IL c jest niższe o ok. 3 m s^{-1} od poprzedniej. Sugeruje to zachowanie asymptotyczne, co mogłoby oznaczać zmianę uporządkowania

struktury tych ILs, których łańcuch alkilowy jest już stosunkowo długi. Zmiana c jest wyraźna dla całego szeregu i wynosi ok. 80 m s^{-1} pomiędzy pierwszym i ostatnim homologiem. Odpowiedź na pytanie, dlaczego w tym szeregu ILs zmienia się w taki sposób może dać dyskusja przeprowadzona w rozdziale (3.8) – **Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne**. Szereg triflanów imidazoliowych był już wcześniej badany przez Musiał i in. [228], jednak w wyższych temperaturach (dla $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ dopiero od 313,15 K, a dla $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 333,15 K, zostanie to omówione w rozdziale (3.7) – **Czynniki wpływające na wartość absorpcji ultradźwięków w cieczach jonowych**) i bez cieczy $[\text{C}_1\text{C}_3\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$. Dla tego szeregu ILs spełniona jest (2) reguła Parthasarathy’ego, natomiast reguła (4) nie znajduje tu zastosowania. W tym szeregu wartości κ_S rośnie systematycznie (rys. (2.20b)), jednak im dłuższy jest łańcuch alkilowy, tym ściśliwość kolejnych ILs staje się coraz mniejsza, od różnicy ($25,54 \pm 0,92 \text{ TPa}^{-1}$) między homologami $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_3\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (różnica jednej grupy $-\text{CH}_2-$) do ($15,99 \pm 0,88 \text{ TPa}^{-1}$) pomiędzy $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ różniącymi się dwoma grupami $-\text{CH}_2-$. Podobnie jak c , κ_S zdaje się osiągać asymptotycznie pewną wartość lub osiągać minimum lokalne.

$[\text{C}_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$). Podobny efekt asymptotycznego spadku c w funkcji n jak w triflanach imidazoliowych występuje dla c w bistriflimidkach N -alkilopirydyniowych, jak wykazano w pracy Dzidy i in. [230], chociaż różnice w c pomiędzy homologami są niewielkie (rys. (2.7c) i (2.9d)). W ich przypadku występuje nawet minimum c , które jest wyraźnie zaznaczone. Dla tego szeregu κ_S także rośnie wraz z długością Łańcucha alkilowego. Podobnie jak dla triflanów imidazoliowych różnice κ_S pomiędzy $[\text{C}_2^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_4^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ są większe ($39,33 \pm 0,82 \text{ TPa}^{-1}$) niż pomiędzy $[\text{C}_2^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_6^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($25,96 \pm 0,89 \text{ TPa}^{-1}$), lecz trudno wyciągnąć wniosek na temat osiągnięcia pewnego minimum lokalnego.

$[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6$ i 8). Szereg $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6$ i 8) obejmujący 4 substancje wykazuje także systematyczny spadek c ze wzrostem długości łańcucha alkilowego (rys. (2.7b) oraz (2.10c)). Zależność jest niemal liniowa ($R^2 = 0,9968$) i nie widać tendencji do formowania się minimum lokalnego. Ponadto systematycznie rośnie także κ_S (rys. (2.20c)). Minimum c nie wykazują także ILs imidazoliowe z anionem $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ czy $[\text{SCN}]^-$ [230]. Podobnie jednak jak wspomniane aniony $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ czy $[\text{SCN}]^-$ czy nawet $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, anion $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ należy do tych o niskiej masie cząsteczkowej i stosunkowo prostej budowie, bez możliwości przyjmowania różnych konformerów, gdyż cała struktura anionu jest π -sprężona i sztywne. Wydaje się zasadne postawienie pytania, który czynnik kluczowy jest w takim a nie innym zachowaniu c w szeregach homologicznych? Anion $[\text{NTf}_2]^-$ jest charakterystyczny pod względem osiągnięcia minimum c w funkcji długości podstawnika alkilowego. Minimum obserwowane w niektórych szeregach tłumaczone jest przez Musiał i in. jako przejście cieczy ze struktury globularnej do gąbczastej [228]. Ten fenomen ilustruje rys. (3.1), będący wizualizacją wyników obliczeń upakowania $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{NTf}_2]$ ($n = 1, 2, 4, 6, 8$), wykonanych przez Kirchner i in. (2015) metodą dynamiki molekularnej [349]. Anion $[\text{NTf}_2]^-$ zdolny jest do przyjmowania różnych konformerów [350, 351]. W ILs z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ metodami spektroskopii IR, Ramana i NMR Garaga i in. (2015) [352] wykazali wzrost udziału konformacji *trans* tego anionu względem formy *cis*, kiedy łańcuch alkilowy w kationie imidazoliowym jest coraz dłuższy – od stosunku *trans/cis* równego 1,5 dla 2 jednostek $-\text{CH}_2-$ do 2,5 dla 12 jednostek $-\text{CH}_2-$.

Zjawisko występowania płytkiego minimum zachodzi także w szeregu ILs imidazoliowych z anionem $[\text{NTf}_2]^-$. W ich przypadku zmiana c wraz z wydłużeniem łańcucha



Rysunek 3.1. Sześciany wypełnione modelami bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych $[C_1C_n\text{im}][\text{NTf}_2]$ o różnej długości łańcucha alkilowego ($n = 1, 2, 4, 6, 8$). Optymalne upakowanie jonów zostało obliczone metodą dynamiki molekularnej. Kolor czerwony oznacza obszary polarne, kolor niebieski obszary niepolarne. Wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego coraz efektywniej formują się domeny niepolarne. Ilustracja pochodzi z pracy Kirchner i in. (2015) [349], nr licencji na wykorzystanie grafiki: 1371641-1. Własność IOP Publishing.

alkilowego powoduje jedynie niewielkie zmiany (poniżej 20 m s^{-1} w $313,15 \text{ K}$) dla wszystkich badanych homologów. Tak samo zachowują się ILs pirolidyniowe z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ z bardzo płytkim minimum c [228].

ILs dobrane w logiczne pary także wykazują charakterystyczne zależności, a ich analiza jest możliwa dzięki temu, że c dla niektórych ILs ($[C_1C_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$, $[C_1C_4\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$, $[C_1C_6\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$, $[C_1C_8\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$, $[C_1C_4\text{pyr}][\text{C}(\text{CN})_3]$, $[C_1C_3\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[C_1C_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$, $[C_1C_2(\text{C}_1\text{O})\text{im}][\text{NTf}_2]$, $[C_1^2C_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[C_1^4C_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$, $[\text{S}_{122}][\text{NTf}_2]$ $[C_1C_3\text{pip}][\text{NTf}_2]$) (dla $[C_1C_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$ i $[C_1C_6\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ poniżej $293,15 \text{ K}$ w stanie przechłodzonym) zostały zbadane po raz pierwszy.

$[C_1C_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ i $[C_1C_4\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$. Para dicyjanoimidków: $[C_1C_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ i $[C_1C_4\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ wykazuje różnicę w c rzędu $50,5 \text{ m s}^{-1}$ z c mniejszym dla drugiej IL, co jest zachowaniem typowym (rys. (2.10b) oraz (2.7b)). Podobnie zmienia się κ_S (rys. (2.20c)).

$[C_1C_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$ i $[C_1C_2(\text{C}_1\text{O})\text{im}][\text{NTf}_2]$. Inną parą, która wyraźnie różni się c to ILs z funkcjonalizowaną grupą alkilową w kationie: $[C_1C_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$ i $[C_1C_2(\text{C}_1\text{O})\text{im}][\text{NTf}_2]$. Zastąpienie wodoru grupy $-\text{OH}$ grupą $-\text{CH}_3$ powoduje spadek c o $51,6 \text{ m s}^{-1}$ (rys. (2.9e) oraz (2.7d)). Zmieniają się także κ_S z $369,65 \pm 0,70 \text{ TPa}^{-1}$ na $418,91 \pm 0,85 \text{ TPa}^{-1}$ (rys. (2.20f)). Utworzenie ugrupowania eterowego wyraźnie wpływa na zwiększenie ściśliwości IL.

$[C_1C_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ i $[C_1C_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$. Z drugiej strony podobny wpływ na c ma częściowa estryfikacja siarczanowego anionu, co widać na przykładzie ILs $[C_1C_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ i $[C_1C_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$. Dla pierwszej z nich, $[C_1C_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$,

c przyjmuje najwyższe wartości z całego zestawu badanych ILs: $1977,0 \text{ m s}^{-1}$ z metody grupowej i $1923,30 \text{ m s}^{-1}$ z metody fazowej (rys. (2.7a) oraz (2.8a)). Pierwsza z tych wartości jest z pewnością zawyżona, a obie w temperaturze $298,15 \text{ K}$, w której prowadzone są porównania, nie są wartościami mającymi sens termodynamiczny, co zostanie omówione w rozdziale (3.8) – **Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne**. Wartość c dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$ wynosi natomiast $1753,8 \text{ m s}^{-1}$. Z badanego zestawu ILs jest to ekstremalny przykład spadku c po dołączeniu łańcucha alkilowego do struktury substancji. Także κ_S wyznaczone na podstawie powyższych c różnią się znacznie: $195,63 \pm 0,24 \text{ TPa}^{-1}$ względem $198,16 \pm 0,23 \text{ TPa}^{-1}$, a różnica ta wielokrotnie przewyższa obliczone niepewności tych wielkości. Ciecz $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$ wykazuje znacznie niższą c , równą $1753,8 \text{ m s}^{-1}$ oraz znacznie wyższe κ_S , równe $253,65 \pm 0,35 \text{ TPa}^{-1}$. Substancje te należą do najmniej ściśliwych, co może stanowić ich zaletę w zastosowaniach hydraulicznych. Ciecze te szczególnie różnią się także pod względem η_s , więc zastosowanie znajduje tu jakościowa reguła Parthasarathy’ego nr (2).

$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$. Wydłużenie łańcuchów alkilowych w anionach fosforanowych cieczy $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$ powoduje bardzo duży spadek c (rys. (2.7d) oraz (2.8a)), z odpowiednio $1635,9 \text{ m s}^{-1}$ na $1505,7 \text{ m s}^{-1}$ (dla metody grupowej), co objawia się także w dużym wzroście κ_S ($306,91 \pm 0,43 \text{ TPa}^{-1}$ na $384,78 \pm 0,60 \text{ TPa}^{-1}$) (rys. (2.20e)). Po ILs z anionami siarczanowymi jest to drugi przykład największego spadku wartości c po wydłużeniu łańcuchów alkilowych w substancji.

$[\text{C}_1\text{C}_3\text{pip}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pip}][\text{NTf}_2]$. Para ILs $[\text{C}_1\text{C}_3\text{pip}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pip}][\text{NTf}_2]$ z różnicą w długości łańcuchów alkilowych w kationie równą 1 C wykazuje c z metody grupowej jak i fazowej niemal identyczną (w granicy niepewności pomiaru) (rys. (2.7c) oraz (2.9c)), choć niższe κ_S o ok. 10 TPa^{-1} (rys. (2.20f)) wykazuje $[\text{C}_1\text{C}_3\text{pip}][\text{NTf}_2]$, jest to związane z jej wyższym ρ .

$[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$. ILs amoniowe: $[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ także wykazują znaczącą różnicę w c na poziomie $62,6 \text{ m s}^{-1}$ (rys. (2.9a) oraz (2.7d)). Ciecz $[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$ odznacza się najniższym c z badanego zestawu, równym $1230,3 \text{ m s}^{-1}$. Niskie wartości c ogólnie są typowe dla ILs z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ [228]. Ciecze te znacznie różnią się także pod względem η_s , a wyższe η_s wykazuje ciecz $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ tym samym para tych ILs spełnia regułę (2) Parthasarathy’ego. Ciecz $[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$ wykazuje także najwyższe κ_S ($474,28 \pm 0,97 \text{ TPa}^{-1}$) (rys. (2.20d)) spośród badanego zestawu, będąc jednocześnie najbardziej ściśliwą cieczą. Zastanawiający jest fakt, że $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ mając dłuższe alkile wykazuje wyższe c . Typowo natomiast zachowuje się ρ , omówione w rozdziale (3.1) – **Gęstość a struktura badanych cieczy jonowych**.

$[\text{S}_{122}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{S}_{222}][\text{NTf}_2]$. Ponownie anomalne zachowanie względem innych par wykazują ILs sulfoniowe: $[\text{S}_{122}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{S}_{222}][\text{NTf}_2]$. Pierwsza z nich wykazuje wyższą c niż druga (odpowiednio $1232,06 \text{ m s}^{-1}$ i $1239,0 \text{ m s}^{-1}$) (rys. (2.7d) oraz (2.9b)). Różnica strukturalna w długości łańcucha alkilowego kationu na poziomie jednostki $-\text{CH}_2-$ w tym wypadku daje dodatnie odchylenia od reguły. Niestety, inne homologi sulfoniowe nie zostały dotychczas zbadane, dlatego analiza tej anomalii może opierać się na przypuszczeniach i danych η_s dla innych homologów [353]. Jak zostanie przedstawione w rozdziale (3.4) – **Lepkość dynamiczna cieczy jonowych – parametr silnie zależny od struktury**, nietypowo zmienia się także η_s , malejąc ze wzrostem długości łańcucha alkilowego. Odnośnie zachowania c miałyby tu zastosowanie reguła Parthasarathy’ego nr (2), jednak to nadal nie tłumaczy tej anomalii. Być może jest to sytuacja, w której opuszczane jest pewne minimum lokalne c dla szerszego szeregu homologicznego o sumarycznie coraz

większej długości łańcuchów alkilowych. Zaobserwowanej anomalii c nie tłumaczy także porównanie κ_S (rys. (2.20d)), które jest większe dla $[S_{222}][NTf_2]$ ($446,13 \pm 0,91 \text{ TPa}^{-1}$, a dla $[S_{122}][NTf_2]$ wynosi $439,94 \pm 0,41 \text{ TPa}^{-1}$, różnice są więc wyraźne), co powinno oznaczać większą c dla $[S_{122}][NTf_2]$. Kluczowe znaczenie rzeczywiście może mieć wspomniana anomalia η_S .

$[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$ i $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$. Ciekawy przykład wpływu anionu na c stanowi para ILs $[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$ i $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$. Zamiana anionu $[N(CN)_2]^-$ o budowie kątowej na nieco większy $[C(CN)_3]^-$ o budowie trygonalnej powoduje spadek c z $1811,13 \text{ m s}^{-1}$ na $1702,4 \text{ m s}^{-1}$ (rys. (2.10b) oraz (2.7b)). Podobnie zachowuje się κ_S rosnąc z $300,88 \pm 0,19 \text{ TPa}^{-1}$ na $342,79 \pm 0,23 \text{ TPa}^{-1}$ (rys. (2.20c)).

Patrząc szerzej można zaobserwować, że ILs z anionami cyjankowymi $[N(CN)_2]^-$ i $[C(CN)_3]^-$ wykazują wysokie wartości c . Aniony te mają strukturę π -sprzężoną, czyli ujemny ładunek jest dobrze zdelokalizowany w obrębie całego anionu. Wysoki stopień delokalizacji ładunku, jak w przypadku anionu $[NTf_2]^-$, w którym delokalizacja obejmuje atomy azotu, siarki i tlenu [350], sama z siebie niekoniecznie musi odpowiadać za niskie wartości c , jak wskazuje Musiał i in. [228]. Raczej obecność wielu stosunkowo ciężkich atomów F (porównując je z atomami H, które zazwyczaj obecne są w grupach alkilowych) w tym anionie wpływa na niskie wartości c , co jest zgodne z regułą (5) Parthasarathy'ego. Duży udział masowy anionu $[NTf_2]^-$ w M całej IL może odpowiadać za bardziej delikatne zmiany c , niż w przypadku anionów o niższych masach molowych. Jednocześnie ILs z anionami $[N(CN)_2]^-$ i $[C(CN)_3]^-$ należą do najmniej ściśliwych spośród badanych ILs, mimo bardzo niskich wartości ρ , pomijając ILs z anionami siarczanowymi.

Porównanie IL z kationem aromatycznym, takim jak $[C_1^2C_4py][NTf_2]$, z IL o cyklicznym kationie alifatycznym $[C_1C_4pip][NTf_2]$ przy wspólnym anionie prowadzi do wniosku, że zarówno c jak i κ_S są bardzo zbliżone. Jednak zestawienie ILs posiadających aromatyczne kationy: $[C_1C_4im][N(CN)_2]$ i $[C_1C_4im][C(CN)_3]$ z podobnymi ILs o nasyconych kationach $[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$ i $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$ przy wspólnym anionie prowadzi do odmiennego wniosku – zamiana nasycenia pierścienia aromatycznego sprzyja wzrostowi c . Obserwacja ta pokrywa się z regułą nr (6) Parthasarathy'ego, jednak w ograniczonym zakresie.

Porównanie podobnych ILs sulfoniowych i amoniowych: $[S_{222}][NTf_2]$ i $[N_{1114}][NTf_2]$ o sumarycznie podobnej długości łańcuchów alkilowych prowadzi do wniosku, że zmiana atomu centralnego kationu na cięższy sprawia wzrost c , co przeczyłoby regule nr (5) Parthasarathy'ego, jednak porównanie tych dwóch ILs jest już bardzo swobodne.

Ogólnie rzecz ujmując – im mniejsza jest ściśliwość izoentropowa IL, tym większa jest prędkość propagacji fali ultradźwiękowej, gęstość zaś pełni drugorzędną rolę modyfikatora wartości κ_S , mimo że zależy od występujących w ośrodku rodzaju indywiduów i ich oddziaływań międzycząsteczkowych. Nie można zatem stwierdzić, że im większa gęstość – czyli im lepsze upakowanie indywiduów w przestrzeni, tym mniej ściśliwy jest ośrodek. Tej tezie zaprzeczają przykłady ILs z anionami $[N(CN)_2]^-$ i $[C(CN)_3]^-$ wykazujące najniższe ρ , a jedne z wyższych c . Pamiętać należy jednak, że propagacja fali ultradźwiękowej zależy od występujących w substancji indywiduów, zatem dwie różne substancje o identycznej gęstości mogą wykazywać różne c . Stosowanie reguł Parthasarathy'ego do jakościowego przewidywania c może mieć zastosowanie w prostych przypadkach, takich jak wydłużanie pojedynczego łańcucha alkilowego (w tym zamiana H na $-\text{CH}_3$), czy położenie podstawnika w pierścieniu aromatycznym, jak w przypadku ILs pirydyniowych. W innych przypadkach stosowanie reguł Parthasarathy'ego jest dyskusyjne i często spotykane są trudne do przewidzenia wyjątki od reguły. Podobnie jak w pracy Dzidy i in. [8]

nie znajduje także potwierdzenia reguła, że im bardziej lepki ośrodek, tym wyższe c , chociaż przykład $[C_1C_2im][HOSO_3]$ względem innych ILs mógłby sugerować taką zależność. Wniosek co do tego, że reguły Parthasarathy'ego mają ograniczone zastosowanie w ILs są zbieżne zarówno w pracy Dzidy i in. jak i w Rozprawie. Korelacja c i zależnego od niego κ_S jest często wysoka, z kilkoma wyjątkami. Ogólnie sprawdza się także twierdzenie, że c maleje wraz ze wzrostem masy molowej, zaś fluorowane aniony wykazują niższe wartości c niż niezawierające atomów F o tej samej masie molowej (zależność wyraźnie widoczna dla perfluorowanych węglowodorów) [8]. Analizując zależność $c(T)$ można dojść do spójnego wniosku – prędkość dźwięku maleje ze wzrostem T , co jest typowe dla cieczy jonowych [8]. Dla wszystkich badanych ILs c maleje wraz ze wzrostem T , a charakterystyka jest w przybliżeniu liniowa, z wyjątkami w postaci odchyień od liniowości w niskich T dla niektórych ILs, dla których pomiary wykonano metodą grupową. Są to $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$, $[C_1C_2im][HOSO_3]$, $[C_1C_4im][PF_6]$ i $[C_1C_4im][PF_6]$. Zjawisko to zostanie przedyskutowane w rozdziale (3.8) – **Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne**.

3.3 Izobaryczna i izochoryczna pojemność cieplna, a struktura cieczy jonowych

Izobaryczna pojemność cieplna (C_p) niezbędna w metodzie akustycznej jest relatywnie prostym do wyznaczenia eksperymentalnego (rozdz. (2.3.4)). Jest ona parametrem fizycznym ważnym z punktu widzenia technologicznego – służy na przykład do przeprowadzania bilansu termicznego różnych procesów. W badaniach podstawowych jest z kolei parametrem odzwierciedlającym sumę oddziaływań indywidualów i ma ścisły związek z nieporządkiem – entropią, która rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Z kolei izochoryczna pojemność cieplna C_V definiowana jako pochodna energii wewnętrznej po temperaturze w stałej objętości, jest wielkością trudną do wyznaczenia eksperymentalnie, dlatego też dogodnie wyznacza się ją metodą akustyczną. Poniżej przeprowadzono analizę zależności struktura ILs – C_p i C_V . Ze względu na brak możliwości wykonania pracy objętościowej w procesie przyjmowania energii przez substancję, wartości C_V są niższe niż C_p .

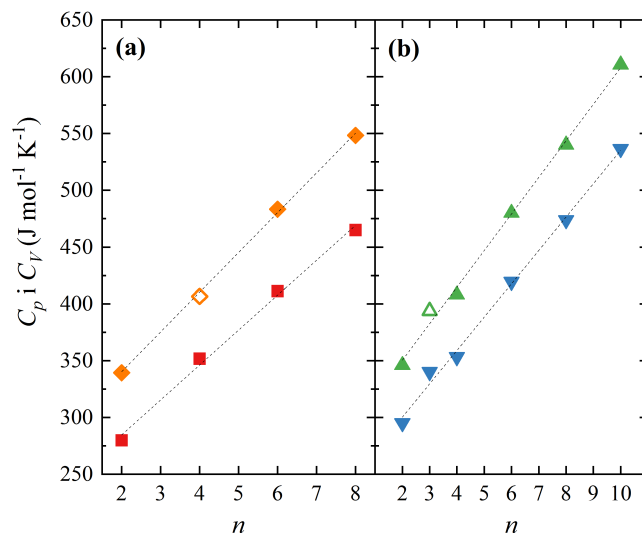
$[C_1^2C_4py][NTf_2]$, $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ i $[C_1^4C_4py][NTf_2]$. Szczególnie interesujący przykład wpływu struktury na izobaryczną pojemność cieplną cieczy jonowych wykazują trzy ILs pirydyniowe: $[C_1^2C_4py][NTf_2]$, $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ i $[C_1^4C_4py][NTf_2]$ (rys. (2.3c) i (2.4b)). Najwyższą wartość C_p wykazuje izomer $[C_1^2C_4py][NTf_2]$ i wynosi ona $596,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Pozostałe dwa izomery wykazują odpowiednio $581,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ i $583,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Względem izomeru $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ C_p dla $[C_1^2C_4py][NTf_2]$ jest wyższa o 2,5 % a dla $[C_1^4C_4py][NTf_2]$ wyższa jedynie o 0,28 %. Wartości C_p izomerów $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ i $[C_1^4C_4py][NTf_2]$ są bardzo zbliżone i można je traktować jako identyczne. Wobec deklarowanej niepewności C_p na poziomie $\pm 1 \%$ widać wyraźnie, że obserwowane efekty są rzeczywiste, a nie związane z niepewnością pomiaru, która jest niższa i wynosi maksymalnie $\pm 6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Warto nadmienić, że pomiary kalorymetryczne dla izomerów pirydyniowych były wykonane dwukrotnie z wykorzystaniem nowych próbek w celu upewnienia się, że obserwowane efekty nie są przypadkowe, a w wyniku uzyskano niemal identyczne rezultaty z różnicą na poziomie $2 - 3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Wszystkie trzy ILs posiadają ten sam anion $[NTf_2]^-$, wobec czego różnice w C_p przypisać można wpływowi struktury kationu pirydyniowego, a dokładniej położeniu podstawnika mety-

lowego w pierścieniu aromatycznym kationu pirydyniowego. W rozpatrywaniu tego typu efektów pomocny może być układ modelowy, jakim są izomery ksylenu zbadane przez Jaina i in. (1992) [334] z użyciem wysokiej klasy kalorymetru C 80 (Setaram) typu Tian-Calveta, a wcześniej przez Fortiera i Bensona (1980) [354]. Izomer z sąsiadującymi podstawnikami $-\text{CH}_3$, 1,2-dimetylobenzen, ma wyższą C_p ($187,52 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) niż izomery 1,3- i 1,4-dimetylobenzenu, które mają zbliżone C_p (odpowiednio $181,22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ i $182,00 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [334]. Wartości C_p względem izomeru 1,3- o najniższej C_p są wyższe odpowiednio o 3,4 % dla 1,2-dimetylobenzenu i 0,23 % dla 1,4-dimetylobenzenu. Wartości te są zaskakująco zgodne z efektami obserwowanymi w cieczach pirydyniowych. Jednakże ksylen jest układem niezawierającym heteroatomów, które mogą silnie wpływać na oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe. Takie oddziaływania mogą natomiast występować w izomerach dimetylopirydyny, a jej C_p zbadane zostały starannie przez Chirico i in. (1994) z wykorzystaniem kalorymetru adiabatycznego i dużych próbek (powyżej 40 g) o wysokiej czystości (>99,9 %) [355]. Okazuje się, że izomery o sąsiadujących grupach $-\text{CH}_3$, 2,3-dimetylopirydyna i 3,4-dimetylopirydyna wykazują najwyższe wartości C_p , a pozostałe cztery izomery o grupach $-\text{CH}_3$ odseparowanych o co najmniej jeden atom węgla lub azotu w pierścieniu aromatycznym (2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,5-dimetylopirydyna) wykazują C_p niemal jednakowe. Różnice względem izomeru 3,5-, który wykazuje najniższe C_p dla izomerów z sąsiadującymi grupami metylowymi wynoszą 4,0 % i 2,7 % odpowiednio dla izomerów 3,4- i 2,3-. Pozostałe izomery różnią się najwyżej o 0,34 %. Kluczowym czynnikiem dla wyższych wartości C_p jest zatem bliskość grup metylowych. Sama pozycja pojedynczej grupy metylowej w pierścieniu metylopirydyny nie ma znaczenia dla wartości C_p , jak wykazano na przykładzie 2-metylo-, 3-metylo- i 4-metylopirydyny [356]. W badanych ILs jeden łańcuch alkilowy usytuowany jest jednak na atomie azotu, a nie na atomie węgla, jak w rozważanych układach aromatycznych. Atom azotu może powodować zmianę gęstości elektronowej wewnątrz samego pierścienia jak i na łańcuchu alkilowym, co potwierdzają obliczone ładunki Mullikena na odpowiednich atomach. Jak wykazano w pracy Oстера i in. (2018) [357], zaburzeniu ulega także ładunek na łańcuchu alkilowym związanym z heteroatomem aż do trzeciego w kolejności węgla. Ładunek atomu azotu może być więc częściowo kompensowany przepływem ładunku z łańcucha alkilowego jak i poprzez π -sprężony pierścień aromatyczny. Prawdopodobna jest zatem hipoteza, że oddziaływania sąsiadujących grup $-\text{CH}_3$ przy jednej z nich zlokalizowanej na atomie azotu są podobne jak w przypadku sąsiadujących grup $-\text{CH}_3$ osadzonych na atomach węgla pierścienia aromatycznego. Decydujące zatem mogą być naprężenia wywołane oddziaływaniami sąsiadujących grup alkilowych, zawada steryczna i wysoka bariera energetyczna rotacji grup $-\text{CH}_3$, na co wskazują badania spektroskopowe metodą jonizacji przy zerowej energii kinetycznej, w których wyraźnie rozróżniono oddziaływania grup $-\text{CH}_3$ izomerów ksylenu [358]. Obserwacje zespołu Gómeza i in. (2020) [233] jest inna i szereguje on wzrost C_p dla izomerów pirydyniowych w następującym porządku $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2] > [\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2] > [\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$. Wnioski wyciągnięte przez autorów opierają się na pomiarach C_p wykonanych techniką DSC i z wysoką niepewnością $\pm 5 \%$, dlatego wpływ położenia podstawników metylowych nie został w pełni rozpoznany. Zależności C_V dla $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ są jak dla C_p . Wartości dla kolejnych izomerów wynoszą kolejno $519,3 \pm 6,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $507,3 \pm 6,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ i $506,2 \pm 6,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Największa różnica w C_V zachodzi pomiędzy izomerami $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ (a nie $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$) i wynosi $13,1 \pm 12,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, co jednak przy sumarycznej niepewności jest niewielkim efektem.

Ciekawym zjawiskiem jest także systematyczny wzrost wartości C_p dla szeregów homologicznych ILs. W Rozprawie przebadano trzy szeregi homologiczne ILs: ciecze imidazoliowe $[C_1C_n\text{im}]^+$ z anionami $[C(\text{CN})_3]^-$ oraz $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, a także ciecze *N*-alkilopirydyniowe z anionem $[\text{NTf}_2]^-$. Inne substancje dobrane w pary nie tworzą szeregów rozbudowanych dostatecznie, by analizować systematyczne zmiany C_p . Nowe zestawienia dla poszerzonych szeregów ILs $[C_1C_n\text{im}]^+$ z anionami $[C(\text{CN})_3]^-$ oraz $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ przedstawiono na rysunku (3.2).

$[C_1C_n\text{im}][C(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6$ i 8). W szeregu cieczy $[C_1C_n\text{im}][C(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6$ i 8) (rys. (2.3b) i (2.4a)) wzięto pod uwagę wcześniej pozyskane dane dla $[C_1C_2\text{im}][C(\text{CN})_3]$ od Zorębskiego i in. (2018) [231] oraz dane od Ayada i in. (2021) (C_p ekstrapolowano do $T = 298,15$ K, oryginalny zakres $303,15$ K– $338,15$ K) [242] i porównano je z danymi uzyskanymi dla $[C_1C_6\text{im}][C(\text{CN})_3]$ i $[C_1C_8\text{im}][C(\text{CN})_3]$. Metodą najmniejszych kwadratów do dopasowania liniowego uzyskano inkrement C_p przypadający na grupę $-\text{CH}_2-$ równy $35,2 \pm 0,8$ J mol⁻¹ K⁻¹. Wartości C_V w tym szeregu homologicznym także rosną systematycznie wraz ze wzrostem n , por. rys. (3.2). Jednak wyznaczony metodą regresji liniowej inkrement przypadający na grupę $-\text{CH}_2-$ wynosi $30,8 \pm 1,3$ J mol⁻¹ K⁻¹. Wartość ta jest więc nieco niższa niż wyznaczona dla C_p . Jest to spowodowane mniejszym nachyleniem krzywej $C_V(n)$, co z kolei może wynikać z zależności (1.27) i przeważającego wpływu mianownika $\rho\kappa_T$ nad licznikiem, w którym M jest stałe, zaś $\alpha_p(T)$ zmienia się słabo dla ILs. Iloraz inkrementów C_p/C_V wynosi $1,143 \pm 0,025$. Tym samym prawdopodobnie pierwszy raz analizowano dla ILs inkrementy C_V oraz ich iloraz, niemniej jednak Zorębski i in. ?? analizował wcześniej zależność $C_p - C_V$ w funkcji n .

$[C_1C_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 4, 6, 8$ i 10). Dla szeregu cieczy $[C_1C_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 4, 6$ i 8), który został przeanalizowany wcześniej przez Musiał i in. (2019) [228] dodano ciecz $[C_1C_3\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, która nie była wcześniej badana (rys. (2.3a) i (2.4c)). Metodą najmniejszych kwadratów do dopasowania liniowego w temperaturze $298,15$ K uzyskano inkrement $32,2 \pm 1,1$ J mol⁻¹ K⁻¹ na grupę $-\text{CH}_2-$. Wartość C_p dla $[C_1C_3\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ nie wpisuje się dokładnie we wzrostowy trend i jest nieco zawyżona względem innych homologów. Nie uwzględniając cieczy $[C_1C_3\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ inkrement ten wynosi $33,1 \pm 0,5$ J mol⁻¹ K⁻¹. Dla porównania w szeregu ILs $[C_1C_n\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ ($n = 3, 4, 6$ i 8) inkrement wynosi $33,3 \pm 0,7$ J mol⁻¹ K⁻¹ ($298,15$ K) [228]. W imidazoliowych bistriflimidkach odpowiedni efekt wzrostu C_p ze wzrostem długości łańcucha alkilowego wynosi wg Rocha i in. (2012) $31,5 \pm 0,2$ J mol⁻¹ K⁻¹ [359], a wg Paulechka i in. (2010) jest on równy $31,8 \pm 0,4$ J mol⁻¹ K⁻¹ [249]. Wybrane najlepszej jakości dane C_p [231, 360, 361] pozwoliły wyznaczyć dla cieczy $[C_1C_n\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ inkrement równy $31,4 \pm 5,5$ J mol⁻¹ K⁻¹, jednak ze stosunkowo wysoką niepewnością. Z kolei ILs *N*-alkilopirydyniowe wykazały wzrosty C_p na poziomie $30,6 \pm 1$ J mol⁻¹ K⁻¹ [230]. Homolog $[C_1C_3\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ jest jedyną ILs z nieparzystą liczbą węgli w łańcuchu metylowym. Niewykluczone jest odmienne zachowanie tego typu homologów w przypadku analizy C_p . Z powyższej analizy wynika, że inkrement C_p przypadający na grupę $-\text{CH}_2-$ mieści się w zakresie 31 J mol⁻¹ K⁻¹ – 36 J mol⁻¹ K⁻¹. Wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego rośnie także C_V (por. rys. (3.2)), które wykazuje inkrement wyznaczony metodą regresji liniowej przypadający na grupę $-\text{CH}_2-$ równy $29,5 \pm 1,2$ J mol⁻¹ K⁻¹. Dla tego szeregu homologicznego nachylenie krzywej regresji dopasowanej do C_V także jest nieco mniejsze, niż krzywej opisującej C_p . Ponownie, C_V dla $[C_1C_3\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ są nieco zawyżone, co nie budzi zdziwienia, gdyż C_V wyznaczone z zależności (1.27) w głównej mierze zależy od C_p . Iloraz inkrementów C_p/C_V wynosi $1,092 \pm 0,037$.



Rysunek 3.2. Molowe izobaryczne pojemności ciepłne C_p i molowe izochoryczne pojemności ciepłne C_V szeregów ILs w 298,15 K: a) $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6$ i 8). Seria danych oznaczona na pomarańczowo to C_p , zaś na czerwono to C_V . Symbol \bullet oznacza dane od Zorębskiego i in. [231], symbol \diamond oznacza dane od Ayada i in. (2021) [242], i b) $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 4, 6$ i 8). Seria danych oznaczona na zielono to C_p , zaś na niebiesko to C_V . Symbol \triangle oznacza wartość C_p dodaną do serii Musiał i in. (2019) [228]. Niepewności nie przekraczają rozmiaru symboli. Grafikę sporządzono na podstawie danych z [225]

$[\text{C}_1\text{C}_3\text{pip}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pip}][\text{NTf}_2]$. Pewną grupę stanowią ILs dobrane w homologiczne pary. W Rozprawie przedstawiono dwie ILs piperydyniowe – $[\text{C}_1\text{C}_3\text{pip}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pip}][\text{NTf}_2]$ (C_p na rys. (2.7c) i (2.4f)). Różnica w jednej jednostce $-\text{CH}_2-$ powoduje w tym przypadku zmianę C_p o $23,1 \pm 12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, zaś zamianę C_V o $20,5 \pm 18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (298,15 K), która jest obarczona znaczną niepewnością.

$[\text{S}_{222}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{S}_{122}][\text{NTf}_2]$. Ciecze sulfoniowe $[\text{S}_{222}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{S}_{122}][\text{NTf}_2]$ także różniące się jednostką $-\text{CH}_2-$ wykazują zmianę C_p o $27,2 \pm 10,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (298,15 K) (rys. (2.3d) i (2.4d)). Analogicznie C_V różni się o $23 \pm 11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

$[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$. ILs amoniowe $[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ różniące się trzema jednostkami $-\text{CH}_2-$ wykazują średnią różnicę w C_p na jednostkę $-\text{CH}_2-$ równą $44,6 \pm 13,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (298,15 K) (rys. (2.3d) i (2.4d)). Dla pary tej C_V różni się o $39 \pm 13 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (dla $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ wyznaczono C_V przy użyciu c z metody DSA oraz PEO, jednak uzyskane wartości nie wpływają na wartość różnicy w C_V między obiema ILs).

$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$. Dla pary ILs $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ na podstawie danych od Cwynara (2023) [226] oraz Calvara i in. (2013) [227] uzyskano średni inkrement na jednostkę $-\text{CH}_2-$ równy $58 \pm 22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (298,15 K) (rys. (2.3b) i (2.4a)). Różnica C_V dla tych ILs wynosi $52 \pm 22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$. Różniące się długością łańcuchów alkilowych w anionie ILs $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$ wykazują średni inkrement na poziomie $27,3 \pm 8,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (298,15 K) (rys. (2.3d) i (2.4e)). Z kolei różnica w C_V przypadająca na grupę $-\text{CH}_2-$ wynosi $26 \pm 9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Chociaż porównania dla par ILs obarczone są znaczną niepewnością, uwzględniając ją, wszystkie inkreментy mieszczą się w zakresie uzyskanych wartości dla bardziej rozbudowanych szeregów homologicznych. Wymagane są jednak dalsze badania szeregów homologicznych, by potwierdzić regularny wpływ jednostki $-\text{CH}_2-$ na wzrost C_p .

Porównanie C_p innych ILs prowadzi do wniosku, że im kation i anion złożone są z większej liczby atomów, a tym samym większej liczby wiązań chemicznych, tym większe wartości przyjmuje C_p . Dodatkowych informacji może udzielić porównanie właściwych izobarycznych pojemności cieplnych c_p . Szeregując wartości c_p w porządku rosnącym (**Dodatek A**, rozdział **(A6)**) zaobserwować można, że najwyższe wartości wykazują ciecze z anionami cyjankowymi $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ i $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$. Wysoką wartość c_p wykazują także alkilofosforany imidazoliowe $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$, niższą o ok. $100 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ poprzedniej grupy ILs. Środkowy przedział zajmują imidazoliowe sulfoniany i siarczany $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{HOSO}_3]^-$, z kolei najniższe wartości c_p wykazują ILs z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ i różnymi kationami. Anomalne zachowanie widoczne jest w przypadku cieczy amoniowych $[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$, które wykazują znaczne rozbieżności w c_p , w porównaniu do analogicznych ILs $[\text{S}_{222}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{S}_{122}][\text{NTf}_2]$.

Z dokonanych obserwacji wynika, że aniony z ugrupowaniami $-\text{C}\equiv\text{N}$ mają wyższe c_p . Z punktu widzenia powyższych rozważań interesująca jest perspektywa syntezy ILs z kationami aromatycznymi w pełni podstawionymi podstawnikami metylowymi w połączeniu z anionami $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ lub $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ i ich c_p . Przykładowo, IL z anionem tetracyjanoboranowym $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{B}(\text{CN})_4]$ wykazuje c_p równe $1804 \pm 28 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ (298,15 K) [362] i także wpisuje się w trend wysokich wartości c_p . Pokrewny anion tiocyjanianowy także, choć nieco słabiej, wpływa na wysokie wartości c_p [241].

Interesujące jest także rozpatrzenie wolumetrycznej izobarycznej pojemności cieplnej, iloczynu $c_p\rho$. Podobnie jednak jak inni autorzy [186, 231, 249] uzyskano dla każdej badanej IL wartości $c_p\rho$ bardzo zbliżone. Średnia wartość $c_p\rho$ w 298,15 K dla wszystkich 33 ILs wynosi $1,95 \pm 0,08 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. Oznacza to, że wysokie ρ związane jest z niską wartością c_p i odwrotnie. Taką wyraźną współzależność c_p i ρ potwierdza niemal stały iloczyn $c_p\rho$. Z punktu widzenia magazynowania energii cieplnej w określonej objętości ILs lub transportowania jej za pomocą rur lub wymienników ciepła okazuje się, że ten mało zmienny parametr jest nieistotny dla różnicowania, znaczenia nabierają inne parametry, jak przewodność cieplna, lepkość, liczba Prandtla (uwzględniająca oba parametry), czy stabilność termiczna ILs. Także korozyjność, czy cena substancji są niejednokrotnie decydujące. Na przykładzie 33 badanych ILs widać także, że masa molowa i C_p są w pewnym stopniu skorelowane ($R^2 = 0,68$). Zdecydowanie lepszą korelację wykazuje zależność $C_p(V_m)$ ($R^2 = 0,96$) i jest to spowodowane faktem, że zachodzi także swobodna zależność gęstości i masy molowej (im wyższe M tym wyższe ρ , $R^2 = 0,50$).

We wszystkich badanych ILs stosunek C_p/C_V przyjmuje wartości zbliżone ze średnią wartością na poziomie 1,156 i zmienia się w zakresie od $1,135 \pm 0,014 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ do $1,213 \pm 0,017 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, czyli jedynie o $\pm 3,9\%$. Nieco niższe wartości przyjmuje stosunek C_p/C_V dla porównań inkrementów w szeregach homologicznych $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6$ i 8) i $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 4, 6, 8$ i 10), jednakże uwzględniając niepewności, mieści się on w zakresie wartości wyznaczonych dla badanych ILs. Pamiętać należy, że stosunek C_p/C_V równy jest ilorazowi κ_T/κ_S . Szczegółowe dane zamieszczono w **Dodatku A**, w rozdziale **(A6)**.

3.4 Lepkość dynamiczna cieczy jonowych – parametr silnie zależny od struktury

Porównywanie graficzne lepkości cieczy jonowych jest nieco trudniejsze niż innych wielkości, gdyż dla substancji o tych samych kationach a różnych anionach η_s zmienia się nawet o kilka rzędów wielkości. Dlatego też w przypadku η_s postanowiono nieco inaczej prezentować dane, dobierając w grupy substancje o porównywalnym poziomie η_s . Starano się zachować przy tym logiczne zależności pomiędzy strukturami dobieranych substancji.

Analizę η_s warto rozpocząć od kationów, które wykazują mniejsze zróżnicowanie niż aniony obecne w ILs prezentowanych w Rozprawie.

$[C_1^2C_4py][NTf_2]$, $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ i $[C_1^4C_4py][NTf_2]$. Największe podobieństwo wykazują izomery ILs pirydyniowe o takiej samej liczbie atomów, a wspólny anion kieruje uwagę na wpływ kationu, który różni się położeniem podstawnika $-CH_3$ w pirydyniowym pierścieniu aromatycznym. Subtelne różnice struktury trzech ILs pirydyniowych $[C_1^2C_4py][NTf_2]$, $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ i $[C_1^4C_4py][NTf_2]$ przejawiają się także w lepkości tych cieczy (rys. (2.5c) i (2.6b)). Izomery te posiadają stosunkowo duży, słabo koordynujący anion $[NTf_2]^-$. Izomer $[C_1^2C_4py][NTf_2]$ wykazuje η_s wyższe o 70 % (298,15 K) względem izomeru $[C_1^4C_4py][NTf_2]$ o najniższej η_s , a $[C_1^3C_4py][NTf_2]$ wykazuje η_s wyższe o 14 %, co przedstawiono na rys. (2.6b). Taki sam rezultat uzyskał Bittner i in. (2012) [285], jednak autorzy nie analizują przyczyn tego zjawiska. Wpływ położenia podstawnika badał także Oliveira i in. (2010) [363] wskazując na dystrybucję ładunku elektronowego w pierścieniu pirydyniowym i większą ilość struktur rezonansowych dla izomerów z grupami $-CH_2-$ w pozycji *para* niż *meta*. Bardzo zbliżone zachowanie pod względem proporcji η_s wykazują izomery ksylenu [336], które można traktować jako układ odniesienia pozbawiony oddziaływań międzyjonowych. Izomer 1,2-dimetylobenzen wykazuje η_s wyższe o 30% od 1,3-dimetylobenzenu o najniższym η_s , z kolei 1,4-dimetylobenzen wykazuje η_s wyższe jedynie o 5% od 1,3-dimetylobenzenu. Układ ten przypomina badane ILs pirydyniowe pod względem proporcji η_s . W ksylenie jednak podczas przepływu cieczy tarcie ulegają obojętne molekuly. Natomiast w badanych ILs tarcie zachodzi pomiędzy indywiduami obdarzonymi ładunkiem elektrostatycznym, więc mogą ujawniać się większe względne różnice w wielkości η_s . Także względna wartość η_s jest dla badanych ILs o wiele wyższa. Co interesujące, w podobnym układzie, jakim jest 2-metylo-, 3-metylo- i 4-metylopirydyna η_s nie jest identyczna, lecz zależy od położenia podstawnika $-CH_3$ i rośnie w miarę oddalenia grupy $-CH_3$ od atomu azotu [364–367], w przeciwieństwie do C_p opisanych w rozdziale (3.3) – **Izobaryczna i izochoryczna pojemność cieplna, a struktura cieczy jonowych**. Za taki stan rzeczy może odpowiadać dostarczanie gęstości elektronowej przez podstawnik metylowy do pierścienia, której deficyt spowodowany przez heteroatom azotu jest najbardziej równomiernie kompensowany w 4-metylopirydynie, co ułatwia oddziaływania π - π (ang. π -stacking) [226]. Niestety nie są dostępne wartości η_s dla izomerów dimetylopirydyny, które mogłyby stanowić pomocną informację w analizie lepkości powyższych izomerów ILs. Podobne izomery ILs pirydyniowych z anionem tetrafluoroboranowym $[C_1^xC_4py][BF_4]$ ($x = 2, 3$ lub 4) zostały zbadane wcześniej przez Bandresa i in. (2011) [368]. W ich przypadku η_s przyjmuje jednak generalnie wyższe wartości. Tak jak w izomerach $[C_1^xC_4py][NTf_2]$ ($x = 2, 3$ lub 4), najwyższe η_s wykazuje izomer $[C_1^2C_4py][BF_4]$, a pozostałe dwa mają η_s niemal identyczne. Na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych autorzy

wskazują, że w każdym z izomerów dochodzi do utworzenia wiązań wodorowych między anionem $[\text{BF}_4]^-$ a atomami wodoru w pierścieniu aromatycznym [368]. Przepuszczalnie oddziaływania kationów i anionów w izomerach $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{BF}_4]$ są bardziej efektywne niż w pozostałych dwóch izomerach, w których grupy $-\text{CH}_3$ mogą stanowić zawady steryczne i jest to główny czynnik odpowiadający za wyższe wartości η_s izomeru $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{BF}_4]$ i izomeru $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ w analizowanym szeregu. Układ jeszcze bardziej złożony pod względem możliwości występowania różnych oddziaływań stanowią izomery ILs *N*-hydroksypropylo-*n*-metylopirydyniowe z anionem Cl^- i wykazują odmienny trend w η_s , w którym izomer z grupą $-\text{CH}_3$ w pozycji 4 ma najwyższą η_s , a pozostałe dwa podobną [369]. Anion Cl^- jest jednak bardzo mały w porównaniu do $[\text{NTf}_2]^-$ czy $[\text{BF}_4]^-$ i może oddziaływać z kationem w zupełnie inny sposób, a grupa hydroksylowa dodatkowo komplikuje sytuację. Wobec braku szczegółowych danych spektroskopowych czy obliczeń kwantowo-mechanicznych przyjąć zatem można, że za niższe wartości η_s izomerów $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ względem $[\text{C}_1^1\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ odpowiadają oddziaływania elektrostatyczne wzmocnione wiązaniami wodorowymi kationu i anionu, a zaburzone układem podstawników $-\text{CH}_3$ stanowiących zawadę steryczną.

Charakterystyczną grupą substancji są prezentowane w Rozprawie ILs o systematycznie rosnącej długości łańcucha alkilowego. Są to bistriflimidki *N*-alkilopirydyloniowe $[\text{C}_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$), triflany imidazoliowe $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$), tricyjanometaniowy imidazoliowy $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6, 8$) a także niektóre ILs tworzące homologiczne pary.

$[\text{C}_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$). ILs *N*-alkilopirydyloniowe widoczne na rys. (2.5c) oraz (2.6b) wykazują systematyczny wzrost η_s ze wzrostem długości łańcucha alkilowego osadzonego na atomie azotu. Porównanie ILs z szeregu $[\text{C}_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$) z izomerami ILs $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ prowadzi do następującej obserwacji: IL $[\text{C}_2^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ma najkrótszy łańcuch alkilowy i najniższe η_s . Lepkość IL $[\text{C}_4^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ plasuje się pomiędzy ILs $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ pomimo mniejszej liczby atomów C w łańcuchach alkilowych. Ciecz $[\text{C}_6^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ mimo najdłuższego łańcucha alkilowego, nie przewyższa η_s $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$. Nieoczywisty układ η_s w ILs pirydyloniowych można tłumaczyć tym, że dostępność większej powierzchni pierścienia pirydyloniowego w konfiguracji anion-nad-płaszczyzną oraz anion-w-płaszczyźnie w ILs $[\text{C}_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$) nie jest gwarantem utworzenia tak spójnej nadstruktury połączonej wiązaniami wodorowymi, jak w ILs $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, w których wiązania wodorowe tworzyć mogą już dwa podstawniki alkilowe i anion. Dodatkowo, dane eksperymentalne wskazują, że najtrwalszy układ anion-kation ze względu na wzajemne dopasowanie wykazuje izomer $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ – z sąsiadującymi grupami alkilowymi. Przemawia za tym także stopień upakowania tej IL wyrażony przez ρ , która jest większa względem dwóch pozostałych izomerów o ok. $14 \text{ kg}^3 \text{ m}^{-1}$. Znaczenie dla η_s może mieć także zawada steryczna wynikająca z naprężeń wzajemnie oddziałujących podstawników alkilowych. Prowadzi to do ogólnego wniosku, że odpowiednim podstawieniem pierścienia pirydyloniowego można regulować η_s .

$[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$). Najdłuższy szereg homologiczny stanowią triflany imidazoliowe $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$). Wzrost liczby grup $-\text{CH}_2-$ w alkilowym łańcuchu kationu prowadzi w tym przypadku do wykładniczego wzrostu η_s , co obrazuje rys. (2.5a) oraz (2.6e). Aniony $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ zdolne są do tworzenia wiązań wodorowych z wodorami łańcucha alkilowego [45]. Im dłuższy łańcuch alkilowy,

tym większe prawdopodobieństwo utworzenia wiązań, co może tłumaczyć wykładniczy wzrost η_s w szeregu ILs z anionem $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$. Jednakże występować może efekt konkurencyjny: dłuższy łańcuch alkilowy pozwala na segregację części obojętnej od części jonowej, zmniejszając prawdopodobieństwo spotkania się łańcuchów alkilowych z anionami. Wypadkowa tych interakcji może przejawiać się w obserwowanym wzroście η_s . Takie zachowanie η_s widoczne jest w szeregu homologicznym alkilosiarczanów imidazoliowych opisanych przez Costa i in. (2011) [303]. Wzrost η_s w tej grupie ILs wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego także jest wykładniczy, co nie jest zaskakujące, biorąc pod uwagę duże podobieństwo strukturalne alkilosiarczanów i triflanów.

$[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6, 8$). Z kolei dla ILs imidazoliowych z anionem $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6, 8$), przedstawionych na rys. (2.5b) oraz (2.6f) η_s nie zmienia się w sposób wykładniczy, jak w triflanach imidazoliowych. Wzrost η_s jest w przybliżeniu liniowy. ILs zawierające anion $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ o ładunku silnie zdelokalizowanym mają ograniczoną możliwość tworzenia wiązań wodorowych, również z udziałem łańcucha alkilowego. Według Chabana (2015) [370] jest to główna przyczyna niskich wartości η_s w ILs zawierających ten anion.

$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$. W parach o zmiennej ilości grup $-\text{CH}_2-$ η_s także rośnie ze wzrostem długości łańcucha alkilowego. Dwie ILs imidazoliowe: $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$, wykazują ponad dwukrotną różnicę w η_s (rys. (2.5b) oraz (2.6g)).

$[\text{C}_1\text{C}_3\text{pip}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pip}][\text{NTf}_2]$. Przykład ILs piperidyniowych: $[\text{C}_1\text{C}_3\text{pip}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pip}][\text{NTf}_2]$ wskazuje, że wydłużenie łańcucha alkilowego kationu już o jednostkę $-\text{CH}_2-$ w pewnym stopniu wpływa na wzrost η_s (o ok. 30%) (rys. (2.5c) oraz (2.6h)). W tych ILs o pierścieniach w pełni nasyconych, będących w istocie ILs amoniowymi o podstawnikach połączonych w cykl sześcioczłonowy, pierścienie te wykazują z tego powodu znaczną swobodę konformacyjną i nie są płaskie, lecz występują w różnych konformacjach [371]. Dlatego swobodne porównanie tych ILs do ILs piperidyniowych o pierścieniu aromatycznym i płaskim, choć z chmurami zdelokalizowanych π -elektronów, pozwala wysnuć wniosek, że swoboda konformacyjna pierścienia nasyconego znacząco wpływa na η_s .

$[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$. ILs amoniowe $[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ różniące się trzema grupami $-\text{CH}_2-$ w poszczególnych alkilach różnią się także η_s , które jest większe dla tej drugiej IL (rys. (2.5d) oraz (2.6c)). W bardziej złożonym kationie $[\text{N}_{2224}]^+$ wzrasta entropia związana z nieporządkiem konformacyjnym [353]. W $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ obserwuje się nie tylko wzrost długości łańcucha alkilowego, ale także zwiększenie symetrii kationu, która jest czynnikiem zwiększającym η_s [372]. Porównanie IL $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ o liniowych podstawnikach alkilowych z ILs piperidyniowymi o pierścieniu alkilowym jest uzasadnione, gdyż te ILs sumarycznie mają podstawniki o podobnej długości (odpowiednio 10, 9 i 10 atomów węgla). Widoczna jest pewna zależność – wartości η_s są zbliżone, jednak ILs piperidyniowe wykazują wyższe η_s dla tych samych ilości atomów C w podstawnikach. IL $[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$ z krótkimi podstawnikami i stosunkowo słabo ekranowanym atomem azotu ma η_s najniższą z amoniowych ILs, więc wydaje się, że kluczowe znaczenie ma kształt cykliczny podstawnika w ILs piperidyniowych. W porównaniu do ILs imidazoliowych z anionem $[\text{NTf}_2]^-$, ciecze amoniowe odznaczają się wyższą lepkością. Jest to związane z większym udziałem słabych sił dyspersyjnych van der Waalsa [279]. Zaś zakończenie łańcucha alkilowego należącego do kationu grupą hydroksylową, tak jak w przypadku cieczy opartych o strukturę choliny ($[\text{N}_{1112}(\text{OH})]^+$) przy identycznym anionie $[\text{NTf}_2]^-$ powoduje znaczny wzrost lepkości, co potwierdza hipotezę o znaczącym

wpływie wiązań wodorowych na lepkość cieczy jonowych [295].

[S₁₂₂][NTf₂] i **[S₂₂₂][NTf₂]**. W parze [S₁₂₂][NTf₂] i [S₂₂₂][NTf₂] (rys. (2.5d) oraz (2.6d)), pierwsza z wymienionych wykazuje wyższe wartości η_s niż druga, odpowiednio 40,33 mPa s i 33,48 mPa s (298,15 K). Jest to wyjątek od reguły, albowiem generalnie w przypadku cieczy jonowych z kationami sulfoniowymi i anionami [NTf₂]⁻ η_s rośnie wraz ze wzrostem długości łańcuchów alkilowych w kationie, ściślej wraz z dodaniem każdej kolejnej jednostki -CH₂- w ramach typoszeregu o ustalonej liczbie dwóch pozostałych łańcuchów alkilowych [353]. Poza tym występują jednak także inne wyjątki opisane w literaturze obserwowane dla ILs alkilosulfoniowych, np. w przypadku następujących po sobie cieczach z kationami [S₁₁₂]⁺ i [S₁₁₃]⁺ [203], czy też kationami [S₂₂₂]⁺ i [S₂₂₃]⁺, co wydaje się być związane z symetrią kationu – te bardziej symetryczne o zbliżonej liczbie grup -CH₂- wykazują wyższą lepkość [353], podobnie jak dla opisanych powyżej ILs amoniowych. Interesujący jest spadek η_s dla izomerów sulfoniowych ILs zawierających niewielką liczbę grup -CH₂-, a jej wzrost przy większych liczbach grup -CH₂- w podstawnikach alkilowych. Zależności są jednak nieregularne [353].

Analiza lepkości ILs z punktu widzenia długości łańcuchów alkilowych w kationie podejmowana była już wielokrotnie [203, 288, 303, 353, 363, 373] i prowadzi generalnie do spójnego wniosku: im dłuższy jest łańcuch alkilowy (najczęściej jako podstawnik w kationie), tym wyższa jest lepkość IL. Ciecze jonowe zawierające łańcuchy alkilowe o długości od C₁ do C₄ nieefektywnie tworzą domeny niepolarne oddzielone domenami polarnymi. Zwiększenie długości podstawnika alkilowego do 6 atomów węgla sprzyja już powstawaniu niepolarnych domen [136, 374]. Ilustruje to zamieszczony wcześniej rys. (3.1). Długie łańcuchy alkilowe wnoszą duży wkład w postaci oddziaływań van der Waalsa z sąsiadującymi łańcuchami [279]. Dodatkowo, długie łańcuchy alkilowe mają dużą swobodę rotacji, tym samym zmieniają kształt, zawijają się i płątają z innymi łańcuchami [45]. Tworzące się w ILs z długimi podstawnikami alkilowymi domeny niepolarne, które mogą być traktowane jako struktury supramolekularne nieco podobne do miceli w polarnym ośrodku ciekłym, także utrudniają ruch indywidualów podczas wymuszonego przepływu.

Dla różnych kationów przy wspólnym anionie wyraźny efekt zwiększenia lepkości związany jest z barierą energetyczną, większą dla kationów o złożonej konformacji, takich jak kationy piperdydniowe w porównaniu do kationów pirydydniowych z takimi samymi długościami podstawników alkilowych. Efekt ten zatem związany jest z aromatycznością pierścienia, która nadaje mu sztywność i planarność, pomimo występowania oddziaływań $\pi - \pi$ [234, 280]. Takie samo zachowanie wykazują ciecze o wspólnym anionie [NTf₂]⁻ i kationach imidazoliowym oraz pirolidyniowym z podstawnikami *N*-alkilowymi C₁C₃ i ich funkcjonalizowane warianty: [C₁C₂(OH)im]⁺ i [C₁C₂(OH)pyrr]⁺. Lepkość drugiej cieczy jest w temperaturze 293,15 K większa o ok. 13% [268]. Reguła ta sprawdza się także dla cieczy posiadających w strukturze kationu łańcuch alkilowy z eterowym atomem tlenu [375].

Wspólny kation, porównanie anionów. Zróżnicowanie anionów spotykanych w ILs jest dużo większe niż różnice w strukturach kationów o zmiennej długości podstawników alkilowych. Porównanie triflanów imidazoliowych (rys. (2.5a) oraz (2.6e)) z imidazoliowymi tricyjanometanianami (rys. (2.5b) oraz (2.6f)) wskazuje na znaczący wpływ anionu na wartości η_s . Anion [CF₃SO₃]⁻, pomimo liczby atomów (8) podobnej do anionu [C(CN)₃]⁻ (7), posiada jednak większą gęstość elektronów π , które zdelokalizowane są jedynie w obrębie atomów tlenu i siarki, a grupa -CF₃ przesuwając dodatkowo gęstość elektronową. Natomiast w anionie [C(CN)₃]⁻ elektrony π zdelokalizowane są w obrębie

całego planarnego anionu. Anion ten ma zdecydowanie mniejszy moment dipolowy niż anion $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, którego struktura jest wyraźnie spolaryzowana. W połączeniu z faktem, że ILs imidazoliowe z niepodstawionym protonem o charakterze kwasowym w pozycji 2-, który znajduje się w sąsiedztwie dwóch elektroujemnych atomów azotu heterocyklu, podatne są na tworzenie wiązań wodorowych z polarnymi anionami – donorami gęstości elektronowej, czyli akceptorami protonów [376]. W świetle powyższego zrozumiące stają się około czterokrotnie wyższe wartości η_s dla ILs imidazoliowych z anionami $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ względem $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$.

W trzech parach ILs z anionami cyjankowymi, mianowicie dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ oraz $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$, a także $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{N}(\text{CN})_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{C}(\text{CN})_3]$ (rys. (2.5b) oraz (2.6g)) można zaobserwować zależność: ILs z anionami $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ wykazują wyższe od kilku do kilkunastu % η_s w porównaniu do ILs z anionem $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$. Anion $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, mimo delokalizacji π -elektronów na całą strukturę, ma budowę kątową z atomem azotu pośrodku. Jest też mniejszy niż anion $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, przez co gęstość elektronowa w jego przypadku jest większa. Powoduje to silniejsze oddziaływania elektrostatyczne niż w anionie $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, stąd większa jest lepkość ILs z anionem $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$. Efekt ten można by także powiązać z większą masą molową anionu, co prześledzić można przy zestawieniu danych literaturowych z ILs o pokrewnych anionach: tiocyjanianem $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{SCN}]$ oraz tetracyjanoboranem $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{B}(\text{CN})_4]$. Razem ILs tworzą szereg o zwiększającej się liczbie jednostek –CN od 1 do 4. Najwyższe wartości η_s w 293,15 K wykazuje jednak $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($22,1 \pm 0,1$ mPa s) [377], dalej $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{SCN}]$ ($29,21 \pm 0,36$ mPa s) [248]. Jeszcze niższe η_s odpowiednio $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ ($17,45 \pm 0,26$ mPa s), następnie $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ($14,09 \pm 0,21$ mPa s). Wyraźne widać więc, że ani masa molowa anionu, ani wielkość jego struktury nie tłumaczą w pełni zależności η_s przy identycznym kationie. Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ jest jednak odmienny od pozostałych cyjankowych anionów – jego struktura jest tetraedryczna i stosunkowo sztywna przez delokalizację π -elektronów. Anion ten jest więc zdecydowanie większym indywiduum niż płaski trygonalny anion $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$. Podobne zachowanie wykazują ILs z kationem $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}]^+$ [261]. Oddziaływania π - π oraz wiązania wodorowe są czynnikami stabilizującymi ILs [378]. Jak wykazano metodami *ab initio* dynamiki molekularnej, w $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$, anion $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ jest w płaszczyźnie pierścienia przez 70% czasu i może w tym czasie tworzyć wiązania wodorowe z kwasowym protonem 2- imidazoliowym. Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ jako dużo większy, w płaszczyźnie pierścienia jest przez 60% czasu, przez co słabiej tworzy wiązania wodorowe będąc częściej nad pierścieniem konkurując z procesem π -stacking pierścieni imidazoliowych, niż anion $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ [378]. Wiązania wodorowe spośród anionów cyjankowych najchętniej są tworzone przez atom azotu anionu $[\text{SCN}]^-$ i terminalny (cyjankowy) atom azotu $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$. Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ tworzy tak słabe wiązania wodorowe, że większym prawdopodobieństwem (jak zalecają interpretować swoje wyniki autorzy) odznaczają się wiązania wodorowe atomu siarki w anionie $[\text{SCN}]^-$. Dodatkowo dla zobrażenia – prawdopodobieństwo utworzenia wiązania wodorowego pomiędzy protonem grupy –CH₃ kationu $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}]^+$ i anionów $[\text{SCN}]^-$ i $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ jest tak duże jak wiązanie wodorowe protonu 2- i anionu $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ [378]. Oddziaływania van der Waalsa zaczynają dominować przy większych anionach i wpływają na wzrost lepkości ILs. Zaś zwiększenie rozmiaru anionu redukuje siłę oddziaływań elektrostatycznych. Słuszne wydaje się więc stwierdzenie, że dla ILs cyjankowych lepkość jest wypadkową delikatnej równowagi różnych oddziaływań [261]. Udało się także otrzymać anion dicyjanofosforanowy $[\text{P}(\text{CN})_2]^-$ [379], lecz nie są znane żadne zawierające go ILs, które mogłyby rzucić nowe światło

na wpływ struktury na η_s anionów cyjankowych. Przypadkiem, w którym delokalizacja π -elektronów nie jest gwarantem niskich η_s jest przykład toluenosulfonianu imidazoliowego $[C_1C_2im][Tos]$ [248], który w anionie posiada układ pierścienia benzenowego sprzężonego z grupą sulfonową ze zdelokalizowanymi elektronami π . Układ aromatyczny prawdopodobnie także może brać udział w oddziaływaniach π - π także z pierścieniem imidazoliowym przyczyniając się do wysokich wartości η_s . Większe wartości η_s wykazują aniony o dużej symetrii lub bardziej kuliste, o niewielkiej masie molowej i bardziej skupionym ładunku niż duże aniony [380]. Jest to widoczne przy porównaniu anionów takich jak tetrafluoroboran $[BF_4]^-$ i tetracyjanoboran $[B(CN)_4]^-$ oraz $[PF_6]^-$ [261], który jest obecny w cieczy $[C_1C_4im][PF_6]$ (rys. (2.6j)). Udział oddziaływań elektrostatycznych w ILs jest najwyższy względem innych rodzajów oddziaływań. Bazując na obliczeniach DFT dla ILs $[C_1C_2im][BF_4]$ i $[C_1C_4im][PF_6]$ Dong i in. (2012) podają, że oddziaływania Coulombowskie mają około 70% udziału. Oznacza to, że pozostałe rodzaje oddziaływań także mają znaczny wpływ na strukturę wewnętrzną ILs [381], a ich proporcje mogą zmieniać się w zależności od budowy ILs, co pokazują poniższe przykłady. W grupie cieczy jonowych ze wspólnym kationem $[C_1C_4im]^+$ najwyższą η_s posiada ciecz $[C_1C_4im][PF_6]$, mniejszą $[C_1C_4im][CF_3SO_3]$, a ciecze z anionami $[N(CN)_2]^-$ i $[C(CN)_3]^-$ mają niemal identyczną η_s . Podobna tendencja została już zaobserwowana wcześniej dla dwóch pierwszych cieczy [295].

Wpływ wiązań wodorowych. Jak podkreśla Hunt i in. [45], wiązanie wodorowe to nie oddziaływanie ściśle specyficzne, lecz charakteryzuje się różną siłą i licznymi sposobami powstania z udziałem różnych atomów i atomu wodoru. Częstość nie jest liniowa. Spotykane są także chelatujące lub tzw. rozwidłone wiązania wodorowe. Co więcej, wiązania wodorowe między anionem i kationem – indywidualami obdarzonymi ładunkiem nie są takie same, jak wiązania wodorowe molekuł, np. alkoholi. Donorem protonu do wiązania wodorowego może być niemal dowolne wiązanie C–H. Dla przykładu w pierścieniu imidazoliowym każdy z wodorów może utworzyć wiązanie wodorowe. Możliwe są także wiązania wodorowe z udziałem atomów wodoru łańcuchów alkilowych. Oczywiście donorem protonu do wiązania wodorowego są także ugrupowania N–H, O–H, S–H [16]. Im bardziej kwasowy charakter protonu, lub im bardziej zasadowy akceptor, tym silniejszego wiązania wodorowego można się spodziewać [382]. Akceptorem wiązania wodorowego niekoniecznie musi być zasada posiadająca wolną parę elektronową, może to być przestrzeń wypełniona większą gęstością elektronową niż jej otoczenie, jak np. wiązanie wielokrotne, elektrony układu aromatycznego, czy też karben [45, 383]. Przykładem IL, w której występują różne wiązania wodorowe jest chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy $[C_1C_4im][Cl]$ [45]. Wiązania wodorowe pełnią ważną rolę w tworzeniu „struktury drugorzędowej” w ILs [45].

Imidazoliowe alkilofosforany $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$ i $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$ różniące się długością podstawnika alkilowego w anionie wykazują niemal dwukrotny wzrost η_s wraz z wydłużeniem podstawnika (rys. (2.6i)). Wydaje się to sugerować, że dla drugiej IL wiązania wodorowe mogą tworzyć jeszcze spójniejszą sieć, dzięki większej ilości donorów protonu pochodzących z łańcuchów alkilowych, przez co wzrasta η_s [303].

Obecność atomów tlenu w łańcuchu alkilowym generalnie powoduje wzrost lepkości cieczy jonowych, jak IL $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$ w porównaniu do jej prostszego analogu $[C_1C_2im][NTf_2]$ [384]. Jest to związane prawdopodobnie z możliwością utworzenia większej liczby wiązań wodorowych [385]. W tym przypadku atom tlenu może być donorem gęstości elektronowej, a atom wodoru grupy hydroksylowej jej akceptorem. Wprowadzenie do struktury kationu dwóch grup hydroksylowych dramatycznie zwiększa lepkość

substancji, co obrazuje przykład kationów piroolidyniowych [298]. Badania reologiczne i metodą spektroskopii dielektrycznej wskazują, że w $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$ agregaty utworzone na skutek powstawania wiązań wodorowych są małe (formują się głównie dimery), lub też powstała struktura supramolekularna jest krótko żyjąca [384]. Niemann i in. (2019) metodą dyfrakcji neutronowej zbadali podstawioną izotopowo IL posiadającą kation 1-(4-hydroksybutylo)-pirydyniowy $[C_4^1(OH)py][NTf_2]$, w której oddziaływania kationu pirydyniowego są skutecznie odseparowane długim łańcuchem alkilowym od grupy hydroksylowej [386]. Zaobserwowano krótsze wiązania wodorowe pomiędzy grupami $-OH$ dwóch kationów niż $-OH$ kationu i anionu, przy czym jedynie 13% – 20% kationów bierze udział we wspólnym oddziaływaniu. Dzięki obecności grupy $-OH$ kationy zdolne są do tworzenia dimerów lub trimerów. Wyniki badań wykazują wysoką zgodność z symulacjami wykonanymi metodą dynamiki molekularnej [386]. Badania te wskazują, że także w $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$ prawdopodobne są wzajemne oddziaływania grup hydroksylowych jak i grup $-OH$ z anionami. Jednak utworzenie połączenia eterowego, jak w $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$, prowadzi do zmniejszenia lepkości [385]. Hydroksylowa grupa funkcyjna została pozbawiona możliwości utworzenia wiązania wodorowego za pośrednictwem protonu, pełniącego rolę akceptora gęstości elektronowej. Nadmienić należy, że analiza lepkości pochodnych eterowych w poszczególnych szeregach homologicznych jest skomplikowana [375]. Intrygujący jest wpływ podstawienia łańcucha alkilowego grupą $-CN$. Ciecz jonowa bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-nitrylo-3-metyloimidazoliowy $[C_1(CN)C_1im][NTf_2]$ ma przykładowo w temperaturze 293,15 K lepkość wynoszącą 463,4 mPa s, czyli ponad 3 razy większą niż ciecz $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$. Efekt ten prawdopodobnie ma wytłumaczenie w ograniczonej mobilności łańcucha z podstawnikiem jak i zwiększonej sile oddziaływań międzyjonowych [297]. W ILs imidazoliowych początkowo zamiana grupy $-OH$ na eterową $-OCH_3$ prowadzi do zmniejszenia lepkości, jednak wydłużenie łańcucha alkilowego za eterowym atomem tlenu prowadzi do stopniowego jej wzrostu [49]. ILs imidazoliowe z eterowym atomem tlenu zdolne są do konkurowania z anionami w tworzeniu wiązań wodorowych z wodorem 2- pierścienia imidazoliowego. W konsekwencji możliwe jest powstanie dimerów kationów imidazoliowych z funkcjonalizacją [387].

Lepkość $[C_1C_2im][HOSO_3]$ osiąga najwyższe wartości w badanej serii. W porównaniu z innymi cieczami o identycznym kationie, których lepkość jest zdecydowanie niższa, wnioskować można, że to anion $[HOSO_3]^-$ ma kluczowy wpływ na η_s . Ze względu na brak podstawników alkilowych, które sterycznie utrudniają dostęp anionu do kationu można przypuszczać, że oddziaływania kulombowskie są w tym przypadku szczególnie silne [303]. Kluczową rolę może także pełnić atom wodoru w anionie, który z łatwością tworzy wiązania wodorowe w środowisku bogatym w atomy tlenu, będące donorami gęstości elektronowej [45, 388]. W rezultacie ciecz ta odznacza się także największą gęstością spośród cieczy o anionie (alkilo)siarczanowym [303]. Teoretycznie, możliwe jest przeniesienie protonu z jednego anionu na drugi, poprzez cofnięcie jego dysocjacji: $[HOSO_3]^- + [HOSO_3]^- \rightleftharpoons [(HO)_2SO_2] + [SO_4]^{2-}$. Ten ostatni anion, mając podwójny ładunek ujemny, mógłby oddziaływać elektrostatycznie z dwoma kationami imidazoliowymi, zaś wolny $[H_2SO_4]$ mógłby przyczynić się do tworzenia sieci wiązań wodorowych. Nie jest wiadome jednak, czy równowaga ta jest korzystna energetycznie. Badania spektroskopowe sugerują jednak równowagę powyższej reakcji przesuniętą na korzyść substratów, a odpowiadać za wysoką lepkość ma sieć wiązań wodorowych wytworzona przez anion $[HOSO_3]^-$ [389]. Wysokie η_s $[C_1C_2im][HOSO_3]$ jest zauważalne podczas operowania substancją i wyróżnia się spośród wszystkich badanych ILs.

Anion $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ obecny w ILs imidazoliowych i piroolidyniowych (rys. (2.6g)) łatwo tworzy wiązania wodorowe z wodorami pierścienia imidazoliowego, a także łańcucha alkilowego. Stosunkowo niewielka i kątowa struktura tego anionu umożliwia mu dopasowanie się do licznych wodorów w kationie imidazoliowym [387], co prawdopodobnie jest ważną przyczyną wyższych wartości η_s ILs z anionem $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ względem anionu $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$. Niemniej jednak wiązania wodorowe utworzone z udziałem dalszych atomów wodoru w łańcuchu alkilowym odznaczają się mniejszą siłą [45].

Warto zaznaczyć, że samo tworzenie wiązań wodorowych nie wpływa jednoznacznie na zwiększenie η_s . Jeśli wykluczy się możliwość tworzenia wiązań wodorowych, zmieni się prawdopodobieństwo przebywania anionu w określonej przestrzeni. Jeśli w chlorku 1,3-dimetyloimidazoliowym $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{Cl}]$ zastąpi się kwasowy proton 2-H grupą $-\text{CH}_3$, wówczas osłabieniu ulegną wiązania wodorowe, a anion Cl^- będzie preferował pozycję nad lub pod pierścieniem kationu zmniejszając swoją mobilność, stabilizując oddziaływanie elektrostatyczne i tym samym prowadząc do zwiększenia η_s względem $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{Cl}]$ [390]. Jeśli jednak weźmie się pod uwagę przeciwną sytuację na przykładzie octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{CH}_3\text{CO}_2]$, który tworzy wyjątkowo silne wiązania wodorowe, okazuje się, że η_s wynoszące 202 ± 12 mPa s (293,15 K) jest stosunkowo wysokie i efekt związany z przebywaniem anionu ponad płaszczyzną pierścienia zdaje się tracić na znaczeniu [391]. Warto zaznaczyć, że η_s dla ILs tworzących słabe wiązania wodorowe zdecydowanie słabiej maleje z temperaturą, w porównaniu do cieczy, w których występują silne wiązania wodorowe [392]. Chociaż wiązania wodorowe mają niewielki udział w we wszystkich oddziaływaniach występujących w ILs aprotycznych (dla wybranej grupy ILs wg Fumino i Ludwiga (2014) jest to jedynie ok. 10%), ich kierunkowość i występowanie w określonych miejscach znacząco wpływa na właściwości ILs [393].

Jak wykazał Bandres i in. (2010) [394], większy rozmiar anionu przy tym samym kationie nie wpływa na zwiększenie lepkości. Decydujące znaczenie w przypadku anionów ma ich zdolność do tworzenia wiązań wodorowych [45]. Takie zachowanie wykazuje na przykład $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{NTf}_2]$ [395]. Wskazanie jednej określonej cechy anionu, która ma dominujący wpływ na η_s nie zawsze jest możliwe. Jest to najczęściej wpływ różnych, związanych ze sobą czynników, takich jak budowa i ładunki jonów, ich polarność i struktury elektronowe, które odpowiadają za oddziaływania Kulombowskie, van der Waalsa, wodorowe, $\pi-\pi$. Obserwacje wskazują jednak na znaczący wpływ wiązań wodorowych na lepkość substancji [248].

Lepkość dynamiczna jest parametrem ILs, który jest silnie zależnym od ich struktury i dającym się tym samym regulować, co zgodne jest z przekonaniem o projektowalności właściwości ILs. Szczegółowa analiza relacji struktura–lepkość ILs jest także praktyczna – ze względu na możliwość wybrania optymalnej substancji do danego procesu syntetycznego, ekstrakcji czy elektrolitu o określonej zdolności do koordynacji lub solwatacji elektroaktywnych składników systemu. Jednakże, jak przyznają niektórzy autorzy, dokładna analiza relacji struktura–właściwości, nawet przy znajomości oddziaływań w skali mikro, jest zadaniem nietrywialnym [248, 387].

Samodyfuzja jonów. Bezpośrednio związanym z η_s czynnikiem jest samodyfuzja jonów. Z badań jak i obliczeń wykonanych przez Tsuzuki i in. (2009) [396], wynika, że kationy imidazoliowe i pirydiniowe wykazują wyższe współczynniki samodyfuzji (D) niż aniony $[\text{NTf}_2]^-$. Wśród kationów zaś wyższe (D) wykazują te z aromatycznym pierścieniem, w porównaniu do amoniowych. Natomiast kationy imidazoliowe z dłuższymi łańcuchami alkilowymi wykazują mniejsze (D), jednakże obliczone metodami dynamiki

molekularnej efektywne współczynniki dyfuzji dla następnych atomów węgla łańcucha alkilowego kationu imidazoliowego wykazują coraz wyższe wartości i są jednocześnie zdecydowanie wyższe niż atomów węgla pierścienia imidazoliowego. Łańcuchy alkilowe mają większą swobodę ruchu i wpływają na nie słabe oddziaływania dyspersyjne, w przeciwieństwie do obdarzonych ładunkiem pierścieni aromatycznych. Sumarycznie, transport w ILs zależy od kształtu jonu, jego rozmiaru i ładunku [396]. Z samodyfuzją jonów związana jest bezpośrednio przewodność elektrolityczna. Im wyższa samodyfuzja jonów, tym wyższa przewodność elektrolityczna obserwowana makroskopowo [48].

Jak wykazano w powyższej analizie struktury substancji względem jej lepkości, znaczenie ma zarówno budowa kationu jak i anionu. Kationy o pierścieniu nasyconym wykazują znaczny nieporządek konformacyjny, przy czym im większy rozmiar pierścienia, a tym samym ilość jednostek $-\text{CH}_2$, tym większa lepkość substancji. Z kolei kationy imidazoliowe są donorami protonu tworzącego wiązania wodorowe z akceptorami. Lepkość cieczy imidazoliowych z identycznymi kationami zmienia się z długością podstawników alkilowych. Interesujący jest fakt, że długość podstawnika alkilowego wpływa także na szybkość destylacji ILs w podwyższonej T i dostatecznie niskim ciśnieniu [56]. Także wpływ grup funkcyjnych w podstawniku alkilowym jest znaczny, w powyższym przypadku decydująca jest możliwość wytworzenia dodatkowych wiązań wodorowych. W kationach amoniowych i sulfoniowych główną rolę odgrywają oddziaływania Van der Waalsa, których sumaryczna energia rośnie wraz z długością łańcuchów alkilowych, przy czym znaczenie ma także symetria kationu. Izomery konstytucyjne cieczy pirydyniowych o takiej samej długości podstawników alkilowych ze wspólnym anionem wykazują różną lepkość w zależności od położenia podstawnika metylowego, co znacząco wpływa na symetrię kationu. Interesujący jest efekt izomeryzacji łańcucha alkilowego na lepkość cieczy jonowych. W zależności czy kation jest aromatyczny czy nie jest, lepkość cieczy z łańcuchami rozgałęzionymi jest odpowiednio większa lub mniejsza od prostoliniowych odpowiedników [280]. Szersza analiza lepkości cieczy jonowych wymagałaby znajomości parametrów molekularnych, takich jak moment dipolowy i rozkład gęstości elektronów, objętość jonów i ich asymetria, a także możliwe równowagi konformacyjne [298, 397], co wymagałoby licznych dodatkowych badań i obliczeń.

3.5 Izobaryczna rozszerzalność i izotermiczna ściśliwość – dwie strony medalu

Stałe termofizyczne α_p oraz κ_T dotyczą zmian objętości ośrodka, w zależności od parametru, który jest zmieniany – T lub p , dogodna jest więc analiza tych dwóch wielkości poprzez zestawienie ich, jak pokazano to na rysunku (3.3). Wszystkie współczynniki α_p w tym rozdziale dla wygody pomnożono przez 10^4 , zaś współczynniki κ_T wyrażone są w TPa^{-1} . Wartości α_p zostały obliczone przy użyciu równania (1.25) z zastosowaniem różniczkowania analitycznego wielomianu drugiego stopnia dopasowanego do danych eksperymentalnych. Gęstość, która została aproksymowana wielomianem drugiego stopnia wyznaczana jest z wysoką dokładnością, jednak obliczone wartości α_p zawsze obarczone są niepewnościami spowodowanymi operacją różniczkowania. Wartości κ_T wyznaczone przy użyciu równania (1.24) niepewnościami pochodzącymi głównie z κ_S , które ma najwyższy wkład w wartość κ_T (por. (1.5)) – **Metoda akustyczna w wyznaczaniu parametrów termodynamicznych**. Obok ρ do obliczenia κ_S potrzebna jest znajomość prędkości ultradźwięków. Wartości c pochodzą z eksperymentów PEO lub DSA, jednak w przy-

padku pięciu ILs: $[C_1C_4im][PF_6]$, $[N_{2224}][NTf_2]$, $[C_1C_4pip][NTf_2]$, $[C_1C_2im][HOSO_3]$ i $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$ do wyznaczenia α_p oraz κ_T wykorzystano zarówno c z metody DSA jak i PEO. Inną wielkością związaną w zależności (1.24) jest C_p , które częstokroć obarczone jest największymi niepewnościami spośród wszystkich wielkości fizycznych stosowanych w metodzie akustycznej, jednak drugi człon addytywny równania (1.24) ma niewielki wkład w jego sumaryczną wartość.

Dla każdej z badanych ILs α_p maleje wraz z temperaturą i w przybliżeniu zmienia się w sposób liniowy (por. rys. (2.18)). Podobnie liniowo zmienia się κ_T , rosnąc wraz z T (por. rys. (2.21)). Już na pierwszy rzut oka na rysunku (3.3) widoczna jest wyraźna zależność – ILs, które mają wysokie wartości α_p , wykazują także wysokie wartości κ_T . Takich ILs jest najwięcej w badanej grupie i trudno znaleźć jeden strukturalny wyróżnik, który by za to odpowiadał. Najwyższe wartości α_p wykazuje $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$ ($6,790 \pm 0,062 \text{ K}^{-1}$), dalej $[C_1^4C_4py][NTf_2]$ ($6,638 \pm 0,054 \text{ K}^{-1}$) oraz $[S_{222}][NTf_2]$ ($6,624 \pm 0,043 \text{ K}^{-1}$).

Najniższe wartości α_p wykazuje ciecz $[C_1C_2im][HOSO_3]$ ($4,545 \pm 0,096 \text{ K}^{-1}$) i wyraźnie odstaje od pozostałych. Charakteryzuje się ona tym, że wytwarza gęstą sieć wiązań wodorowych wpływających na właściwości tej IL (por. rozdział (3.4)). Po niej kolejno najniższe wartości α_p należą do ILs $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$ ($5,399 \pm 0,067 \text{ K}^{-1}$) i $[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$ ($5,550 \pm 0,051 \text{ K}^{-1}$). Zaraz po nich następują imidazoliowe alkilofosforany: $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$ i $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$.

Najwyższe, bardzo zbliżone wartości κ_T wykazują ILs $[N_{1114}][NTf_2]$ ($539,4 \pm 1,7 \text{ TPa}^{-1}$), $[C_6^1py][NTf_2]$ ($538,5 \pm 1,7 \text{ TPa}^{-1}$), a także $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$ ($535,5 \pm 2,2 \text{ TPa}^{-1}$). Najniższe κ_T , wyznaczone w oparciu o dane c pozyskane przy pomocy metody DMA należy do $[C_1C_2im][HOSO_3]$ ($224,7 \pm 1,8 \text{ TPa}^{-1}$), jednakże porównanie κ_T z metody PEO prowadzi do wniosku, że wartość ta, wobec ($227,3 \pm 1,8 \text{ TPa}^{-1}$) jest zaniżona o 1,14%. Jest to znacząca różnica, biorąc pod uwagę typowe niepewności κ_T , które są mniejsze niż $\pm 0,5\%$, jeśli uzyskiwane są drogą metody akustycznej przy dostępności dobrej jakości C_p oraz ρ (z niepewnościami nie większymi niż $\pm 1\%$ i $\pm 0,01\%$). Z analizy dyspersji c przeprowadzonej w rozdziale (3.8) – **Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne** wynika, że nawet wartość c z metody PEO została zarejestrowana w obszarze relaksacyjnym, co przy wysokiej amplitudzie relaksacji oznacza wpływ tego procesu na rejestrowane c , które jest za wysokie, a tym samym κ_T ma zaniżone wartości. Niemniej jednak jest to przykład, który obrazuje jak duże znaczenie ma poprawne wykonywanie pomiarów c , to znaczy: poza obszarem relaksacji ultradźwiękowej, przy dostatecznie niskich f . Jeśli nie są dostępne spektroskopowe dane o absorpcji ultradźwięków w funkcji f , posłużyć się można regułami sformułowanymi w rozdziale (3.8) – **Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne**, mówiącymi o możliwości wystąpienia procesu relaksacyjnego i jego wpływie na c i inne wielkości. Sumarycznie, z punktu widzenia inżynierskiego, kiedy potrzebne są dane κ_T do oszacowania zastosowania ILs w jakimś procesie, można posłużyć się takimi obciążonymi dużą niepewnością wartościami. Jeśli jednak wykorzystanoby IL o jeszcze wyższej η_s niż $[C_1C_2im][HOSO_3]$ (lub w zakresie niższych T) z ogromnym prawdopodobieństwem wysokie będą wartości α_{exp} , ujawniając także proces relaksacyjny. Kolejno wyższe wartości κ_T przedstawia $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$ ($297,0 \pm 1,3 \text{ TPa}^{-1}$), która to IL tworzy już wiązania wodorowe znacznie słabsze, jednak nadal obecne dzięki korzystnej proporcji atomów tlenu w anionie do donorów protonu (protony kationu jak i alkilowej grupy $-CH_3$). Kolejną IL, już o wyraźnie wyższych wartościach κ_T jest $[C_1C_2im][N(CN)_2]$ ($338,9 \pm 1,1 \text{ TPa}^{-1}$).

Porównanie α_p oraz κ_T dla ILs zestawionych w szeregach homologicznych lub parach

dostarcza bardziej szczegółowych informacji.

$[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$. Izomery pirydyniowe $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ wykazują wzrost α_p (rys. (2.18a)) w miarę oddalania się grup alkilowych w kationie (odpowiednio $(6,478 \pm 0,061 \text{ K}^{-1})$, $(6,540 \pm 0,061 \text{ K}^{-1})$ i $(6,638 \pm 0,054 \text{ K}^{-1})$), co prawdopodobnie spowodowane jest coraz mniejszym ich wzajemnym oddziaływaniem [358]. Różnice są jednak subtelne i niewiele przekraczają niepewności tych wartości. Natomiast κ_T (rys. (2.21a)) dla izomeru $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ jest zdecydowanie mniejsze ($488,4 \pm 1,6 \text{ TPa}^{-1}$) niż w dwóch pozostałych (odpowiednio $521,8 \pm 1,5 \text{ TPa}^{-1}$ i $519,3 \pm 1,5 \text{ TPa}^{-1}$). Wynika to z faktu, że w izomerze $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ grupy alkilowe wykazują ograniczoną swobodę rotacji, co zostało wcześniej pokazane na przykładzie izomerów ksylenu [358].

$[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$). W szeregu homologicznym $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$) α_p (rys. (2.18b)) rośnie wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego od $6,085 \pm 0,036 \text{ K}^{-1}$ dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, do $6,406 \pm 0,072 \text{ K}^{-1}$ dla $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, przy czym homologi $[\text{C}_1\text{C}_3\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ wykazują wartości takie same ($6,160 \pm 0,069 \text{ K}^{-1}$ i $\pm 0,056 \text{ K}^{-1}$). Wzrost T , przyczyniający się do zwiększonej rotacji łańcucha alkilowego jako główny czynnik, wpływa na szybsze zwiększanie objętości homologów z dłuższym łańcuchem [45]. Podobnie κ_T (rys. (2.21b)) zmienia się w sposób systematyczny, rosnąc od 3% do 7%. Wydłużenie łańcucha alkilowego sprawia, że substancja staje się coraz bardziej ściśliwa, co prawdopodobnie wynika z faktu, że łańcuchy alkilowe, mając dużą swobodę rotacji, nie pakują się ciasno w fazie ciekłej (por. rozdz. (3.1) – **Gęstość a struktura badanych cieczy jonowych**).

$[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6$ i 8). Inne zależności przedstawia szereg homologiczny $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6$ i 8), w którym α_p (rys. (2.18c)) zdaje się maleć od $6,547 \pm 0,027 \text{ K}^{-1}$ dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ do $6,438 \pm 0,100 \text{ K}^{-1}$ dla $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$. Biorąc jednak pod uwagę niepewności α_p , można przyjąć, że jest ono zasadniczo stałe dla tego szeregu homologicznego. Taka sama zależność widoczna jest w T 363,15 K. Mając na uwadze anion $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, który jest słabo koordynujący, nie tworzący wiązań wodorowych i o zdelokalizowanym ładunku z powodu całościowego π -sprzężenia, można podjąć próbę wytłumaczenia tego zjawiska. Być może przyczyną takiego stanu rzeczy jest zmieniający się czas (prawdopodobieństwo) przebywania tego anionu nad lub pod płaszczyzną pierścienia lub obok niego, kompensujący wpływ długości łańcucha alkilowego (por. dyskusja w rozdziale (3.4) – **Lepkość dynamiczna cieczy jonowych – parametr silnie zależny od struktury**). Interesujące jest to, że w tym przypadku, w przeciwieństwie do ILs imidazoliowych z anionem $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, nie ujawnia się wyraźny wpływ wzrostu długości łańcucha alkilowego. Jest to zachowanie odmienne także od homologów imidazoliowych z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ [136]. Wartości κ_T są wyraźnie rosnące wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego, od $399,5 \pm 1,2 \text{ TPa}^{-1}$ dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ do $453,7 \pm 2,6 \text{ TPa}^{-1}$ i jest to zachowanie podobne do ILs z anionem $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$.

$[\text{C}_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$). Szereg homologiczny ILs pirydyniowych $[\text{C}_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$) wykazuje wzrost α_p (rys. (2.18a)) wraz z wydłużaniem podstawnika alkilowego i zmienia się ono od $6,488 \pm 0,039 \text{ K}^{-1}$ dla $[\text{C}_2^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ do $6,553 \pm 0,069 \text{ K}^{-1}$ dla $[\text{C}_6^1\text{py}][\text{NTf}_2]$. Zmiany te są więc subtelne, mieszczące się w niepewności α_p . Porównanie κ_T (rys. (2.21a)) prowadzi do podobnej konkluzji: najniższe wartości wykazuje $[\text{C}_2^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($470,9 \pm 1,2 \text{ TPa}^{-1}$) a najwyższe $[\text{C}_6^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($538,5 \pm 1,7 \text{ TPa}^{-1}$). Ponownie, dłuższy łańcuch alkilowy przyczynia się do większej rozszerzalności izobarycznej cieczy i mniejszej ściśliwości izotermicznej.

$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$. Porównując te ILs można dokonać podob-

nych obserwacji. W ILs $[C_1C_2im][N(CN)_2]$ i $[C_1C_4im][N(CN)_2]$ zmiany α_p (rys. (2.18c)) są subtelne (wynosi ono odpowiednio $6,024 \pm 0,033 K^{-1}$ i $6,008 \pm 0,036 K^{-1}$). Wartości są na tyle podobne, że ze względu na niepewności są trudne do rozróżnienia. Z drugiej strony κ_T (rys. (2.21c)) jest wyraźnie większe dla $[C_1C_4im][N(CN)_2]$ (odpowiednio $338,9 \pm 1,1 TPa^{-1}$ i $368,2 \pm 3,0 TPa^{-1}$).

$[C_1C_3pip][NTf_2]$ i $[C_1C_4pip][NTf_2]$. Różniące się jedynie jedną grupą $-CH_2-$ $[C_1C_3pip][NTf_2]$ i $[C_1C_4pip][NTf_2]$ wykazują α_p (rys. (2.18f)) na zbliżonym poziomie, równe odpowiednio $6,276 \pm 0,050 K^{-1}$ i $6,285 \pm 0,062 K^{-1}$, zaś κ_T (rys. (2.21f)) jest większe dla drugiej IL (odpowiednio $484,0 \pm 1,4 TPa^{-1}$ i $494,4 \pm 1,9 TPa^{-1}$). Ciecze piperydyniowe pod względem rozmiaru pierścienia podobne są do aromatycznych ILs pirydyniowych o wspólnym anionie $[NTf_2]^-$. Wartości α_p są dla ILs piperydyniowych mniejsze o ok. $0,2-0,3 K^{-1}$. Natomiast wartości κ_T są porównywalne, jedynie nieco mniejsze dla ILs piperydyniowych.

$[S_{122}][NTf_2]$ i $[S_{222}][NTf_2]$. Wartości α_p (rys. (2.18d)) i κ_T (rys. (2.21d)) nie budzą zdziwienia nawet w przypadku ILs sulfoniowych: $[S_{122}][NTf_2]$ i $[S_{222}][NTf_2]$ (wykazujące nieregularne zależności ρ , η czy c), które rosną wyraźnie wraz ze wzrostem łańcucha alkilowego (odpowiednio $6,549 \pm 0,055 K^{-1}$ i $6,624 \pm 0,043 K^{-1}$ dla α_p oraz $502,9 \pm 1,4 TPa^{-1}$ i $511,2 \pm 1,4 TPa^{-1}$ dla κ_T).

$[N_{1114}][NTf_2]$ i $[N_{2224}][NTf_2]$. Dla pary $[N_{1114}][NTf_2]$ i $[N_{2224}][NTf_2]$ zmiany α_p (rys. (2.18d)) zaznaczają się wyraźnie (odpowiednio $6,388 \pm 0,065 K^{-1}$ i $6,471 \pm 0,045 K^{-1}$), co wobec różnicy trzech grup $-CH_2-$ jest zrozumiałe. Natomiast κ_T (rys. (2.21d)) wykazuje pewną anomalię względem dotychczas analizowanych ILs i jest mniejsze dla drugiej cieczy (odpowiednio $539,3 \pm 1,7 TPa^{-1}$ i $508,9 \pm 1,7 TPa^{-1}$ (PEO)). Na przykładzie innych wielkości opisanych wcześniej widać, że właściwości ILs sulfoniowych i amoniowych w szeregach homologicznych nie zmieniają się w sposób oczywisty i przewidywalny. Można pokusić się o stwierdzenie, że druga ciecz jest mniej ściśliwa, kiedy kation osiąga wyższą symetrię. Różnice w wyznaczeniu κ_T w zależności od metody pomiaru c są nieznaczne i wynoszą $0,2\%$, co nie budzi zdziwienia wobec faktu, że proces relaksacyjny omawiany w rozdziale (3.8) – **Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne** jest oddalony w stronę wyższych częstotliwości niż analityczne używane przy wyznaczaniu c , zaś różnice w c mieszczą się w sumarycznej niepewności obu metod (DSA i PEO).

$[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$ i $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$. W pokrewnych ILs funkcjonalizowanych $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$ i $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$ różnice w stałych termofizycznych są wyraźne. Dla pierwszej z nich α_p (rys. (2.18f)) wynosi $6,328 \pm 0,084 K^{-1}$, a dla drugiej $6,790 \pm 0,062 K^{-1}$. Utworzenie połączenia eterowego w tym przypadku wyraźnie wpływa na zwiększenie rozszerzalności izobarycznej. Dzięki temu zabiegowi zmniejszona zostaje zdolność do tworzenia wiązań wodorowych, zaś połączenie eterowe wykazuje znaczną elastyczność [353]. Podobnie kształtują się zmiany κ_T (rys. (2.21f)), które dla $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$ jest mniejsze niż dla $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$ (odpowiednio $426,1 \pm 1,7 TPa^{-1}$ i $486,9 \pm 1,8 TPa^{-1}$). Przykład ten pokazuje, że funkcjonalizacja polegająca na dodaniu niewielkiej grupy w kationie wydajnie zmienia właściwości IL, także te opisane w poprzednich rozdziałach. Porównując powyższe dwie ILs z pokrewnymi niefunkcjonalizowanymi odpowiednikami: $[C_1C_2im][NTf_2]$ i $[C_1C_4im][NTf_2]$, których α_p wynosi kolejno $6,653 K^{-1}$ i $6,667 K^{-1}$ zaś κ_T $494,4 TPa^{-1}$ i $529,7 TPa^{-1}$ można zauważyć pewne prawidłowości. Dodanie ugrupowania $-OCH_3$ wydajnie zwiększa α_p , zaś grupa $-OH$ obniża ją, natomiast κ_T nie jest wyższe dla IL $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$ o łańcuchu mającym długość porównywalną do czterowęglowego łańcucha alkilowego

w $[C_1C_4im][NTf_2]$, a funkcjonalizacja grupą $-OH$ obniża wydajnie κ_T , prawdopodobnie dzięki lepszemu upakowaniu spowodowanemu obecnością wiązań wodorowych.

$[C_1C_2im][HOSO_3]$ i $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$. Jak wynika z rys. (3.3) ILs siarczanowe $[C_1C_2im][HOSO_3]$ i $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$ wykazują najniższe wartości zarówno α_p , jak i κ_T spośród wszystkich badanych ILs, przy czym pierwsza z ILs ma je najniższe. Wartości α_p (rys. (2.18e)), które wynoszą odpowiednio $4,545 \pm 0,096 K^{-1}$ i $5,399 \pm 0,067 K^{-1}$ różnią się aż o ok. 15%. Dalsze wydłużanie łańcucha alkilowego w anionie prowadzi do wzrostu α_p , jednak różnice pomiędzy dalszymi homologami są znacznie mniejsze [303]. Także znacząco różni się κ_T (rys. (2.21e)), przy czym dla $[C_1C_2im][HOSO_3]$ zostało ono obliczone bazując na dwóch seriach c – z eksperymentu DSA i PEO. Dla $[C_1C_2im][HOSO_3]$ κ_T wynosi odpowiednio $224,7 \pm 1,3 TPa^{-1}$ i $227,3 \pm 1,3 TPa^{-1}$, a dla $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$ wynosi ono $297,0 \pm 1,3 TPa^{-1}$. Różnica w κ_T dla $[C_1C_2im][HOSO_3]$ wynikająca z zastosowania odmiennych metod pomiaru c wynosi więc $2,6 TPa^{-1}$, zaś sumaryczna niepewność obu wartości κ_T równa jest także $2,6 TPa^{-1}$. Prowadzi to do wniosku, że mimo znacznej dyspersji $c(f)$ opisanej w rozdziale (3.8) – **Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne**, jaka zachodzi w tej IL, obserwowane różnice w κ_T nie są tak rażące i mieszczą się w niepewnościach pomiarów. Jest to jednak wartość κ_T wyznaczona dla 298,15 K, zaś dla 293,15 K (najniższa, dla jakiej obliczono obie wartości κ_T) wynosi już $3,3 TPa^{-1}$ przekraczając niepewności pomiaru. Warto zaznaczyć, że choć κ_T wyznaczone na podstawie c z metody PEO jest bliższe prawidłowej wartości, to jednak ze względu na proces relaksacyjny o dużej amplitudzie, który pojawia się przy niezwykle niskich f także jest zaniżone. Aby uzyskać prawidłową wartość κ_T należałoby wykonać pomiar c przy pomocy aparatury bazującej na metodzie fazowej przy możliwie niskich f , znacząco poniżej 1 MHz. Na potrzeby inżynierskie wydaje się także uzasadnione przeprowadzenie ekstrapolacji zależności $\kappa_T(T)$ w stronę niższych temperatur.

$[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$ i $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$. Imidazoliowe ILs z anionami alkilofosforanowymi: $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$ i $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$ przejawiają stosunkowo niskie α_p (rys. (2.18e)), które wynoszą kolejno $5,621 \pm 0,059 K^{-1}$ i $5,96 \pm 0,11 K^{-1}$. Także w tym przypadku sprawdza się prawidłowość, że ILs z dłuższymi łańcuchami alkilowymi mają wyższe wartości α_p , nawet jeśli łańcuchy te znajdują się w anionie. Podobny wniosek dostarcza porównanie wartości κ_T (rys. (2.21e)), które dla pierwszej IL wynosi $351,3 \pm 1,2 TPa^{-1}$, a dla drugiej $437,2 \pm 2,1 TPa^{-1}$ oraz $440,5 \pm 1,6 TPa^{-1}$, gdyż wartości te wyznaczono w oparciu o pomiary c metodą DSA i PEO. Pierwsza z powyższych ILs ma wyraźnie mniejszą ściśliwość, co także zgadza się z dotychczasowymi obserwacjami dotyczącymi długości łańcucha alkilowego. Porównanie κ_T wyznaczonych w oparciu o metodę DSA i PEO pozwala stwierdzić, że różnice obu wartości są mniejsze niż sumaryczna ich niepewność, także w $T = 293,15 K$ (por. **Dodatek A**, rozdz. (A11)).

$[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$ i $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$. Ciecze pirolidyniowe $[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$ i $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$ ujawniają różnice w anionach cyjankowych. W ich przypadku α_p (rys. (2.18c)) dla pierwszej z nich jest zdecydowanie mniejsze niż dla drugiej ($5,550 \pm 0,051 K^{-1}$ i $6,136 \pm 0,059 K^{-1}$). Anion $[N(CN)_2]^-$ ma bardziej zlokalizowany ładunek niż większy $[C(CN)_3]^-$. Występuje podobna zależność dla κ_T (rys. (2.21c)), które jest mniejsze dla pierwszej IL (odpowiednio $348,7 \pm 1,1 TPa^{-1}$ i $402,6 \pm 1,4 TPa^{-1}$). Są to wartości stosunkowo niskie na tle całego zestawu ILs. Porównanie ILs pirolidyniowych o niearomatycznym pierścieniu z imidazoliowymi o podobnym rozmiarze i tych samych anionach, $[C_1C_4im][N(CN)_2]$ i $[C_1C_4im][C(CN)_3]$, które opisano powyżej, pokazuje, że wartości α_p są o ok. $0,5 K^{-1}$ niższe dla ILs $[C_1C_4pyr]^+$. Wartości κ_T także są nieco niższe dla ILs pirolidyniowych. Jest to sytuacja

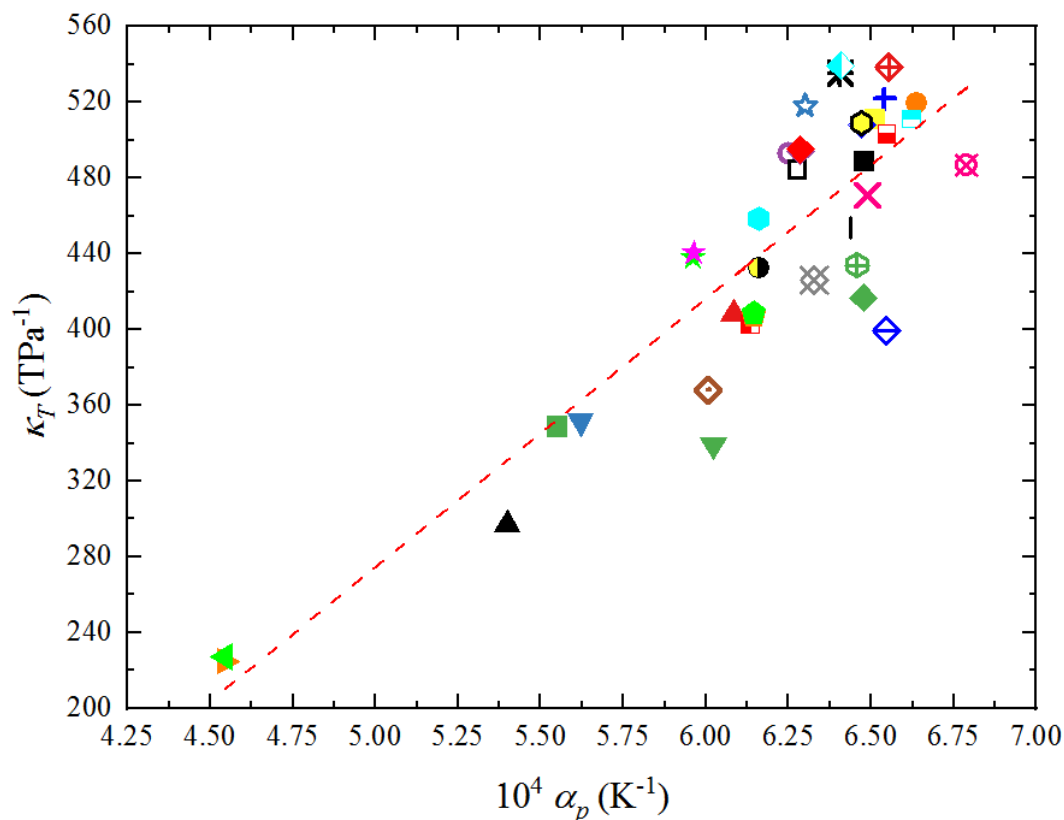
analogiczna jak w porównaniu ILs pirydyniowych i piperydyniowych. Podobne proporcje stałych α_p oraz κ_T wykazują ILs imidazoliowe i amoniowe z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ [9]. Na tej podstawie można wysnuć wniosek, że ILs z pierścieniami aromatycznymi mają wyższe wartości α_p oraz κ_T , zatem chmura π -elektronów jest bardziej podatna na kompresję lub ekspansję niż heterocykliczny pierścień nasycony, mogący przyjmować różne konformacje. Jednak porównanie układów modelowych – benzenu i cykloheksanu dostarcza nieco innych wniosków. O ile α_p dla obu substancji w $T = 298,15$ K jest zbliżone, to κ_T jest 14% większe dla cykloheksanu [398, 399]. Przyjąć zatem należy, że występuje jakiś mechanizm oddziaływania anionu i kationu w powyższych ILs, który sprawia, że ILs z nasyconym heterocyklem są mniej rozszerzalne termicznie i mniej ściśliwe izotermicznie niż z heterocyklem aromatycznym. Być może większym zmianom objętości sprzyja oddziaływanie ładunku zdelokalizowanego w chmurze π -elektronów, niż skupionego na heteroatomie cyklu nasyconego. Szczegółowe wytłumaczenie tego zjawiska wydaje się jednak nietrywialne.

Porównanie ILs imidazoliowych z krótkim łańcuchem $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}]^+$ i różnymi anionami wskazuje, że aniony, które w swojej budowie zawierają atomy tlenu i mają stosunkowo niewiele π -sprzężonych atomów wykazują mniejsze α_p niż te, które atomów tlenu mają niewiele lub te, których struktura jest π -sprzężona. Najwyższe wartości α_p ma nieobecny wśród badanych ILs $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{NTf}_2]$. [186, 231]. Można ułożyć szereg, uwzględniając także ILs dostępne w tych dwóch źródłach literaturowych: $[\text{HOSO}_3]^- \ll [\text{C}_1\text{OSO}_3]^- < [\text{C}_2\text{OSO}_3]^- < [\text{SCN}]^- < [(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]^- < [(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]^- < [\text{N}(\text{CN})_2]^- < [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- < [\text{C}(\text{CN})_3]^- < [\text{NTf}_2]^-$. Inny zestaw anionów dostępny jest dla ILs $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}]^+$. Porównanie powyższych ILs o takim anionie z $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$, dla którego α_p wynosi $6,145 \pm 0,071 \text{ K}^{-1}$ pozwala uszeregować aniony w porządku: $[\text{C}_1\text{COO}]^- < [\text{N}(\text{CN})_2]^- < [\text{PF}_6]^- < [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- < [\text{C}(\text{CN})_3]^- < [\text{NTf}_2]^-$.

Porównanie κ_T pozwala uszeregować ILs z kationem $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}]^+$ w porządku: $[\text{HOSO}_3]^- \ll [\text{C}_1\text{OSO}_3]^- < [\text{SCN}]^- < [\text{C}_2\text{OSO}_3]^- < [\text{N}(\text{CN})_2]^- < [(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]^- < [\text{C}(\text{CN})_3]^- < [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- < [(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]^- < [\text{NTf}_2]^-$. Dla kationu $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}]^+$ szereg układu się następująco: $[\text{N}(\text{CN})_2]^- < [\text{PF}_6]^- < [\text{C}(\text{CN})_3]^- < [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- < [\text{NTf}_2]^-$. Szeregi dla α_p oraz κ_T mają więc podobną kolejność. Stąd wniosek, że na podstawie α_p można jakościowo (lub nawet ilościowo) szacować κ_T , które jest trudniejsze do wyznaczenia czy to ze względu na większą ilość parametrów fizycznych związanych zależnością (1.24) w metodzie akustycznej, czy to przez konieczność prowadzenia wysokociśnieniowego eksperymentu $p\rho T$, który wymaga zastosowania dedykowanej aparatury.

ILs o niskiej wartości α_p oraz κ_T są cenne i wciąż poszukiwane, ze względu na zastosowanie ich jako płynów roboczych w urządzeniach hydraulicznych. Wartości κ_T dla większości zbadanych i opisanych powyżej 33 ILs są mniejsze, niż dla komercyjnych płynów hydraulicznych PAG1, MIN-H01, MIN-H02, DiPEC7, BIO-H01, SYN-2T, MIN-G, czy HOSO-B [400, 401]. W porównaniu zaś do cieczy molekularnych, α_p oraz κ_T dla ILs są typowo mniejsze o ok. 3 razy [402]. Na pierwszy rzut oka najlepszym kandydatem na płyn hydrauliczny jest $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$, którego κ_T jest aż ok. 2 razy mniejsze niż wody (dla H_2O $\kappa_T = 465,48 \pm 0,59 \text{ TPa}^{-1}$ [403]). Porównując $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ z pozostałymi ILs, które mają wspólny kation $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}]^+$ widać wyraźnie, że rola anionu w kształtowaniu α_p jak i κ_T jest ogromna, co z powodzeniem może zostać wykorzystane w projektowaniu nowych ILs o pożądanym właściwościach. Jednak obok korzystnych α_p oraz κ_T $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ ma szereg wad: wysokie η_s utrudniające pompowanie cieczy, korozyjność wynikającą z kwasowego charakteru grupy $[\text{HOSO}_3]^-$ [404] czy wysoka higroskopijność. Lepszym kandydatem jest zatem $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$, o nieco gorszych

parametrach α_p oraz κ_T , zaś zdecydowanie mniejszej korozyjności (reszta kwasowa zabezpieczona estrowo) i niższej η_s i η_v . Należy jednak wziąć pod uwagę stosunkowo niską stabilność termiczną [C₁C₂im][C₁OSO₃] [202], czy możliwą podatność na hydrolizę. Niemożliwość zaakceptowania tych wad zmusza do dalszego poszukiwania ILs o odpowiednich parametrach. Niemniej jednak ester etylowy [C₁C₂im][C₂OSO₃], dzięki korzystnym właściwościom [405] zbliżonym do omawianych siarczanów dostępny jest handlowo jako płyn hydrauliczny pod nazwą ECOENG™ 212. W badanym zestawie niepewności α_p w 298,15 K rzadko przekraczają 1%, zbliżając się do 2% jedynie w przypadku [C₁C₂im][HOSO₃] i [C₁C₂im][(C₂O)₂PO₂]. Z kolei niepewności κ_T są najczęściej mniejsze niż 0,5%, z wyjątkiem [C₁C₂im][HOSO₃], [C₁C₄im][N(CN)₂] i [C₁C₈im][C(CN)₃]. Szczegółowe dane α_p oraz κ_T w funkcji T zamieszczono w **Dodatku A** w rozdziałach (A9) oraz (A11).



Rysunek 3.3. Zestawienie κ_T względem α_p w $T = 298,15$ K. Czerwona linia przerywana oznacza korelację, której $R^2 = 0,76$, zaś $\delta = 40$ TPa $^{-1}$. Dopasowano równanie liniowe z nachyleniem równym 141 ± 14 K i wyrazem wolnym o wartości -433 TPa $^{-1} \pm 83$. Legenda: ■ [C $_1^2$ C $_4$ py][NTf $_2$], + [C $_1^3$ C $_4$ py][NTf $_2$], ● [C $_1^4$ C $_4$ py][NTf $_2$], × [C $_2^1$ py][NTf $_2$], ■ [C $_4^1$ py][NTf $_2$], ◆ [C $_6^1$ py][NTf $_2$], ▲ [C $_1$ C $_2$ im][CF $_3$ SO $_3$], ● [C $_1$ C $_3$ im][CF $_3$ SO $_3$], ● [C $_1$ C $_4$ im][CF $_3$ SO $_3$], ○ [C $_1$ C $_6$ im][CF $_3$ SO $_3$], ☆ [C $_1$ C $_8$ im][CF $_3$ SO $_3$], ✱ [C $_1$ C $_{10}$ im][CF $_3$ SO $_3$], ◆ [C $_1$ C $_2$ im][C(CN) $_3$], ◆ [C $_1$ C $_4$ im][C(CN) $_3$], ◆ [C $_1$ C $_4$ im][N(CN) $_2$], □ [C $_1$ C $_3$ pip][NTf $_2$], ◆ [C $_1$ C $_4$ pip][NTf $_2$], DSA, ◆ [C $_1$ C $_4$ pip][NTf $_2$] PEO, ■ [C $_1$ C $_4$ pyr][N(CN) $_2$], ■ [C $_1$ C $_4$ pyr][C(CN) $_3$], ★ [C $_1$ C $_2$ im][(C $_2$ O) $_2$ PO $_2$] DSA, ★ [C $_1$ C $_2$ im][(C $_2$ O) $_2$ PO $_2$] PEO, ▼ [C $_1$ C $_2$ im][(C $_1$ O) $_2$ PO $_2$], ● [C $_1$ C $_4$ im][PF $_6$] DSA, ● [C $_1$ C $_4$ im][PF $_6$] PEO, ▲ [C $_1$ C $_2$ im][HOSO $_3$] DSA, ► [C $_1$ C $_2$ im][HOSO $_3$] PEO, ▲ [C $_1$ C $_2$ im][C $_1$ OSO $_3$], ✖ [C $_1$ C $_2$ (OH)im][NTf $_2$], ✖ [C $_1$ C $_2$ (C $_1$ O)im][NTf $_2$], ◆ [N $_{1114}$][NTf $_2$], ◆ [N $_{2224}$][NTf $_2$] DSA, ● [N $_{2224}$][NTf $_2$] PEO, ■ [S $_{122}$][NTf $_2$], ■ [S $_{222}$][NTf $_2$]

3.6 Ciśnienie wewnętrzne – wgląd w strukturę fazy ciekłej?

Omawiane w rozdziale poprzednim α_p oraz κ_T , dzięki zależności opisanej równaniem (1.31), mogą posłużyć do wyznaczenia ciśnienia wewnętrznego, P_{int} . Dlatego też zdecydowano się na analizę β_V (czyli $\alpha_p \kappa_T^{-1}$) pod postacią P_{int} . Jak przedstawiono w rozdziale (2.6.4) – **Ciśnienie wewnętrzne**, liczba dostępnych wyników P_{int} jest ograniczona, zaś pomiędzy wynikami od różnych autorów obserwowane są rozbieżności utrudniające interpretację danych i korelację ich ze strukturą substancji [185], dlatego wyznaczono tą wielkość w funkcji T i omówiono poniżej. Na początku należy zadać pytanie, jakie oddziaływania w fazie ciekłej opisuje P_{int} ? Ciśnienie wewnętrzne związane jest bezpośrednio z siłami spójności występującymi w cieczach i dostarcza pośrednio informacji o oddziaływaniach w nich występujących [190]. Opisuje ono sumę oddziaływań przyciągających i odpychających indywidua w cieczy [406]. Przyjmuje się obecnie, że na P_{int} w cieczach molekularnych wpływają głównie słabe oddziaływania międzymolekularne, a nie stosunkowo silne oddziaływania, takie jak niektóre typu dipol–dipol czy wiązania wodorowe [188, 407]. Polarność molekuł wydaje się nie mieć znaczącego wpływu na P_{int} [185]. Niektórzy autorzy twierdzą jednak, że ich udział może sięgać nawet 30% wartości P_{int} [408] i ujawnia się w prostych alkoholach czy diolach [216, 409–411]. Jednakże, zwłaszcza w ILs P_{int} niemal z pewnością podlega także oddziaływaniom elektrostatycznym, które wykazują duży zasięg, i ich udział może być znaczący, a błędem byłoby założenie, że oddziaływania te nie grają roli. Wzajemny udział oddziaływań elektrostatycznych, dyspersyjnych, wiązań wodorowych, oddziaływań chmur elektronów π utrudnia zrozumienie zależności parametrów fizycznych i struktury IL [393], zatem interpretacja P_{int} w ILs nie jest łatwa i nadal podlega dyskusji [190, 406]. Na poniższych przykładach poszukiwana jest zależność między P_{int} a strukturą ILs.

$[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$. Izomery pirydyniowe $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, dla których P_{int} przedstawiono na rys. (2.22a) ujawniają zależności obserwowane w wielkościach opisanych w poprzednich rozdziałach. Wartość P_{int} dla $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ wynosząca $395,3 \pm 3,3$ MPa znacząco różni się od P_{int} dla izomerów $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ (odpowiednio $373,6 \pm 3,0$ MPa i $381,0 \pm 3,1$ MPa). Silniejsze oddziaływania wynikające z budowy kationu w pierwszej z nich, oddane także przez ρ czy η_S odzwierciedla także P_{int} . Z kolei różnica w P_{int} dla pozostałych izomerów jest zauważalna i przekracza niepewności obu wartości. Dla porównania wartości P_{int} dla analogów z anionem tetrafluoroboranowym: $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{BF}_4]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{BF}_4]$ także są zbliżone i wynoszą kolejno $412 \pm 5,0$ MPa i $424 \pm 5,0$ MPa [412]. Niestety dane dla $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{BF}_4]$ nie są dostępne. Parametr $\Delta P_{\text{int}}/\Delta T$ dla $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ wynosi kolejno (średnio dla serii danych w funkcji T) $-0,37$ MPa K⁻¹, $-0,38$ MPa K⁻¹ i $-0,38$ MPa K⁻¹, więc zmiany T wpływają na te same oddziaływania, co nie jest zaskoczeniem dla stosunkowo podobnych ILs.

$[\text{C}_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$). W krótkim szeregu homologicznym ILs N -alkilopirydyniowych (rys. (2.22a)) zmienność P_{int} jest wyraźna – maleje ono wraz ze wzrostem długości podstawnika alkilowego (rys. (3.4)). Dla $[\text{C}_2^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ $P_{\text{int}} = 410,8 \pm 2,4$ MPa, dla $[\text{C}_4^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ $379,8 \pm 3,4$ MPa, zaś dla $[\text{C}_6^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ $362,8 \pm 3,6$ MPa. Sądząc po P_{int} wzrost długości łańcucha sprawia wyraźny spadek siły oddziaływań między jonami. Szereg ten złożony z trzech homologów nie pozwala na stwierdzenie, czy zależność P_{int} od długości łańcucha alkilowego jest nieliniowa, czy liniowa. Interesujące

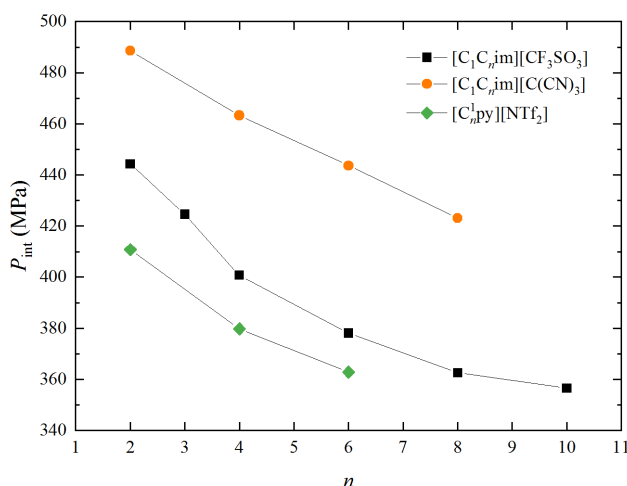
jest porównanie ILs z tego szeregu z izomerami z szeregu poprzedniego. Okazuje się, że $[C_1^2C_4py][NTf_2]$ wykazuje wyższe P_{int} o $15,5 \pm 6,7$ MPa niż $[C_4^1py][NTf_2]$, mimo że posiada sumarycznie dłuższe alkile o jednostkę $-CH_2-$. Kolejny raz uwidacznia się wyjątkowy wpływ sąsiedztwa grup alkilowych w pierścieniu pirydyniowym, wynikający prawdopodobnie ze znacznego naprężenia jakiego są poddane, jak i wolnej przestrzeni reszty pierścienia, oraz czasu przebywania anionu nad lub pod płaszczyzną pierścienia lub obok, co zostało opisane w poprzednich rozdziałach. Niemal identyczne (w granicy niepewności) są wartości $[C_4^1py][NTf_2]$ i $[C_4^4C_4py][NTf_2]$, także mimo różnicy jednostki $-CH_2-$. Można przypuszczać, że podstawnik $-CH_3$ w położeniu para nie wpływa znacząco na oddziaływania jonów. Jest to widoczne także na przykładzie η_s (rys. (2.6b)). Widoczne są jednak różnice w ρ obu ILs (rys. (2.2a)), które jest większe dla $[C_4^1py][NTf_2]$ w porównaniu z wszystkimi izomerami pirydyniowymi. Przyjmując, że zależność P_{int} jest liniowa w wąskim zakresie długości łańcucha alkilowego, wartość dla $[C_3^1C_4py][NTf_2]$ odpowiadałaby prawdopodobnie w przybliżeniu wartości $[C_5^1py][NTf_2]$, co z kolei uwidacznia szczególnie, zmniejszający oddziaływania wpływ podstawnika $-CH_3$ w pozycji *meta*. Nie znajduje to jednak odzwierciedlenia w ρ i η_s . Przebieg $P_{int}(T)$ jest identyczny dla wszystkich ILs pirydyniowych. Wartości $\Delta P_{int}/\Delta T$ dla $[C_2^1py][NTf_2]$, $[C_4^1py][NTf_2]$ i $[C_6^1py][NTf_2]$ wynoszą kolejno średnio $-0,38$ MPa K⁻¹, $-0,36$ MPa K⁻¹ i $-0,38$ MPa K⁻¹, co sugeruje, że ze zmianami T w każdej IL zmieniają się te same oddziaływania.

$[C_1C_nim][CF_3SO_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$). Najobszerniejszy szereg triflanów imidazoliowych pozwala na szerszy ogląd wpływu długości łańcucha alkilowego na P_{int} . Jak wynika z rys. (2.22b), wartości P_{int} maleją wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego, jednak zależność nie jest liniowa, lecz nieliniowo malejąca, co lepiej ukazuje rys. (3.4). I tak P_{int} dla $[C_1C_2im][CF_3SO_3]$ wynosi $444,3 \pm 2,6$ MPa, dla $[C_1C_3im][CF_3SO_3]$ $424,6 \pm 4,3$ MPa, $[C_1C_4im][CF_3SO_3]$ $400,7 \pm 3,6$ MPa, $[C_1C_6im][CF_3SO_3]$ $378,1 \pm 2,5$ MPa, $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ $362,6 \pm 3,9$ MPa, a dla $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$ $356,6 \pm 3,9$ MPa. Różnica w P_{int} dla pary $[C_1C_2im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_4im][CF_3SO_3]$ (wybranej, by porównać wartość z innymi ILs) wynosi $43,6 \pm 7,2$ MPa. Pamiętać należy, że $[C_1C_6im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$ wykazują proces relaksacyjny (rys. (2.12j), (3.8a) i (3.8b)), dlatego dla nich wartości P_{int} są z pewnością w mniejszym lub większym stopniu odchylone z powodu wpływu procesu relaksacyjnego na c , dalej na κ_S , κ_T i finalnie na P_{int} . Jak jednak wykazano w rozdziale (3.8) – **Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne**, odchylenia te nie będą wielkie dla obu ILs, gdyż w zakresie f do kilku MHz dyspersja c ledwo przekracza niepewność pomiaru PEO, która jest o połowę niższa niż w metodzie DSA. Zatem porównywanie P_{int} dla ostatnich trzech homologów jest uzasadnione, chociaż zapewne obarczone jest większą niepewnością niż obliczona na podstawie niepewności z poszczególnych eksperymentów. Nieliniowo malejąca zależność P_{int} jest odwrotnie proporcjonalna do zmian η_s w funkcji długości podstawnika alkilowego (w pewnym zakresie także i η_V , które wyznaczono dla pierwszych trzech homologów także ze względu na występowanie procesu relaksacji α_{exp} w wyższych homologach).

Porównanie tych dwóch niezależnych parametrów (w takim sensie, że η_s nie jest zmienną wykorzystywaną w wyznaczaniu P_{int}) wskazuje, że wydłużenie łańcucha alkilowego prowadzi do stopniowego (asymptotycznego? Nie jest wykluczone występowanie minimum lokalnego dla ILs z nieco dłuższym podstawnikiem alkilowym) osłabienia oddziaływań międzyjonowych, co objawia się w obniżeniu P_{int} , wzrostu zaś oddziaływań dyspersyjnych łańcuchów alkilowych, które mają wyraźnie mniejszą siłę. Także i dla tych ILs wszystkie P_{int} w jednakowy sposób zależą od T (rys. (2.22b)). Podobną zależność od T zaobserwował wcześniej dla szeregu bistriflimidków imidazoliowych Zo-

rębski i in. (2013) [136], wskazując, że zmiany te świadczą o malejącej energii spójności. Można zauważyć, że w szeregu homologicznym rośnie ściśliwość kolejnych ILs, zaś maleje P_{int} (por. rozdz. (3.5)). Wartości P_{int} zachowują się inaczej w szeregu homologicznym 1-alkoholi, rosnąc wraz ze wzrostem długości podstawnika alkilowego [413, 414]. Markus (2013) zauważa, że P_{int} na ogół rośnie w szeregach homologicznych przy wzroście długości łańcucha alkilowego [185]. Wartości $\Delta P_{\text{int}}/\Delta T$ wynoszą kolejno w szeregu (średnio) $-0,23 \text{ MPa K}^{-1}$, $-0,26 \text{ MPa K}^{-1}$, $-0,25 \text{ MPa K}^{-1}$, $-0,30 \text{ MPa K}^{-1}$, $-0,32 \text{ MPa K}^{-1}$ i $-0,38 \text{ MPa K}^{-1}$, maleją systematycznie, co przypuszczalnie związane jest z coraz większą swobodą rotacji łańcucha alkilowego w kationie.

$[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6$ i 8). Analogiczne zachowanie P_{int} w funkcji długości podstawnika alkilowego przedstawiają ILs $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$, $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$, $[\text{C}_1\text{C}_6\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ (rys. (2.22c)), dla których wynosi ono odpowiednio $488,6 \pm 2,3 \text{ MPa}$, $463,3 \pm 3,7 \text{ MPa}$, $443,6 \pm 4,3 \text{ MPa}$ i $423,1 \pm 6,4 \text{ MPa}$. Różnica w P_{int} dla pary $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ wynosi jedynie $25,3 \pm 6,0 \text{ MPa}$. Ponownie zauważyć należy, że ostatnia IL wykazuje relaksację absorpcji ultradźwięków (rys. (2.12c)), co może wpływać na dokładną wartość P_{int} , jednak posługując się podobnym przykładem chociażby $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ czy $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ można przypuszczać, że niepewność P_{int} nie wzrośnie znacząco dyskwalifikując wartości z porównania jakościowego, jeśli nadal nie ilościowego. Spojrzenie na rys. (3.4) pozwala stwierdzić, że zależność P_{int} w funkcji długości podstawnika alkilowego jest niemal liniowa. W tym szeregu jest to charakterystyczne także dla η_s (por. rozdział (2.4.3) i (3.4)). Wartości P_{int} z tego szeregu są systematycznie wyższe (o ok. 58 MPa) względem szeregu $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$), co wskazuje na większe siły spójności w ILs z płaskim anionem $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, niż $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, który jako zdolny do tworzenia wiązań wodorowych potrafi oddziaływać z protonami łańcucha alkilowego (por. dyskusja w rozdziale (3.4) – **Lepkość dynamiczna cieczy jonowych – parametr silnie zależny od struktury**). Wartości $\Delta P_{\text{int}}/\Delta T$ wynoszą kolejno (średnio) $-0,31 \text{ MPa K}^{-1}$, $-0,30 \text{ MPa K}^{-1}$, $-0,35 \text{ MPa K}^{-1}$ i $-0,35 \text{ MPa K}^{-1}$, wykazując podobny efekt jak powyższe triflany – dla ILs z dłuższymi łańcuchami alkilowymi wartości $\Delta P_{\text{int}}/\Delta T$ są mniejsze.



Rysunek 3.4. Zależność P_{int} w funkcji długości łańcucha alkilowego dla $[\text{C}_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$), $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$) i $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6$ i 8) w $T = 298,15 \text{ K}$. Linie łączące punkty dodano dla lepszego zobrazowania zależności

$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$. Para ILs $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$

i $[C_1C_4im][N(CN)_2]$ wykazuje typową zależność P_{int} w funkcji długości podstawnika alkilowego, które wynosi kolejno $532,0 \pm 3,0$ MPa i $486,0 \pm 4,6$ MPa (rys. (2.22d)). Różnica w P_{int} wynosi więc $46,0 \pm 7,6$ MPa, co w porównaniu do pary $[C_1C_2im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_3im][CF_3SO_3]$ jest wartością prawie identyczną. Wskazuje to na podobną sumaryczną siłę oddziaływań indywidualów w obu ILs. W porównaniu do pary $[C_1C_2im][C(CN)_3]$ i $[C_1C_4im][C(CN)_3]$, różnica wartości P_{int} jest niemal dwukrotnie wyższa. Anion $[C(CN)_3]^-$ cechuje się znikomą zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych, co może być przyczyną niewielkiego inkrementu P_{int} . Pokrewna IL cyjankowa $[C_1C_2im][SCN]$ o mniejszym anionie wykazuje P_{int} równe $534,0 \pm 5,3$ MPa [231]. Jest to wartość niemal identyczna do $[C_1C_2im][N(CN)_2]$, biorąc pod uwagę niepewności. Przywołać można dla kontrastu wartość P_{int} dla $[C_1C_2im][NTf_2]$ równą $399,9 \pm 4,0$ MPa [186], która jest najmniejsza spośród porównywanych ILs. Wartości $\Delta P_{int}/\Delta T$ wynoszą dla tej pary (średnio) $-0,21$ MPa K⁻¹ i $-0,26$ MPa K⁻¹ i także są zbliżone do tych z szeregu triflanów, a mniejsze niż z szeregu $[C_1C_nim][C(CN)_3]$ ($n = 2, 4, 6$ i 8).

$[C_1C_3pip][NTf_2]$ i $[C_1C_4pip][NTf_2]$. Para ILs piperydyniowych $[C_1C_3pip][NTf_2]$ i $[C_1C_4pip][NTf_2]$ (rys. (2.22e)) przy różnicy w długości podstawnika alkilowego wykazuje bardzo zbliżone wartości P_{int} , odpowiednio $386,6 \pm 3,0$ MPa i $378,4 \pm 3,5$ MPa (PEO, dla DSA wartość jest niemal identyczna), co daje różnicę $8,2 \pm 6,5$ MPa, niewiele ponad sumaryczną niepewność. Wartości $\Delta P_{int}/\Delta T$ wynoszą dla ILs piperydyniowych (średnio) $-0,37$ MPa K⁻¹ i $-0,35$ MPa K⁻¹. Na tle ILs pirydyniowych (odpowiedniki z aromatycznym pierścieniem) okazuje się, że wartości P_{int} są niemal identyczne jak w $[C_1^4py][NTf_2]$ i $[C_1^4C_4py][NTf_2]$, jednak niższe niż dla $[C_1^2C_4py][NTf_2]$, a wyższe niż dla $[C_1^3C_4py][NTf_2]$. W nieco swobodnej interpretacji sugeruje to, że wpływ samego rodzaju pierścienia (a tym samym rozmieszczenia ładunku dodatniego w kationie) nie jest tak istotny i aż tak znacząco nie wpływa na wartość P_{int} jak rozmieszczenie podstawników alkilowych. Porównując P_{int} pirydyny (425 MPa) i piperydyny (434 MPa) okazuje się, że różnice dla tych cieczy są niewielkie (jednak nie są znane niepewności). Porównanie P_{int} benzenu (381 MPa) i cykloheksanu (322 MPa) [185] daje już wyraźną różnicę wartości, więc trudno jednoznacznie połączyć fakt aromatyczności pierścienia kationu z wartością P_{int} . W porównaniu ILs pirydyniowych i piperydyniowych ta reguła nie sprawdza się. Oczywiście w innych wielkościach różnice w rodzaju pierścienia znajdują odzwierciedlenie, jak choćby w η_s , c , czy α_{exp} .

$[S_{122}][NTf_2]$ i $[S_{222}][NTf_2]$. Wartości P_{int} w $[S_{122}][NTf_2]$ i $[S_{222}][NTf_2]$ są niemal identyczne: $388,3 \pm 3,1$ MPa i $386,3 \pm 2,5$ MPa, więc trudno mówić o inkreencie wobec różnic na poziomie niepewności (rys. (2.22f)). Wartości $\Delta P_{int}/\Delta T$ wynoszą kolejno $-0,35$ MPa K⁻¹ i $-0,36$ MPa K⁻¹. W cieczach tych oddziaływania statyczne są więc niemal identyczne.

$[N_{1114}][NTf_2]$ i $[N_{2224}][NTf_2]$. Podobnego typu para ILs amoniowych $[N_{1114}][NTf_2]$ i $[N_{2224}][NTf_2]$ z różnicą trzech grup $-CH_2-$ wykazuje P_{int} odpowiednio równe $354,2 \pm 3,4$ MPa i $379,1 \pm 2,5$ MPa (PEO, wartość dla DSA to $379,9 \pm 2,6$ MPa). Jest to anomalne zachowanie względem dotychczas omówionych ILs, gdyż homolog o mniejszej liczbie grup $-CH_2-$ wykazuje niższe wartości P_{int} , a różnica na poziomie $25,7 \pm 6,0$ MPa znacząco przekracza niepewność pomiaru. Wartości $\Delta P_{int}/\Delta T$ wynoszą kolejno $-0,28$ MPa K⁻¹ i $-0,40$ MPa K⁻¹, co stanowi zauważalną różnicę w charakterystyce, która nie jest rozróżnialna na pierwszy rzut oka (rys. (2.22f)). Fakt anomalii w P_{int} zapewne bierze się z anomalii w innych wielkościach fizycznych. Zarówno ILs sulfoniowe jak i amoniowe wykazują anomalne zachowanie na przykładzie innych wielkości omówio-

nych wcześniej (sulfoniowe: c , η_s , η_V , α_{exp} , amoniowe: κ_S , κ_T). Być może ponadprzeciętnie wysoka wartość κ_T dla $[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$ względem $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ przejawia się w niższych wartościach P_{int} . Oznaczałoby to optymalne przestrzenne upakowanie kationów $[\text{N}_{2224}]^+$ z łańcuchami alkilowymi podatnymi na odkształcenia niż mniej korzystne $[\text{N}_{1114}]^+$ ze sztywnymi alkilami w postaci grup metylowych. ILs sulfoniowe pod względem wartości P_{int} przypominają $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$, mimo znacząco większej liczby jednostek $-\text{CH}_2-$ i ilości podstawników alkilowych w ILs amoniowych. Ciecz $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ z tego powodu ma mniejszą ρ o ok. 80 kg m^{-3} względem $[\text{S}_{222}][\text{NTf}_2]$. Można interpretować oddziaływania elektrostatyczne w $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ jako wypadkową bardziej zlokalizowanego ładunku dodatniego na atomie azotu „rozcieńczonego” słabszymi oddziaływaniami van der Waalsa i tym samym niższą energią spójności (parametr „ced” – *cohesive energy density* (ang.)) [415], względem ILs sulfoniowych, w których ładunek dodatni zlokalizowany jest na większym atomie siarki, jednak „rozcieńczony” mniejszą ilością oddziaływań van der Waalsa.

$[\text{C}_1\text{C}_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{C}_1\text{O})\text{im}][\text{NTf}_2]$. Para dwóch funkcjonalizowanych ILs: $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{C}_1\text{O})\text{im}][\text{NTf}_2]$ wykazuje różnicę P_{int} równą $26,9 \pm 9,3 \text{ MPa}$ (odpowiednio $442,8 \pm 5,6 \text{ MPa}$ i $415,9 \pm 3,7 \text{ MPa}$). Wartość P_{int} jest wyraźnie wyższa dla pierwszej IL funkcjonalizowanej grupą hydroksylową. Wy tłumaczenie tego faktu może być dwojakie – P_{int} $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{C}_1\text{O})\text{im}][\text{NTf}_2]$ jest mniejsze, gdyż kation zawiera grupę $-\text{CH}_3$, które to grupy to na ogół powodują spadek P_{int} lub też w $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$ rolę grają wiązania wodorowe, wpływając na wyższą wartość P_{int} (jej eterowy odpowiednik ($-\text{OCH}_3$) ma tę zdolność nieco niższą, co omówiono w rozdziale (3.4) – **Lepkość dynamiczna cieczy jonowych – parametr silnie zależny od struktury**). Można porównać P_{int} ILs funkcjonalizowanych z ich odpowiednikami o zwykłym łańcuchu alkilowym o podobnej długości. Tak więc dla $[\text{C}_1\text{C}_3\text{im}][\text{NTf}_2]$ (odpowiednik $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$) i dla $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{NTf}_2]$ (odpowiednik $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{C}_1\text{O})\text{im}][\text{NTf}_2]$) P_{int} wynosi kolejno $385,8 \pm 3,9 \text{ MPa}$ i $373,9 \pm 3,7 \text{ MPa}$ [231]. Wartości te są o $57,0 \pm 9,5 \text{ MPa}$ i $42,0 \pm 7,2 \text{ MPa}$ niższe względem funkcjonalizowanych odpowiedników. Przede wszystkim obecność hydroksylowego czy eterowego atomu tlenu w tym przypadku wydajnie wpływa na zwiększenie P_{int} . Ponadto, większa różnica w P_{int} względem odpowiednika IL hydroksylowej wskazuje na wkład wiązań wodorowych w tę wielkość. Wartości $\Delta P_{\text{int}}/\Delta T$ dla ILs funkcjonalizowanych wynoszą $-0,37 \text{ MPa K}^{-1}$ i $-0,46 \text{ MPa K}^{-1}$, zaś dla $[\text{C}_1\text{C}_3\text{im}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{NTf}_2]$ wynoszą $-0,30 \text{ MPa K}^{-1}$ i $-0,28 \text{ MPa K}^{-1}$, co wskazuje na większy wpływ zmian T na oddziaływania indywiduów w ILs funkcjonalizowanych, prawdopodobnie oddziaływań atomu tlenu z innymi fragmentami jonów, przy czym większa wartość $\Delta P_{\text{int}}/\Delta T$ dla $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{C}_1\text{O})\text{im}][\text{NTf}_2]$ sugeruje (jak wartość P_{int} względem $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$), że oddziaływania te są słabsze i silniej zależą od T .

$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$. Analiza różnic w wartościach P_{int} dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$, dla której zaobserwowano proces relaksacyjny α_{exp} w najniższych f i o najwyższej amplitudzie spośród wszystkich dotychczas zbadanych ILs, ujawnia znaczące różnice w zależności od danych pomiarowych c (por. rys. (2.22g)). Z tego chociażby powodu warto rozpatrzyć P_{int} dla tej ILs, mimo że wartości c uzyskane z obu metod pomiarowych nie są równowagowe („termodynamiczne”), ale zniekształcone procesem relaksacyjnym. Na podstawie metody DSA uzyskano wartość P_{int} $603,2 \pm 12 \text{ MPa}$, a z metody PEO wartość $596,3 \pm 12 \text{ MPa}$. Chociaż różnica P_{int} z obu metod wynosi jedynie $6,9 \pm 24 \text{ MPa}$, to wysokie niepewności każdej z wartości P_{int} dla tej IL obniżają jej wartość w kontekście przydatności wyniku do interpretacji czy dalszych obliczeń. Metylowy ester: $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$ wykazuje P_{int} równe $542,0 \pm 6,6 \text{ MPa}$. Wraz

z P_{int} dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ substancje te wykazują najwyższe wartości spośród całego zestawu. Po nich trzecia z kolei wartość należy do $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$. Najwyższy wynik dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$ i w ogóle wysokie wartości P_{int} dla siarczanów imidazoliowych (dla przykładu $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_2\text{OSO}_3]$ wykazuje P_{int} równe $497,5 \pm 5,0$ MPa) [231] wskazują na szczególny charakter tych anionów na tle innych ILs o tym samym kationie. Interesująca jest także podobna IL – metanosulfonian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{SO}_3]$, dla którego P_{int} jest równe $545,2 \pm 5,5$ MPa [416]. Jest to wartość bardzo zbliżona (biorąc pod uwagę niepewności) do P_{int} $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$. Anion $[\text{C}_1\text{OSO}_3]^-$ (podobnie $[\text{C}_1\text{SO}_3]^-$) to sztywny, π -sprzężony i stosunkowo niewielki anion, o dużej liczbie atomów tlenu, które mogą oddziaływać z innymi fragmentami jonów IL. Wartościowe byłoby porównanie P_{int} ILs siarczanowych z tymi dla IL z anionami bogatymi w tlen, takimi jak $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$, czy $[\text{ClO}_4]^-$ i podobnym kationem, które jednak nie są dostępne, co dla ILs z anionem $[\text{ClO}_4]^-$ jest zrozumiałe ze względów bezpieczeństwa (prawdopodobnie takie ILs byłyby palne lub wybuchowe [417, 418]). Ciecz $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ zdolna jest do tworzenia licznych i silnych wiązań wodorowych (por. rozdział (3.4) – **Lepkość dynamiczna cieczy jonowych – parametr silnie zależny od struktury**), które prawdopodobnie przyczyniają się do ogólnej wartości P_{int} dla tej IL. Duża różnica w P_{int} dla dwóch powyższych IL siarczanowych pozwala na takie przypuszczenie, gdyż żadna inna para ILs nie wykazuje tak dużej różnicy przy zmianach struktury na poziomie jednostki $-\text{CH}_2-$, tutaj konkretnie za kwasowy proton. Ciecz $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ wykazuje słabo malejącą, niemal niezmienną charakterystykę $P_{\text{int}}(T)$. Na przykładzie cieczy molekularnych tworzących liczne wiązania wodorowe takich jak diole, czy woda (powyżej 277 K) można by się spodziewać, że przebieg $P_{\text{int}}(T)$ będzie rosnący. Tak jednak nie jest, jak widać to na rys. (2.22g). Wartość $\Delta P_{\text{int}}/\Delta T$ dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ wynosi $-0,23$ MPa K⁻¹ (DSA, bez pierwszego punktu T). Z zależności P_{int} uzyskanej z pomiarów PEO trudno uzyskać spójny rezultat $\Delta P_{\text{int}}/\Delta T$, gdyż wartości pośrednie zmieniają się nieregularnie przyjmując wartości dodatnie i ujemne. Natomiast dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$ $\Delta P_{\text{int}}/\Delta T$ wynosi $-0,15$ MPa K⁻¹. Są to wartości porównywalne do tych dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, jednak są one mniejsze.

$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$. Wartości P_{int} dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$ wynoszą $477,0 \pm 4,8$ MPa i $403,7 \pm 7,0$ MPa (PEO, dla DSA jest to $406,0 \pm 7,0$ MPa). Także na przykładzie tych ILs o zmiennej długości łańcuchów alkilowych w anionie różnica w P_{int} ($73,3 \pm 11,8$ MPa) jest większa niż w ILs, w których podstawnik alkilowy wydłużany jest w kationie. Wartość P_{int} dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$ należy do jednej z wyższych z całego zestawu, prawdopodobnie dzięki tlenowemu anionowi o krótkich podstawnikach alkilowych. Wartość ta przywodzi na myśl aniony siarczanowe i ich wkład w wysokie wartości P_{int} . Porównanie P_{int} $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$ z metody PEO i DSA pokazuje, że różnica w wartościach jest mniejsza niż niepewność. Mając na uwadze proces relaksacyjny występujący przy niskich f (rys. (2.12f)) i związaną z nim dyspersję c , można się spodziewać, że faktyczna wartość niepewności P_{int} jest większa. Sugerując się jednak parametrami spektralnymi opisującymi proces relaksacyjny o wysokiej A występujący w $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$, można przypuszczać, że rzeczywista wartość P_{int} będzie różnić się nie więcej niż o kilka procent, co pod względem analizy tej wielkości termodynamicznej jest kłopotliwe, jednak z punktu widzenia inżynierskiego jest akceptowalne. Wartości $\Delta P_{\text{int}}/\Delta T$ dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$ wynoszą kolejno $-0,33$ MPa K⁻¹ i $-0,36$ MPa K⁻¹, co jest typowe dla szeregu o coraz dłuższych łańcuchach alkilowych.

$[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{N}(\text{CN})_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{C}(\text{CN})_3]$. Ostatnia para $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{N}(\text{CN})_2]$

i $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$ ma P_{int} równe odpowiednio $474,7 \pm 4,3$ MPa i $454,4 \pm 4,2$ MPa. Wartość P_{int} dla $[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$ względem $[C_1C_4im][N(CN)_2]$ jest niższa o $11,3 \pm 8,9$ MPa, zaś różnica pomiędzy $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$ i $[C_1C_4im][C(CN)_3]$ wynosi $8,9 \pm 7,9$ MPa. ILs pirolidyniowe o odpowiednich anionach $[N(CN)_2]^-$ i $[C(CN)_3]^-$ można traktować jako niearomatyczne analogi ILs imidazoliowych. Tak niewielkie różnice P_{int} pomiędzy ILs o tych samych anionach ponownie jak w przypadku porównania ILs piperidyniowych i pirydyniowych wskazują na to, że rodzaj pierścienia (aromatyczny czy nasycony) nie gra tak wielkiej roli. Być może oddziaływania bardziej zlokalizowanego ładunku na pirolidyniowym kationie są niwelowane ruchami grup $-CH_2-$ w pierścieniu, zaś w imidazoliowym pierścieniu aromatycznym ładunek jest zdelokalizowany, co wpływa na siłę oddziaływania jonów i wynikające z niej P_{int} . Podobnie różnica w P_{int} ILs pirolidyniowych wynosi $20,3 \pm 8,5$ MPa i jest niemal taka sama jak dla odpowiedników imidazoliowych $[C_1C_2im][N(CN)_2]$ i $[C_1C_2im][C(CN)_3]$ ($22,7 \pm 8,3$ MPa). Wartości $\Delta P_{int}/\Delta T$ dla $[C_1C_2im][N(CN)_2]$ i $[C_1C_2im][C(CN)_3]$ wynoszą odpowiednio $-0,21$ MPa K⁻¹ i $-0,34$ MPa K⁻¹. Ponownie wartości te są niemal identyczne dla odpowiedników imidazoliowych z anionem $[N(CN)_2]^-$ i $[C(CN)_3]^-$, co świadczy o zmianie oddziaływań międzyjonowych w funkcji T , które są niezależne (w przypadku par tych ILs) od rodzaju kationu, a zależą wyraźnie od anionu (niewykluczony jest też efekt wpływu większej liczby czynników wzajemnie się niwelujących, co jednak jest komplikacją trudną do uzasadnienia).

$[C_1C_4im][PF_6]$. Ostatnią spośród badanych ILs jest $[C_1C_4im][PF_6]$. Dla tej IL wartość P_{int} wynosi $449,6 \pm 5,0$ MPa (DSA) i $448,4 \pm 5,0$ MPa (PEO) (rys. (2.22g)). Zatem różnice w obu wartościach są znikome, co wynika z niewielkiej dyspersji c poniżej 10 MHz (rys. (3.9c)). Dla tej IL $\Delta P_{int}/\Delta T$ wynosi $-0,28$ MPa K⁻¹ (PEO i DSA) i nie odstaje od wcześniejszych wartości.

Zaobserwowane zależności w P_{int} można uszeregować. Dla ILs o wspólnym kationie $[C_1C_2im]^+$ P_{int} rośnie w kolejności: $[(C_2O)_2PO_2]^- < [CF_3SO_3]^- < [(C_1O)_2PO_2]^- < [C(CN)_3]^- < [C_1C_2im][C_2OSO_3]^- < [N(CN)_2]^- \approx [SCN]^- < [C_1OSO_3]^- < [HOSO_3]^-$. Dla kationu $[C_1C_4im]^+$ zależność jest następująca: $< [CF_3SO_3]^- < [PF_6]^- < [C(CN)_3]^- < [N(CN)_2]^-$. Ogólnie rzecz ujmując można powiedzieć, że niewielkie aniony lub te z ładunkiem zdelokalizowanym na niewielką liczbę atomów w połączeniu z kationami imidazoliowymi wykazują wyższe wartości P_{int} niż w dużych, w których ładunek jest zdelokalizowany na większej liczbie atomów.

Jak wcześniej wskazał Zorębski i in. (2019), dostępne w literaturze wartości P_{int} są niewystarczające, by z pewnością potwierdzić lub wykluczyć wpływ oddziaływań specyficznych na P_{int} [190], jednak powyższy zestaw danych z większą dozą prawdopodobieństwa pozwala stwierdzić, że rzeczywiście te oddziaływania grają istotną rolę. Innym problemem zaś jest określenie udziału poszczególnych oddziaływań na całość P_{int} , co jednak może być osiągnięte synergicznie dzięki badaniom strukturalnym i obliczeniom np. metodą dynamiki molekularnej. Podobnie jak we wcześniejszych badaniach metodą akustyczną, wartości P_{int} zaprezentowane w Rozprawie mają liniową zależność w funkcji T , w przeciwieństwie do P_{int} wyznaczonych metodą densymetryczną. Ponadto, znane są przypadki ILs, dla których $(\partial P_{int}/\partial T)_p$ ma inny znak, jeśli dane pochodzą z metody akustycznej, a inny, jeśli z metody densymetrycznej [190]. Wszystkie ILs wykazują zbliżone nachylenie P_{int} w funkcji T (wartości $\Delta P_{int}/\Delta T$ nie różnią się bardziej niż dwukrotnie), podobnie jak ILs opisane wcześniej [190]. Zakres, w jakim wyznaczono P_{int} jest prawdopodobnie zbyt wąski, by z przekonaniem stwierdzić, że zawsze $(\partial P_{int}/\partial T)_p < 0$ i nie występuje inwersja z (-) na (+), co wskazywałoby na zmianę charakteru oddziaływań

w ośrodku w funkcji T (jak jest to spotykane np. w pierwszorzędowych n -alkoholach. Także podobnie jak dla wcześniej badanych ILs i wielkości termodynamicznych wyznaczonych metodą akustyczną, niezależnie od zdolności ILs do tworzenia wiązań wodorowych, wartości $(\partial P_{\text{int}}/\partial T)_p < 0$ [190]). Porównując P_{int} ILs i monohydroksyalkoholi (które także tworzą wiązania wodorowe) można zaobserwować, że ILs wykazują wartości wyższe o kilkanaście – kilkadziesiąt % [326]. Można potwierdzić hipotezę Zorębskiego i in. (2019), że obecność wiązań wodorowych w ILs (na przykładzie siarczanów imidazoliowych i funkcjonalizowanych imidazoliowych bistriflimidków czy tricyjanometanianów) ma odzwierciedlenie w P_{int} jak i jego zależności temperaturowej. W stopionych solach nieorganicznych, w których występują czysto elektrostatyczne oddziaływania, wartości P_{int} są dużo wyższe niż w ILs [185, 419]. Dla odmiany w ILs złożonych z jonów organicznych (przynajmniej jeden z nich) wiele rodzajów oddziaływań zależnych od budowy kationów i anionów ma swój wkład w P_{int} , dlatego analiza tej wielkości jest trudna. Także efekty strukturalne (jak chociażby w przypadku izomerów pirydyniowych, czy aromatycznych i nasyconych odpowiedników) mają znaczenie [190]. W ILs złożonych z jonów posiadających w strukturze długi łańcuch alkilowy i które podatne są na segregację domen polarnych i niepolarnych, prawdopodobnie rozkład ciśnienia w skali mikro jest inny, niż obserwowany jako wypadkowa pod postacią P_{int} , co potwierdzają obliczenia wykonane metodą dynamiki molekularnej [415]. Twierdzenie to implikuje daleko idące konsekwencje, które mogą objawiać się w parametrach takich jak mieszalność z cieczami molekularnymi, rozpuszczalność gazów, czy nawet zdolność do katalizowania wybranych reakcji chemicznych, być może w analogiczny sposób jak w przypadku katalizy przeniesienia międzyfazowego, wewnątrz samej IL lub na granicy faz z inną substancją. Wydaje się, że w przypadku ILs makroskopowa wartość P_{int} jest dużym uproszczeniem, redukcjonizmem, który nie tłumaczy dostatecznie natury i siły oddziaływań w nich występujących. Dlatego wskazane są dalsze badania strukturalne oraz obliczenia pozwalające na wgląd w strukturę ILs. Wcześniej P_{int} ILs zostało z powodzeniem skorelowane z przenikalnością dielektryczną [326]. Jest także skorelowane z entalpią parowania z fazy ciekłej oraz gęstością energii spójności (ang. *cohesive energy density*) oraz z parametrem rozpuszczalności [420–422]. Ma więc znaczenie w analizie innych wielkości fizycznych i umożliwia wybranie właściwej substancji do konkretnego zastosowania, bez przeprowadzania dużej liczby doświadczeń, jak np. testy rozpuszczalności materiałów. Cennych informacji dostarcza analiza P_{int} zarówno w funkcji T i p , co jednak wykracza poza obszar Rozprawy. Analizy takiej podjęli się wcześniej np. Safarov i in. (2021) [319], czy Zorębski i in. (2019) [190] znajdując, że dla kolejnych izobar w funkcji T (do kilkudziesięciu bar) obserwowane są punkty inwersji, tłumaczone przez autorów zmianą z przewagi sił przyciągających na siły odpychające [190, 329]. Wobec niewielkiej ilości i znacznie rozproszonych danych na temat P_{int} w ILs [329], spójny zestaw kolejnych danych P_{int} zaprezentowany w Rozprawie wydaje się stanowić istotny wkład, pozwalający lepiej zrozumieć oddziaływania zachodzące w ILs.

3.7 Czynniki wpływające na wartość absorpcji ultradźwięków w cieczach jonowych

Poniżej przeanalizowano eksperymentalne i klasyczne absorpcje ultradźwięków dla wszystkich badanych ILs¹. Przypuszcza się, że analiza danych eksperymentalnych w odniesieniu do struktury ILs pozwoli na zaobserwowanie ogólnych prawidłowości rządzących eksperymentalną absorpcją ultradźwięków i jej relacją do klasycznej absorpcji ultradźwięków, jak i wcześniej dyskutowanych wielkości fizycznych. Relacja $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_{\text{cl}}$ zostanie omówiona szerzej w kontekście lepkości objętościowej (η_V) w rozdziale (3.9) – **Lepkość objętościowa – zapomniane tarcie w cieczach**.

Porównanie kationów.

$[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$. Izomery ILs pirydyniowych $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ (rys. (2.11c) oraz (2.12g)), które charakteryzują się najmniejszymi różnicami strukturalnymi względem innych ILs, wykazują jednak wyraźne różnice w poziomach α . Dla każdego izomeru jest ono stałe w zakresie badanych f i w każdej T . Podobnie jak dla ρ , c , η_s , a nawet C_p , $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ przyjmuje najwyższe wartości dla $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$. Względem izomeru $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ zachodzi różnica $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ na poziomie $307 \pm 45 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$, natomiast między izomerami $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ różnica jest mniejsza – wynosi $170 \pm 34 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ i jest nadal wyraźna. W każdym przypadku iloraz $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_{\text{cl}}$ jest mniejszy od 2, jednak nie układa się w takiej kolejności jak $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$. Wynosi on średnio $1,636 \pm 0,048$, $1,725 \pm 0,040$ i $1,678 \pm 0,040$ odpowiednio dla $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, mimo że α_{cl} maleje w porządku w jakim zmienia się α_{exp} . Biorąc pod uwagę niepewności wyznaczenia $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_{\text{cl}}$ można przyjąć, że iloraz jest taki sam dla każdej cieczy. Należy mieć na uwadze jednak proporcje w c opisane w rozdziale (3.2) – **Jak prędkość ultradźwięków i izoentropowa ściślność zależy od struktury cieczy jonowych?**. Co ciekawe, analogia do izomerów ksylenu, stosowana wcześniej w odniesieniu do ρ , c , η i C_p w przypadku $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ nie zachodzi. Jak wykazuje Linde i Lezhnev (2005) [423] oraz Parthasarathy i in. (1958) [424] $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$, dla izomerów ksylenu układa się w porządku: m -ksylen ($76 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ [423] lub $74 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ [424]) $>$ o -ksylen ($61 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ [424]), $\approx p$ -ksylen ($60 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ [423] lub $63 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ [424]). Zaś α_{cl} układa się w porządku o -ksylen ($9,3 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$) $>$ p -ksylen ($8,4 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$) $>$ m -ksylen ($7,7 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$) (na podstawie danych Al-Kandary’ego i in. [336]), zatem nieco bardziej przypomina zależności występujące w izomerach ILs pirydyniowych. W badanych ILs $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ rządzi się innymi prawami niż w prostych izomerach ksylenu, pozbawionych wielu oddziaływań obecnych w ILs. Jeśli analogiczne efekty występujące w izomerach ksylenu sumarycznie nie dają podobnego efektu w $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$, być może zbieżność w przypadku którejs z badanych wcześniej wielkości jest przypadkowa, nie można jednak wykluczyć czynników dodatkowych wpływających na wartości $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$, które nie grają roli przy innych wielkościach fizycznych.

$[\text{C}_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$). Interesujące jest porównanie $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ dla szeregów homologicznych ILs, o systematycznie zmieniającej się długości łańcucha alkilowego w kationie. Szereg ILs pirydyniowych $[\text{C}_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$), dla którego spektrum absorpcyjne przedstawiono na rys. (2.12i) (por. także rys. (2.11c)) wykazuje wzrost $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego o kolejne jednostki $-\text{CH}_2-$. Za wyjątkiem $[\text{C}_6^1\text{py}][\text{NTf}_2]$,

¹Tak jak w poprzednich rozdziałach, prezentowane wartości $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ podawane są dla temperatury 298,15 K lub dla innej, wyraźnie zaznaczonej. Dla większej przejrzystości wszystkie podawane wartości αf^{-2} zwielokrotnione są o mnożnik 10^{15} .

która w $T = 293,15$ K prawdopodobnie podlega procesowi relaksacyjnemu już w stosunkowo niskich f , ILs z tego szeregu mają stałe $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$, które zmienia się analogicznie jak η_s , a przeciwnie do ρ oraz c . W przybliżeniu systematyczny wzrost $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ wraz ze wzrostem długości podstawnika alkilowego został przedstawiony na rys. (2.14b). Różne odchylenia w temperaturach 293,15 K i 323,15 K wynikają prawdopodobnie z odmiennego zachowania ILs w funkcji T . Niestety stosunkowo krótki szereg nie pozwala na szerszą analizę zależności. Opisane powyżej izomery ILs pirydyniowych: $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ wpasowują się wartościami $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ pomiędzy wartości ILs $[\text{C}_4^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_6^1\text{py}][\text{NTf}_2]$. Inaczej zachowuje się η_s dla ILs izomerów pirydyniowych, wykraczając nieco poza η_s $[\text{C}_4^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_6^1\text{py}][\text{NTf}_2]$.

$[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6, 8$). Kolejny, nieco dłuższy szereg homologiczny stanowią ILs $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ ($n = 2, 4, 6, 8$), dla którego spektra absorpcyjne przedstawiono na rys. (2.12a), (2.12b) oraz (2.12c) (por. także (2.11b)). Jak wynika z powyższych rysunków, spektrum absorpcyjne $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ w niskich T wyraźnie przedstawia proces relaksacyjny. W zależności od długości podstawnika alkilowego, $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ zmienia się w sposób liniowy w zakresie od 2 do 6 jednostek $-\text{CH}_2-$, co obrazuje rys. (2.14a), natomiast dla $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ wartości $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ wykazują dodatnie odchylenia od addytywności w całym badanym zakresie f .

$[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$). Najdłuższy szereg złożony z ILs $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$), dla którego $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ przedstawione jest na rysunkach (2.12h) i (2.12j) wykazuje jej znaczną zmienność. Najniższe wartości $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ przedstawia $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$. Aż do $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ zmienia się w sposób niemal liniowy, co widoczne jest na rys. (2.14c). W $[\text{C}_1\text{C}_6\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ w niskich temperaturach $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ maleje w funkcji f , co oznacza występowanie procesu relaksacyjnego. Jednak w 323,15 K proces ten nie jest obserwowany w badanym zakresie f , dlatego też w tej T dla pierwszych czterech homologów $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ zmienia się w sposób liniowy, (rys. (2.14c)). Dla homologów o najdłuższych łańcuchach alkilowych, $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ zmienia się dla wszystkich T w całym zakresie częstości 10 MHz–35 MHz, a odchylenia od addytywności z dodatnich wkraczają w wartości ujemne dla $T = 293,15$ K. W porównaniu do powyższych ILs, szereg homologiczny ILs imidazoliowych z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ w nierelaksacyjnym regionie f wykazuje niemal liniowy przyrost $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ ze wzrostem długości łańcucha alkilowego. Sprzyja temu fakt, że procesy relaksacyjne obserwowane w tych ILs występują przy znacznie wyższych wartościach f . Dlatego dla tych homologów wykonano dodatkowe badania mające na celu ujawnienie szerszego spektrum absorpcyjnego i wyznaczenie parametrów procesu lub procesów relaksacyjnych zachodzących w tych ILs. Wyniki zostały przedstawione na rys. (2.13a) oraz (2.13b). Jak widać na wskazanych rysunkach, proces lub procesy relaksacji zajmują całe spektrum zarejestrowane w zakresie $f = 10$ MHz–270 MHz i nie została osiągnięta wysokoczęstotliwościowa granica absorpcji, która to zmienia się w bardzo szerokim zakresie od $4373 \pm 82 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ do $877 \pm 23 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ w 293,15 K dla $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ oraz od $4525 \pm 124 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ do $695 \pm 19 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ dla $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$. Szerzej procesy te zostaną omówione w rozdziale (3.8) – **Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne**. Ciecze imidazoliowe z anionem $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ opisywane wcześniej przez Musiał i in. [228], zwłaszcza $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, wykazują znacznie niższe α_{cl} niż podane w pracy Musiał i in. Wówczas dostępne były wartości η_s jedynie z jednego źródła [291] (por. dyskusja w rozdziale (2.4.3) – **Lepkość dynamiczna**). Także α_{exp} są niższe niż wyznaczone wcześniej α_{cl} . Niemniej jednak już przy najniższych f w cieczach tych zachodzą procesy relaksacyjne w całym badanym zakresie temperatur (patrz

rozdział (3.8) – Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne), dlatego słusznie z ostrożnością podjęto pomiary c ograniczając zakres temperatur, spodziewając się dyspersji prędkości ultradźwięków w niskiej temperaturze.

[C₁C₂im][N(CN)₂] i [C₁C₄im][N(CN)₂]. Warto zwrócić uwagę na zależności pomiędzy α_{exp} a strukturą ILs dobranych w homologiczne pary. Imidazoliowe cieczce z anionami dicyjanoimidkowymi, [C₁C₂im][N(CN)₂] i [C₁C₄im][N(CN)₂], mają $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ odpowiednio na poziomie $115 \pm 3 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ i $238 \pm 6 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$, czyli przyrost jest dwukrotny. W taki sam sposób dla tych ILs zmienia się η_s . Obie ILs nie wykazują w badanym zakresie f i T procesów relaksacyjnych. Z kolei $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_{\text{cl}}$ wynosi odpowiednio $1,841 \pm 0,055$ i $1,695 \pm 0,049$, z powodu wyższej α_{cl} dla drugiej IL o ok. 125%.

[C₁C₃pip][NTf₂] i [C₁C₄pip][NTf₂]. W ILs piperydyniowych [C₁C₃pip][NTf₂] i [C₁C₄pip][NTf₂] (rys. (2.12m)) także obserwowana jest typowa zależność $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ w zależności od struktury. Przy $f = 10 \text{ MHz}$ [C₁C₃pip][NTf₂] ma $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ na poziomie $2322 \pm 62 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ a [C₁C₄pip][NTf₂] zaś $3166 \pm 108 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ (różnica na jednostkę $-\text{CH}_2-$ = $844 \pm 170 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$), obie wartości są więc wysokie. W trzech najniższych T w [C₁C₄pip][NTf₂] widoczne są procesy relaksacyjne (rys. (2.12m)), które prawdopodobnie rozciągają się poniżej 10 MHz. Także w [C₁C₃pip][NTf₂] w najniższej T widoczny jest początek procesu relaksacyjnego. Obie substancje mają stosunkowo krótkie łańcuchy alkilowe, jednak należy mieć na uwadze także heterocykliczny pierścień piperydyniowy, zawierający alifatyczny motyw złożony z pięciu jednostek $-\text{CH}_2-$, który może być traktowany jako podstawnik alkilowy. Iloraz $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_{\text{cl}}$ wynosi odpowiednio $1,916 \pm 0,072$ oraz $1,846 \pm 0,057$.

[N₁₁₁₄][NTf₂] i [N₂₂₂₄][NTf₂]. Para ILs amoniowych – [N₁₁₁₄][NTf₂] i [N₂₂₂₄][NTf₂] przedstawiona na rys. (2.12i) przy różnicy strukturalnej na poziomie trzech grup $-\text{CH}_2-$ wykazuje względnie niewielki przyrost $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$, z $1936 \pm 36 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ do $2431 \pm 48 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$, co na jednostkę $-\text{CH}_2-$ daje inkrement $165 \pm 84 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$. Obie ILs mają podobne proporcje $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_{\text{cl}}$, odpowiednio $1,855 \pm 0,044$ i $1,808 \pm 0,045$. W wąskim zakresie badanych f IL [N₂₂₂₄][NTf₂] w 293,15 K ujawnia początek procesu relaksacyjnego, który w 298,15 K już nie jest widoczny. Jednak spojrzenie na szersze spektrum absorpcyjne przedstawione na rys. (2.13d) ujawnia także początek procesu relaksacyjnego w 298,15 K. W zakresie 293,15 K – 308,15 K obserwowane jest przecięcie przerywanych linii oznaczających α_{cl} przez serię danych α_{exp} (rys. (2.13d)), które oznaczają α_{cl} o niezależnej od f wartości. Sugeruje to relaksację η_s powyżej $f = 45 \text{ MHz}$ w 293,15 K, co szerzej zostanie omówione w rozdziale (3.8) – Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne. Kilka punktów pomiarowych zarejestrowanych przy 270 MHz jest obciążonych wysoką niepewnością².

[S₁₂₂][NTf₂] i [S₂₂₂][NTf₂]. Sulfoniowe ILs: [S₁₂₂][NTf₂] i [S₂₂₂][NTf₂] różniące się jednostką $-\text{CH}_2-$ w kationie wykazują odmienną zależność $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$, przedstawioną na rys. (2.12k). Pierwsza z nich ma o 20% wyższe wartości $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ niż druga, (różnica na poziomie $111 \pm 25 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$). Zależność ta jest taka sama jak w przypadku omówionych wcześniej η_s , i c (c wykazuje jednak niewielką różnicę). W zakresie 10 MHz – 35 MHz $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ jest stałe i nie są obserwowane procesy relaksacyjne. Iloraz $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_{\text{cl}}$ jest niemal identyczny dla obu ILs, wynosi odpowiednio $1,782 \pm 0,048$ i $1,780 \pm 0,041$, co wskazuje na identyczne proporcje w α_{cl} . Nie jest to jedyna anomalna zależność $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ obserwowana w zestawie badanych ILs, podobnie jak w przypadku η_s .

²Pomiary wykonywane przy skrajnych f , na jakie jeszcze pozwala aparatura są szczególnie trudne, gdyż amplituda sygnału rejestrowana za pomocą oscyloskopu zbliża się do amplitudy szumu, co utrudnia prawidłową identyfikację sygnału analitycznego i jej odczyt.

$[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$ i $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$. Znacząco pod względem wartości $\alpha_{exp}f^{-2}$ różnią się ILs z funkcjonalizowanym łańcuchem alkilowym kationu: $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$ i $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$, która wynosi kolejno $1157 \pm 27 s^2 m^{-1}$ i $715 \pm 21 s^2 m^{-1}$. W tym przypadku inkrement (a właściwie dodanie pierwszej grupy) $-CH_2-$ sprawia, że $\alpha_{exp}f^{-2}$ maleje aż o $443 \pm 48 s^2 m^{-1}$. Iloraz α_{exp}/α_{cl} jest odpowiednio mniejszy dla drugiej IL: $1,788 \pm 0,050$ i $1,685 \pm 0,056$, jednak ze względu na niepewności tych wielkości może być traktowany jako identyczny. Ciecz $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$ była badana metodą spektroskopii dielektrycznej. W najwyższej temperaturze równej 280 K aż do górnej częstotliwości 10 MHz nie zaobserwowano procesów relaksacyjnych, które jednak pojawiają się w niższych temperaturach, począwszy od 225 K. Porównanie tej IL z analogiem bez grupy $-OH$ $[C_1C_2im][NTf_2]$ prowadzi do wniosku, że IL funkcjonalizowana ma znacząco różną dynamikę jonów wyrażoną poprzez spektrum dielektryczne, spowodowaną obecnością wiązań wodorowych. Ponadto, autorzy wnioskują, że kationy $[C_1C_2(OH)im]^+$ tworzą głównie krótko żyjące dimery w porównaniu do czasów relaksacji strukturalnej [384]. Przewiduje się więc, że procesy relaksacyjne będą obserwowalne w dalszej części spektrum absorpcyjnego ultradźwięków.

W przeciwieństwie do ILs $[C_1C_2im][N(CN)_2]$ i $[C_1C_4im][N(CN)_2]$, w których przyrost $\alpha_{exp}f^{-2}$ jest dwukrotny, w $[C_1C_2im][C(CN)_3]$ i $[C_1C_4im][C(CN)_3]$ przyrost ten jest mniejszy i wynosi ok. 90%. Inkreментy $\alpha_{exp}f^{-2}$ przypadające na jednostkę $-CH_2-$ nawet w parach ILs o krótkich łańcuchach alkilowych różnią się znacznie. Oznacza to, że wydłużenie łańcucha alkilowego kationu czy też anionu nie jest prostym wkładem jednostki $-CH_2-$ w absorpcję ultradźwięków, lecz współgrą wielu czynników. Porównanie inkrementów $\alpha_{exp}f^{-2}$ w parach ILs nie jest jednak trywialne i jednoznaczne ze względu na wysokie niepewności wartości eksperymentalnych.

Porównanie anionów. $[C_1C_2im][HOSO_3]$ i $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$. Dwie ILs imidazoliowe i anionach siarczanowych: $[C_1C_2im][HOSO_3]$ i $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$ są przykładami substancji, gdzie zastąpienie w anionie wodoru przez grupę $-CH_3$ radykalnie zmniejsza wartość $\alpha_{exp}f^{-2}$, z $9267 \pm 150 s^2 m^{-1}$ na $619 \pm 17 s^2 m^{-1}$ w 293,15 K (rys. (2.13e) i (2.12o)). Podobnie gwałtownie zmienia się η_s (por. rozdz. (3.4) – **Lepkość dynamiczna cieczy jonowych – parametr silnie zależny od struktury**) przechodząc od $[C_1C_2im][HOSO_3]$ do $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$.

Warto nadmienić, że $[C_1C_2im][HOSO_3]$ wykazuje najwyższe wartości $\alpha_{exp}f^{-2}$, jakie kiedykolwiek zarejestrowano w 10 MHz dla cieczy jonowej. Jednakże, jeśli uwzględnić dane raportowane przez Makino i in. (2008) na rys. 4a [135] dla heksafluorofosforanu 1-metylo-3-oktyloimidazoliowego $[C_1C_8im][PF_6]$ (ok. $11\,500 s^2 m^{-1}$ w 293 K i 11,3 MHz) wówczas $[C_1C_2im][HOSO_3]$ zajmuje drugie z kolei miejsce. Natomiast dane podane w tablicy I prowadzą do wartości $(9006 \pm 156 s^2 m^{-1})$. Występuje zatem niespójność danych w pracy Makino i in. [135] i trudno jednoznacznie wskazać, która z ILs wykazuje najwyższe α_{exp} . Należy jednak nadmienić, że $[C_1C_2im][HOSO_3]$ nie jest IL aprotyczną, zaś przywołany $[C_1C_8im][PF_6]$ jest cieczą aprotyczną.

Spektrum $[C_1C_2im][HOSO_3]$ z rys. (2.13e) przedstawia także interesującą zależność $\alpha_{exp}f^{-2}$ w funkcji f, T . Przy f równym 200 MHz następuje inwersja $\alpha_{exp}f^{-2}$. Powyżej tej f wraz ze wzrostem temperatury wartości $\alpha_{exp}f^{-2}$ nie maleją, lecz są coraz wyższe, a ich wartość znacząco przewyższa niepewność pomiarową. Podobne zachowanie wykazuje $[C_1(C_4O)-H-im][sal]$, mianowicie powyżej 26,6 MHz (w 293,15 K) obserwowany jest punkt, w którym następuje inwersja zależności $\alpha_{exp}f^{-2}(T)$. W $[C_1C_2im][HOSO_3]$ inwersja ta zachodzi jednak nieco słabiej (w 270 MHz pomiędzy $T = 293,15$ K, a 323,15 K jest to różnica na poziomie $180 \pm 20 s^2 m^{-1}$), lecz jest lepiej obserwowalna. Zaobserwowanie

punktu inwersyjnego na spektrum absorpcyjnym dla amfiprotycznego $[C_1C_2im][HOSO_3]$, a wcześniej dla $[C_1(C_4O)-H-im][sal]$ kieruje uwagę na wpływ kwasowego protonu na obserwowaną zależność. Wzrost T prawdopodobnie przesunęła równowagę reakcji dysocjacji $[C_1C_2im][HOSO_3]$ w kierunku produktów. Prowadzi to do powstania dwuzasadowego anionu $[OSO_3]^{2-}$, silniej oddziałującego elektrostatycznie z kationami, który przy f powyżej punktu inwersyjnego wykazuje słabszą relaksację lepkości. Potwierdzenie tej hipotezy wymaga jednak przeprowadzenia szczegółowych badań metodą reologii ultradźwiękowej.

Inną cechą charakterystyczną spektrum absorpcyjnego $[C_1C_2im][HOSO_3]$ z rys. (2.13e) jest osiąganie niższych wartości $\alpha_{exp}f^{-2}$ niż $\alpha_{cl}f^{-2}$ powyżej $f = 16$ MHz w 293,15 K. Wskazuje to na relaksację lepkościową zależną od szybkości ścinania. Z wstępnych badań reologicznych³ przeprowadzonych przez Szczęcha [425] wynika, że $[C_1C_2im][HOSO_3]$ rzeczywiście zachowuje się jak ciecz lepkościowa, z modułem strat niezmiennym w funkcji naprężenia, a zmieniającym się modułem zachowawczym. Wyjaśnienie tych zjawisk wymaga jednak dalszych badań.

$[C_1C_2im][CF_3SO_3]$. Podobna IL z szeregu homologicznego $[C_1C_nim][CF_3SO_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$): $[C_1C_2im][CF_3SO_3]$ zachowaniem przypomina $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$, jednak $\alpha_{exp}f^{-2}$ dla IL z fluorowanym anionem jest niższe: $434 \pm 14 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$. Proporcjami $\alpha_{exp}f^{-2}$ powyższe 3 ILs podążają za η_s . Dla $[C_1C_2im][CF_3SO_3]$ α_{exp}/α_{cl} $1,531 \pm 0,055$, pod tym względem przypominając bardziej $[C_1C_2im][HOSO_3]$.

Porównując $[C_1C_2im][HOSO_3]$ także z pozostałymi ILs o kationie $[C_1C_2im]^+$ widać wyraźnie, że za ekstremalnie wysokie wartości absorpcji ultradźwięków odpowiada anion $[HOSO_3]^-$, który zaliczany jest do anionów protycznych [45], a w zasadzie amfiprotycznych, biorąc pod uwagę zarówno jego zdolności donorowe jak i akceptorowe względem protonu [13]. W rozdziale (3.4) – **Lepkość dynamiczna cieczy jonowych – parametr silnie zależny od struktury** dyskutowano w świetle teorii kwasów i zasad Brønsteda zdolność tego anionu do tworzenia wiązań wodorowych. Anion $[HOSO_3]^-$ jest stosunkowo niewielki, π -sprzężony, o dużej gęstości ładunku ujemnego, zawierający akceptorowe atomy tlenu i donorową grupę $-OH$. Jest wręcz stworzony do tworzenia gęstej sieci wiązań wodorowych z samym sobą [388]. Jednakże akceptorowe atomy tlenu równie dobrze mogą tworzyć wiązania wodorowe z atomami wodoru dostępnymi w kationie imidazoliowym. Możliwości te znajdują wyraz w wysokiej lepkości, która zaś najwyraźniej znajduje odzwierciedlenie w wysokiej absorpcji ultradźwięków.

$[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$ i $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$. Dialkilofosorany imidazoliowe: $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$ i $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$ różniące się dwoma jednostkami $-CH_2-$ w anionie znacznie różnią się wartościami $\alpha_{exp}f^{-2}$. Pierwsza z nich z $\alpha_{exp}f^{-2}$ na poziomie $1603 \pm 43 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ różni się od drugiej aż o $3350 \pm 175 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ ($5457 \pm 132 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ dla $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$), co daje przyrost $\alpha_{exp}f^{-2}$ na jednostkę $-CH_2-$ rzędu $1675 \pm 175 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$, co jest drugim najwyższym wynikiem po parze ILs $[C_1C_2im][HOSO_3]$ i $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$. Iloraz α_{exp}/α_{cl} kształtuje się odpowiednio na poziomie $1,644 \pm 0,042$ i $1,860 \pm 0,053$.

$[C_1C_4im][PF_6]$. Ciecz $[C_1C_4im][PF_6]$ w porównaniu do innych ILs z anionem $[C_1C_4im]^+$, jak chociażby $[C_1C_4im][CF_3SO_3]$ (rys. (2.12e)) wykazuje najwyższe wartości $\alpha_{exp}f^{-2}$. Jest za to odpowiedzialny anion $[PF_6]^-$, który swoją budową chemiczną znacząco wpływa także na η_s (rozd. (3.4)). Ciecz $[C_1C_4im][PF_6]$ wyraźnie wykazuje procesy relaksacyjne, co zostało dokładniej zbadane, a szersze spektrum absorpcyjne przedstawione na rys. (2.13c) dobrze ujawnia nieliniową zależność $\alpha_{exp}f^{-2}(f)$.

³Reometr Physcia MCR 301 prod. Anton Paar, eksperyment oscylacyjny, układ typu stożek – płytką, $f = 1$ Hz, 298,15 K, modulacja amplitudy

[C₁C₄pyr][N(CN)₂] i [C₁C₄pyr][C(CN)₃]. Porównanie dwóch ILs pirolidyniowych zawierających aniony cyjankowe: [C₁C₄pyr][N(CN)₂] i [C₁C₄pyr][C(CN)₃] (rys. (2.12d)) wskazuje, że $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ dla tych dwóch ILs leży na zbliżonym poziomie. Porównując $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ dla tych dwóch ILs z η_s można zaobserwować, że η_s jest niższe dla drugiej z nich, co jest zachowaniem nietypowym i nie zostało zaobserwowane dla innych ILs. Dla [C₁C₄pyr][N(CN)₂] i [C₁C₄pyr][C(CN)₃] stosunek $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_{\text{cl}}$ wynosi kolejno $1,576 \pm 0,041$ i $1,853 \pm 0,065$, więc znacznie się różni. Za wartość ilorazu $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_{\text{cl}}$ (podanego przy 10 MHz) odpowiadać mogą procesy relaksacyjne, które prawdopodobnie występują przy niskich częstościach, już poniżej 10 MHz. Szczegółowe badania procesów relaksacyjnych w niskich f są jeszcze trudniejsze niż w zakresie pośrednim, który został wykorzystany w prezentowanych badaniach. Poniżej 10 MHz bezwzględny współczynnik absorpcji α_{exp} przyjmuje często niskie lub bardzo niskie wartości, co implikuje konieczność stosowania dużych objętości próbek oraz metody względnej, np. wnęki rezonansowej (ang. *cavity resonator method*) [156, 426]. Dodatkowo, pomiary w niższych f obarczone są większymi niepewnościami⁴. Obie ILs stanowiłyby wyjątek od reguły stosowanej dla wszystkich innych ILs, mówiącej, że wysokie wartości η_s , a jak się wydaje – także i $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$, są czynnikami sprzyjającymi zachodzeniu procesów relaksacyjnych. Dzieje się tak prawdopodobnie dlatego, że wysokie wartości η_s związane są z mnogością i siłą różnorodnych oddziaływań międzycząsteczkowych, które wynikają z budowy chemicznej kationów i anionów ILs. Warto wspomnieć, że na żadnym spektrum absorpcyjnym z szerokiego zakresu 10 MHz – 270 MHz nie objęto wysokoczęstotliwościowego *plateau*, gdyż zaobserwowane procesy relaksacyjne wykazują dużą rozciągłość w funkcji f , a nie można wykluczyć tego, że kilka procesów relaksacyjnych następuje synchronicznie, lub sukcesywnie, w niewielkich odstępach f .

Eksperymentalna absorpcja ultradźwięków, na którą składa się komponent klasyczny α_{cl} oraz absorpcja nadmiarowa α_E związana z występowaniem lepkości objętościowej η_V , zależy od parametrów badanej substancji, takich jak ρ , c , η_s . Postanowiono sprawdzić, w jakim stopniu parametry te skorelowane są z danymi eksperymentalnymi $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$. W tym celu dokonano porównania ρ , c , η_s oraz C_p , κ_S i P_{int} , z $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ w $T = 298,15$ K dla 33 ILs zawartych w rozprawie oraz opublikowanych w literaturze dla ILs, które są inne niż prezentowane w Rozprawie, a zostały zbadane metodą bezpośrednią pomiaru absorpcji ultradźwięków. Ze względu na różnice w T , w jakich różni badacze prowadzili eksperymenty, do porównania wzięto bistriflimidki imidazoliowe: [C₁C_nim][NTf₂] ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 8$) [136, 138], tiocyjanokobaltany imidazoliowe: [C₁C₂im]₂[Co(NCS)₄] i [C₁C₄im]₂[Co(NCS)₄] [55], bistriflimidki piperidyniowe [C₁C₃pyr][NTf₂] i [C₁C₄pyr][NTf₂] [9] oraz [C₁(C₄O)-H-im][sal] [156].

Rezultaty przedstawiono na rys. (3.5). Dwie pierwsze wielkości: ρ i c (źródła danych podano w **Dodatku A**, w rozdziale (A7)) nie wykazują korelacji (rys. (3.5a) i (3.5b)). Podobnie jak ρ i c , C_p (rys. (3.5e)) także nie wykazuje korelacji z $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$. Przyglądając się relacji $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ z η_s dla wszystkich 33 ILs (32 ILs protyczne, 1 amfiprotyczna) oraz ILs, dla których dostępne są dane literaturowe (rys. (3.5c)) można zaobserwować wyraźne zależności, jednakże ze względu na punkt danych pochodzący od [C₁C₂im][HOSO₃], który stanowi dźwignię wpływającą na dopasowanie modelu liniowego, jest ono nieoptymalne ($R^2 = 0,68$, $\delta = 920$ s² m⁻¹). Jeśli wykluczy się punkt dla [C₁C₂im][HOSO₃], wówczas dopasowanie poprawia się ($R^2 = 0,89$, $\delta = 446$ s² m⁻¹, prosta zaznaczona na

⁴Generally, measurements in this middle (5-10MHz – 300-400MHz, przyp. aut.) frequency range are less complicated and more accurate than those for both lower and higher frequencies because of much favorable acoustic conditions [8].

zielono). Kiedy jednak wykluczy się z zestawu danych ILs, dla których obserwowana jest relaksacja ultradźwiękowa już w zakresie f od 10 MHz do 35 MHz oraz o stosunkowo wysokiej η_s , tzn. $[C_1C_2im][HOSO_3]$, $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$, $[N_{2224}][NTf_2]$, $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$, $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$ oraz $[C_1C_4im][PF_6]$, $[C_1(C_4O)-H-im][sal]$ [156], $[C_1C_2im]_2[Co(NCS)_4]$ i $[C_1C_4im]_2[Co(NCS)_4]$ [55], wówczas dopasowanie jest dobre ($R^2 = 0,89$, $\delta = 231$, zaś dla ILs badanych w Rozprawie jest to $R^2 = 0,94$, $\delta = 195$, rys. (3.5d)). Oznacza to wyraźną korelację $\alpha_{exp}f^{-2}$ i η_s . Przy liniowych zmianach $\rho(T)$ oraz $c(T)$, a wykładniczo malejącej $\alpha_{exp}f^{-2}(T)$, korelacja ta jest rzeczywista, jeśli weźmie się pod uwagę zależność Stokesa (równ. (1.3)) oraz fakt, że α_{exp}/α_{cl} przyjmuje zbliżone wartości dla każdej z ILs (≈ 2). Korelacji z $\alpha_{exp}f^{-2}$ nie wykazuje także κ_S , rys. (3.5f)).

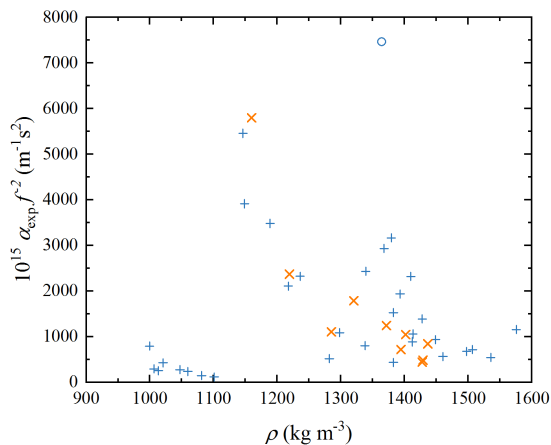
Na przykładzie wszystkich badanych ILs i relacjach $\alpha_{exp}f^{-2}$, jakie między nimi zachodzą, można wysnuć wniosek, że eksperymentalna absorpcja ultradźwięków w szczególności zależy od lepkości substancji przedstawionej w rozdziale (2.4.3) – **Lepkość dynamiczna**, a przeanalizowanej w rozdziale (3.4) – **Lepkość dynamiczna cieczy jonowych – parametr silnie zależny od struktury** i porządkuje się w taki sposób, jak η_s w poszczególnych ILs. Wielkość ta zmienia się od substancji do substancji o setki procent, a między skrajnymi przypadkami aż o ponad dwa rzędy wielkości. Zachodzą jednak wyjątki od tej reguły. Na przykładzie szeregów homologicznych z ILs o długich łańcuchach alkilowych widać, że $\alpha_{exp}f^{-2}$ nie zachowuje się tak samo jak η_s , a zależy od procesów relaksacyjnych, które pojawiają się już przy stosunkowo niskich f . Zaś zarówno gęstość jak i prędkość ultradźwięków omówione w rozdziałach (3.1) – **Gęstość a struktura badanych cieczy jonowych** i (3.2) – **Jak prędkość ultradźwięków i izoentropowa ściślność zależy od struktury cieczy jonowych?** zmienia się w niewielkim zakresie, maksymalnie o 58% i 61%. Co więcej, w przypadku c niejednokrotnie zachodzą wyjątki od trendu obserwowanego w ρ , η i $\alpha_{exp}f^{-2}$.

Absorpcja ultradźwięków w badanych ILs zależy zgodnie z przewidywaniami w największym stopniu od η_s , które stanowi klasyczny komponent absorpcji ultradźwięków jak i lepkości objętościowej, η_V , która ujawnia się w procesie propagacji fali ultradźwiękowej, czyli sukcesywnych kompresji i dekompresji cieczy. Parametr ten zostanie omówiony szerzej w rozdziale (3.9) – **Lepkość objętościowa – zapomniane tarcie w cieczach**.

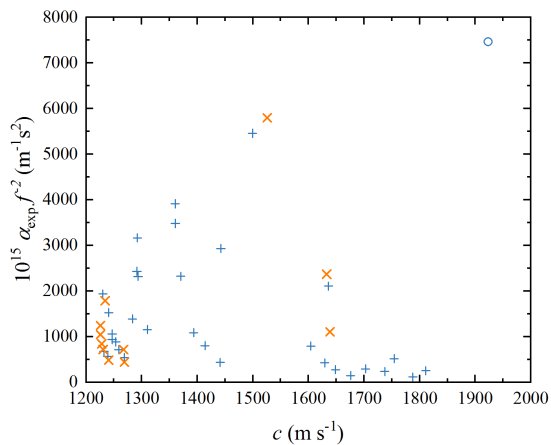
W przypadkach ILs, w których obserwowana jest relaksacja ultradźwiękowa, przekroczenie poziomu α_{cl} przez α_{exp} pozwala przypuszczać, że zachodzi także proces relaksacji lepkości. Substancją, dla której proces relaksacji występuje przy najniższych wartościach $\alpha_{exp}f^{-2}$ jest $[C_1C_8im][C(CN)_3]$ (już przy $1046 \pm 19 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$, 10 MHz). Inne ILs wykazujące proces relaksacji przy niskich wartościach f cechują się jednocześnie wysokimi wartościami $\alpha_{exp}f^{-2}$. Na podstawie powyższych przykładów można wnioskować, że szczególnie prawdopodobne jest występowanie procesów relaksacyjnych w zakresie niskich f (zbliżonych do f analitycznych wykorzystywanych w pomiarach c) w ILs o dłuższych łańcuchach alkilowych, których długość jest większa lub równa sześciu jednostkom $-CH_2-$. Analiza wpływu procesów relaksacyjnych na c zostanie omówiona szerzej w następnym rozdziale (3.8) – **Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne**. Niskoczęstotliwościowa absorpcja ultradźwięków (od 10 MHz) w ILs przedstawiona na rys. (2.12) oraz rys. (2.11) zdaje się korelować z η_s . Za pomocą równań (2.6) oraz (2.8) wyznaczono energie aktywacji lepkości ścinania i energie aktywacji eksperymentalnej absorpcji ultradźwięków – E_{η_s} oraz $E_{\alpha_{exp}}$ (dla ILs, w których nie występuje relaksacja ultradźwiękowa uśredniono wszystkie dostępne w danej T wartości $\alpha_{exp}f^{-2}$, by uzyskać wyższą dokładność dopasowania) i dla każdej IL wyznaczono iloraz

$E_{\eta_s}/E_{\alpha_{\text{exp}}}$, którego wartości przedstawiono na rys. (3.6). Wartość E_{η_s} wskazuje jaka energia jest wymagana by spowodować ruch jonów w cieczy jonowej. Wartość ta jest miarą siły interakcji pomiędzy indywiduami w cieczy. Im wyższa wartość E_{η_s} , tym trudniej jony poruszają się względem siebie [298, 395, 427, 428]. Wartość $E_{\alpha_{\text{exp}}}$ opisuje energię aktywacji procesu dyssypatywnego. Na pierwszy rzut oka jest widoczne, że iloraz $E_{\eta_s}/E_{\alpha_{\text{exp}}}$ nie jest stały dla wszystkich ILs. Dla niektórych ILs, takich jak $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$, $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$ (rys. (3.6a)), $[\text{S}_{122}][\text{NTf}_2]$, $[\text{S}_{222}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{C}_1\text{O})\text{im}][\text{NTf}_2]$ (rys. (3.6d)) iloraz przyjmuje wartości powyżej 1,4, zaś dla $[\text{C}_1\text{C}_6\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ (rys. (3.6a) i (3.6b)) przyjmuje niskie wartości, zbliżone do 1,1. Dla pozostałych ILs, biorąc pod uwagę niepewność, stosunek $E_{\eta_s}/E_{\alpha_{\text{exp}}}$ jest podobny i zbliżony jest do 1,3. Pozwala to przypuszczać, że α_{exp} na ogół zależna jest od tych samych czynników co η_s (Zostanie to także przeanalizowane w rozdziale (3.9) – **Lepkość objętościowa – zapomniane tarcie w cieczach**). Jednakże każdorazowo niższe wartości $E_{\alpha_{\text{exp}}}$ prawdopodobnie wynikają z tego, że wielkość ta zależna jest dodatkowo od innych parametrów (ρ , c , η_V , rozpraszanie poprzez fale poprzeczne w ILs o wysokich wartościach η_s), których zmiana w funkcji wzrostu T obniża wydatek energetyczny silniej, niż ma to miejsce w procesie ścinania cieczy. Nigdy jednak wartość $E_{\eta_s}/E_{\alpha_{\text{exp}}}$, a tym samym $E_{\alpha_{\text{exp}}}$ nie jest niższa od E_{η_s} , stąd można przypuszczać, że poziom $E_{\alpha_{\text{exp}}}$ ustalany jest przez η_s , której wartość jest redukowana innymi parametrami (właściwościami) ILs.

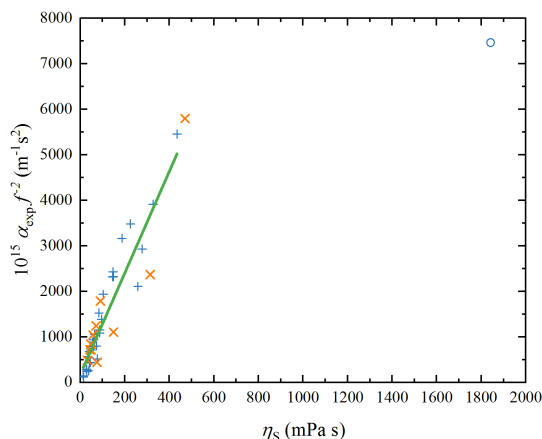
Nasuwa się następujący wniosek: $\alpha f^{-2} \rightarrow 0$ jest w najwyższym stopniu spośród zbadanych wielkości podstawowych kontrolowana przez η_s . Jest to zgodne z teorią Stokes'a, która mówi, że amplituda podłużnej fali ultradźwiękowej w cieczach newtonowskich zmienia się w sposób wykładniczy wraz z odległością od źródła fali akustycznej, przy $f \rightarrow 0$, zaś czynnikiem osłabiającym jest wzajemne tarcie indywiduów lub też proces relaksacyjny [152]. Natomiast współczynnik absorpcji ultradźwięków α_{St} związany jest z η , c , ρ i f relacją (1.3). W tej zależności ρ i c zmieniają się słabo zarówno pomiędzy poszczególnymi substancjami jak i w funkcji T , a η_s zmienia się silnie w zależności od badanej IL oraz w funkcji T . Chociaż występuje c^3 , które silnie wpływa na rezultaty równania (1.3), w praktyce przy zmianach c nawet o 1000 m s^{-1} nie zachodzą takie zmiany α_{cl} jak podczas zmiany η_s dla poszczególnych ILs, które wpływają na zmiany α_{cl} wielokrotnie.



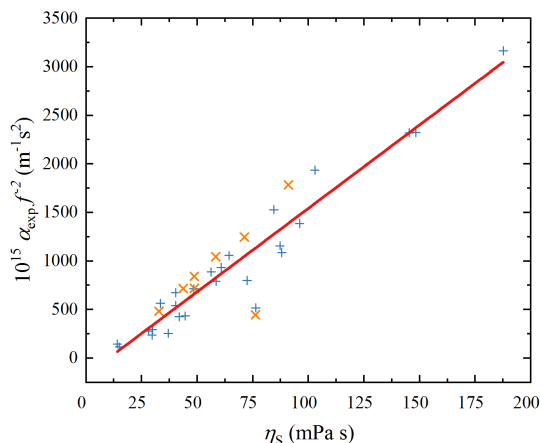
(a) dla $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ względem ρ : $R^2 = 0$, $\delta = 1666 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ (44 punkty)



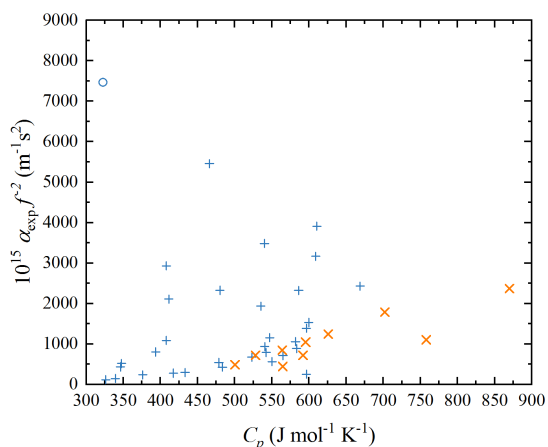
(b) dla $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ względem c : $R^2 = 0$, $\delta = 1671 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ (44 punkty)



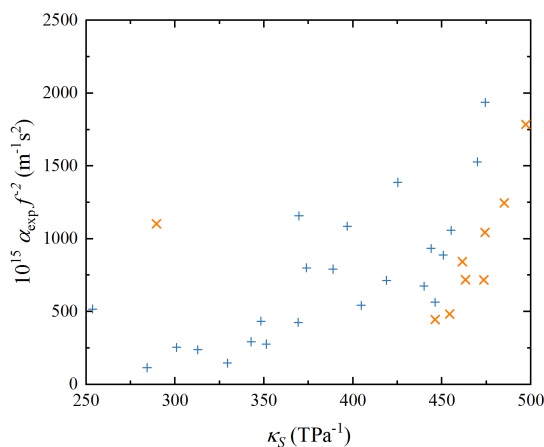
(c) Zależność $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ względem η_s . Dla wszystkich 33 ILs i wybranych z literatury (44 punkty): $R^2 = 0,68$, $\delta = 920 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$. Dla ILs bez $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ (43 punkty): $R^2 = 0,89$, $\delta = 446 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$



(d) dla wybranych ILs, które nie wykazują relaksacji ultradźwiękowej $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ względem η_s (34 punkty): $R^2 = 0,89$, $\delta = 231 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ (por. opis powyżej)

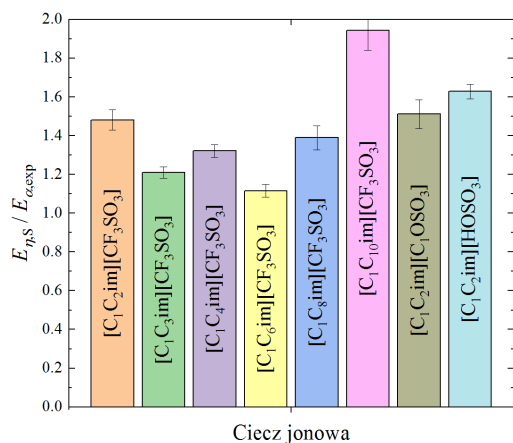


(e) dla 33 ILs z Rozprawy i wziętych z literatury $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ względem C_p : $R^2 = 0$, $\delta = 1670 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ (43 punkty)

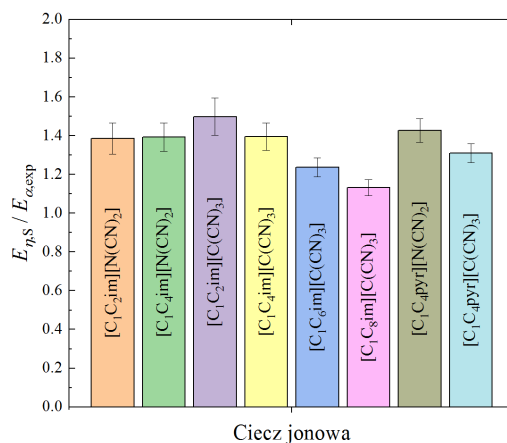


(f) dla $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ względem κ_S 33 ILs oraz wziętych z literatury: $R^2 = 0,02$, $\delta = 1607 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ (44 punkty)

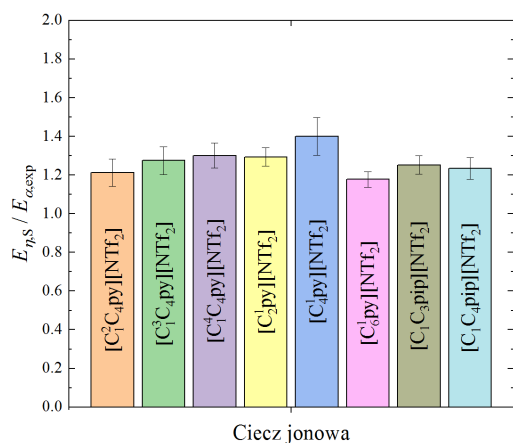
Rysunek 3.5. Poszukiwanie korelacji ρ , c , η_s , C_p , κ_S z $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ dla wybranych ILs w $T = 298,15 \text{ K}$ i 10 MHz . Symbolem $+$ oznaczono 32 badane w rozprawie ILs aprotyczne, \circ to badany w rozprawie amfiprotyczny $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$, \times to ILs wzięte z literatury: $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 8$) [136, 138], $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ [55], $[\text{C}_1\text{C}_3\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ [9], $[\text{C}_1(\text{C}_4\text{O})\text{-H-im}][\text{sal}]$ [156], por. opis powyżej



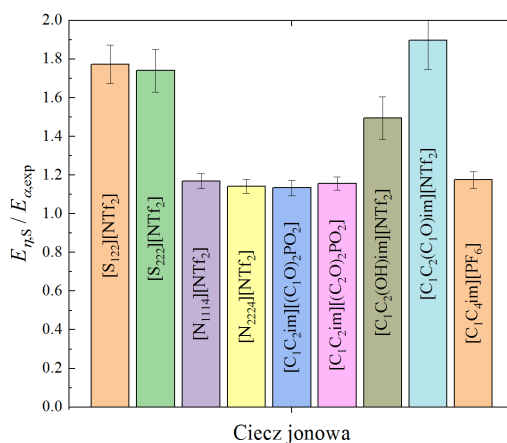
(a) triflany i siarczany imidazoliowe



(b) dicyjanoimidki i tricyjanometaniany imidazoliowe i pirodylidniowe



(c) bistriflimidki pirydyniowe i piperydiniowe



(d) bistriflimidki sulfoniowe, amoniowe, funkcjonalizowane imidazoliowe i fosforany imidazoliowe

Rysunek 3.6. Zestawienie ilorazu energii aktywacji lepkości ścinania i energii aktywacji eksperymentalnej absorpcji ultradźwięków $E_{\eta_s}/E_{\alpha_{exp}}$ 33 badanych ILs na podstawie dopasowania odpowiednich równań Arrheniusa (równ. 2.6 oraz 2.8). Niepewności naniesione w postaci słupków obliczono metodą różniczki zupełnej. Szerszy opis w tekście powyżej

3.8 Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne

Dla ILs nie jest łatwo zdefiniować dokładnie czym jest czas trwania par jonowych i czy rzeczywiście takie formacje w ILs występują w stanie ciekłym [349], tak jak w fazie gazowej, co potwierdzono eksperymentalnie [429], jak i bazując na obliczeniach metodą dynamiki molekularnej [430, 431], a pojęcie to nie oddaje całościowego obrazu dynamiki jonowej występującej w ILs. Dlatego też proponuje się wykorzystanie innych parametrów, takich jak uniwersalny czas przebywania (ang. *universal residence time*) [432]. Niemniej jednak niektórzy autorzy korzystają z tego pojęcia opisując najmniejsze struktury organizujące się w ILs [433, 434]. Ich czas trwania oceniany jest na dziesiątki pikosekund, co

przekłada się na f wielu gigaherców [435–437]. Procesy o tej częstotliwości nie mogą być ujawnione metodą spektroskopii absorpcji ultradźwięków w zakresie f analizowanym w Rozprawie. ILs to substancje nanoheterogeniczne, zdolne do tworzenia struktur o niskim uporządkowaniu, jednak z zachowaną segregacją domen polarnych i niepolarnych dla tych ILs, które zawierają dłuższe łańcuchy alkilowe [16], o czym dyskutowano w poprzednich rozdziałach (por. także rys. (3.1)).

Niektóre z ILs już w pierwszej części spektrum (rejestrowanej w przedziale f od 10 MHz do 35 MHz) wykazują nieliniową charakterystykę $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ w funkcji f (rys. (2.12)). Spośród ILs, które wykazują takie zachowanie do dalszej szczegółowej analizy w szerszym zakresie f (od 10 MHz do 270 MHz) wybrano pięć z nich, mianowicie dwa homologi triflanowe: $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, ciecz z amfiprotycznym anionem $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$, ciecz $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ wybrano z tego względu, że jest jedną z najpopularniejszych ILs i szeroko badaną różnymi metodami i należącą do całkiem innej grupy pod względem kationów ciecz $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$.

Analizując pierwszą część spektrum absorpcyjnego można dokonać kilku obserwacji. I tak na przykładzie $[\text{C}_1\text{C}_3\text{pip}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pip}][\text{NTf}_2]$ (rys. (2.12m)), $[\text{C}_1\text{C}_6\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, i $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (rys. (2.12j)), $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ (rys. (2.12c)), oraz $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ (rys. (2.13c)), a także $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ widać, że obecność alifatycznych fragmentów w kationie zwiększa prawdopodobieństwo wystąpienia procesów relaksacyjnych w zakresie częstości 10 MHz – 35 MHz lub nawet niższych, wnioskując po kształcie spektrum $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, dla którego $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ stale maleje wraz z f . Jest to wniosek, który jest spójny z wcześniejszymi badaniami szeregu imidazoliowych bistriflimidków $[\text{C}_1\text{C}_n\text{im}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 8$) [136, 138], dla których f_{rel} maleje wraz ze wzrostem liczby jednostek $-\text{CH}_2-$ w łańcuchu alkilowym kationu.

Jednakże, już przy stosunkowo niskich wartościach absorpcji ultradźwięków w $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ widoczny jest proces relaksacyjny, co wzmacnia tezę, że długie motywy alkilowe są czynnikiem sprzyjającym zjawiskom relaksacji ultradźwiękowej. Także w przypadku krótkich podstawników alkilowych – $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$, $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ także występują procesy relaksacyjne w zakresie 10 MHz – 35 MHz, jednakże w tych przypadkach są to ILs o znacznej lepkości, która w dużej mierze zależy od anionów zdolnych do tworzenia licznych wiązań wodorowych. Porównując dane eksperymentalne uzyskane w ramach niniejszych badań i uzyskane wcześniej przez innych badaczy [9, 55, 135, 136, 138, 156, 194, 195] można sformułować ogólne jakościowe zasady pozwalające z wysokim prawdopodobieństwem przewidzieć wystąpienie procesów relaksacyjnych w ILs. Aby z dużym prawdopodobieństwem wystąpił proces relaksacji strukturalnej w zakresie niskich f , wystarczy spełnienie jednej z poniższych reguł:

1. Ciecze jonowe posiadają w kationie prosty łańcuch alkilowy o długości sześciu i więcej jednostek $-\text{CH}_2-$.
2. Nasycony pierścień heterocykliczny także wpływa na możliwość wystąpienia procesów relaksacyjnych, jednak w mniejszym stopniu niż łańcuchy n -alkilowe.
3. Ciecze jonowe, których lepkość w danej temperaturze przekracza 100 mPa s mogą wykazywać relaksację ultradźwiękową, a z dużym prawdopodobieństwem wykazują ją ILs o η_s większym od 200 mPa s.

Oczywiście reguły te opierają się na danych dostępnych w zakresie prowadzonych eksperymentów, tzn. w T z zakresu 293,15 K–323,15 K oraz w f od 10 MHz do 270 MHz.

Możliwa jest ostrożna ekstrapolacja poza ten zakres, zwłaszcza w stronę niższych T , gdyż amplituda relaksacji w badanym zakresie T zwiększa się przy obniżaniu T w każdym przypadku, podobnie jak zwiększa się η_s . Zaś pod względem f interesujący jest szczególnie ich niższy zakres, a ekstrapolacja powyższych reguł w skrajnych przypadkach, tzn. w ILs o bardzo wysokiej lepkości czy o łańcuchach alkilowych o długości 8 – 10 jednostek $-\text{CH}_2-$ także jest uzasadniona i pozwoli zachować ostrożność w pomiarach prędkości ultradźwięków.

Wartości $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_{\text{cl}}$ badanych w Rozprawie ILs mieszczą się w granicach 1 a 2. Ponadto, wartość pochodnej $d\alpha_{\text{exp}}f^{-2}/dT$ oscyluje w granicach od -2,11 do -5,45 ze średnią -3,59 (por. **Dodatek A**, rozdz. (A7), tab. (A21)). Na podstawie ilorazu $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_{\text{cl}}$ i wartości pochodnej można zauważyć, że ILs odpowiadają w klasyfikacji cieczy Herzfelda i Litovitz [152] III grupie, czyli cieczom asocjującym⁵, a więc wykazującym międzymolekularne oddziaływania przyciągające, co nie budzi zdziwienia wobec budowy chemicznej ILs.

Wartości wyznaczone w oparciu o kryterium (1.20), które zostały przedstawione na rys. (2.16) oraz w **Dodatku A** (A4), dla 10 MHz w $T = 293,15$ K leżą w zakresie od 0,00045 dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ do 0,029 dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$. Kolejne dwie najniższe wartości należą do $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$ (0,017) oraz $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ (0,0091). Jaka wartość uzyskana na podstawie powyższego kryterium sprawia, że c nie powinno traktować się jako wielkości termodynamicznej? Trudno odpowiedzieć na to pytanie bez analizy dyspersji c w funkcji f w odpowiednich temperaturach. Zagadnienie to zostanie poruszone poniżej.

Oczywiście istnieje pewne prawdopodobieństwo, że ILs, dla których w badanym zakresie częstości od 10 MHz do 35 MHz nie obserwuje się procesów relaksacyjnych, mogą wykazywać zjawisko relaksacji ultradźwiękowej przy niższych f . Wówczas uzyskiwane wartości c przy użyciu aparatury komercyjnej (zwłaszcza tej bazującej na metodzie grupowej), byłyby najpewniej obciążone znacznymi odchyleniami z powodu dyspersji prędkości ultradźwięków. Jeśli jednak w przykładach ILs, w których nie obserwuje się relaksacji ultradźwiękowej w zakresie 10 MHz do 35 MHz, mimo wysokich wartości α_{exp} , to eksperymentalne wartości c mają sens termodynamiczny i mogą być użyte do dalszych obliczeń. Natomiast w ILs, w których występuje proces (lub kilka) relaksacyjny już przy niskich f , z bardzo dużym prawdopodobieństwem proces ten zachodzi przy częstościach jeszcze niższych, wpływając na uzyskiwane wartości c i obciążając dalsze wielkości fizyczne wyznaczane z metody akustycznej. Jednakże należy mieć na uwadze, że dyspersja c zależy także od amplitudy procesu relaksacyjnego.

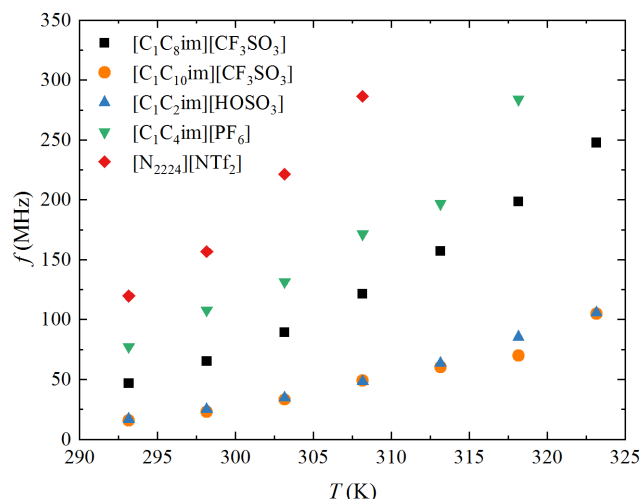
Szerokie spektra absorpcji ultradźwięków. Ciecze jonowe $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$, $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ oraz $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$, zostały zbadane w szerokim zakresie 10 MHz do 270 MHz, by ustalić, czy i jakiego rodzaju procesy relaksacyjne się pojawiają oraz przeanalizować ich wpływ na dyspersję prędkości ultradźwięków. Rezultaty opisano funkcją spektralną z równania (1.11). Dopasowanie parametrów funkcji spektralnej wykonano za pomocą narzędzia dopasowania krzywych nieliniowych (ang. *Nonlinear Curve Fitting*) w oprogramowaniu OriginPro (2021b). Dopasowanie polega na założeniu wstępnych wartości parametrów występujących w równaniu (1.11) i ich iteracyjnej optymalizacji, aż do najlepszego dopasowania do danych eksperymentalnych. W tym celu posłużono się zaimplementowanym w oprogramowaniu algorytmem *Orthogonal Distance Regression* dopasowującym parametry równania minimalizując resztkową sumę kwadratów (w przypadku $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$, $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$

⁵Przywołując klasyfikację Pinkertona (1949) badane ILs zachowują się jak ciecze z grupy A II – n -alkilowe monoalkohole [438].

i $[N_{2224}][NTf_2]$) oraz *Levenberga – Marquardta*, który wykorzystuje metodę Gaussa–Newtona oraz metodę najszybszego spadku, który okazał się bardziej przydatny dla ILs $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_{10im}][CF_3SO_3]$. W większości przypadków do prawidłowego dopasowania parametrów funkcji wystarczyło przeprowadzenie około 10 iteracji. Przy dopasowaniu funkcji do danych eksperymentalnych przyjęto założenie, by w funkcji spektralnej uwzględniać jedynie niezbędne minimum procesów relaksacyjnych. Dla ILs $[C_1C_2im][HOSO_3]$, $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_{10im}][CF_3SO_3]$ dopasowanie funkcji zakładającej trzy procesy relaksacyjne prowadzi do rozwiązania niefizycznego, funkcja jest przeparametryzowana, co jest uzasadnione przy stosunkowo wąskim zakresie f wziętych do badań względem rozciągłości procesów relaksacyjnych. Zaś założenie dwóch procesów relaksacyjnych pozwala na dobre dopasowanie funkcji do danych, ze standardowymi odchyleniami od linii regresji δ na poziomie niższym, niż niepewność $\alpha_{exp}f^{-2}$. Dla pozostałych dwóch ILs – $[C_1C_4im][PF_6]$ oraz $[N_{2224}][NTf_2]$ spektrum opisano pojedynczym procesem relaksacyjnym. Poniższą analizę danych oraz dekonwolucje spektralne zamieszczone na rysunkach przeprowadzono poniżej dla $T = 293,15$ K.

$[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_{10im}][CF_3SO_3]$. Ciecze z szeregu homologicznego: $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_{10im}][CF_3SO_3]$ przedstawione na rys. (3.8a) i (3.8b) wykazują spadek $\alpha_{exp}f^{-2}$ w funkcji f bardzo stromy, zachodzący w całym badanym zakresie f . Jak wspomniano w rozdziale (3.7) – **Czynniki wpływające na wartość absorpcji ultradźwięków w cieczech jonowych**, proces lub procesy relaksacji zajmują całe spektrum zarejestrowane w zakresie f od 10 MHz–270 MHz i nie została w jego zakresie osiągnięta wysokoczęstotliwościowa jak i niskoczęstotliwościowa granica absorpcji. W obu przypadkach widoczne jest także zjawisko spadku $\alpha_{exp}f^{-2}$ poniżej wartości $\alpha_{cl}f^{-2}$ (linie przerywane) w odpowiednich temperaturach. Wskazuje to na relaksację lepkości ścinania, a zatem bardzo prawdopodobne właściwości lepkosprężyste badanych ILs. Dla $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ przecięcie niezależnych od f (wg definicji Stokes’a [121]) linii oznaczających α_{cl} w $T = 293,15$ K następuje przy około 45 MHz, a dla $[C_1C_{10im}][CF_3SO_3]$ efekt ten występuje już przy ok. 16 MHz. Wartości f przy których następuje spadek $\alpha_{exp}f^{-2}$ poniżej wartości $\alpha_{cl}f^{-2}$ rosną wraz z T dla obu ILs. Jak widać na rys. (2.13b), efekt ten dla $[C_1C_{10im}][CF_3SO_3]$ objawia się szybciej, chociaż górne wartości $\alpha_{exp}f^{-2}$ są bardzo zbliżone dla obu substancji. Wraz ze wzrostem T przecięcie poziomu $\alpha_{cl}f^{-2}$ przez $\alpha_{exp}f^{-2}$ następuje przy coraz wyższych f , co obrazuje rys. (3.7). Tego typu zachowanie wykazano wcześniej dla alkoholi takich jak 1,5-pentanodiol, 2,3-butanodiol [221], 1-dodekanol [439] czy poli(glikol etylenowy) o liczbowo średniej masie cząsteczkowej równej 300 g mol^{-1} oraz 600 g mol^{-1} [440]. Znacznie wcześniej takie zjawisko dla oleju rycynowego zaobserwował Wuensch i in. (1956) [441]. Zjawisko takie wykazuje także $[C_1C_8im][NTf_2]$ [136] oraz $[C_1C_4pyr][NTf_2]$ [9]. Powyższe przykłady to substancje charakteryzujące się wysokimi wartościami η_s . Dióle: 1,5-pentanodiol, i 2,3-butanodiol zdolne są do tworzenia licznych wiązań wodorowych, zaś pozostałe substancje posiadają podobny motyw strukturalny – długi łańcuch alkilowy.

Wobec faktu, że różnica strukturalna leży na poziomie długości łańcucha alkilowego, przypuszczać można, że obecne tu procesy relaksacyjne odbywają się z jego udziałem (lub udziałem struktur, które dzięki jego obecności są tworzone). Oba zachodzą przy stosunkowo niskich wartościach f , a ich amplituda jest bardzo wysoka. Mogą być one związane z segregacją domen polarnych i niepolarnych w tych ILs o długich łańcuchach alkilowych. Segregacja ta zachodzi efektywnie w ILs imidazoliowych, jeśli długość podstawnika alkilowego wynosi 6 i więcej jednostek $-CH_2-$ [136, 374]. Dopasowanie funkcji (1.11) będącej sumą dwóch procesów relaksacyjnych daje zdecydowanie lepsze rezultaty, niż



Rysunek 3.7. Zależność punktu przecięcia klasycznej unormowanej absorpcji ultradźwięków $\alpha_{cl}f^{-2}$ przez eksperymentalne unormowane absorpcje ultradźwięków $\alpha_{exp}f^{-2}$ w funkcji T dla ILs, dla których zarejestrowano szerokie spektra $\alpha_{exp}f^{-2}$: $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_4im][PF_6]$, $[N_{2224}][NTf_2]$ i $[C_1C_2im][HOSO_3]$

założenie pojedynczego procesu. Dekonwolucja spektrum absorpcyjnego powyższych triflanów przedstawiona na rys. (3.8c) i (3.8d) (w $T = 293,15$ K) ujawnia ukryte dwa nieco oddalone od siebie procesy relaksacyjne, których suma składa się na stromą charakterystykę spektrum $\alpha_{exp}f^{-2}(f)$ obserwowaną w całym badanym zakresie f . W obu przypadkach niemal identyczne pozostają wkłady B łączące absorpcję klasyczną jak i amplitudę procesów relaksacyjnych, które mogą zachodzić przy wyższych wartościach f i wynoszą dla $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$ odpowiednio $595 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ i $586 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ przy $\delta = 3 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ i $25 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$. Obie stałe B są więc w przybliżeniu równe, a odpowiadają prawdopodobnie za wkład związany z podobnym, jeśli nie identycznym procesem. Amplitudy pierwszego procesu relaksacyjnego, A_1 , wynoszą odpowiednio $2267 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ i $2387 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$, zaś amplitudy drugiego procesu relaksacyjnego, A_2 , wynoszą odpowiednio $1938 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ i $2079 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$. Jak obrazuje to także rys. (3.8c) i (3.8d), amplitudy obu procesów są zbliżone. Ich częstotliwości charakterystyczne wynoszące 21 MHz i 18 MHz oraz 109 MHz i 90 MHz są wręcz bardzo zbliżone, biorąc pod uwagę wyższe δ drugiej funkcji spektralnej. Rozpatrując widma powyższych ILs w domenie czasu, czasy relaksacji pierwszego procesu (τ_1) wynoszące odpowiednio 7,7 ns i 8,6 ns i drugiego procesu wynoszące 1,5 ns i 1,8 ns różnią się kilkukrotnie. Stosunek amplitud i czasów relaksacji obu procesów spełnia zależności $\tau_1/\tau_2 > 4$ oraz $0,25 < A_2/A_1 < 4$, dlatego też uzasadnione jest rozpatrywanie obecności dwóch procesów relaksacyjnych [442]. Wyznaczone czasy relaksacji są stosunkowo długie, porównywalne do tych uzyskanych dla $[C_1(C_4O)-H-im][sal]$ [156] (11,0 ns, 2,2 ns i 0,44 ns w 293,15 K). Względem wartości dostępnych dla n -alkanów [443] (motyw strukturalny łańcucha alkilowego w obu ILs), czy dla n -alkoholi [439] (asocjujących i tworzących wiązania wodorowe) czasy te są o rząd wielkości dłuższe. Powyższe ILs triflanowe, posiadając długie łańcuchy alkilowe w kationie, swoją budową przypominają nieco jony surfaktantów. Symulacje wykonane metodą dynamiki molekularnej przez Yamaguchi (2018) [444] wskazują, że podobna ciecz $[C_1C_8im][NTf_2]$ jest zdolna do tworzenia domen niepolarnych i polarnych, tymczasem $[C_1C_2im][NTf_2]$ nie tworzy ich. Ponadto, z obliczeń

wynika, że w $[C_1C_8im][NTf_2]$ relaksacja lepkościowa dokonuje się wcześniej niż relaksacja struktury domenowej, jednak w pewnym stopniu towarzyszą sobie nawzajem. Są to jednak obserwacje dokonane na podstawie obliczeń dla $T = 353,15$ K, czyli znacznie powyżej zakresu badań absorpcji ultradźwiękowej. Z kolei badania wykonane metodą dynamicznej analizy mechanicznej i spektroskopii dielektrycznej w T bliskich temperaturze zeszklenia dla ILs $[C_1C_6im][BF_4]$ i $[C_1C_8im][BF_4]$ wykazują procesy relaksacyjne przy f poniżej 10 kHz podobne do tych obserwowanych w krótkołańcuchowych polimerach czy długołańcuchowych monohydroksyalkoholach. Takiego zachowania nie wykazuje zaś $[C_1C_4im][BF_4]$ [445]. Chociaż badania te rzucają nowe światło na dynamikę mezoskopową ILs z długimi łańcuchami, temperatura w której prowadzono pomiary, nadal nie pokrywa się z eksperymentem akustycznym, co utrudnia interpretację danych. Dla odmiany oktyloimidazoliowe ILs: $[C_1C_8im][NTf_2]$, $[C_1C_8im][PF_6]$, $[C_1C_8im][Cl]$, dla których badano relaksację dielektryczną i relaksację lepkościową wykazują ujawniają różne procesy, które są (przynajmniej częściowo) odsprężnione [446]. Jednakże dla $[C_1C_8im][Cl]$ Yamamuro i in. (2011) oraz Garaga i in. (2015) na podstawie dyfrakcji i rozpraszania neutronów stwierdza, że czas relaksacji domen w tej IL może nawet przekraczać 100 ns, zaś czasy relaksacji związane z ruchami samego łańcucha oktylowego są znacznie krótsze, rzędu 10 ps [352, 447]. Prowadząc badania metodą *Neutron Spin Echo* (ang.), Kofu i in. (2013) [448] wykazali, że w ILs $[C_1C_8im][NTf_2]$ i $[C_1C_8im][PF_6]$ zachodzą liczne procesy relaksacyjne, jednak najwolniejszy z nich związany jest z dyfuzją jonów i jest zależny od anionu sprzężonego z kationem $[C_1C_8im]^+$, a energia aktywacji wyznaczona w funkcji T zachowuje się podobnie jak ta dla lepkości. Najkrótszy z czasów relaksacji związany jest z ruchem łańcucha oktylowego. Badania *n*-alkoholi: etanolu i 1-oktanolu wykonane przez Zorębskiego i in. (2013) [136] mogą nieco pomóc w interpretacji spektrum. Dla 1-oktanolu zaobserwowano znacznie wyższe wartości $\alpha_{exp}f^{-2}$, a dodatkowo powyżej 100 MHz wykazuje on proces relaksacyjny. Podobnie jak w badanych ILs, dłuższe łańcuchy alkilowe przyczyniają się do wystąpienia efektów relaksacyjnych przy niższych f oraz wpływają na wzrost $\alpha_{exp}f^{-2}$. Spektra absorpcyjne dla 1-oktanolu wyznaczone w szerszym zakresie f ujawniają dodatkowy proces relaksacyjny. A zatem, 1-oktanol wykazuje dwa procesy relaksacyjne: przy 420 MHz i 1,7 GHz. Ten drugi, szybszy przypisany jest wewnątrzcząsteczkowej równowadze konformacyjnej, pierwszy (wolniejszy) – relaksacji struktury klastrów połączonych wiązaniami wodorowymi [439]. W ILs, poza wiązaniami wodorowymi występują przede wszystkim oddziaływania elektrostatyczne, które mogą wydajnie wpływać na formowanie się większych struktur, na η_s i wynikające z tego procesy relaksacyjne. Jak wykazuje Yamaguchi i in. (2010), wydłużenie łańcucha alkilowego w szeregu $[C_1C_nim][PF_6]$ ($n = 4, 6, 8$) powoduje przesunięcie f relaksacji lepkości w kierunku niższych wartości [180]. Jest to obserwacja spójna z wynikami uzyskanymi metodą spektroskopii absorpcji ultradźwięków dla szeregu $[C_1C_nim][CF_3SO_3]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$), zwłaszcza dla $[C_1C_6im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$ (rys. (2.12j), (2.13a) i (2.13b)). W sformułowaniu konkluzji dotyczącej natury procesów relaksacyjnych pomóc mogą pozostałe ILs: $[C_1C_2im][HOSO_3]$, $[C_1C_4im][PF_6]$ i $[N_{2224}][NTf_2]$ analizowane poniżej. W oparciu o równanie (1.14), bazując na współczynnikach A_1 , A_2 , $f_{rel,1}$, $f_{rel,2}$ i B wyznaczono dyspersję prędkości ultradźwięków $c - c_0$ w zakresie 2 MHz – 1000 MHz. Dokonano tu ekstrapolacji poza zakres pomiarowy zarówno w kierunku niższych (2 MHz) jak i wyższych (1000 MHz) częstotliwości. Wyniki dla $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$ zostały przedstawione na rys. (3.8e) i (3.8f). Pamiętać należy, że w praktyce f_{rel} związana z relaksacją absorpcji ultradźwięków przyjmuje nieco niższe wartości, niż f_{rel}^c , która jest częstotliwością relaksacji związaną z dyspersją ultradźwięków

z powodu zależności $f_{\text{rel}}^c = (c_{\infty}^2/c_0^{-2}f_{\text{rel}})$. W praktyce analiza spektrum absorpcyjnego w kontekście dyspersji c w oparciu o parametry funkcji spektralnej (1.11) jest poprawna [9]. Wybór wartości tak niskiej jak 2 MHz podyktowany jest próbą znalezienia odpowiedzi, czy dyspersja c zachodzi znacząco przy f wykorzystywanych standardowo w pomiarach c [8]. Z drugiej strony, wybór f , które sięgają 1000 MHz pozwala na zaobserwowanie całej rozciągłości procesów relaksacyjnych badanych w węższym (ograniczonym ze względów eksperymentalnych) zakresie spektrum. Dla obu ILs wyznaczono c metodą PEO przy $f = 2,137$ MHz. W niskich f dyspersja przekracza niepewność pomiaru metody PEO ($0,5 \text{ m s}^{-1}$) już przy 4 MHz. Przy 5 MHz dyspersja wynosi już ok. (1 m s^{-1}), przekraczając typową niepewność pomiaru tej metody. Oznacza to, że proces relaksacyjny rozpoczynający się przy niskich f (poniżej f wykorzystanej w urządzeniu pomiarowym) sprawia, że otrzymane wartości c nie mogą być traktowane jako w pełni równowagowe. Wraz ze wzrostem f dyspersja c znacząco rośnie, sięgając 80 m s^{-1} przy 1000 MHz dla obu ILs. Powyżej 200 MHz–250 MHz funkcje nie opisują już dostatecznie dokładnie danych eksperymentalnych i widoczne są przecięcia wartości $c - c_0$ obliczone dla sąsiednich temperatur. Jest to spowodowane głównie stromą charakterystyką spektrum absorpcyjnego, które wyraźnie nie osiąga niskoczęstotliwościowego, ani też wysokoczęstotliwościowego *plateau*, dlatego dopasowane funkcje spektralne niepoprawnie opisują te obszary spektrum. Pewne znaczenie ma także fakt, że punkty pomiarowe obciążone są większą niepewnością w skrajnych f i dodatkowo osłabiają dopasowanie modelu. Aby uzyskać dobrze dopasowany model do danych eksperymentalnych z analizowanego zakresu f , dane pomiarowe powinny odznaczać się znacznie mniejszymi niepewnościami, co w praktyce pomiarowej jest trudne do osiągnięcia. Biorąc pod uwagę fakt, że $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ badano od $T = 293,15$ K, można z dużym prawdopodobieństwem założyć, że poniżej tej T pomiary c obciążone są znaczącym wpływem relaksacji ultradźwiękowej, a wartości c nie są czysto termodynamiczne i nie mogą być wykorzystane z powodzeniem w metodzie akustycznej. Jak zaznaczono w rozdziale (1.3) – **Propagacja ultradźwięków w ośrodkach ciekłych i zjawiska towarzyszące**, wartości α_{cl} oblicza się przy założeniu, że c jest prędkością ultradźwięków wyznaczoną przy $f \rightarrow 0$. Obliczenie dyspersji c pozwala na skorygowanie wartości α_{St} o zmiany c w funkcji f spowodowane obecnością procesów relaksacyjnych. Nowe wartości $\alpha_{\text{cl}}(c)$ przedstawiono na rysunkach (3.8c) i (3.8d) w postaci kropkowanych linii. Korekta α_{cl} (która w tym przypadku traktowana jest jako α_{St} przy założeniu znikomego wkładu członu α_K związanego z przewodnością termiczną ILs) o c zależne od f pozwala stwierdzić, że α_{exp} , które mają niższe wartości niż α_{cl} , mówią rzeczywiście o relaksacji lepkości badanych cieczy, gdyż korekta ta nadal nie tłumaczy, dlaczego α_{exp} , przyjmują w pewnych f niższe wartości niż α_{cl} , por. rys.(3.7). Zastosowana do obliczenia α_{cl} teoria Stokesa zawodzi, jeśli substancja wykazuje właściwości lepko-sprężyste, zaś właściwości te poprawnie opisuje teoria Maxwella. Podobne zachowanie $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}(f)$ wcześniej zostało zaobserwowane jedynie dla $[\text{C}_1(\text{C}_4\text{O})-\text{H}-\text{im}][\text{sal}]$ [156] czy tiocyjanokobaltanów imidazoliowych $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ i $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ [55].

$[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$. Podobnie jak triflany $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, także dla $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ zachodzi zjawisko osiągania niższych wartości $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$, niż wartości $\alpha_{\text{cl}}f^{-2}$ w odpowiednich T , co obrazuje rys. (3.7). Fakt ten wskazuje wyraźnie na relaksację lepko-sprężystą ośrodka. W przypadku $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ (rys. (3.9a)) spektrum absorpcyjne zostało z powodzeniem przybliżone funkcją (1.11) przy założeniu jednego procesu relaksacyjnego. Założenie pojedynczego procesu relaksacyjnego nie oznacza jeszcze, że faktycznie zachodzi jeden proces [138], mogą to być dwa i więcej procesów, które

mają zbliżone czasy relaksacji. Wówczas ich udział przekłada się na zwiększenie amplitudy obserwowanej w dopasowaniu pojedynczego procesu. Stała B w tym przypadku wynosi $768 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ i nie zmienia się systematycznie z T , co podyktowane jest pewną niedokładnością danych eksperymentalnych jak i dopasowania modelu, zaś $A = 3160 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ i wyraźnie maleje wraz z T . W najniższej T wartość f jest także najniższa i wynosi 80 MHz, a w wyższych T wartość f jest zbliżona i oscyluje wokół 120 MHz, z wyjątkiem $T = 323,15 \text{ K}$, gdzie zmiany $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ są znacznie niższe, a dopasowanie modelu gorsze. Czas relaksacji wynosi 2 ns. Jest to wartość, która dobrze zgadza się z tą uzyskaną przez Makino i in. (2008) [135]. Porównując τ dla $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ oraz $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{NTf}_2]$, które mają bardzo zbliżone czasy relaksacji, oraz zależność $\tau(T)$ jak i od długości łańcucha alkilowego, Makino i in. wnioskuje [135], że procesy relaksacyjne związane są z dynamiką domen niepolarnych w badanych ILs. Spektroskopia dielektryczna wykorzystana przez Hungera i in. (2009) wskazuje także, że czas relaksacji dla $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ wynosi ok. 1,2 ns oraz 0,47 ns w $T = 298,15 \text{ K}$ [449]. Oba czasy relaksacji zostały przypisane rotacji kationu $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}]^+$. Autorzy konkludują, że w dynamice ILs efekty kooperatywne mogą grać znaczącą rolę i analiza procesów relaksacyjnych oddzielnie niekoniecznie dostarczy jasnych rezultatów. W przeciwieństwie do poprzednich ILs, dla $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ dostępne są dane na temat procesów relaksacyjnych zaobserwowane innymi metodami. Ciecz ta jako pierwsza doczekała się badań metodą kwazielastycznego rozpraszania neutronów (QENS – ang. *quasielastic neutron scattering*). Zidentyfikowano dwa procesy relaksacyjne, jeden szybszy w skali czasowej poniżej pikosekund, drugi wolniejszy, trwający ok. 0,01 ns [450]. Rezultat ten jednak nie pokrywa się z danymi zaprezentowanymi na rys. (2.13c), dla których wyznaczono czasy relaksacji znacznie dłuższe. Spośród badanych w ILs α_{exp} w szerokim zakresie f , jedynie dla $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ zarejestrowano spektra dielektryczne. W porównaniu z wynikami ze spektroskopii impedancji ścinania, czasy relaksacji lepkościowej są dłuższe niż relaksacji dielektrycznej [451], zatem techniki te ujawniają całkiem odmienne procesy. Podobna ciecz, jednak z dłuższym łańcuchem alkilowym – $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{PF}_6]$, w $T = 298 \text{ K}$ wykazuje relaksację lepkości przy f ok. kilkudziesięciu MHz [452]. Analiza dyspersji c dla $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$, którą przedstawia rys. (3.9c), ujawnia, że w dolnym zakresie f zjawisko to zachodzi słabo, nawet dla najniższej T . Pomiar c wykonane metodą PEO przy $f = 2,137 \text{ MHz}$ zostały wzięte jako niskoczęstotliwościowa granica c , niezależna od f . Wartość c w 293,15 K równa jest $1454,39 \text{ m s}^{-1}$. Dopiero przy ok. 10 MHz różnica $c - c_0$ wynosi $1,3 \text{ m s}^{-1}$. Wartość uzyskana z metody DSA w tej samej T wynosi $1457,3 \text{ m s}^{-1}$. Urządzenie DSA 5000 M pracuje nominalnie przy $f = 3 \text{ MHz}$. Uwzględniając niepewności c z obu metod, różnica w c powinna wynosić maksymalnie $1,4 \text{ m s}^{-1}$. Wartość ta jest podobna do obliczonej dyspersji c przy 10 MHz, co świadczy o tym, że urządzenie DSA 5000 M generuje falę akustyczną, która zawiera składowe o wyższych f , rejestrowane szybciej niż te przy niższych f . Porównanie wyliczonych dyspersji prędkości z danymi Fukudy i in. (2008) [453] ujawnia znaczące różnice. Dyspersje Fukudy są znacznie większe (o 300%) niż prezentowane na rys. (3.9c). Dyspersje wyznaczone przez Makino i in. (2008) [135] na podstawie trzech wartości f dla danej T dają dobrą zgodność z prezentowanymi w Rozprawie danymi.

$[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$. Ciecz $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ także została opisana optymalnie przez jeden proces relaksacyjny (rys. (3.9b)). W jej przypadku amplituda relaksacji wynosi $2679 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$, czynnik $B = 480 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ a $f_{\text{rel}} = 120 \text{ MHz}$. Dla tego procesu $\tau = 1,3 \text{ ns}$. Chociaż A maleje wraz ze wzrostem T , B ulega zmianom w funkcji T w sposób niesystematyczny. Próba dopasowania modelu złożonego z większej liczby procesów relaksacyjnych prowadzi do niefizycznych rozwiązań, pomijając fakt, że model staje się opisany dużą ilością

parametrów względem liczby punktów pomiarowych. Ze względu na charakterystyczne ułożenie danych w dwóch najwyższych temperaturach, dopasowanie funkcji Debye'a prowadziło do niefizycznych rozwiązań. W przypadku tej IL, *plateau* obecne przy niskich f sprawia, że dyspersja c (rys. (3.9d)) zachodzi powyżej f powszechnie używanych w pomiarach c [8]. Niemniej jednak ekstrapolacja modelu do 1000 MHz prowadzi do dyspersji c sięgającej 100 m s^{-1} , choć dla tej IL ekstrapolowane wartości $c - c_0$ są szczególnie niesystematyczne. Dla tej IL wartości $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$, także osiągają niższe wartości niż poziom wyznaczony przez $\alpha_{\text{cl}} f^{-2}$ w odpowiednich T , jednak spośród pięciu ILs badanych w szerokim zakresie f punkt przecięcia wartości absorpcji przewidywanych teoretycznie zachodzi przy najwyższych f (rys. (3.7)).

[C₁C₂im][HOSO₃]. Podobną stromą charakterystykę $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ w zakresie całego spektrum wykazuje [C₁C₂im][HOSO₃]. Dane eksperymentalne $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ opisano funkcją (1.11). Najlepsze rezultaty uzyskano dopasowując model modelu Debye'a zakładający także dwa procesy relaksacyjne, co zostało przedstawione na rys. (3.10a). Wykonana przy pomocy równ. ((1.11)) ekstrapolacja do niskich f sugeruje, że proces relaksacyjny zaczyna się wcześniej, niż przy 2 MHz i to niemal w każdej temperaturze. Ekstrapolacja zaś do wysokich f pozwala zaobserwować *plateau*, które jednak nie jest zbieżne dla wszystkich T , lecz przyjmuje wyższe wartości dla wyższych T . Przeprowadzono dekonwolucję spektrum, by ujawnić wkład poszczególnych procesów relaksacyjnych, co zostało przedstawione na rys. (3.10b). Interesujący jest fakt, że udział czynnika B , opisującego nieuchwycone w badanym zakresie f procesy relaksacyjne w 293,15 K jest bardzo mały i wynosi jedynie $85 \pm 24 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$. Prowadzi to do wniosku, że najważniejsze procesy relaksacyjne (o znaczącej amplitudzie) odbywają się w zakresie f objętych eksperymentem. Znikomy udział B pokrywa się z obecnością krótkiego łańcucha etylowego w kationie (czynnik B jest znacznie większy w [C₁C₈im][CF₃SO₃] i [C₁C₁₀im][CF₃SO₃], posiadających łańcuchy długie). Amplituda pierwszego (A_1) procesu jest znacznie wyższa niż drugiego (A_2) i wynosi $8736 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ względem $1557 \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$. Procesy te zachodzą przy częstotliwościach $f_1 = 24 \text{ MHz}$ i $f_2 = 135 \text{ MHz}$, a czasy relaksacji wynoszą odpowiednio $\tau_1 = 6,7 \text{ ns}$ i $\tau_2 = 1,2 \text{ ns}$. Suma A_1 i A_2 pozwala niemal wyczerpująco opisać spektrum absorpcyjne. Wobec faktu, że α_{exp} szybko osiąga wartości poniżej α_{cl} (por. rys. (3.7)) zjawiskiem towarzyszącym pierwszemu procesowi relaksacyjnemu jest relaksacja lepkościowa. Co ciekawe, mimo dużych różnic strukturalnych między [C₁C₂im][HOSO₃] i [C₁C₁₀im][CF₃SO₃], f przy której wartości $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ przyjmują niższe wartości niż $\alpha_{\text{cl}} f^{-2}$ są podobne dla obu ILs (nie licząc podobieństwa polegającego na posiadaniu takiego samego rdzenia imidazoliowego w kationie). Drugi proces relaksacyjny, szybszy, być może jest związany z relaksacją strukturalną, jednakże trudno wskazać jest konkretny motyw strukturalny absorbujący energię fali akustycznej (kation czy anion?). Choć amplituda relaksacji A_1 wyraźnie maleje ze wzrostem T , dopasowana wartość A_2 jest w przybliżeniu stała, za wyjątkiem $T = 298,15 \text{ K}$ i $308,15 \text{ K}$, kiedy jest wyższa o ok. 25%. Jest to spowodowane prawdopodobnie większym rozrzutem danych eksperymentalnych i wynikającym z tego gorszym dopasowaniem modelu. Częstotliwości relaksacji obu procesów f_1 i f_2 są w przybliżeniu stałe, niezależne od T . Jak pokazuje Thomann i in. (2020) na przykładzie innych cieczy, wprowadzenie do łańcucha alkilowego [C₁C₂im][NTf₂] grupy –OH, by otrzymać [C₁C₂(OH)im][NTf₂] znacząco wpływa na dynamikę jonów, badaną metodą spektroskopii dielektrycznej. Porównanie tych ILs z [C₁C₃im][NTf₂], która ma rozmiar łańcucha alkilowego podobny do [C₁C₂(OH)im][NTf₂] skłania autorów do konkluzji, że utworzenie sieci wiązań wodorowych w ILs znacznie zwalnia dynamikę molekularną [384]. Fakt ten tłumaczyłby wyjątkowo niską wartość f_{rel} w [C₁C₂im][HOSO₃]

względem innych ILs imidazoliowych zbadanych dotychczas. Pełne spektrum $\alpha_{\text{exp}}(T, f)$ $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ ujawnia także unikatową zależność, którą w powiększeniu pokazuje rys. (3.10d) polegającą na tym, że współczynnik α_{exp} przy niskich f maleje wraz z temperaturą, co jest obserwowane dla wszystkich 33 prezentowanych w Rozprawie ILs, natomiast w najwyższych f współczynnik α_{exp} rośnie wraz z T (zależności pokazane czarnymi strzałkami). Punkt inwersyjny $\alpha_{\text{exp}}(T)$ występuje przy $f \approx 125 \text{ MHz} - 175 \text{ MHz}$. Podobne zachowanie $\alpha_{\text{exp}}(T)$ w ILs w ograniczonym stopniu obserwowane było wcześniej jedynie dla $[\text{C}_1(\text{C}_4\text{O})-\text{H}-\text{im}][\text{sal}]$ [156], jednak przy wyższych f (powyżej 300 MHz), zaś sama zależność nie jest tak wyraźna. W rozdziale (3.7) – **(Czynniki wpływające na wartość absorpcji ultradźwięków w cieczach jonowych)** postawiono hipotezę, że za obecność punktu inwersyjnego odpowiadać może przesunięcie równowagi reakcji dysocjacji anionu $[\text{HOSO}_3]^-$ w kierunku produktów w myśl reakcji $[\text{HOSO}_3]^- + [\text{HOSO}_3]^- \rightleftharpoons [(\text{HO})_2\text{SO}_2] + [\text{SO}_4]^{2-}$. Hipotezę tę uwiarygadnia fakt, że punkt inwersyjny występuje w przy wysokich f w obszarze, w którym wartości $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ są niskie, zmierzające do wartości czynnika B. Tak niewielkie zmiany wartości $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ w bezpośrednim obszarze punktu inwersyjnego (zwłaszcza za nim) oraz szybka dynamika procesu (wysokie f) może świadczyć o nieco większym udziale dwuzasadowego anionu $[\text{SO}_4]^{2-}$ w interakcjach międzyjonowych, wynikającym z niewielkiej zmiany stopnia dysocjacji anionu $[\text{HOSO}_3]^-$. Niemniej jednak na przykładzie dwóch ILs bardzo trudno wyciągnąć wniosek na temat tego, jaka jest przyczyna tego zjawiska, a nie jest wykluczone, że występuje ono także w innych ILs, co wymaga jednak dalszych badań. Od punktu inwersyjnego $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ przestaje pasować do grupy III według w klasyfikacji Herzfelda [152], w której substancje wykazują stosunek $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_{\text{cl}}$ w zakresie od 1 do 2, oraz ujemną wartość pochodnej $d\alpha_{\text{exp}}f^{-2}/dT$, która to w przypadku $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ zmienia znak na dodatni. Do grupy III Herzfeld zaklasyfikował ciecze asocjujące, czyli wykazujące międzymolekularne oddziaływania przyciągające. Sugeruje to zmianę charakteru oddziaływań w f powyżej punktu inwersyjnego. Występowanie „rozmytej” inwersji $\alpha_{\text{exp}}(T)$ zaobserwowano już wcześniej dla niektórych substancji. Występuje ona np. w mrówczanie butylu, który stanowi mieszaninę dwóch izomerów rotacyjnych (*cis*- i *trans*-), których stosunek zależy od temperatury, zaś proces relaksacyjny miałby odpowiadać za konwersję jednego izomeru w drugi [454]. Autorzy nie odpowiadają jednak na pytanie, dlaczego zachodzi inwersja α_{exp} powyżej pewnych f dla kolejnych izoterm. W kwasie octowym wartości $\alpha_{\text{exp}}(f)$ dla kolejnych izoterm z zakresu 293,15 K – 323,15 K także ujawniają punkt, w którym serie danych zarejestrowane dla wyższych T przyjmują wyższe wartości α_{exp} niż serie otrzymane w niższych temperaturach [455]. Co ciekawe, inwersja ta zachodzi przy znacznie niższej f , już od ok. 100 kHz. Jednakże kończy się w kolejnym punkcie, przy ok. 63 MHz. Autorzy interpretują zaobserwowany proces relaksacji jako zaburzenie równowagi monomerów i dimerów kwasu octowego, formujących się dzięki wiązaniom wodorowym grupy karboksylowej. Nie podają jednak interpretacji inwersji $\alpha_{\text{exp}}(f)$ dla kolejnych izoterm [455]. Także dla szeregu aldehydów i ketonów występuje inwersja absorpcji ultradźwięków [456]. Autorzy interpretują występujące w nich zjawiska relaksacji ultradźwiękowej jako zaburzenia w równowadze izomerów rotacyjnych. Inwersja absorpcji ultradźwięków występuje dla akroleiny, metyloakroleiny, 2-etylo-3-propyloakroleiny, aldehydu krotowego, aldehydu cyamonowego, ketony metylo- i winylowego i (prawdopodobnie, ze względu na występowanie zjawiska w f powyżej dostępnego zakresu analitycznego) dla eteru winylowo-metylowego [456]. Autorzy tej szerokiej analizy porównawczej nie podają jednak wyjaśnienia zjawiska inwersji $\alpha_{\text{exp}}(f)$ dla kolejnych izoterm. Podobne zachowanie wykazuje także olej rycynowy [150]. Zastosowanie funkcji (1.14) z wykorzystaniem

współczynników dopasowanych do równania (1.11) pozwoliło na określenie dyspersji c . Dla $[C_1C_2im][HOSO_3]$ wartość c_0 została wyznaczona przy $f = 1,915$ MHz. Śledząc wartości dyspersji $c(f)$ w temperaturze 293,15 K, która już w 2 MHz wynosi $0,9$ m s⁻¹, a w 3 MHz wynosi $2,0$ m s⁻¹ można dojść do wniosku, że już w najniższej $f = 1,915$ MHz, przy jakiej wykonano pomiar c_0 zachodzi dyspersja c spowodowana występowaniem pierwszego procesu relaksacyjnego. Oznacza to, że wartości eksperymentalne c uzyskane w tej T nie mogą być uznane za wartości równowagowe („czysto termodynamiczne”) i nie powinny zostać wykorzystane w wyznaczaniu wielkości termodynamicznych metodą akustyczną. Posiadając także wartości c z metody grupowej zarejestrowane przy $f = 3$ MHz mimo wszystko przeprowadzono obliczenia z użyciem metody akustycznej, by wskazać na odchylenia wynikające z zastosowania c pochodzącego z odmiennych metod pomiarowych. Rezultaty obliczeń mają odzwierciedlenie w wartościach c , κ_S i C_V opisanych wcześniej w rozdziałach (3.2) – **Jak prędkość ultradźwięków i izoentropowa ściśliwość zależy od struktury cieczy jonowych?** i (3.3) – **Izobaryczna i izochoryczna pojemność cieplna, a struktura cieczy jonowych** oraz w następnych rozdziałach (3.5) – **Izobaryczna rozszerzalność i izotermiczna ściśliwość – dwie strony medalu** i (3.6) – **Ciężenie wewnętrzne – wgląd w strukturę fazy ciekłej?**, traktujących o κ_T oraz P_{int} . Przywołując wartości c z metody PEO i DSA w 293,15 K (odpowiednio $1936,9$ m s⁻¹ i $1954,8$ m s⁻¹) oraz biorąc pod uwagę niepewności c (razem $1,5$ m s⁻¹), maksymalna różnica w c z obu metod wynosi: $16,4$ m s⁻¹. Taka wartość dyspersji c obliczona została dla $f = 9$ MHz. Wynik ten ujawnia fakt, że chociaż pomiary c wykonane metodami PEO i DSA zostały przeprowadzone przy bliskich f , to jednak uzyskane wartości c różnią się znacznie, bardziej, niż wynika to z dyspersji c przy f wykorzystywanych w urządzeniu DSA 5000 M. Urządzenie to wykorzystuje metodę grupową pomiarów c , a generowana fala akustyczna złożona jest także ze znacznie wyższych f niż deklarowane, co w dobrym przybliżeniu odpowiada trzeciej harmonicznej częstości bazowej urządzenia DSA 5000 M. W najwyższej f (1000 MHz) i $T = 293,15$ K dyspersja c wynosi aż 266 m s⁻¹. Jest to wynik porównywalny z tym, który został uzyskany wcześniej przez Zorębskiego i in. [156]. Ciecz $[C_1(C_4O)-H-im][sal]$, jak zaznaczono w rozdziale (2.5.2) – **Absorpcja ultradźwięków**, nie jest dobrym elektrolitem, jak można by się spodziewać po protycznej cieczy jonowej. Znaczące odchylenia od prawa Waldena [457, 458] dla $[C_1(C_4O)-H-im][sal]$ jak i pomiary przewodności elektrolitycznej ($2,37$ μS cm⁻¹ [459]) wskazują na niewielki transfer protonu prowadzący do utworzenia jonów (dokładne wartości stałej dysocjacji nie są znane). Z tego względu trudno sugerować się cieczą $[C_1(C_4O)-H-im][sal]$ w interpretacji procesów relaksacyjnych. Wyniki dla $[C_1(C_4O)-H-im][sal]$ i $[C_1C_2im][HOSO_3]$ są podobne jakościowo, lecz za ich źródło może odpowiadać inny mechanizm molekularny. Zaś $[C_1C_2im][HOSO_3]$ ma stosunkowo dobrą przewodność elektrolityczną, na poziomie $1,75$ mS cm⁻¹ ($T = „room\ temperature”$) [460] lub $4,9$ mS cm⁻¹ (303,15 K) [461]. Wartości $c - c_0$, wykorzystano do obliczenia skorygowanej $\alpha_{cl,\eta}$, chociaż w wersji wyrażenia na α_{cl} podanej przez Stokes’a c zawsze jest równe c_0 [121]. Mimo że po uwzględnieniu dyspersji c wartość $\alpha_{cl,\eta}$ maleje w funkcji f , przy ok. 21 MHz wartości eksperymentalne α_{exp} przyjmują niższe wartości. Wskazuje to wyraźnie na proces związany z relaksacją lepkości w funkcji f .

Na podstawie przytoczonych danych wydaje się prawdopodobne, że czasy relaksacji obserwowane dla $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$ związane są nie tylko z relaksacją heterogenicznej struktury (domen niepolarnych tworzących strukturę typu gąbczastego, która okala polarne domeny), charakterystycznej dla ILs z długimi łańcuchami alkilowymi. W cieczach tych τ_{rel} jest znacząco dłuższy, niż w szeregu homologicznym ILs

imidazoliowych z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ [136], które też wykazują niższą lepkość względem $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, które zdolne są do tworzenia wiązań wodorowych z wodorami łańcucha alkiłowego [45]. Ponownie dopasowana funkcja spektralna do $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{NTf}_2]$ [9] względem wyznaczonej poprzednio [136] opisuje także dwa czasy relaksacji τ_1 i τ_2 równe odpowiednio 5,0 ns i 1,2 ns, podobnie jak dla triflanów $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$. Ciecz $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ jest dobrze opisana jednym procesem relaksacyjnym (2 ns), z kolei $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ dwoma (6,7 ns i 1,2 ns). Ciecz $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ opisana jest jednym względnie szybkim procesem relaksacji (1,3 ns). Prowadzi to do wniosku, że krótszy czas relaksacji opisuje dynamikę rotacji kationu i anionu, które jednak nie są rozróżnialne, prawdopodobnie ze względu na podobną skalę czasową, zaś dłuższy czas relaksacji opisuje dynamikę domen niepolarnych o niewielkim zasięgu w przypadku długołańcuchowych kationów lub polarnych sieci w przypadku cieczy $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$, dla której charakterystyczny jest znaczny udział wiązań wodorowych [388]. Prowadząc różne eksperymenty metodą spektroskopii NMR Steinrücken i in. (2020) wyznaczyli czasy reorientacji kationu imidazoliowego z łańcuchami alkiłowymi o różnej długości, które wynoszą około 2 ns i słabo zależą od T [462]. Ponadto okazuje się, że dynamika reorientacji kationów jest wolniejsza dla tych z dłuższymi łańcuchami alkiłowymi [463]. Reorientacja kationów jest wolniejsza, jeśli równoważą je aniony $[\text{BF}_4]^-$ niż $[\text{NTf}_2]^-$. Jak sugerują autorzy, rozmiar anionu nie jest głównym czynnikiem wpływającym na proces α -relaksacji, a raczej oddziaływanie kationu i anionu, które ostatecznie wpływają na η ILs [462]. Czynniki B wykazuje wyższe wartości dla ILs z dłuższym łańcuchem alkiłowym, co jest spójne z dotychczasowymi doniesieniami literaturowymi, które mówią o znacznie krótszych τ_{rel} dla łańcuchów alkiłowych, n -monohydroksyalkoholi czy alkanów. Czynniki B zawiera więc informację o procesach relaksacji oddalonych do wyższych wartości f . Dla każdej z powyższych ILs, oddziaływanie fali akustycznej znacząco zależy od lepkości ośrodka w funkcji f , jak widać to na rys. (2.13). Choć analiza amplitud pod kątem dopasowania funkcji Arrheniusa lub VFT mogłaby dostarczyć informacji o energii aktywacji konkretnego procesu, ze względu na rozrzut dopasowanych parametrów spektralnych zdecydowano się jedynie na ogólną analizę. Dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ A_1 maleje w funkcji T , A_2 nie wykazuje wyraźniej zależności od T . W $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ obie amplitudy maleją wraz z T . Dla $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ i $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ amplituda także maleje wraz z T . Wydaje się, że wolniejszy proces „domenowy” jest bardziej zależny od T niż ten związany z relaksacją pojedynczych jonów tam, gdzie występują dwa procesy relaksacyjne. Zaś w układach bez uporządkowania domenowego lub sieci wiązań wodorowych, relaksacje jonów zależą od T wyraźnie. Należy zaznaczyć, że choć spektra nie są złożone, to są trudne w interpretacji bez dostępu do relaksacji lepkościowej zarejestrowanej w szerokim zakresie f . Wykorzystanie spektroskopii absorpcji ultradźwięków, która wykorzystuje falę podłużną (wywołującą kompresję ośrodka) nie jest zbyt dobrym do tego celu narzędziem, gdyż nie można za jej pomocą rozróżnić udziału lepkości ścinania od lepkości objętościowej [138]. Trudność w interpretacji spektrum absorpcji ultradźwięków powoduje fakt, że jest to fala mechaniczna, pozbawiona polaryzacji, nie wywołująca także polaryzacji dielektrycznej molekuł. Czasy relaksacji dla tych technik różnią się i w inny sposób zależą od T . Jednakże, relaksacja strukturalna, którą można zaobserwować na widmach absorpcji ultradźwięków, wpływa w pewnym stopniu na szybkość relaksacji dielektrycznej i może być krokiem decydującym o jej szybkości [464].

Wobec możliwości występowania licznych typów procesów relaksacyjnych w ILs, które należą do lepkich substancji (względem wielu cieczy molekularnych), szczególnego znaczenia nabiera fakt wykorzystania do badań próbek, które są dostatecznie czyste.

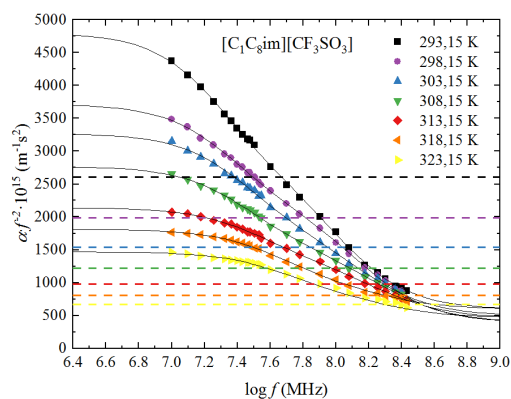
W przypadku ILs największy wpływ na lepkość ma zarówno zawartość wody oraz halogenków. Pierwsza z nich obniża η_s , druga zwiększa. Odbywa się to przez zaburzenie oddziaływań występujących w czystych ILs, przez co mogą być rejestrowane znacząco przesunięte lub zafałszowane w inny sposób procesy relaksacyjne na ultradźwiękowych spektrach absorpcyjnych.

Wyznaczone dyspersje prędkości ultradźwięków prawdopodobnie są nieco zaniżone, z powodu danych dostępnych dla ograniczonego zakresu f , zwłaszcza w jej wysokich wartościach [9]. Dyspersja c w ILs metodą pośrednią (ang. *transient grating*) była dotychczas badana jedynie w bardzo ograniczonym stopniu [453, 465]. Natomiast pośrednio na podstawie eksperymentalnych pomiarów α_{exp} wyznaczono dyspersję c w kilku ILs. W głównej mierze są to prace Zorębskiego i in. [9, 135, 138, 156]. Biorąc pod uwagę fakt, że komercyjne urządzenia do pomiaru c głównie używają grupowej prędkości ultradźwięków, dyspersja c wyznaczona dla powyższych ILs jest znacząca. Zmierzona tą metodą prędkość c zaburzona może być przez wyższe f harmoniczne generowane przez przetwornik nadawczy przy okazji generowania składowej podstawowej. Dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ określono, że dyspersja c w zależności od dodania lub odjęcia niepewności pomiaru z obydwu metod – grupowej i fazowej, w metodzie grupowej wynika prawdopodobnie z obecności nawet trzeciej f harmonicznej w sygnale analitycznym. Zakładając $f = 3$ MHz, przy której pracują urządzenia DSA [209], uwzględnienie trzeciej harmonicznej f dla $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, które zostały zbadane jedynie metodą PEO, prowadzi do dyspersji c w 293,15 K odpowiednio na poziomie $2,7 \text{ m s}^{-1}$ i $3,1 \text{ m s}^{-1}$, co jest wartością nieakceptowalną, przekraczającą znacząco niepewności pomiarowe obu metod. Dyspersja c w danych z metody grupowej objawia się na wykresie $c(T)$ w postaci „nieliniowości”, spowodowanej wyższą dyspersją c w niższych temperaturach. Tak samo jak α_{exp} silniej zależy od T w niskich T , tym samym w niskich T c silniej zależy od α_{exp} , co czasem wpływa na nieliniowy charakter $c(T)$, zaś w wyższych T zależność $c(T)$ staje się liniowa. Efekt ten został błędnie opisany przez niektórych badaczy jako nieliniowa zależność c zinterpretowana jako reorganizacja struktury substancji (co może jednak stanowić skrót myślowy od procesów relaksacyjnych związanych z reorganizacją struktury) zamiast dyspersji fali ultradźwiękowej w zakresie niskich T , a co za tym idzie wysokich η_s , lub nie została zinterpretowana wcale [466–471]. Także jedna z pierwszych ILs, dla której wyznaczono c , chlorek 1-metylo-3-oktyloimidazoliowy ($[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{Cl}]$) [192], który wykazuje bardzo wysokie wartości η_s ($20,9 \pm 2,6 \text{ Pa s}$ w 298,15 K [472]), jest trudnym obiektem badań. Pierwsza wyznaczona wartość c wynosi 1382 m s^{-1} [192] i całkowicie nie zgadza się z wartościami wyznaczonymi później: $1721 \pm 6 \text{ m s}^{-1}$ [473], $1721 \pm 5,5 \text{ m s}^{-1}$ [474], $1715 \pm 2 \text{ m s}^{-1}$ [468], $1687,2 \pm 3,1 \text{ m s}^{-1}$ [315]. Zarówno wysoka η_s (opierając się na jakościowych regułach dyspersji c sformułowanych powyżej (3.8)) oraz rozrzut wartości jak i wysokie niepewności c dla $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{Cl}]$ wskazują, że w przypadku tej IL może występować niskoczęstotliwościowy proces relaksacyjny, a wyznaczane wartości c nie są „termodynamiczne”. Przyglądając się wartościom uzyskanym z kryterium absorpcyjnego równowagi termodynamicznej c (1.20) oraz wartościom dyspersji wyznaczonym dla ILs zbadanych w szerokim zakresie f można stwierdzić, że wartością krytyczną, przy której dyspersja c staje się większa niż niepewność pomiaru metody fazowej leży w okolicach wartości 0,01 (dla $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ i $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ wartości te wynoszą 0,0096 i 0,0099 dla 10 MHz w $T = 293,15 \text{ K}$), zaś dla metod pomiaru c opartych o prędkość grupową wartość ta jest niższa, jednak większa niż 0,005, biorąc pod uwagę dyspersję c dla $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ przy 9 MHz, która wynosi 5 MHz w 293,15 K (trzecia harmoniczna dla 3 MHz). Istotnym czynnikiem wpływającym na dyspersję c jest oczywiście obecność

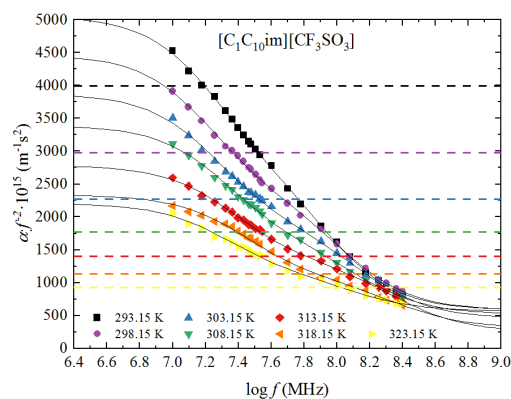
procesu relaksacyjnego, który jednak w ILs o wysokich wartościach η_s jest wysoce prawdopodobny w niskich f , jak to wykazano powyżej. Dyspersja c w ILs jest faktem, którego nie można zanegować i pominąć w badaniach c . W pewnym zakresie f oraz T jest ona jednak na tyle niewielka, że zamiast kategorycznie klasyfikować odpowiednie wartości c jako „nietermodynamiczne”, można zwiększyć ich niepewność. Jednak w warunkach sprzyjających silnej dyspersji (niskie T , wysokie η_s) c rzeczywiście traci sens w zastosowaniu jej w metodzie akustycznej.

Szczegółowe dane numeryczne zamieszczono w **Dodatku A** w rozdz. (A7).

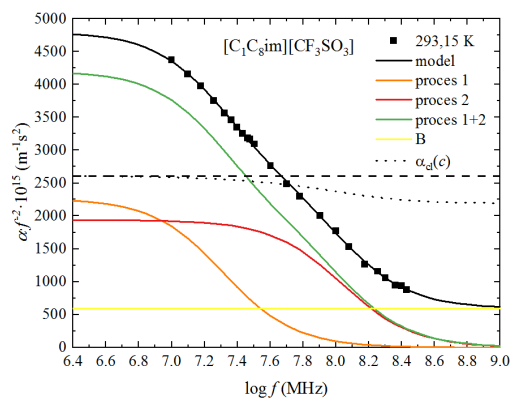
3.8. ABSORPCJA I PRĘDKOŚĆ ULTRADŹWIĘKÓW



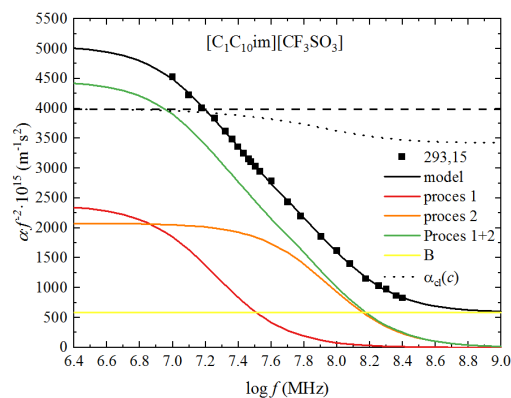
(a) Dopasowanie funkcji spektralnej dla $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$



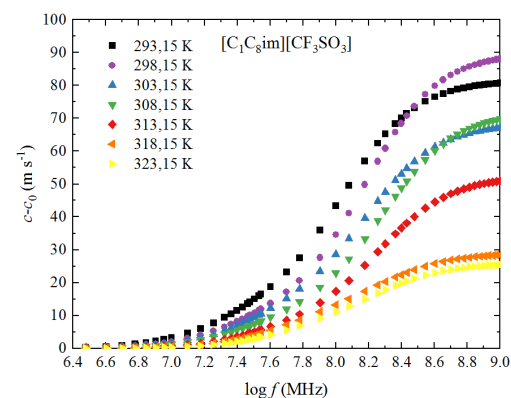
(b) Dopasowanie funkcji spektralnej dla $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$



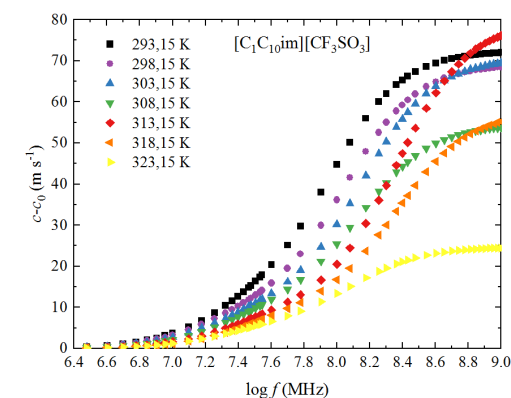
(c) Dekonwolucja funkcji spektralnej dla $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$



(d) Dekonwolucja funkcji spektralnej dla $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$

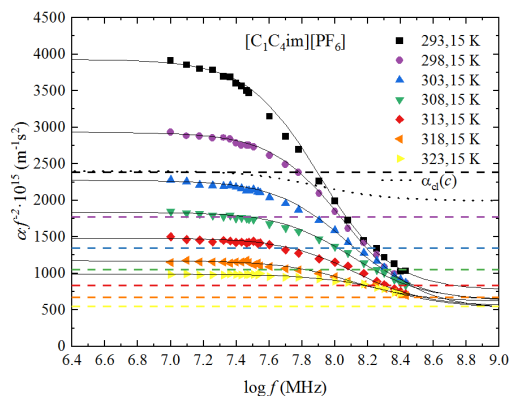


(e) Dyspersja c w zależności od f i T dla $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$

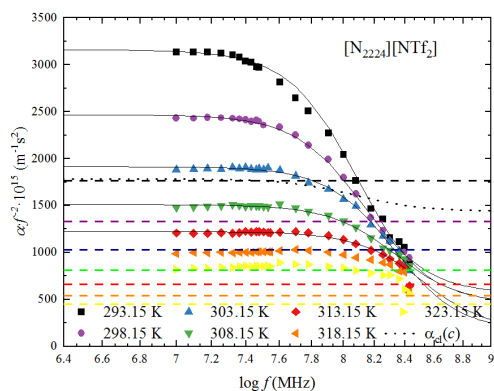


(f) Dyspersja c w zależności od f i T dla $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$

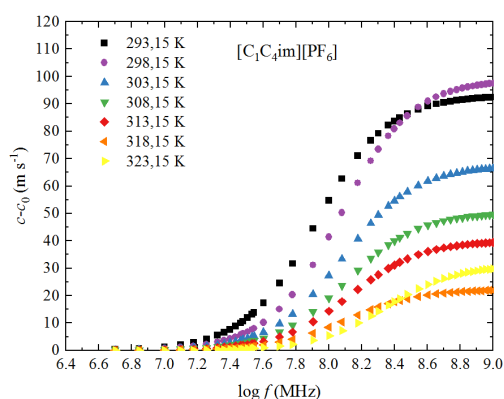
Rysunek 3.8. Dopasowanie funkcji spektralnych do $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ z zakresu 10 MHz – 270 MHz (linie ciągłe), dyspersja prędkości ultradźwięków i dekonwolucja spektrum (w 293,15 K) dla $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$ i $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$. Dane zostały ekstrapolowane do 2 MHz oraz do 1000 MHz. Linie przerywane oznaczają klasyczną absorpcję ultradźwięków, linie kropkowane zaś absorpcję klasyczną skorygowaną o dyspersję c , szczegółowy opis znajduje się w tekście powyżej



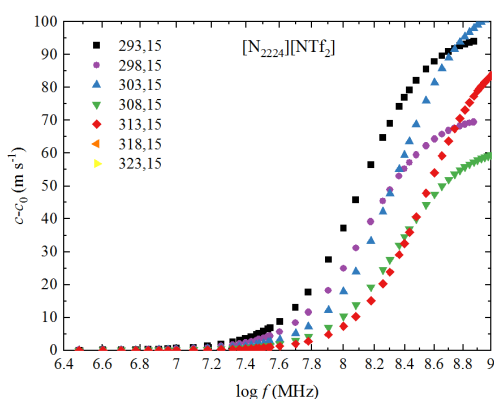
(a) Dopasowanie funkcji spektralnej dla $[C_1C_4im][PF_6]$



(b) Dopasowanie funkcji spektralnej dla $[N_{2224}][NTf_2]$



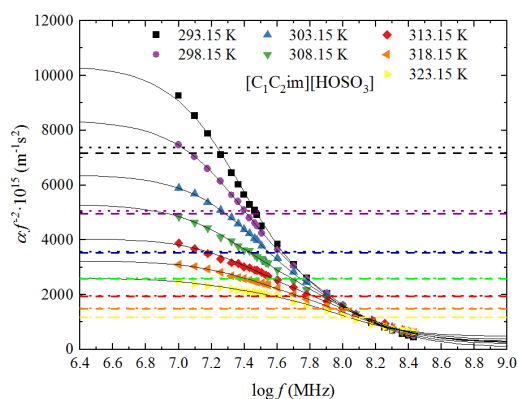
(c) Dyspersja c w zależności od f i T dla $[C_1C_4im][PF_6]$



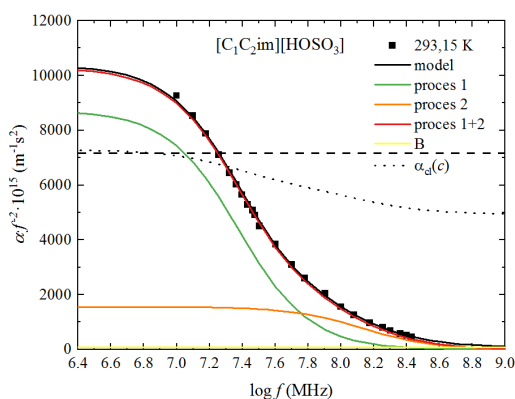
(d) Dyspersja c w zależności od f i T dla $[N_{2224}][NTf_2]$

Rysunek 3.9. Dopasowanie funkcji spektralnych do $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ z zakresu 10 MHz – 270 MHz (linie ciągłe) i dyspersja prędkości ultradźwięków (w 293,15 K) dla $[C_1C_4im][PF_6]$ i $[N_{2224}][NTf_2]$. Dane zostały ekstrapolowane do 2 MHz oraz do 1000 MHz. Linie przerywane oznaczają klasyczną absorpcję ultradźwięków, linie kropkowane zaś absorpcję klasyczną skorygowaną o dyspersję c , szczegółowy opis znajduje się w tekście powyżej

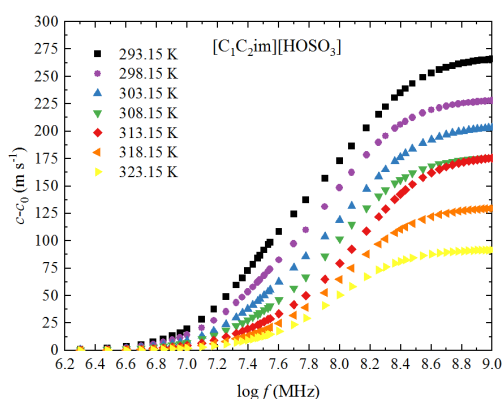
3.8. ABSORPCJA I PRĘDKOŚĆ ULTRADŹWIĘKÓW



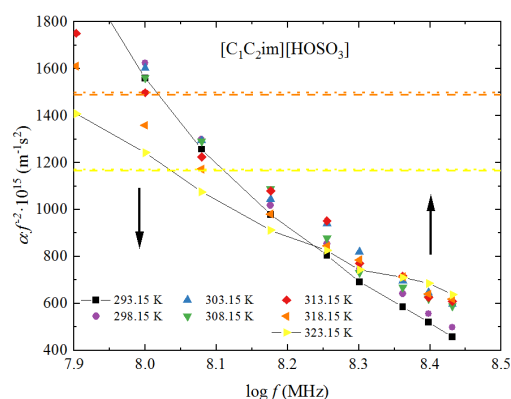
(a) Dopasowanie funkcji spektralnej dla $[C_1C_2im][HOSO_3]$



(b) Dekonwolucja funkcji spektralnej dla $[C_1C_2im][HOSO_3]$



(c) Dyspersja c w zależności od f i T dla $[C_1C_2im][HOSO_3]$



(d) Inwersja α_{exp} widoczna w zależności od f i T dla $[C_1C_2im][HOSO_3]$. Linie ciągłe dodano dla zaznaczenia serii danych zarejestrowanych w skrajnych T

Rysunek 3.10. Dopasowanie funkcji spektralnych do $\alpha_{exp}f^{-2}$ z zakresu 10 MHz – 270 MHz (linie ciągłe), dyspersja prędkości ultradźwięków i dekonwolucja spektrum (w 293,15 K) dla $[C_1C_2im][HOSO_3]$. Dane zostały ekstrapolowane do 2 MHz oraz do 1000 MHz. Linie przerywane oznaczają klasyczną absorpcję ultradźwięków, linie kropkowane zaś absorpcję klasyczną skorygowaną o dyspersję c , szczegółowy opis znajduje się w tekście powyżej

3.9 Lepkość objętościowa – zapomniane tarcie w cieczech

Badania właściwości reologicznych różnych substancji, także ILs, skupiają się jak wiadomo wokół kwestii płynięcia materii. Zasadniczą wielkością jest tu oczywiście η_s . Na przykładzie ILs ilość danych dotyczących η_s pokazuje chociażby baza ILThermo 2.0 [193]. Danych η_V dla ILs dostępne są w literaturze śladowe ilości. Dlatego też należy przyjąć, że świadomość występowania tarcia – lepkości podczas zmian objętości cieczy jest niewielka. Niemniej jednak zjawisko lepkości objętościowej ma miejsce wszędzie tam, gdzie wędruje fala akustyczna [145]. Poza „konwencjonalną” hydrauliką, rozpoznano znaczenie η_V np. w procesie kawitacji i zależy od niej maksymalne uzyskiwane ciśnienie w zanikającym pęcherzu gazu [475]. Niedawno zwrócono także uwagę na η_V gazów pod wysokim ciśnieniem, które występuje podczas lądowania statków kosmicznych, zwłaszcza w atmosferze Marsa bogatej w CO₂, dla którego $\eta_V/\eta_s \approx 2000$ [145]. Opis wyznaczonych η_V zamieszczony w tym rozdziale jest odpowiedzią na asymetrię w dostępności wartości η_s i η_V . Wobec złożonych, aczkolwiek znanych oddziaływań, które rządzą lepkością w ILs, należy zastanowić się, czy te same czynniki wpływają na lepkość objętościową, η_V . Dzięki temu, że dla większości badanych ILs iloraz $\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ w zakresie f od 10 MHz do 35 MHz jest stały, lub słabo zależny od f , wyznaczono dla nich stosunki η_V/η_s jak i η_V i porównano je z η_s (rys. (2.17)). Chociaż η_V jest dobrym wytłumaczeniem nadmiarowej absorpcji eksperymentalnej względem absorpcji klasycznej, ukrywa ona jednak rzeczywistą przyczynę tej absorpcji, która leży na poziomie mikroskopowym [476, 477]. Lepkość objętościowa, η_V , jest miarą oporu, jaki zachodzi podczas kompresji i dekompresji cieczy [120]. Ma znaczenie w szczególnych przypadkach, zwłaszcza w cieczech, które są wykorzystywane przemysłowo [146]. Dotychczas nie opracowano metody, by badać η_V bezpośrednio. Jedyną praktyczną i dającą dobre rezultaty metodą, jaką można to zrobić, jest wykorzystanie spektroskopii absorpcji ultradźwięków i wykorzystanie zależności (1.7) pozwalającej wyznaczyć stosunek η_V/η_s . Mankamentem tej metody jest fakt, że do obliczenia η_V potrzeba wielu parametrów wyznaczonych z wysoką dokładnością, gdyż ich niepewności kumulują się, wpływając na obliczane wartości η_V [146]. Wygodniej jest dyskutować tę proporcję niż porównywać wartości obu lepkości, dlatego tak zostaną omówione. Obliczanie stosunku η_V/η_s jest sensowne dla f , przy których nie zachodzi relaksacja ultradźwiękowa. W innym wypadku wartości η_V są obarczone różną od wartości równowagowej η_V . Wartości podane w poniższym opisie dotyczą $T = 298,15$ K, by można było łatwo porównać je z danymi η_s opisanymi w rozdziale (3.4) – **Lepkość dynamiczna cieczy jonowych – parametr silnie zależny od struktury**.

$[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$. Izomery pirydyniowe $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ i $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ wykazują η_V niższe niż η_s , z η_V/η_s i średnimi niepewnościami⁶ kolejno na poziomie $0,848 \pm 0,041$, $0,967 \pm 0,046$ oraz $0,905 \pm 0,046$, zaś η_V układa się w porządku odpowiadającym η_s jak i α_{exp} (rys. (2.17a)).

$[\text{C}_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$). Szereg homologiczny ILs pirydyniowych $[\text{C}_n^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6$) nie jest w pełni regularny. Dla pierwszych dwóch ILs wartości η_V są niższe niż η_s , zaś dla $[\text{C}_6^1\text{py}][\text{NTf}_2]$ η_V przyjmuje wartości wyższe (2.17b). Stosunek η_V/η_s wynosi kolejno $0,830 \pm 0,043$, $0,879 \pm 0,044$ i $1,089 \pm 0,049$. Wartości η_V są dla $[\text{C}_6^1\text{py}][\text{NTf}_2]$

⁶Tam, gdzie wartości η_V/η_s podano jako wartości średnie dla konkretnej T i z zakresu f od 10 MHz do 35 MHz podano także średnie niepewności η_V/η_s . Jeśli wybrano n punktów dla odpowiednich f , podano także średnią niepewność dla n punktów.

zbliżone do η_s , jednak wyraźnie wyższe, a nie niższe, jak dla poprzednich homologów. W tej IL najdłuższy jest łańcuch alkilowy, który może mieć znaczny wkład w tarcie związane z kompresją i dekompresją ośrodka.

[C₁C_nim][C(CN)₃] (n = 2, 4, 6 i 8). Nieco inne zależności przedstawia szereg homologiczny [C₁C_nim][C(CN)₃] (n = 2, 4, 6 i 8), dla którego η_V przedstawiono na rys. (2.17d). Dla kolejnych ILs iloraz η_V/η_s daje następujące wartości: $1,361 \pm 0,064$, $0,999 \pm 0,052$, $0,974 \pm 0,052$ oraz $1,503 \pm 0,094$ (tylko przy $f = 10$ MHz). Gdyby nie wysoka wartość ilorazu η_V/η_s dla [C₁C₂im][C(CN)₃] znaczące odchylenie wykazywałby jedynie [C₁C₈im][C(CN)₃], w przypadku którego na spektrum absorpcyjnym (rys. (2.12c)) widoczny jest wyraźnie początek procesu relaksacyjnego, który może znacząco wpływać na wartości η_V i prawidłowo mogłoby być ono wyznaczone jedynie wtedy, kiedy znany byłby udział lepkości ścinania wyznaczony metodą reologii ultradźwiękowej. Odchylenia od jedności w przypadku [C₁C₂im][C(CN)₃] o najkrótszym łańcuchu alkilowym są trudne do wytłumaczenia.

[C₁C_nim][CF₃SO₃] (n = 2, 3, 4, 6, 8, 10). W szeregu homologicznym [C₁C_nim][CF₃SO₃] (n = 2, 3, 4, 6, 8, 10) wartości stosunku η_V/η_s dla pierwszych trzech homologów są mniejsze od jedności i wynoszą kolejno $0,695 \pm 0,046$, $0,489 \pm 0,040$ oraz $0,851 \pm 0,053$, co obrazuje rys. (2.17e). Wartości η_V/η_s dla kolejnych homologów byłyby obciążone procesem relaksacyjnym, który zachodzi od najniższych f (rys. (2.12j)), tym samym nie jest znana zależność η_V w funkcji długości podstawnika alkilowego. Wśród ILs, dla których wyznaczono η_V , a dla których nie zachodzą procesy relaksacyjne w niskich f spodziewać się można, że zależność $\eta_V/\eta_s(n)$ będzie liniowa. Tak jednak nie jest, gdyż [C₁C₃im][CF₃SO₃] wykazuje anomalnie niskie wartości η_V/η_s .

[C₁C₂im][N(CN)₂] i [C₁C₄im][N(CN)₂]. Analiza zachowania η_V dla ILs ułożonych w logiczne pary dostarcza także interesujących wniosków. Para ILs [C₁C₂im][N(CN)₂] i [C₁C₄im][N(CN)₂] wykazuje stosunek η_V/η_s na poziomie odpowiednio $1,137 \pm 0,067$ i $0,952 \pm 0,051$. Prześledzenie zależności $\eta_s(T)$ i porównanie jej z η_V (rys. (2.17e)) wskazuje, że rozrzut danych jest stosunkowo duży dla [C₁C₄im][N(CN)₂] i niektóre wartości η_V przekraczają obliczoną niepewność. Mimo to można przyjąć, że wartości η_s i η_V są zbliżone.

[C₁C₃pip][NTf₂] i [C₁C₄pip][NTf₂]. Sąsiadujące w szeregu homologicznym [C₁C₃pip][NTf₂] i [C₁C₄pip][NTf₂] wykazują podobny poziom tarcia w procesie kompresji i dekompresji, biorąc pod uwagę zwiększone niepewności w przypadku η_V [C₁C₄pip][NTf₂] (rys. (2.17f)). Wartości η_V/η_s dla powyższych ILs wyraźnie przekraczają jedność i wynoszą odpowiednio $1,118 \pm 0,060$ i $1,221 \pm 0,095$. Przymuszczalnie jest to związane z obecnością w strukturze kationu pierścienia piperydyniowego, który może układać się przestrzennie w różny sposób, przyjmując korzystny energetycznie konformer.

[C₁C₂(OH)im][NTf₂] i [C₁C₂(C₁O)im][NTf₂]. Funkcjonalizowane w łańcuchu bocznym kationu [C₁C₂(OH)im][NTf₂] i [C₁C₂(C₁O)im][NTf₂] dla których η_V widoczne jest na rys. (2.17h) przyjmują wartości η_V/η_s bliskie jedności, odpowiednio $1,002 \pm 0,048$ i $0,904 \pm 0,048$. Ciecze te nie wykazują relaksacji ultradźwiękowej w wąskim zakresie f (2.12n), mimo to zmiany $\eta_V(T)$ wyraźnie różnią się od zmian $\eta_s(T)$. Wraz ze wzrostem T następuje szybkie wypłaszczenie $\eta_V(T)$, a wartości zmierzają asymptotycznie do pewnego niezerowego poziomu. Można porównać η_V/η_s [C₁C₂(OH)im][NTf₂] z niefunkcjonalizowaną [C₁C₃im][NTf₂], dla której η_V/η_s wynosi $0,872$ [138], która ma podobną długość łańcucha w kationie oraz [C₁C₄im][NTf₂], dla której η_V/η_s wynosi $0,994$ [138], która ma łańcuch alkilowy o długości podobnej do [C₁C₂(C₁O)im][NTf₂]. Na tej podstawie można wysunąć wniosek, że tarcie związane z kompresją i dekompresją jest większe

w IL $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$, która może tworzyć dodatkowe wiązania wodorowe za pośrednictwem grupy $-OH$ niż w tej o łańcuchu alkilowym oraz że tarcie to jest jednak większe w $[C_1C_4im][NTf_2]$ niż w IL z ugrupowaniem eterowym. Choć różnice są niewielkie, a wartości η_V/η_s nie są dokładnie znane (brak wyznaczonych niepewności [138]), to fakt ten może mieć znaczenie obok znajomości α_p i κ_T przy np. projektowaniu płynów hydraulicznych.

$[N_{1114}][NTf_2]$ i $[N_{2224}][NTf_2]$. Para cieczy amoniowych $[N_{1114}][NTf_2]$ i $[N_{2224}][NTf_2]$ ma wartość η_V/η_s na poziomie odpowiednio $1,137 \pm 0,051$ i $1,060 \pm 0,049$ (por. (2.17i)). Dla obu ILs w obszarze nierelaksacyjnym lepkość objętościowa jest zatem większa niż lepkość stokesowska, przy czym pierwsza z nich ma wyższą wartość ilorazu η_V/η_s , podobnie jak ma wyższą wartość κ_T względem drugiej IL, por. rozdział (3.5) – **Izobaryczna rozszerzalność i izotermiczna ściśliwość – dwie strony medalu.**

$[S_{122}][NTf_2]$ i $[S_{222}][NTf_2]$. Dla pary pokrewnych ILs sulfoniowych $[S_{122}][NTf_2]$ i $[S_{222}][NTf_2]$ iloraz η_V/η_s przyjmuje wartości bliskie jedności, odpowiednio $1,036 \pm 0,048$ i $1,054 \pm 0,049$ i są to wartości porównywalne dla ILs amoniowych. Jednak prześledzenie zależności $\eta_V/\eta_s(T)$, co obrazuje rys. (2.17j), ujawnia nieregularne zachowanie η_V względem η_s . Uwzględniając jednak znaczące niepewności η_V , kształt krzywej przypomina ten zaobserwowany dla $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$ i $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$.

$[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$ i $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$. Dla pary ILs pirolidyniowych $[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$ i $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$ przedstawionych na rys. (2.17g) wartości η_V kształtują się w różny sposób, co oddają ilorazy η_V/η_s o wartościach $0,658 \pm 0,048$ i $0,961 \pm 0,056$. Z bliżej nieznanego powodu $[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$ ulegając kompresji wytwarza znacząco niższe tarcie niż $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$. Dla odpowiednich dicyjanoimidków imidazoliowych $[C_1C_2im][N(CN)_2]$ i $[C_1C_4im][N(CN)_2]$ wartości η_V/η_s są znacząco wyższe. Zaś w porównaniu do ILs z szeregu $[C_1C_nim][C(CN)_3]$ ($n = 2, 4, 6$) wartość η_V/η_s dla $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$ nie jest zbyt wysoka. Niewątpliwie pierścień nasycony pirolidyniowy zachowuje się inaczej w procesie tarcia na skutek zmian ciśnienia. Dla porównania, wartość η_V/η_s dla $[C_1C_4pyr][NTf_2]$ jest wyższa i wynosi $1,160 \pm 0,058$ [9]. Porównując powyższe ciecze z $[C_1C_3pip][NTf_2]$ i $[C_1C_4pip][NTf_2]$ te drugie wykazują wyraźnie wyższe wartości η_V/η_s , choć wobec różnicy w anionie porównanie jest raczej swobodne.

$[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$ i $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$. Imidazoliowe alkilofosforany: $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$ i $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$ należą do ILs o wysokim η_s jak i α_{exp} , dlatego wyznaczenie η_V możliwe było jedynie dla $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$, który nie wykazuje procesu relaksacyjnego w zakresie niskich f i T . Wartość η_V/η_s wynosi w jej przypadku $0,866 \pm 0,048$ (średnia z 5 najniższych f). Zależność $\eta_V(T)$ przedstawia rys. (2.17k).

$[C_1C_4im][PF_6]$. Dla $[C_1C_4im][PF_6]$ stosunek η_V/η_s wynosi $0,859 \pm 0,050$ (10 MHz), jednakże jest to wartość, która może być zniekształcona, gdyż w tej IL proces relaksacyjny zaczyna się przy stosunkowo niskich f . Jak widać to na rys. (2.17k), η_V zmienia się w sposób nieregularny, nie odbiegając jednak znacząco od trendu η_s .

$[C_1C_2im][C_1OSO_3]$. W przeciwieństwie do $[C_1C_2im][HOSO_3]$, który wykazuje silną relaksację ultradźwiękową (wysoka amplituda, znaczny spadek α_{exp} w funkcji T), $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$ nie wykazuje procesu relaksacji w zakresie niskich f , dlatego wyznaczono η_V/η_s , którego wartość wynosi $1,028 \pm 0,052$. Zależność $\eta_V(T)$ przedstawiono na rys. (2.17l).

Dla ILs, które wykazują relaksację ultradźwiękową przy względnie niskich f nie obliczono stosunku η_V/η_s z powodów opisanych już wcześniej. Są to $[C_1C_6im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$, $[C_1C_2im][HOSO_3]$ oraz $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$.

Podsumowując, można powiedzieć, że wszystkie wartości η_V podobne są do η_s dla odpowiednich T , nie obserwuje się wartości skrajnie odstających. Do anomalnie zachowujących się ILs pod względem $\eta_V(T)$ należą $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$ i $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$ oraz $[S_{122}][NTf_2]$ i $[S_{222}][NTf_2]$. Trudno o znalezienie wspólnego mianownika, pozwalającego opisać tę nietypową zależność. W znaczącej mierze decydują o tym wartości α_{exp} , od jakości których zależy jakość η_V . Wartości ilorazu η_V/η_s są wprost proporcjonalne do wartości ilorazu α_{exp}/α_{cl} zgodnie z zależnością (1.7), więc zachowanie η_V względem η_s w głównej mierze zależy od α_{exp} . Ostatnio przeglądu zagadnienia η_V podjęli się Sharma i Kumar (2023) w dostępnej jako preprint pracy przeglądowej [145]. Autorzy twierdzą, że na temat czynników wpływających na wartości η_V , a tym samym na η_V/η_s w różnych ośrodkach wciąż trwa i jest to otwarta dyskusja, wymagająca dalszych badań [145]. Tym bardziej dalszej dyskusji wymaga η_V w ILs, dla których wyznaczono niewiele wartości. Wydaje się jednak, że te same czynniki – oddziaływania indywidualów i ich zmiany w funkcji T , które mają wpływ w ILs na η_s , wpływają także na η_V wobec faktu, że iloraz η_V/η_s zbliżony jest do jedności (także w funkcji T), z niewielkimi odchyleniami. Z tego też powodu nie obliczano energii aktywacji lepkości objętościowej. W wielu cieczach molekularnych wartości η_V/η_s są większe, dla przykładu w acetonie jest to 4,6, w toluenie 13,6, w cykloheksanonie 3,5, a w-heksanie 8,0 [148]. Z drugiej strony, w typowo jonowym środowisku, jakim są stopione sole nieorganiczne, η_V/η_s różni się znacznie, osiągając wartości od 2,03 (LiNO₃) do nawet 26,6 (LiCl) [464]. Jednakże, głównym wyróżnikiem ILs względem cieczy molekularnych jest ich jonowa natura, co pozwala przypuszczać, że jest to czynnik w dużej mierze odpowiedzialny za takie a nie inne umiarkowane wartości η_V/η_s . Wartości η_V/η_s dla monohydroksyalkoholi: w metanolu 1,5, w etanolu jest to 1,3, w 2-propanolu 1,3, w 1-pentanolu 0,80 [148] (a także niektórych dioli [221]) ponownie pokazują, że pod pewnymi względami można klasyfikować ILs jako ciecze asocjujące, podobnie jak pod względem stosunku α_{exp}/α_{cl} w klasyfikacji Herzfelda [152]. Dodatkową cechą wyróżniającą badane ILs spośród stopionych soli jak i cieczy molekularnych jest duża i zbliżona objętość anionów i kationów, choć oczywiście mnogość ILs łatwo pozwoli znaleźć odstępstwa od tej reguły. Brak wyraźnych zmian w poziomach η_V/η_s uniemożliwia poszukiwania korelacji z parametrami takimi jak κ_S , κ_T , czy P_{int} . Pewnej wskazówki na temat η_V/η_s bliskiego jedności i zależności $\eta_s(T)$ i $\eta_V(T)$ udzielił Litowitz (1965), twierdząc na podstawie teorii lepkości Eyringa, że zarówno η_s jak i η_V związane są z wypełnianiem przez molekuly luk, pustych przestrzeni, jednak w pierwszym przypadku odbywa się to podczas ścinania, a w drugim kompresji. W obu przypadkach pokonywane są jednak te same oddziaływania⁷. Pamiętać jednak należy, że obiektem badań Litovitza były ciecze molekularne, silnie asocjujące i wysoce lepkie [464].

⁷„Thus one finds that the volume viscosity of these liquids is closely related to the shear viscosity. This is in accord with the concept that the molecules of the liquid, when under an acoustic pressure, will «flow» into lattice positions of closer packing, filling up holes in the liquid. The «flow» or structural rearrangement process takes a finite time, and thus the volume changes are out of phase with the pressure resulting in absorption. The word «flow» is perhaps the clue to why the shear and compressional viscosities appear so closely related. Eyring's theory (1936) of shear viscous flow involves a translational «jump» of a molecule from one lattice to another in the direction of shear flow. The structural or compressional rearrangement process also appears to involve a «jump» of one or more molecules from one site to another. This time, however, the «jump» is in the direction of closer packing. In both the shear and compressional processes molecules change their lattice positions, and it is therefore not surprising that the same bonds must be broken in both processes and thus the activation energies are closely related.” [464].

Podsumowanie

Ciecze jonowe niewątpliwie są substancjami wykazującymi unikatowe właściwości na tle innych cieczy. W związku z tym znajdują coraz to nowe zastosowania w otaczającym nas świecie – od ciężkiego przemysłu, przez leki, po elektrolity stosowane w akumulatorach. Dlatego też rokrocznie zainteresowanie środowiska naukowego jak i przemysłu tą klasą substancji nie słabnie, lecz rośnie, odzwierciedlając nadzieje na rozwiązanie problemów dotychczas nierozwiązanych np. z obszaru ochrony środowiska naturalnego, energetyki, medycyny i nowoczesnych nanomateriałów, czy też znalezienie odpowiedzi na pytania dotyczące struktury tych niezwykłych cieczy. W niniejszej Rozprawie zaprezentowano szereg unikatowych danych, nad którymi dyskusja odsłoniła nieznane dotychczas zależności rządzące relacją struktura cieczy jonowej – wybrane parametry fizyczne. Szczególny nacisk położono na eksperymentalną absorpcję ultradźwięków, zjawiska relaksacji ultradźwiękowej, prędkość ultradźwięków i jej wpływ na wielkości fizyczne uzyskiwane obliczeniowo z metody akustycznej.

W rozdziale (3.1) – **Gęstość a struktura badanych cieczy jonowych** pokrótce przedyskutowano gęstość na przykładzie 33 badanych ILs, jako zasadniczy parametr, niezbędny do przeprowadzenia obliczeń metodą akustyczną i wyznaczenia stałych fizycznych dyskutowanych w kolejnych rozdziałach. Dyskusja gęstości pozwoliła na lepsze zrozumienie innych wyznaczonych wielkości. Przede wszystkim zauważalny jest efekt wpływu długości łańcuchów alkilowych na ρ (najprostsza modyfikacja zarówno kationu jak i niektórych anionów) jak i położenie podstawnika alkilowego w pierścieniu aromatycznym. Konkluzją tego rozdziału jest fakt, że na ogół wyższą ρ wykazują ILs o większej masie molowej. Podobnie, przy identycznym kationie wyższe ρ wykazują ILs z anionami o wyższej masie molowej. Dla prezentowanych w Rozprawie ILs ρ zmienia się wraz z T w sposób niemal liniowy.

W rozdziale (3.2) – **Jak prędkość ultradźwięków i izoentropowa ściśliwość zależy od struktury cieczy jonowych?** w kontekście obecnego stanu wiedzy przeanalizowano wpływ budowy ILs na obserwowane wartości c oraz κ_S . Można ogólnie przyjąć, że im niższa jest κ_S , tym wyższe wartości c wykazują ILs. Gęstość zaś wykorzystywana do wyznaczenia κ_S sama nie może być predyktorem c . Widoczny jest także fakt, że mniejsze c wykazują ILs o wyższych masach molowych. Przywołane reguły Parthasarathy'ego dla ILs mają zastosowanie jedynie w ograniczonym zakresie. Zależność $c(T)$ dla każdej ILs jest liniowa i maleje ze wzrostem T .

W rozdziale (3.3) – **Izobaryczna i izochoryczna pojemność cieplna, a struktura cieczy jonowych** wykazano, że nawet niewielkie różnice strukturalne na poziomie położenia podstawnika metylowego w pierścieniu aromatycznym kationu mają znaczący wpływ na C_p . W szeregach homologicznych ILs z kationami posiadającymi podstawniki N -alkilowe przyrost C_p oraz C_V wraz z wydłużaniem podstawnika alkilowego jest systematyczny i niemal identyczny, niezależnie od rodzaju kationu czy anionu, dla których została wykonana analiza. Mieści się on dla C_p w zakresie $31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 36 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a dla C_V wy-

nosi ok. $30 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Tym samym prawdopodobnie po raz pierwszy dokonano analizy inkrementów $C_V(n)$ dla ILs. Podobne wartości dla C_p , chociaż z większymi niepewnościami wyznaczono dla par ILs posiadających różną długość podstawników alkilowych w kationie bądź w anionie. Porównanie właściwych pojemności cieplnych wykazuje, że najwyższe c_p mają ILs z anionami cyjankowymi. Dla ILs prezentowanych w Rozprawie wartość C_V jest w niemal identyczny sposób zależna od C_p , a stosunek C_p/C_V wynosi niemal 1,156, różniąc się pomiędzy ILs jedynie o kilka procent.

W rozdziale (3.4) – **Lepkość dynamiczna cieczy jonowych – parametr silnie zależny od struktury** analiza η_s prowadzi do wniosku, że im dłuższe podstawniki alkilowe w kationie czy anionie, tym wyższe η_s wykazuje IL. Wyjątek od tej reguły stanowią ILs alkilosulfoniowe, które wykazują anomalne zachowanie η_s . Dodatkowo, ponownie wyraźnie uwidacznia się wpływ położenia podstawnika alkilowego w pierścieniu aromatycznym kationu pirydyniowego. Dysponując w zestawie badanych ILs substancjami o różnych kationach i anionach uwypuklono wpływ wiązań wodorowych na η_s . Wartości η_s różnią się szczególnie silnie na tle pozostałych diskutowanych parametrów w relacji do struktury ILs. Modyfikowanie struktury kationu ma znacząco mniejszy wpływ niż rodzaj anionu, jeśli jednak umożliwia się tworzenie wiązań wodorowych poprzez wprowadzenie odpowiednich grup do kationu, wówczas można modyfikować η_s w znacznym stopniu. Ponadto ani masa molowa anionu, ani jego rozmiar nie wpływa tak znacząco na η_s jak jego struktura chemiczna lub obecność określonych grup funkcyjnych.

W rozdziale (3.5) – **Izobaryczna rozszerzalność i izotermiczna ściśliwość – dwie strony medalu** przeanalizowano zależności występujące między strukturami ILs, a stałymi termofizycznymi α_p i κ_T . Zestawiając wartości obu stałych termofizycznych znaleziono korelację, która pozwala na półilościowe przewidywanie κ_T na podstawie α_p , które jest znacznie łatwiej wyznaczyć niż κ_T . Wskazano ILs, które posiadają szczególnie niskie wartości obu stałych, co może stanowić zaletę w zastosowaniu ich jako płynów hydraulicznych. Dla wybranych ILs porównano wartości κ_T uzyskane metodą akustyczną, z wykorzystaniem c z metody grupowej jak i fazowej. Różnice w uzyskanych κ_T dla tych ILs są nieznaczne, z wyjątkiem $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$, dla której przekraczają typowe niepewności tej wielkości. Ponadto, biorąc pod uwagę występowanie procesów relaksacyjnych w niskich f dla niektórych ILs stwierdzono, że mogą one mieć wpływ na c wyznaczone przy $f \approx 2 \text{ MHz}$ z metody fazowej, a tym samym na wartości κ_T . Niepewności, jakie wprowadza zjawisko relaksacji jest w tych przypadkach trudne do określenia ze względu na fakt, że nie są dostępne c zarejestrowane przy dostatecznie niskich f , przy których nie zachodzi dyspersja c . Stwierdzono ponadto, że dłuższy łańcuch alkilowy przyczynia się do większej rozszerzalności izobarycznej cieczy i mniejszej ściśliwości izotermicznej. Wartości α_p w grupie badanych ILs zmieniają się o ok. 50%, a κ_T ponad dwukrotnie, co wskazuje na szerokie możliwości modyfikacji tych wielkości w zależności od struktury anionu i kationu.

W rozdziale (3.6) – **Ciśnienie wewnętrzne – wgląd w strukturę fazy ciekłej?** dokonano analizy zależności struktura ILs a P_{int} . Jest to wielkość, która dotychczas została wyznaczona dla ograniczonej ilości ILs, zaś to, jakie opisuje w nich oddziaływania pozostaje wyjaśnione jedynie częściowo. Obecnie, z dużą dozą prawdopodobieństwa powiedzieć można, że P_{int} odzwierciedla także oddziaływania specyficzne, które w niektórych ILs ujawniają się szczególnie. Jaki jest ich wkład w całkowitą wartość P_{int} ocenić jest trudno, a eksperymentalne określenie tego wkładu wymaga dalszych badań. Odpowiedzi na to pytanie mogą dostarczyć metody obliczeniowe. Prawdopodobne jest natomiast twierdzenie, że P_{int} jest parametrem zbyt zredukowanym, by opisywać ciśnienie panujące w ILs, a wyni-

kające z oddziaływań różnorodnych jonów, które może być nierównomierne, ze względu na heterogeniczność struktury IL. Implikuje to specyficzne właściwości danych ILs, objawiające się w parametrach takich jak mieszalność z cieczami molekularnymi, rozpuszczalność gazów, czy chociażby zdolność do katalizowania wybranych reakcji chemicznych.

W rozdziale (3.7) – **Czynniki wpływające na wartość absorpcji ultradźwięków w cieczach jonowych** dokonano porównania struktury ILs z wartościami α_{exp} w niskoczęstotliwościowej granicy absorpcji ultradźwięków. W Rozprawie przedstawiono spektra absorpcji ultradźwięków dla 33 cieczy jonowych. Ze względu na fakt, że rejestracja amplitud sygnału odbywa się w sposób nieautomatyzowany, z wykorzystaniem aparatury niekomercyjnej, ta technika spektroskopowa należy do rzadko stosowanych i żmudnych w wykonaniu. Absorpcja ultradźwięków dla większości ILs została zbadana w zakresie częstotliwości od 10 MHz do 35 MHz, natomiast dla wybranych z nich, dla których proces relaksacyjny ujawnia się w tym zakresie, zostały dodatkowo wykonane szersze badania spektroskopowe w zakresie 10 MHz do 270 MHz. W wyniku pomiarów uzyskano zarówno najniższe jak i najwyższe wartości eksperymentalnej absorpcji ultradźwięków, jakie dotychczas zmierzono dla ILs w 10 MHz i 298,15 K. Najniższe wartości $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ wykazuje $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$, natomiast najwyższe $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$. Zarejestrowana rozpiętość $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ pomiędzy omawianymi ILs jest bardzo duża i zmienia się aż 70 razy w 293,15 K. Porównano energie aktywacji lepkości ścinania jak i absorpcji ultradźwięków pod postacią ilorazu $E_{\eta_s}/E_{\alpha_{\text{exp}}}$, który dla większości z badanych ILs jest zbliżony do 1,3, z pewnymi wyjątkami dla ILs wykazującymi relaksację ultradźwiękową czy ILs sulfoniowych lub funkcjonalizowanych w łańcuchu alkilowym imidazoliowych. Porównując wartości α_{exp} względem struktury ILs oraz wielkości diskutowanych we wcześniejszych rozdziałach okazuje się, że w badanych ILs α_{exp} jest w największym stopniu rządzona przez η_s . Zarówno same wartości α_{exp} jak i ich zmiany w funkcji T przebiegają na ogół w taki sam sposób.

W rozdziale (3.8) – **Absorpcja i prędkość ultradźwięków a procesy relaksacyjne** podjęto analizę procesów relaksacyjnych dla pięciu ILs o wysokich wartościach η_s oraz α_{exp} , uwidocznionych na spektrach absorpcji ultradźwięków w szerokim zakresie f . Do danych eksperymentalnych dopasowano funkcję spektralną Debye'a, co pozwoliło na dekonwolucję spektrów i scharakteryzowanie poszczególnych procesów absorpcyjnych, których ILs w zakresie dostępnych f wykazały jeden lub dwa. Dla żadnej z ILs nie osiągnięto wysokoczęstotliwościowej granicy α_{exp} , tym samym wyczerpująco opisując spektrum, jednak pozostała, nieopisana część α_{exp} jest bardzo mała. Uzyskane czasy relaksacji, biorąc także pod uwagę dane literaturowe, sugerują, że dłuższy z nich związany jest z dynamiką domen, zaś krótszy z relaksacją jonu. Dzięki zmodyfikowanym funkcjom spektralnym wyznaczono dyspersję prędkości ultradźwięków, która okazała się znacząca, zwłaszcza w zakresie wyższych f . Dokonano także krytycznej analizy przydatności pomiarów c wykonanych metodą fazową oraz grupową, wskazując na szczególne niebezpieczeństwo stosowania tej drugiej w przypadku ILs wykazujących zjawisko relaksacji ultradźwiękowej. Porównano wartości $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_{\text{cl}}$, które dla wszystkich ILs (zbadanych i przedstawionych w Rozprawie jak i publikowanych wcześniej) oscylują w okolicach 2, z nieznacznymi odchyleniami. Także znak i wartość pochodnej $d\alpha_{\text{exp}}f^{-2}/dT$ dla wszystkich dotychczas zbadanych ILs jest ujemny, co razem plasuje ILs w III grupie wg klasyfikacji Herzfelda i Litovitza [152], czyli tej, w której znajdują się ciecze molekularne asocjujące.

W rozdziale (3.9) – **Lepkość objętościowa – zapomniane tarcie w cieczach** podjęto dyskusję nad rzadko wyznaczanym parametrem reologicznym, jakim jest lepkość objętościowa. Poznanie zależności rządzących α_{exp} w relacji do innych wielkości fizycznych,

zdolność chociażby jakościowego, albo nawet półilościowego przewidywania wartości η_V otwiera drogę do wykorzystania tego parametru w obliczeniach inżynierskich w procesach, w których ILs są poddawane zmianom ciśnienia, jak chociażby wspomniane w rozdziale (1.2) – **Zastosowania cieczy jonowych** kompresor jonowy, opracowany przez Linde AG. Analiza η_V względem η_s ujawnia, że wielkości te dla poszczególnych ILs znajdują się na podobnym poziomie, a iloraz η_V/η_s plasuje się wokół jedności, z niewielkimi odchyleniami, najczęściej poniżej jedności.

Porównując wpływ budowy anionów i kationów na właściwości cieczy jonowych, czasami zauważa się, że większe znaczenie ma rodzaj anionu niż długość podstawników alkilowych [315, 467, 478]. Trudno zgodzić się z taką konkluzją, gdyż jest ona zbyt ogólna. Aniony częstokroć składają się z atomów lub ich grup o zróżnicowanej elektroujemności. Powoduje to powstawanie silnych gradientów gęstości elektronowej, a w innych wypadkach możliwy jest przepływ gęstości elektronowej poprzez π -sprzężoną strukturę. Z drugiej strony długość podstawnika alkilowego w ILs ma czasem szczególne znaczenie, jak np. w ILs sulfoniowych i amoniowych, które dla niemal każdej wielkości fizycznej wykazują anomalne, trudne do przewidzenia zachowania. Stanowi to dowód, że nawet modelowanie pewnych wielkości w celu późniejszego przewidywania ich dla nowych substancji ma ograniczone zastosowanie. Konieczne jest wykonanie odpowiednich eksperymentów. Dodanie do struktury kationu łańcuchów alkilowych o odpowiedniej długości często jest praktykowane, gdyż poprawia zakres ciekłości ILs. Zabieg ten jednak znacząco wpływa na wzrost lepkości, powoduje także obniżenie stężenia jonów w jednostce objętości. Pozwala natomiast na uzyskanie wspomnianych nadstruktur związanych z samoorganizacją łańcuchów alkilowych, co wykorzystane może być w katalizie przeniesienia międzyfazowego. Często dzięki temu ILs w roztworach wodnych zachowują się jak surfaktanty i poprzez samoorganizację tworzą micelle [479], choć fakt ten nie dziwi, skoro od dawna używany jest w medycynie bromek cetylotrimetyloamoniowy czy chlorek cetylopirydyniowy ze względu na działanie antyseptyczne, będąc jednocześnie surfaktantami [480–482], mają jednak dużo dłuższe łańcuchy alkilowe. Wspomniane nadstruktury, które dzięki licznym eksperymentom zostały potwierdzone i co do których istnienia w ILs istnieje naukowy konsensus, nadal potrzebują dalszych badań, niejako wzięcia zagadnienia w „krzyżowy ogień” różnych technik spektroskopowych czy metod obliczeniowych. Spektroskopia absorpcji ultradźwięków także jawi się jako narzędzie pomocne w badaniu owych nadstruktur i procesów relaksacyjnych.

Wielkości prezentowane w rozprawie i wyznaczone metodą akustyczną takie jak κ_T czy P_{int} są wyznaczone na podstawie bezpośrednio mierzonych ρ , c , C_p , dlatego na ich jakość składają się poszczególne niepewności wielkości bezpośrednio mierzonych zgodnie z prawem propagacji błędów. Mimo iż metoda akustyczna jest *de facto* metodą pośrednią, to jakość i wiarygodność wyznaczonych tą metodą wielkości jest w większości przypadków lepsza niż w przypadku innych metod, nawet bezpośrednich, a przynajmniej porównywalna [58, 185, 190, 322, 324, 483, 484]

Specyficznym problemem metody akustycznej jest właściwy pomiar prędkości ultradźwięków, która wykorzystana w równaniu Newtona – Laplace’a prowadzi do innych wielkości. Prędkość ultradźwięków musi być zmierzona przy dostatecznie niskiej częstotliwości, przed ewentualnym obszarem relaksacyjnym, wówczas prędkość ta ma sens termodynamiczny [8, 190]. Świadomość występowania zjawiska relaksacji ultradźwiękowej w pomiarach c jest nadal niska, zwłaszcza wśród badaczy, którzy okazjonalnie zajmują się pomiarami c . Równie ważna jest dostatecznie niska amplituda fali akustycznej, nie wywołująca efektów nieliniowych czy reakcji chemicznych w badanym ośrodku.

Aparatura do pomiaru prędkości ultradźwięków zaprojektowana do badań ośrodków niedispersyjnych nie może być wykorzystana do ośrodków, w których takie zjawiska zachodzą. Wówczas wyniki badań obarczone są trudnymi do oszacowania błędami. W oparciu o estymowaną na podstawie absorpcji dyspersję ultradźwięków w najbardziej lepkiej aprotycznej badanej cieczy $[C_1C_{10im}][CF_3SO_3]$ odchylenia prędkości ultradźwięków są znaczne i nie można ich zaniedbać. W przypadku $[C_1C_2im][HOSO_3]$, która jest jeszcze bardziej lepka (najwyższa lepkość ze wszystkich 33 ILs), a która jednak nie jest cieczą aprotyczną, jest to jeszcze bardziej widoczne, dyspersja sięga aż $2,0 \text{ m s}^{-1}$ już przy 3 MHz (niskoczęstotliwościową prędkość ultradźwięków wykorzystano pomiar przy 1,915 MHz). Pokazano także, że odchylenia prędkości ultradźwięków jak i wielkości, które od niej zależą są znaczne i nie można ich zaniedbać. Na podstawie absorpcji ultradźwięków wyznaczono dyspersje prędkości ultradźwięków w ograniczonym zakresie temperatur (od 293,15 K do 323,15 K), która jest znaczna w całym ich zakresie. Dlatego jeszcze większej dyspersji należy spodziewać się w niższych temperaturach. Zaletą uzyskanego zestawu danych jest spójność, staranna kalibracja urządzeń, procedur przygotowania substancji do badań, wykorzystanie substancji certyfikowanych z jednego i pewnego źródła, czy wreszcie krytyczna analiza wyników.

W dalszej perspektywie badawczej interesująca jest głębsza analiza wpływu struktury ILs na ich właściwości, co intrygujące jest szczególnie w takich przykładach jak subtelne różnice budowy izomerów pirydynowych. Planowane są dalsze badania absorpcji ultradźwięków w ILs – zarówno tych zbadanych w ograniczonym zakresie częstotliwości (10 MHz–35 MHz) poprzez rozszerzenie spektrum absorpcji ultradźwięków o nowe częstotliwości jak i badania ILs dotychczas niezbadanych. Planowane są także badania reologiczne mające na celu analizę obserwowanej w niektórych ILs relaksacji lepkości. Na kanwie nowych wyników modyfikacji ulec mogą sformułowane w Rozprawie ogólne reguły empiryczne pozwalające przewidzieć występowanie procesów relaksacyjnych w niskich częstotliwościach. Przypuszczalnie w świetle dalszych badań szczegółowo zostanie rozpoznany wpływ tych procesów na stopień dyspersji prędkości ultradźwięków w zakresie częstotliwości poniżej 10 MHz. Pozwoli to na szerszy ogląd jakości publikowanych wielkości termodynamicznych, wyznaczonych na bazie metody akustycznej.

Rozprawa w liczbach

Biorąc pod uwagę badania właściwych próbek ILS, substancji wzorcowych i nieudane pomiary:

- Podczas badania absorpcji ultradźwięków wykonano około 23 000 odczytów amplitudy sygnału na ekranie oscyloskopu.
- W różnych operacjach zużyto 30 000 L argonu jako gazu osłonowego.
- Wykonano około 800 pojedynczych pomiarów za pomocą wiskozymetrów Ubbelohde'a.
- Pomiary gęstości trwały ok. 280 godzin.
- Zawartość wody w próbkach na różnym etapie sprawdzono ok. 300 razy.
- Pompa próżniowa w zestawie suszącym pracowała ok. 1300 godzin.
- Zużyto ok. 400 strzykawkę o pojemności 2 mL i tyle samo igieł.
- Zarejestrowanymi danymi, obliczeniami, zestawieniami i danymi pomocniczymi wypełniono ok. 750 arkuszy Excel.
- Dane cyfrowe niezbędne do napisania Rozprawy zajmują przestrzeń 3,00 GB, nie licząc oprogramowania.

Dorobek naukowy

Publikacje w recenzowanych czasopismach naukowych

1. Zorębski, E.; **Gancarz, P.**; Cwynar, K., „Isobaric heat capacities of eleven ionic liquids containing imidazolium, pyrrolidinium, pyridinium, sulfonium, and ammonium cations with cyano-based and trifluoromethanesulfonyl-based type anions. Experimental and prediction”, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2023**, 107116, DOI: 10.1016/j.jct.2023.107116.
2. **Gancarz, P.**; Zorębski, E.; Dzida, M., „Influence of experimental conditions on the electrochemical window. Case study on bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-based ionic liquids”, *Electrochemistry Communications* **2021**, 130, 107107, DOI: 10.1016/j.elecom.2021.107107.
3. Filapek, M.; Hellwig, H.; **Gancarz, P.**; Szłapa-Kula, A., „Influence of Various Doping Agents on Organic Semiconductors’ Physicochemical Properties”, *Journal of The Electrochemical Society* **2021**, 168, 046508, DOI: 10.1149/1945-7111/abf40d.
4. Kula, S.; Szłapa-Kula, A.; Krompiec, S.; Schab-Balcerzak, E.; Chrobok, A.; **Gancarz, P.**; Filapek, M., „New possibilities of 2-pyranone derivatives – Thermal, optical and electrochemical properties”, *Materials Science and Engineering: B* **2021**, 263, 114820, DOI: 10.1016/j.mseb.2020.114820.
5. Józwiak, B.; Dziadosz, J.; Golba, A.; Cwynar, K.; Dzido, G.; Zorębski, E.; Kolanowska, A.; Jędrysiak, R.; **Gancarz, P.**; Scheller, Ł.; Boncel, S.; Dzida, M., „Thermophysical Properties of IoNanofluids Composed of 1-ethyl-3-methylimidazolium Thiocyanate and Carboxyl-functionalized Long Multi-walled Carbon Nanotubes”, *Fluids* **2020**, 5, 214, DOI: 10.3390/fluids5040214.
6. Kula, S.; Szłapa-Kula, A.; Krompiec, S.; **Gancarz, P.**; Filapek, M., „An electrochromic behavior of novel polythiophenes obtained from unsymmetrical monomers- a comprehensive study”, *Synthetic Metals* **2019**, 247, 202–211, DOI: 10.1016/j.synthmet.2018.11.018.
7. Matussek, M.; Filapek, M.; **Gancarz, P.**; Krompiec, S.; Grzegorz Małecki, J.; Kotowicz, S.; Siwy, M.; Maćkowski, S.; Chrobok, A.; Schab-Balcerzak, E.; Słodek, A., „Synthesis and photophysical properties of new perylene bisimide derivatives for application as emitting materials in OLEDs”, *Dyes and Pigments* **2018**, 159, 590–599, DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.07.006.
8. Bogdanowicz, K. A.; **Gancarz, P.**; Filapek, M.; Pociecha, D.; Marzec, M.; Chojnacka, I.; Iwan, A., „Solvent-free thiophene-based electrolytes: synthesis of new

liquid-crystalline ionic conductors for batteries: part I”, *Dalton Transactions* **2018**, 47, 15714–15724, DOI: 10.1039/C8DT02968G.

Konferencje naukowe

1. **Gancarz, P.**; Zorębski, E.; Szczęch, M. wystąpienie pt. „Ultrasound absorption and some rheological properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ionic liquid” *51st Winter School on Wave and Quantum Acoustics*, 27.02 – 02.03 **2023** Szczyrk, Polska,
2. **Gancarz, P.**; Zorębski, E. plakat pt. „The phase transition behaviour and heat capacity of 1-butyl-2-methylpyridinium and 1-butyl-4-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide” *17th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry*, 29.09 – 03.09 **2021** Kraków, Polska
3. **Gancarz, P.**; Zorębski, E. plakat pt. „Isobaric and isochoric heat capacity of 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide” *17th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry*, 29.09 – 03.09 **2021** Kraków, Polska
4. **Gancarz, P.**; Zorębski, E. Wystąpienie pt. „Electrochemical impedance spectroscopy of ionic liquids. Own and literature research” *49th Winter School on Wave and Quantum Acoustics*, 24–27 luty **2020** Szczyrk, Polska, (Abstrakt: **Gancarz, P.**; Zorębski, E. *Archives of Acoustics*, **45**, 2, 367–374 **2020**, DOI: 10.24425/aoa.2020.133158)
5. **Gancarz, P.**; Filapek, M.; Zorębski, E. plakat pt. „Ciekłe kryształy jako komponenty elektrolitów w ogniwach litowo-jonowych” XI Seminarium Naukowe *Aktualne problemy chemii analitycznej* 15 maj **2019** Katowice, Polska
6. **Gancarz, P.**; Filapek, M.; Zorębski, E. plakat pt. „Czerwony czy zielony? Charakteryzacja materiałów elektrochromowych i OLED metodami elektrochemicznymi” XI Seminarium Naukowe *Aktualne problemy chemii analitycznej* 12 maj **2017** Katowice, Polska
7. **Gancarz, P.**; Filapek, M. plakat pt. „Polimery przewodzące – wpływ metody polimeryzacji na właściwości materiału na przykładzie monomerów bitiofenowych i karbazolowych” *59 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego*, 19–23 września **2016** Poznań, Polska
8. **Gancarz, P.**; Filapek, M.; Dzida, M. Plakat pt. „Zastosowanie cieczy jonowych w elektrochemii” *Science Beyond Disciplines*, 18 września **2015** Chorzów, Polska

Bibliografia

- (1) Segovia, J. J.; Lozano-Martín, D.; Martín, M. C.; Chamorro, C. R.; Villamañán, M. A.; Pérez, E.; García Izquierdo, C.; Del Campo, D. *Metrologia* **2017**, *54*, 663–673, DOI: 10.1088/1681-7575/aa7c47.
- (2) Douhéret, G.; Davis, M. I.; Reis, J. C. R.; Blandamer, M. J. *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 148–161, DOI: 10.1002/1439-7641(20010316)2:3<148::AID-CPHC148>3.0.CO;2-J.
- (3) Pierce, A., *Acoustics: An Introduction to Its Physical Principles and Applications*; Springer International Publishing: 2019.
- (4) Hayward, A. T. J. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1971**, *4*, 938–950, DOI: 10.1088/0022-3727/4/7/308.
- (5) Wang, J.; Guofang Gong; Huayong Yang w 2008 *IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics*, 2008 IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics (AIM), IEEE: Xian, China, 2008, s. 1390–1395, DOI: 10.1109/AIM.2008.4601865.
- (6) Gholizadeh, H.; Bitner, D.; Burton, R.; Schoenau, G. *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control* **2014**, *136*, 051013, DOI: 10.1115/1.4027173.
- (7) Tekáč, V.; Cibulka, I.; Holub, R. *Fluid Phase Equilibria* **1985**, *19*, 33–149, DOI: 10.1016/0378-3812(85)85034-2.
- (8) Dzida, M.; Zorębski, E.; Zorębski, M.; Żarska, M.; Geppert-Rybczyńska, M.; Chorążewski, M.; Jacquemin, J.; Cibulka, I. *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 3883–3929, DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00733.
- (9) Zorębski, E.; Zorębski, M.; Musiał, M.; Dzida, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2017**, *121*, 9886–9894, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b07433.
- (10) Štejfá, V.; Rohlíček, J.; Červinka, C. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2020**, *142*, 106020, DOI: 10.1016/j.jct.2019.106020.
- (11) 1-Hexyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide >98% <https://iolitec.de/en/node/286>.
- (12) Treskow, M.; Pitawala, J.; Arenz, S.; Matic, A.; Johansson, P. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 2114–2119, DOI: 10.1021/jz300752u.
- (13) Jankowski, P.; Matuszek, K.; Treskow, M.; Armand, M.; MacFarlane, D.; Johansson, P. *Chemical Communications* **2019**, *55*, 12523–12526, DOI: 10.1039/C9CC06083A.
- (14) Lei, Z.; Chen, B.; Koo, Y.-M.; MacFarlane, D. R. *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 6633–6635, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00246.

- (15) Shah, F. U.; An, R.; Muhammad, N. *Frontiers in Chemistry* **2020**, *8*, 627213, DOI: 10.3389/fchem.2020.627213.
- (16) Hayes, R.; Warr, G. G.; Atkin, R. *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 6357–6426, DOI: 10.1021/cr500411q.
- (17) Holbrey, J. D.; Seddon, K. R. *Clean Technologies and Environmental Policy* **1999**, *1*, 223–236, DOI: 10.1007/s100980050036.
- (18) Neves, C. M.; Rodrigues, A. R.; Kurnia, K. A.; Esperança, J. M.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. *Fluid Phase Equilibria* **2013**, *358*, 50–55, DOI: 10.1016/j.fluid.2013.07.061.
- (19) Philippi, F.; Welton, T. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, *23*, 6993–7021, DOI: 10.1039/D1CP00216C.
- (20) Wilkes, J. S. *Green Chemistry* **2002**, *4*, 73–80, DOI: 10.1039/b110838g.
- (21) Pernak, J. and Rzemieniecki, T. and Materna, K. *Chemik* **2016**, *70*, 471–475.
- (22) Walden, P. *Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg* **1914**, *8*, 405–422.
- (23) Gabriel, S.; Weiner, J. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1888**, *21*, 2669–2679, DOI: 10.1002/cber.18880210288.
- (24) Decker, M. M.; Klein, N.; Freedman, E.; Leveritt, C. S.; Wojciechowski, J. Q. *Report BRL-TR* **2019**.
- (25) Schall, C. *Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie* **1908**, *14*, 397–405, DOI: 10.1002/bbpc.19080143002.
- (26) Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 1263–1264, DOI: 10.1021/ic00133a078.
- (27) Boon, J. A.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Wilkes, J. S. *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51*, 480–483, DOI: 10.1021/jo00354a013.
- (28) Fan, X.; Liu, S.; Jia, Z.; Koh, J. J.; Yeo, J. C. C.; Wang, C.-G.; Surat'man, N. E.; Loh, X. J.; Le Bideau, J.; He, C.; Li, Z.; Loh, T.-P. *Chemical Society Reviews* **2023**, *52*, 2497–2527, DOI: 10.1039/D2CS00652A.
- (29) Vekariya, R. L. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *227*, 44–60, DOI: 10.1016/j.molliq.2016.11.123.
- (30) Seddon, K. R. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1997**, *68*, 351–356, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4.
- (31) Da Silveira Neto, B. A.; Ebeling, G.; Gonçalves, R. S.; Gozzo, F. C.; Eberlin, M. N.; Dupont, J. *Synthesis* **2004**, *2004*, 1155–1158, DOI: 10.1055/s-2004-822372.
- (32) Lijewski, M.; Hogg, J. M.; Swadźba-Kwaśny, M.; Wasserscheid, P.; Haumann, M. *RSC Advances* **2017**, *7*, 27558–27563, DOI: 10.1039/C7RA03295A.
- (33) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 965–967, DOI: 10.1039/c39920000965.
- (34) H. Davis Jr., J. *Chemistry Letters* **2004**, *33*, 1072–1077, DOI: 10.1246/cl.2004.1072.

- (35) Hough, W. L.; Smiglak, M.; Rodríguez, H.; Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Daly, D. T.; Pernak, J.; Grisel, J. E.; Carliss, R. D.; Soutullo, M. D.; Davis Jr., J. H.; Rogers, R. D. *New Journal of Chemistry* **2007**, *31*, 1429–1436, DOI: 10.1039/b706677p.
- (36) Moshikur, R. M.; Carrier, R. L.; Moniruzzaman, M.; Goto, M. *Pharmaceutics* **2023**, *15*, 1179, DOI: 10.3390/pharmaceutics15041179.
- (37) Ford, L.; Harjani, J. R.; Atefi, F.; Garcia, M. T.; Singer, R. D.; Scammells, P. J. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 1783–1789, DOI: 10.1039/c0gc00082e.
- (38) Turguła, A.; Stęsik, K.; Materna, K.; Klejdysz, T.; Praczyk, T.; Pernak, J. *RSC Advances* **2020**, *10*, 8653–8663, DOI: 10.1039/D0RA00766H.
- (39) Gathergood, N.; Scammells, P. J.; Garcia, M. T. *Green Chemistry* **2006**, *8*, 156–160, DOI: 10.1039/b516206h.
- (40) Hou, X.-D.; Liu, Q.-P.; Smith, T. J.; Li, N.; Zong, M.-H. *PLoS ONE* **2013**, *8*, red. Bansal, V., e59145, DOI: 10.1371/journal.pone.0059145.
- (41) Boethling, R. S.; Sommer, E.; DiFiore, D. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2207–2227, DOI: 10.1021/cr050952t.
- (42) Ferlin, N.; Courty, M.; Gatard, S.; Spulak, M.; Quilty, B.; Beadham, I.; Ghavre, M.; Haiß, A.; Kümmerer, K.; Gathergood, N.; Bouquillon, S. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 6150–6161, DOI: 10.1016/j.tet.2013.05.054.
- (43) Santos, J. I.; Gonçalves, A. M. M.; Pereira, J. L.; Figueiredo, B. F. H. T.; E Silva, F. A.; Coutinho, J. A. P.; Ventura, S. P. M.; Gonçalves, F. *Green Chemistry* **2015**, *17*, 4657–4668, DOI: 10.1039/C5GC01129A.
- (44) Tang, S.; Baker, G. A.; Zhao, H. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 4030–4066, DOI: 10.1039/c2cs15362a.
- (45) Hunt, P. A.; Ashworth, C. R.; Matthews, R. P. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 1257–1288, DOI: 10.1039/C4CS00278D.
- (46) Shi, R.; Wang, Y. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 19644, DOI: 10.1038/srep19644.
- (47) Greer, A. J.; Jacquemin, J.; Hardacre, C. *Molecules* **2020**, *25*, 5207, DOI: 10.3390/molecules25215207.
- (48) Silva, W.; Zanatta, M.; Ferreira, A. S.; Corvo, M. C.; Cabrita, E. J. *International Journal of Molecular Sciences* **2020**, *21*, 7745, DOI: 10.3390/ijms21207745.
- (49) Zhou, H.; Chen, L.; Wei, Z.; Lu, Y.; Peng, C.; Zhang, B.; Zhao, X.; Wu, L.; Wang, Y. *Molecules* **2019**, *24*, 3112, DOI: 10.3390/molecules24173112.
- (50) Gelbart, W. M. *Physics Today* **2006**, *59*, 52–52, DOI: 10.1063/1.2349734.
- (51) Ray, A. *Nature* **1971**, *231*, 313–315, DOI: 10.1038/231313a0.
- (52) Kohler, F. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1977**, *81*, 775–775, DOI: 10.1002/bbpc.19770810816.
- (53) Jeffrey, G. A., *An introduction to hydrogen bonding*; Topics in physical chemistry; Oxford University Press: New York, 1997; 303 s.
- (54) *Halogen Bonding*; Metrangolo, P., Resnati, G., red.; Structure and Bonding, t. 126; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008, DOI: 10.1007/978-3-540-74330-9.

- (55) Hensel-Bielowka, S.; Wojnarowska, Z.; Dzida, M.; Zorębski, E.; Zorębski, M.; Geppert-Rybczyńska, M.; Peppel, T.; Grzybowska, K.; Wang, Y.; Sokolov, A. P.; Paluch, M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 20363–20368, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07123.
- (56) Earle, M. J.; Esperança, J. M.; Gilea, M. A.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A. *Nature* **2006**, *439*, 831–834, DOI: 10.1038/nature04451.
- (57) Taylor, A. W.; Lovelock, K. R. J.; Deyko, A.; Licence, P.; Jones, R. G. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 1772–1783, DOI: 10.1039/b920931j.
- (58) De Medeiros, L. H. G.; Alves, A. A. A.; Feitosa, F. X.; De Sant’Ana, H. B. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2022**, *67*, 1078–1088, DOI: 10.1021/acs.jced.2c00036.
- (59) Liaw, H.-J.; Chen, C.-C.; Chen, Y.-C.; Chen, J.-R.; Huang, S.-K.; Liu, S.-N. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 2001–2008, DOI: 10.1039/c2gc35449g.
- (60) Smiglak, M.; Reichert, W. M.; Holbrey, J. D.; Wilkes, J. S.; Sun, L.; Thrasher, J. S.; Kirichenko, K.; Singh, S.; Katritzky, A. R.; Rogers, R. D. *Chemical Communications* **2006**, 2554–2556, DOI: 10.1039/b602086k.
- (61) Liaw, H.-J.; Huang, S.-K.; Chen, H.-Y.; Liu, S.-N. *Procedia Engineering* **2012**, *45*, 502–506, DOI: 10.1016/j.proeng.2012.08.193.
- (62) Liu, S.-H.; Chen, C.-C.; Zhang, B.; Wu, J.-H. *RSC Advances* **2020**, *10*, 22468–22479, DOI: 10.1039/D0RA01821J.
- (63) Sebastiao, E.; Cook, C.; Hu, A.; Murugesu, M. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 8153–8173, DOI: 10.1039/C4TA00204K.
- (64) Nancarrow, P.; Al-Othman, A.; Mital, D. K.; Döpking, S. *Energy* **2021**, *220*, 119761, DOI: 10.1016/j.energy.2021.119761.
- (65) Watanabe, M.; Thomas, M. L.; Zhang, S.; Ueno, K.; Yasuda, T.; Dokko, K. *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 7190–7239, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00504.
- (66) Gancarz, P.; Zorębski, E.; Dzida, M. *Electrochemistry Communications* **2021**, *130*, 107107, DOI: 10.1016/j.elecom.2021.107107.
- (67) *Chemical & Engineering News Archive* **2003**, *81*, 9, DOI: 10.1021/cen-v081n013.p009.
- (68) Seddon, K. R. *Nature Materials* **2003**, *2*, 363–365, DOI: 10.1038/nmat907.
- (69) Abbott, A. P.; Davies, D. L.; Capper, G.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. (Limited, S.). Ionic liquids and their use pat., WO2002026381A2, 2002.
- (70) *Green Chemistry* **2006**, *8*, 411–414, DOI: 10.1039/b605378p.
- (71) Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Archer, J.; John, C. *Transactions of the IMF* **2004**, *82*, 14–17, DOI: 10.1080/00202967.2004.11871547.
- (72) Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K. *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10*, 3769–3774, DOI: 10.1002/chem.200400127.
- (73) Moganty, S.; Lee, J. (Moganty, S.; Lee, J.). Hybrid Ionic Liquid Electrolytes pat., US20160164137A1, 2016.

- (74) *C&EN Global Enterprise* **2017**, 95, Publisher: American Chemical Society, 21–22, DOI: 10.1021/cen-09509-bus1.
- (75) Kalb, R. S. w *Commercial Applications of Ionic Liquids*, Shiflett, M. B., red., Series Title: Green Chemistry and Sustainable Technology; Springer International Publishing: Cham, 2020, s. 261–282, DOI: 10.1007/978-3-030-35245-5_11.
- (76) Timken, H. K.; Luo, H.; Chang, B.-K.; Carter, E.; Cole, M. w *Commercial Applications of Ionic Liquids*, Shiflett, M. B., red., Series Title: Green Chemistry and Sustainable Technology; Springer International Publishing: Cham, 2020, s. 33–47, DOI: 10.1007/978-3-030-35245-5_2.
- (77) Liu, Y.; Hu, R.; Xu, C.; Su, H. *Applied Catalysis A: General* **2008**, 346, 189–193, DOI: 10.1016/j.apcata.2008.05.024.
- (78) Huang, C.-P.; Liu, Z.-C.; Xu, C.-M.; Chen, B.-H.; Liu, Y.-F. *Applied Catalysis A: General* **2004**, 277, 41–43, DOI: 10.1016/j.apcata.2004.08.019.
- (79) Freemantle, M. *Chemical & Engineering News Archive* **2005**, 83, 33–38, DOI: 10.1021/cen-v083n031.p033.
- (80) Abai, M.; Atkins, M. P.; Hassan, A.; Holbrey, J. D.; Kuah, Y.; Nockemann, P.; Oliferenko, A. A.; Plechkova, N. V.; Rafeen, S.; Rahman, A. A.; Ramli, R.; Shariff, S. M.; Seddon, K. R.; Srinivasan, G.; Zou, Y. *Dalton Transactions* **2015**, 44, 8617–8624, DOI: 10.1039/C4DT03273J.
- (81) Yu, S.; Jain, P. K. *Nature Communications* **2019**, 10, 2022, DOI: 10.1038/s41467-019-10084-5.
- (82) Weyershausen, B.; Lehmann, K. *Green Chemistry* **2005**, 7, 15–19, DOI: 10.1039/b411357h.
- (83) Yaseen, G.; Ahmad, M.; Zafar, M.; Akram, A.; Sultana, S.; Kilic, O.; Sonmez, G. D. w *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*; Elsevier: 2021, s. 195–219, DOI: 10.1016/B978-0-12-821885-3.00004-9.
- (84) Prat, D.; Wells, A.; Hayler, J.; Sneddon, H.; McElroy, C. R.; Abou-Shehada, S.; Dunn, P. J. *Green Chemistry* **2016**, 18, 288–296, DOI: 10.1039/C5GC01008J.
- (85) Prat, D.; Pardigon, O.; Flemming, H.-W.; Letestu, S.; Ducandas, V.; Isnard, P.; Guntrum, E.; Senac, T.; Ruisseau, S.; Cruciani, P.; Hosek, P. *Organic Process Research & Development* **2013**, 17, 1517–1525, DOI: 10.1021/op4002565.
- (86) Byrne, F. P.; Jin, S.; Paggiola, G.; Petchey, T. H. M.; Clark, J. H.; Farmer, T. J.; Hunt, A. J.; Robert McElroy, C.; Sherwood, J. *Sustainable Chemical Processes* **2016**, 4, 7, DOI: 10.1186/s40508-016-0051-z.
- (87) Zhou, J.; Sui, H.; Jia, Z.; Yang, Z.; He, L.; Li, X. *RSC Advances* **2018**, 8, 32832–32864, DOI: 10.1039/C8RA06384B.
- (88) Egorova, K. S.; Gordeev, E. G.; Ananikov, V. P. *Chemical Reviews* **2017**, 117, 7132–7189, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00562.
- (89) Pedro, S. N.; R. Freire, C. S.; Silvestre, A. J. D.; Freire, M. G. *International Journal of Molecular Sciences* **2020**, 21, 8298, DOI: 10.3390/ijms21218298.
- (90) Zhuang, W.; Hachem, K.; Bokov, D.; Javed Ansari, M.; Taghvaie Nakhjiri, A. *Journal of Molecular Liquids* **2022**, 349, 118145, DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118145.

- (91) Wang, H.; Gurau, G.; Kelley, S. P.; Myerson, A. S.; Rogers, R. D. *RSC Advances* **2013**, 3, 10019–10026, DOI: 10.1039/c3ra41082j.
- (92) Haverhals, L. M.; Durkin, D. P.; Trulove, P. C. w *Commercial Applications of Ionic Liquids*, Shiflett, M. B., red., Series Title: Green Chemistry and Sustainable Technology; Springer International Publishing: Cham, 2020, s. 211–226, DOI: 10.1007/978-3-030-35245-5_9.
- (93) Haverhals, L. M.; Reichert, W. M.; De Long, H. C.; Trulove, P. C. *Macromolecular Materials and Engineering* **2010**, 295, 425–430, DOI: 10.1002/mame.201000005.
- (94) Wang, H.; Li, Z.; Liu, Y.; Zhang, X.; Zhang, S. *Green Chemistry* **2009**, 11, 1568–1575, DOI: 10.1039/b906831g.
- (95) Wang, Q.; Geng, Y.; Lu, X.; Zhang, S. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2015**, 3, 340–348, DOI: 10.1021/sc5007522.
- (96) Kang, C. S. M.; Zhang, X.; MacFarlane, D. R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122, 24550–24558, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07752.
- (97) Li, X.; Van Den Bossche, A.; Vander Hoogerstraete, T.; Binnemans, K. *Chemical Communications* **2018**, 54, 475–478, DOI: 10.1039/C7CC08645H.
- (98) Voßnacker, P.; Wüst, A.; Keilhack, T.; Müller, C.; Steinhauer, S.; Beckers, H.; Yogendra, S.; Schiesser, Y.; Weber, R.; Reimann, M.; Müller, R.; Kaupp, M.; Riedel, S. *Science Advances* **2021**, 7, eabj5186, DOI: 10.1126/sciadv.abj5186.
- (99) Li, Y.; Zhou, C.; Wang, Y.; Luo, C. *Case Studies in Thermal Engineering* **2023**, 42, 102699, DOI: 10.1016/j.csite.2023.102699.
- (100) Anderson, J. L.; Armstrong, D. W. *Analytical Chemistry* **2005**, 77, 6453–6462, DOI: 10.1021/ac051006f.
- (101) O’Meara, M.; Alemany, A.; Maase, M.; Vagt, U.; Malkowsky, I. *Metal Finishing* **2009**, 107, 38–39, DOI: 10.1016/S0026-0576(09)80204-3.
- (102) Schmid, C. R.; Beck, C. A.; Cronin, J. S.; Staszak, M. A. *Organic Process Research & Development* **2004**, 8, 670–673, DOI: 10.1021/op0499526.
- (103) Forestière, A.; Olivier-Bourbigou, H.; Saussine, L. *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l’IFP* **2009**, 64, 649–667, DOI: 10.2516/ogst/2009027.
- (104) Geldbach, T. J.; Zhao, D.; Castillo, N. C.; Laurenczy, G.; Weyershausen, B.; Dyson, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 9773–9780, DOI: 10.1021/ja0612293.
- (105) *Multiphase Homogeneous Catalysis*, 1 wyd.; Cornils, B., Herrmann, W. A., Horváth, I. T., Leitner, W., Mecking, S., Olivier-Bourbigou, H., Vogt, D., red.; Wiley: 2005, DOI: 10.1002/9783527619597.
- (106) Tomar, P.; Jain, D. *Journal of Advanced Scientific Research* **2022**, 13, 1–16, DOI: 10.55218/JASR.202213601.
- (107) Welton, T. *Biophysical Reviews* **2018**, 10, 691–706, DOI: 10.1007/s12551-018-0419-2.
- (108) Kaur, G.; Kumar, H.; Singla, M. *Journal of Molecular Liquids* **2022**, 351, 118556, DOI: 10.1016/j.molliq.2022.118556.
- (109) *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*; Handy, S., red.; InTech: 2011, DOI: 10.5772/1769.

- (110) Maculewicz, J.; Świacka, K.; Stepnowski, P.; Dołzonek, J.; Białk-Bielińska, A. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, *437*, 129353, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.129353.
- (111) Zhao, D.; Liao, Y.; Zhang, Z. *CLEAN – Soil, Air, Water* **2007**, *35*, 42–48, DOI: 10.1002/clen.200600015.
- (112) Costa, S. P.; Pinto, P. C.; Saraiva, M. L. M.; Rocha, F. R.; Santos, J. R.; Monteiro, R. T. *Chemosphere* **2015**, *139*, 288–294, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.05.100.
- (113) Couling, D. J.; Bernot, R. J.; Docherty, K. M.; Dixon, J. K.; Maginn, E. J. *Green Chem.* **2006**, *8*, 82–90, DOI: 10.1039/B511333D.
- (114) Flieger, J.; Flieger, M. *International Journal of Molecular Sciences* **2020**, *21*, 6267, DOI: 10.3390/ijms21176267.
- (115) Kuroda, K. *New Journal of Chemistry* **2022**, *46*, 20047–20052, DOI: 10.1039/D2NJ02634A.
- (116) Vieira, N. S. M.; Stolte, S.; Araújo, J. M. M.; Rebelo, L. P. N.; Pereira, A. B.; Markiewicz, M. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7*, 3733–3741, DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b03653.
- (117) Brunn, H.; Arnold, G.; Körner, W.; Rippen, G.; Steinhäuser, K. G.; Valentin, I. *Environmental Sciences Europe* **2023**, *35*, 30, DOI: 10.1186/s12302-023-00730-7.
- (118) Czajka, A.; Hazell, G.; Eastoe, J. *Langmuir* **2015**, *31*, 8205–8217, DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00336.
- (119) Mai, N. L.; Ahn, K.; Koo, Y.-M. *Process Biochemistry* **2014**, *49*, 872–881, DOI: 10.1016/j.procbio.2014.01.016.
- (120) Bhatia, A. B., *Ultrasonic absorption: an introduction to the theory of sound absorption and dispersion in gases, liquids and solids*, 1 wyd.; Oxford University Press: Oxford, 1967; 452 s.
- (121) Stokes, G. G., *Mathematical and Physical Papers vol.1*; Cambridge University Press: Cambridge, 2009, DOI: 10.1017/CBO9780511702242.
- (122) Povey, M. J. W., *Ultrasonic techniques for fluids characterization*, OCLC: 162128742; Academic Press: San Diego, 1997.
- (123) Ensminger, D.; Bond, L. J., *Ultrasonics: fundamentals, technologies, and applications*, 3rd ed; Mechanical engineering; Taylor & Francis: Boca Raton, FL, 2012; 723 s.
- (124) Friend, D. G. w *Experimental Methods in the Physical Sciences*; Elsevier: 2001; t. 39, s. 237–306, DOI: 10.1016/S1079-4042(01)80090-4.
- (125) Mason, W. P., *Physical acoustics: principles and methods*, OCLC: 881851564; Academic Press: New York, 1965.
- (126) Kirchhoff, G. *Annalen der Physik und Chemie* **1868**, *210*, 177–193, DOI: 10.1002/andp.18682100602.
- (127) Mebs, R.; Darr, J.; Grimsley, J. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1953**, *51*, 209–220.

- (128) Brockelsby, C.; Palfreeman, J. *PHILIPS TECHNICAL REVIEW* **1963**, *25*, 234–252.
- (129) Wilkes, M. V.; Renwick, W. *Electronic Engineering* **1948**, 208–213.
- (130) Fröba, A. P.; Rausch, M. H.; Krzeminski, K.; Assenbaum, D.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A. *International Journal of Thermophysics* **2010**, *31*, 2059–2077, DOI: 10.1007/s10765-010-0889-3.
- (131) Musiał, M.; Malarz, K.; Mrozek-Wilczkiewicz, A.; Musiol, R.; Zorębski, E.; Dzida, M. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5*, 11024–11033, DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02918.
- (132) Fabre, E.; Murshed, S. M. S. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9*, 15861–15879, DOI: 10.1039/D1TA03656D.
- (133) Stefan E., *Zastosowania spektroskopii ultradźwiękowej w badaniu reakcji chemicznych*, I; Skrypty Uniwersytetu Śląskiego, t. 459; Drukarnia Uniwersytetu Śląskiego: Katowice, 1991.
- (134) Kaatz, U.; Pottel, R. *Journal of Molecular Liquids* **1991**, *49*, 225–248, DOI: 10.1016/0167-7322(91)80079-J.
- (135) Makino, W.; Kishikawa, R.; Mizoshiri, M.; Takeda, S.; Yao, M. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *129*, 104510, DOI: 10.1063/1.2950095.
- (136) Zorębski, E.; Geppert-Rybczyńska, M.; Zorębski, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 3867–3876, DOI: 10.1021/jp400662w.
- (137) Kozlov, D. N.; Kiefer, J.; Seeger, T.; Fröba, A. P.; Leipertz, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*, 14493–14501, DOI: 10.1021/jp510186x.
- (138) Zorębski, M.; Zorębski, E.; Dzida, M.; Skowronek, J.; Jęzak, S.; Goodrich, P.; Jacquemin, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120*, 3569–3581, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12635.
- (139) Litovitz, T. A.; Higgs, R.; Meister, R. *The Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 1281–1283, DOI: 10.1063/1.1740382.
- (140) Sharma, B.; Pareek, S.; Kumar, R. *European Journal of Mechanics - B/Fluids* **2023**, *98*, 32–39, DOI: 10.1016/j.euromechflu.2022.10.009.
- (141) Istomin, V. A.; Kustova, E. V. *Physics of Plasmas* **2017**, *24*, 022109, DOI: 10.1063/1.4975315.
- (142) Hoover, W. G.; Ladd, A. J. C.; Hickman, R. B.; Holian, B. L. *Physical Review A* **1980**, *21*, 1756–1760, DOI: 10.1103/PhysRevA.21.1756.
- (143) Hossein Mohammad Zaheri, A.; Srivastava, S.; Tankeshwar, K. *Physical Review E* **2007**, *76*, 041204, DOI: 10.1103/PhysRevE.76.041204.
- (144) Graves, R. E.; Argrow, B. M. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* **1999**, *13*, 337–342, DOI: 10.2514/2.6443.
- (145) Sharma, B.; Kumar, R. A brief introduction to bulk viscosity of fluids, 2023.
- (146) Jaeger, F.; Matar, O. K.; Müller, E. A. *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *148*, 174504, DOI: 10.1063/1.5022752.
- (147) Schroyen, B.; Vlassopoulos, D.; Van Puyvelde, P.; Vermant, J. *Rheologica Acta* **2020**, *59*, 1–22, DOI: 10.1007/s00397-019-01172-w.

- (148) Dukhin, A. S.; Goetz, P. J. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 124519, DOI: 10.1063/1.3095471.
- (149) Tisza, L. *Physical Review* **1942**, *61*, 531–536, DOI: 10.1103/PhysRev.61.531.
- (150) *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Gruppe II Bd.5: Atom- und Molekularphysik = Atomic and molecular physics Molekularkustik / von W. Schaaffs, Neue Serie; Landolt, H., Hellwege, K.-H., Madelung, O., red.; Springer: Berlin, 1967; t. 5, 286 s.*
- (151) Rowlinson, J. S.; Swinton, F. L. w *Liquids and Liquid Mixtures*; Elsevier: 1982, s. 11–58, DOI: 10.1016/B978-0-408-24193-9.50006-0.
- (152) Herzfeld, K. F.; Litovitz, T. A.; Massey, H. S. W.; Brueckner, K. A., *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*; Academic Press INC.: London, 1959.
- (153) Kaatze, U.; Hushcha, T. O.; Eggers, F. *Journal of Solution Chemistry* **2000**, *29*, 299–368, DOI: 10.1023/A:1005106618493.
- (154) Rapuano, R. A. *Physical Review* **1947**, *72*, 78–79, DOI: 10.1103/PhysRev.72.78.2.
- (155) *Journal of the Society of Chemical Industry* **1929**, *48*, 1036–1037, DOI: 10.1002/jctb.5000484320.
- (156) Zorębski, E.; Zorębski, M.; Dzida, M.; Lodowski, P.; Kowalska-Szojda, K.; Mirzaev, S. Z.; Kaatze, U. *The Journal of Chemical Physics* **2017**, *146*, 134505, DOI: 10.1063/1.4979287.
- (157) Rupprecht, A.; Kaatze, U. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 6485–6491, DOI: 10.1021/jp9908810.
- (158) Romanov, V. P.; Solov'ev, V. A. *Soviet Physics-Acoustics* **1965**, *11*, 68.
- (159) Kaatze, U. *International Journal of Thermophysics* **2014**, *35*, 1976–1989, DOI: 10.1007/s10765-013-1480-5.
- (160) Montrose, C. J.; Litovitz, T. A. *The Journal of the Acoustical Society of America* **1970**, *47*, 1250–1257, DOI: 10.1121/1.1912027.
- (161) Fixman, M. *The Journal of Chemical Physics* **1960**, *33*, _eprint: https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/33/5/1363/8124002/1363_1_online.pdf, 1363–1370, DOI: 10.1063/1.1731413.
- (162) Kawasaki, K. *Physical Review A* **1970**, *1*, 1750–1757, DOI: 10.1103/PhysRevA.1.1750.
- (163) Endo, H. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *92*, 1986–1993, DOI: 10.1063/1.458030.
- (164) Isakovich, M.; Chaban, I. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* **1966**, *23*, 893.
- (165) Shakhparonov, M. I., *Mekhanizmy bystrykh processov v zhidkostyakh (Mechanisms of Fast Processes in Liquids)*; Vysshaya Skola: Moscow, 1980.
- (166) Bhattacharjee, J. K.; Ferrell, R. A. *Physical Review A* **1981**, *24*, 1643–1646, DOI: 10.1103/PhysRevA.24.1643.
- (167) Kobryn, A. E.; Hirata, F. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 044504, DOI: 10.1063/1.2424709.
- (168) Kramers, H. A. *Atti del Congresso Internazionale dei Fisici* **1927**, *2*, 545–557.

- (169) De L. Kronig, R. *Journal of the Optical Society of America* **1926**, *12*, 547, DOI: 10.1364/JOSA.12.000547.
- (170) Labhardt, A.; Schwarz, G. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1976**, *80*, 83–92, DOI: 10.1002/bbpc.19760800115.
- (171) Voleišienė, B.; Voleisis, A. *Ultrasonic and Acoustic Measurements* **2008**, *63*, 7–12.
- (172) Hecksher, T.; Olsen, N. B.; Nelson, K. A.; Dyre, J. C.; Christensen, T. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 12A543, DOI: 10.1063/1.4789946.
- (173) Klieber, C.; Hecksher, T.; Pezeril, T.; Torchinsky, D. H.; Dyre, J. C.; Nelson, K. A. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 12A544, DOI: 10.1063/1.4789948.
- (174) Masood, A. K. M.; Pethrick, R. A.; Barlow, A. J.; Kim, M. G.; Plowiec, R. P.; Barraclough, D.; Ladd, J. A. *Advances in Molecular Relaxation Processes* **1976**, *9*, 29–46, DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-8716\(76\)80028-4](https://doi.org/10.1016/0001-8716(76)80028-4).
- (175) Ernst, S.; Waciński, M. *Acta Acustica united with Acustica* **1980**, *47*, Publisher: S. Hirzel Verlag, 1–9.
- (176) Takagi, K. *The Journal of the Acoustical Society of America* **1982**, *72*, 1640–1641, DOI: 10.1121/1.388502.
- (177) Takagi, K.; Negishi, K. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 1809–1812, DOI: 10.1063/1.439298.
- (178) Choi, P.-K.; Takagi, K. *Journal of the Acoustical Society of Japan (E)* **1988**, *9*, 191–194, DOI: 10.1250/ast.9.191.
- (179) Behrends, R.; Kaatz, U. *Measurement Science and Technology* **2001**, *12*, 519–524, DOI: 10.1088/0957-0233/12/4/318.
- (180) Yamaguchi, T.; Miyake, S.; Koda, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 8126–8133, DOI: 10.1021/jp1024137.
- (181) Schirru, M.; Li, X.; Cadeddu, M.; Dwyer-Joyce, R. *Ultrasonics* **2019**, *94*, 364–375, DOI: 10.1016/j.ultras.2018.07.002.
- (182) D'Aprano, A.; D'Arrigo, G.; Goffredi, M.; Paparelli, A.; Liveri, V. T. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *95*, 1304–1309, DOI: 10.1063/1.461112.
- (183) Reis, J. C. R.; Douhéret, G.; Davis, M. I.; Fjellanger, I. J.; Høiland, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 561–573, DOI: 10.1039/B713806G.
- (184) Cohen, E.; Cvitas, T.; Frey, J.; Holmström, B.; Kuchitsu, K.; Marquardt, R.; Mills, I.; Pavese, F.; Quack, M.; Stohner, J.; Strauss, H. L.; Takami, M.; Thor, A. J., *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Third Edition; IUPAC Color Books; IUPAC & RSC Publishing: Cambridge, 2008.
- (185) Marcus, Y. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 6536–6551, DOI: 10.1021/cr3004423.
- (186) Zorębski, E.; Zorębski, M.; Dzida, M.; Goodrich, P.; Jacquemin, J. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, *56*, 2592–2606, DOI: 10.1021/acs.iecr.6b04780.
- (187) Hildebrand, J. H. *Journal of the American Chemical Society* **1921**, *43*, 500–507, DOI: 10.1021/ja01436a013.

- (188) Dack, M. R. J. *Chemical Society Reviews* **1975**, *4*, 211–229, DOI: 10.1039/cs9750400211.
- (189) Lemmon, E.; Huber, M.; McLinden, M. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1, 2013.
- (190) Zorębski, E.; Musiał, M.; Dzida, M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2019**, *131*, 347–359, DOI: 10.1016/j.jct.2018.11.007.
- (191) Arce, A.; Rodríguez, O.; Soto, A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 8323–8327, DOI: 10.1021/ie049621h.
- (192) Arce, A.; Rodríguez, O.; Soto, A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, *49*, 514–517, DOI: 10.1021/je0302147.
- (193) Kazakov, A.; Magee, J.; Chirico; Paulechka, E.; Diky, V.; Muzny, C.; Kroenlein, K.; Frenkel, M. NIST Standard Reference Database 147: NIST Ionic Liquids Database - (ILThermo), ver. 2.0, 2022.
- (194) Mirzaev, S. Z.; Kaatze, U. *Physical Review E* **2002**, *65*, 021509, DOI: 10.1103/PhysRevE.65.021509.
- (195) Frez, C.; Diebold, G. J.; Tran, C. D.; Yu, S. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, *51*, 1250–1255, DOI: 10.1021/je0600092.
- (196) Zorębski, E.; Zorębski, M.; Gepert, M. *Journal de Physique IV (Proceedings)* **2006**, *137*, 231–235, DOI: 10.1051/jp4:2006137048.
- (197) Liang, R.; Yang, M.; Xuan, X. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2010**, *18*, 736–741, DOI: 10.1016/S1004-9541(09)60122-1.
- (198) Karousos, D.; Labropoulos, A.; Tzialla, O.; Papadokostaki, K.; Gjoka, M.; Stefanopoulos, K.; Beltsios, K.; Iliev, B.; Schubert, T.; Romanos, G. *Separation and Purification Technology* **2018**, *200*, 11–22, DOI: 10.1016/j.seppur.2018.02.013.
- (199) Bakthavatchalam, B.; Habib, K.; Saidur, R.; Irshad, K.; Hussein, O. A. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2020**, *863*, 012026, DOI: 10.1088/1757-899X/863/1/012026.
- (200) Götz, M.; Reimert, R.; Bajohr, S.; Schnetzer, H.; Wimberg, J.; Schubert, T. J. *Thermochimica Acta* **2015**, *600*, 82–88, DOI: 10.1016/j.tca.2014.11.005.
- (201) Cao, Y.; Mu, T. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 8651–8664, DOI: 10.1021/ie5009597.
- (202) Fernández, A.; Torrecilla, J. S.; García, J.; Rodríguez, F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 1979–1983, DOI: 10.1021/je7002786.
- (203) Fang, S.; Yang, L.; Wei, C.; Peng, C.; Tachibana, K.; Kamijima, K. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9*, 2696–2702, DOI: 10.1016/j.elecom.2007.09.003.
- (204) Wooster, T. J.; Johanson, K. M.; Fraser, K. J.; MacFarlane, D. R.; Scott, J. L. *Green Chemistry* **2006**, *8*, 691–696, DOI: 10.1039/b606395k.
- (205) Diogo, J. C.; Avelino, H. M.; Caetano, F. J.; Fareleira, J. M. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *384*, 36–42, DOI: 10.1016/j.fluid.2014.10.003.
- (206) GmbH, A. P., red. DMA 5000 M, Instruction Manual, Instruction Manual, ver. 2.93.

- (207) *Working Group 1 of the Joint Committee for Guides in Metrology* **2008**.
- (208) GmbH, A. P., red. DSA 5000 M, Density and Sound Velocity Meter, Reference Guide, wer. 2.98.
- (209) Anton Paar - Burchacki, Ł. DSA 5000 M, E-mail, 2023.
- (210) Fortin, T. J.; Laesecke, A.; Freund, M.; Outcalt, S. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, *57*, 276–285, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.09.009>.
- (211) Del Grosso, V. A.; Mader, C. W. *The Journal of the Acoustical Society of America* **1972**, *52*, 1442–1446, DOI: 10.1121/1.1913258.
- (212) Zorębski, E.; Zorębski, M.; Ernst, S. w Ultrasonic World Congress Proceedings, Berlin, 1995, s. 547–550.
- (213) Zorebski, E.; Zorebski, M.; Ernst, S. *Journal de Physique IV (Proceedings)* **2005**, *129*, 79–82, DOI: 10.1051/jp4:2005129017.
- (214) Páramo, R.; Zouine, M.; Sobrón, F.; Casanova, C. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, *51*, 123–126, DOI: 10.1021/je050273f.
- (215) Zorębski, E.; Góralski, P. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2007**, *39*, 1601–1607, DOI: 10.1016/j.jct.2007.04.011.
- (216) Chorążewski, M.; Dzida, M.; Zorębski, E.; Zorębski, M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, *58*, 389–397, DOI: 10.1016/j.jct.2012.09.027.
- (217) Zábranský, M.; Kolská, Z.; Růžička, V.; Domalski, E. S. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2010**, *39*, 013103, DOI: 10.1063/1.3182831.
- (218) Hagenbach, E. *Annalen der Physik und Chemie* **1860**, *185*, 385–426, DOI: 10.1002/andp.18601850302.
- (219) Couette, M. *Ann. Chim. Phys* **1890**, *21*, 433–510.
- (220) Parthasarathy, S.; Pancholy, M.; Chhapgar, A. F. *Il Nuovo Cimento* **1958**, *10*, 1053–1059, DOI: 10.1007/BF02859567.
- (221) Zorębski, E.; Zorębski, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*, 5934–5942, DOI: 10.1021/jp502700k.
- (222) Kishimoto, T.; Nomoto, O. *Journal of the Physical Society of Japan* **1954**, *9*, 620–627, DOI: 10.1143/JPSJ.9.620.
- (223) Papaiconomou, N.; Yakelis, N.; Salminen, J.; Bergman, R.; Prausnitz, J. M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, *51*, 1389–1393, DOI: 10.1021/je060096y.
- (224) Elshwishin, A.; Köser, J.; Schröer, W.; Qiao, B. *Journal of Molecular Liquids* **2014**, *192*, 127–136, DOI: 10.1016/j.molliq.2013.07.012.
- (225) Zorębski, E.; Gancarz, P.; Cwynar, K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2023**, 107116, DOI: 10.1016/j.jct.2023.107116.
- (226) Cwynar, K., Komunikat prywatny, 2023.
- (227) Calvar, N.; Gómez, E.; Macedo, E. A.; Domínguez, Á. *Thermochimica Acta* **2013**, *565*, 178–182, DOI: 10.1016/j.tca.2013.05.007.
- (228) Musiał, M.; Zorębski, E.; Zorębski, M.; Dzida, M. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *293*, 111511, DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111511.

- (229) Serra, P. B.; Ribeiro, F. M.; Rocha, M. A.; Fulem, M.; Růžička, K.; Coutinho, J. A.; Santos, L. M. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *248*, 678–687, DOI: 10.1016/j.molliq.2017.10.042.
- (230) Dzida, M.; Musiał, M.; Zorębski, E.; Zorębski, M.; Jacquemin, J.; Goodrich, P.; Wojnarowska, Z.; Paluch, M. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *278*, 401–412, DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.022.
- (231) Zorębski, E.; Musiał, M.; Bałuszyńska, K.; Zorębski, M.; Dzida, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *57*, 5161–5172, DOI: 10.1021/acs.iecr.8b00506.
- (232) Ge, R.; Hardacre, C.; Jacquemin, J.; Nancarrow, P.; Rooney, D. W. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *53*, 2148–2153, DOI: 10.1021/jc800335v.
- (233) Gómez, E.; Requejo, P. F.; Domínguez, Á.; Macedo, E. A. *Fluid Phase Equilibria* **2020**, *519*, 112658, DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112658.
- (234) Rodrigues, A. S.; Almeida, H. F.; Freire, M. G.; Lopes-da-Silva, J. A.; Coutinho, J. A.; Santos, L. M. *Fluid Phase Equilibria* **2016**, *423*, 190–202, DOI: 10.1016/j.fluid.2016.04.009.
- (235) Crosthwaite, J. M.; Muldoon, M. J.; Dixon, J. K.; Anderson, J. L.; Brennecke, J. F. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2005**, *37*, 559–568, DOI: 10.1016/j.jct.2005.03.013.
- (236) Larriba, M.; Navarro, P.; Beigbeder, J.-B.; García, J.; Rodríguez, F. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *82*, 58–75, DOI: 10.1016/j.jct.2014.10.022.
- (237) Benito, J.; García-Mardones, M.; Pérez-Gregorio, V.; Gascón, I.; Lafuente, C. *Journal of Solution Chemistry* **2014**, *43*, 696–710, DOI: 10.1007/s10953-014-0156-5.
- (238) Reinado, C.; Pelegrina, A.; Sánchez-Rubio, M.; Artigas, H.; Lafuente, C. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2022**, *67*, 636–643, DOI: 10.1021/acs.jced.1c00925.
- (239) Diedrichs, A.; Gmehling, J. *Fluid Phase Equilibria* **2006**, *244*, 68–77, DOI: 10.1016/j.fluid.2006.03.015.
- (240) Navarro, P.; Larriba, M.; García, J.; Rodríguez, F. *Thermochimica Acta* **2014**, *588*, 22–27, DOI: 10.1016/j.tca.2014.04.026.
- (241) Navarro, P.; Larriba, M.; Rojo, E.; García, J.; Rodríguez, F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2013**, *58*, 2187–2193, DOI: 10.1021/jc400140n.
- (242) Ayad, A.; Di Pietro, T.; Mutelet, F.; Negadi, A. *Journal of Solution Chemistry* **2021**, *50*, 517–543, DOI: 10.1007/s10953-021-01072-9.
- (243) Emel'yanenko, V. N.; Zaitsau, D. H.; Verevkin, S. P.; Heintz, A.; Voß, K.; Schulz, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 11712–11717, DOI: 10.1021/jp207335m.
- (244) Musiał, M.; Cheng, S.; Wojnarowska, Z.; Paluch, M. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *317*, 113971, DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113971.
- (245) Yu, Y.-H.; Soriano, A. N.; Li, M.-H. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2009**, *41*, 103–108, DOI: 10.1016/j.jct.2008.07.013.

- (246) Ficke, L. E.; Rodríguez, H.; Brennecke, J. F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *53*, 2112–2119, DOI: 10.1021/je800248w.
- (247) García-Miaja, G.; Troncoso, J.; Romaní, L. *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *274*, 59–67, DOI: 10.1016/j.fluid.2008.09.004.
- (248) Freire, M. G.; Teles, A. R. R.; Rocha, M. A. A.; Schröder, B.; Neves, C. M. S. S.; Carvalho, P. J.; Evtuguin, D. V.; Santos, L. M. N. B. F.; Coutinho, J. A. P. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 4813–4822, DOI: 10.1021/je200790q.
- (249) Paulechka, Y. U.; Kabo, A. G.; Blokhin, A. V.; Kabo, G. J.; Shevelyova, M. P. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 2719–2724, DOI: 10.1021/je900974u.
- (250) Paulechka, Y. U.; Kohut, S. V.; Blokhin, A. V.; Kabo, G. J. *Thermochimica Acta* **2010**, *511*, 119–123, DOI: 10.1016/j.tca.2010.08.002.
- (251) García-Miaja, G.; Troncoso, J.; Romaní, L. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2009**, *41*, 334–341, DOI: 10.1016/j.jct.2008.09.002.
- (252) Gómez, E.; Calvar, N.; Domínguez, Á.; A. Macedo, E. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*, 2103–2110, DOI: 10.1021/ie3012193.
- (253) Ficke, L. E.; Novak, R. R.; Brennecke, J. F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 4946–4950, DOI: 10.1021/je100522z.
- (254) Kabo, G. J.; Blokhin, A. V.; Paulechka, Y. U.; Kabo, A. G.; Shymanovich, M. P.; Magee, J. W. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, *49*, 453–461, DOI: 10.1021/je034102r.
- (255) Paulechka, E.; Liavitskaya, T.; Blokhin, A. V. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2016**, *102*, 211–218, DOI: 10.1016/j.jct.2016.07.012.
- (256) Zhang, Z. H.; Cui, T.; Zhang, J. L.; Xiong, H.; Li, G. P.; Sun, L. X.; Xu, F.; Cao, Z.; Li, F.; Zhao, J. J. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2010**, *101*, 1143–1148, DOI: 10.1007/s10973-009-0610-6.
- (257) Nieto De Castro, C. A.; Lourenço, M. J. V.; Ribeiro, A. P. C.; Langa, E.; Vieira, S. I. C.; Goodrich, P.; Hardacre, C. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 653–661, DOI: 10.1021/je900648p.
- (258) *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects*; Rogers, R. D., Seddon, K. R., red.; ACS Symposium Series, t. 856; American Chemical Society: Washington, DC, 2003, DOI: 10.1021/bk-2003-0856.
- (259) Troncoso, J.; Cerdeiriña, C. A.; Sanmamed, Y. A.; Romaní, L.; Rebelo, L. P. N. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, *51*, 1856–1859, DOI: 10.1021/je060222y.
- (260) Goddu, B.; Tadavarthi, M. M.; Tadekoru, V. K.; Guntupalli, J. N. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2019**, *64*, 2303–2319, DOI: 10.1021/acs.jced.8b01095.
- (261) Neves, C. M. S. S.; Kurnia, K. A.; Coutinho, J. A. P.; Marrucho, I. M.; Lopes, J. N. C.; Freire, M. G.; Rebelo, L. P. N. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 10271–10283, DOI: 10.1021/jp405913b.

- (262) Nieto De Castro, C. A.; Langa, E.; Morais, A. L.; Lopes, M. L. M.; Lourenço, M. J.; Santos, F. J.; Santos, M. S. C.; Lopes, J. N. C.; Veiga, H. I.; Macatrão, M.; Esperança, J. M.; Marques, C. S.; Rebelo, L. P.; Afonso, C. A. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *294*, 157–179, DOI: 10.1016/j.fluid.2010.03.010.
- (263) González, E. J.; Domínguez, Á.; Macedo, E. A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, *57*, 2165–2176, DOI: 10.1021/je201334p.
- (264) Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, *49*, 954–964, DOI: 10.1021/je034261a.
- (265) Gómez, E.; Calvar, N.; Domínguez, Á.; Macedo, E. A. *Fluid Phase Equilibria* **2018**, *470*, 51–59, DOI: 10.1016/j.fluid.2018.04.003.
- (266) González, E. J.; González, B.; Macedo, E. A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2013**, *58*, 1440–1448, DOI: 10.1021/je300384g.
- (267) Jagadeeswara Rao, C.; Venkata Krishnan, R.; Venkatesan, K. A.; Nagarajan, K.; Srinivasan, T. G. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2009**, *97*, 937–943, DOI: 10.1007/s10973-009-0193-2.
- (268) Liu, Q.; Zhao, L.; Ma, L.; Chu, J.; Wang, J.; Zang, Y. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2020**, *65*, 4780–4789, DOI: 10.1021/acs.jced.0c00187.
- (269) Tenney, C. M.; Massel, M.; Mayes, J. M.; Sen, M.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2014**, *59*, 391–399, DOI: 10.1021/je400858t.
- (270) Luo, C.; Li, Y.; Li, N.; Wang, Y.; Su, Q. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *126*, 160–170, DOI: 10.1016/j.jct.2018.07.002.
- (271) Skonieczny, M.; Królikowska, M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2022**, *67*, 869–885, DOI: 10.1021/acs.jced.1c00924.
- (272) Štejfá, V.; Rohlíček, J.; Červinka, C. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2021**, *160*, 106392, DOI: 10.1016/j.jct.2021.106392.
- (273) Alkhalidi, K. H.; Al-Jimaz, A. S.; AlTuwaim, M. S. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2017**, *110*, 175–185, DOI: 10.1016/j.jct.2017.02.022.
- (274) Requejo, P. F.; González, E. J.; Macedo, E. A.; Domínguez, Á. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *74*, 193–200, DOI: 10.1016/j.jct.2014.01.030.
- (275) Garca-Coln, L. S.; del Castillo, L. F.; Goldstein, P. *Physical Review B* **1989**, *40*, 7040–7044, DOI: 10.1103/PhysRevB.40.7040.
- (276) Vogel, H. *Physikalische Zeitschrift* **1921**, *22*, 645–646.
- (277) Symposium on Characterization and Analysis in Molten Salts, M.; Gleb, *Molten salts characterization and analysis*. OCLC: 610490264; M. Dekker: New York, 1969.
- (278) Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J. *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72*, 2275–2287, DOI: 10.1351/pac200072122275.
- (279) Jacquemin, J.; Husson, P.; Padua, A. A. H.; Majer, V. *Green Chem.* **2006**, *8*, 172–180, DOI: 10.1039/B513231B.
- (280) Bhattacharjee, A.; Carvalho, P. J.; Coutinho, J. A. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *375*, 80–88, DOI: 10.1016/j.fluid.2014.04.029.

- (281) Andanson, J.-M.; Meng, X.; Traïkia, M.; Husson, P. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2016**, *94*, 169–176, DOI: 10.1016/j.jct.2015.11.008.
- (282) Fendt, S.; Padmanabhan, S.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 31–34, DOI: 10.1021/je1007235.
- (283) Carvalho, P. J.; Regueira, T.; Santos, L. M. N. B. F.; Fernandez, J.; Coutinho, J. A. P. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 645–652, DOI: 10.1021/je900632q.
- (284) Shamsipur, M.; Beigi, A. A. M.; Teymouri, M.; Pourmortazavi, S. M.; Irandoust, M. *Journal of Molecular Liquids* **2010**, *157*, 43–50, DOI: 10.1016/j.molliq.2010.08.005.
- (285) Bittner, B.; Wrobel, R. J.; Milchert, E. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *55*, 159–165, DOI: 10.1016/j.jct.2012.06.018.
- (286) Wei, Y.; Zhang, W.; Zhang, X.; Yang, H.; Zhang, Q. *Journal of Solution Chemistry* **2019**, *48*, 125–141, DOI: 10.1007/s10953-019-00842-w.
- (287) Rodríguez, H.; Brennecke, J. F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, *51*, 2145–2155, DOI: 10.1021/je0602824.
- (288) Seoane, R. G.; Corderí, S.; Gómez, E.; Calvar, N.; González, E. J.; Macedo, E. A.; Domínguez, Á. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 2492–2504, DOI: 10.1021/ie2029255.
- (289) Páez, M. S.; Vega, Y. A.; Romero, C. M. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *243*, 78–84, DOI: 10.1016/j.molliq.2017.08.019.
- (290) Sequeira, M. C. M.; Avelino, H. M. N. T.; Caetano, F. J. P.; Fareleira, J. M. N. A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2021**, *66*, 1763–1772, DOI: 10.1021/acs.jced.0c01057.
- (291) *Clean Solvents: Alternative Media for Chemical Reactions and Processing*; Abraham, M. A., Moens, L., red.; ACS Symposium Series, t. 819; American Chemical Society: Washington, DC, 2002, DOI: 10.1021/bk-2002-0819.
- (292) Freire, M. G.; Neves, C. M. S. S.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. P.; Fernandes, A. M. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 3744–3749, DOI: 10.1021/jp903292n.
- (293) Han, J. Y.; Jung, S. *Batteries* **2022**, *8*, 61, DOI: 10.3390/batteries8070061.
- (294) Larriba, M.; Navarro, P.; García, J.; Rodríguez, F. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*, 2714–2720, DOI: 10.1021/ie303357s.
- (295) Yadav, A.; Guha, A.; Pandey, A.; Pal, M.; Trivedi, S.; Pandey, S. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *116*, 67–75, DOI: 10.1016/j.jct.2017.08.032.
- (296) Domańska, U.; Królikowska, M.; Walczak, K. *Journal of Solution Chemistry* **2014**, *43*, 1929–1946, DOI: 10.1007/s10953-014-0257-1.
- (297) Liu, Q.-S.; Liu, J.; Liu, X.-X.; Zhang, S.-T. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *90*, 39–45, DOI: 10.1016/j.jct.2015.06.010.
- (298) Jin, H.; O’Hare, B.; Dong, J.; Arzhantsev, S.; Baker, G. A.; Wishart, J. F.; Benesi, A. J.; Maroncelli, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 81–92, DOI: 10.1021/jp076462h.

- (299) Chen, Z.; Huo, Y.; Cao, J.; Xu, L.; Zhang, S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55*, 11589–11596, DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02875.
- (300) Kuhlmann, E.; Himmler, S.; Giebelhaus, H.; Wasserscheid, P. *Green Chem.* **2007**, *9*, 233–242, DOI: 10.1039/B611974C.
- (301) Westheimer, F. H.; Huang, S.; Covitz, F. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 181–185, DOI: 10.1021/ja00209a029.
- (302) Florián, J.; Warshel, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 719–734, DOI: 10.1021/jp972182y.
- (303) Costa, A. J. L.; Esperança, J. M. S. S.; Marrucho, I. M.; Rebelo, L. P. N. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 3433–3441, DOI: 10.1021/je200434a.
- (304) Yebra, F.; Zemánková, K.; Troncoso, J. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *116*, 235–240, DOI: 10.1016/j.jct.2017.09.009.
- (305) Aangothu, S. R.; Munnangi, S. R.; Raju K, T. S.; Bollikolla, H. B. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2019**, *138*, 43–50, DOI: 10.1016/j.jct.2019.05.023.
- (306) Aangothu, S. R.; Khan, I.; Munnangi, S. R.; K., T. S. R.; Bollikolla, H. B. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *251*, 286–295, DOI: 10.1016/j.molliq.2017.12.017.
- (307) Anwar, N.; Riyazuddeen *Journal of Chemical & Engineering Data* **2018**, *63*, 269–289, DOI: 10.1021/acs.jced.7b00429.
- (308) Srinivasa Reddy, M.; Raju, K. T.; Md Nayeem, S.; Bala Murali Krishna, K.; Bollikolla, H. B. *Physics and Chemistry of Liquids* **2017**, 1–21, DOI: 10.1080/00319104.2017.1279615.
- (309) Srinivasa Reddy, M.; Khan, I.; Raju, K. T. S.; Suresh, P.; Hari Babu, B. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2016**, *98*, 298–308, DOI: 10.1016/j.jct.2016.03.014.
- (310) Vercher, E.; Orchillés, A. V.; Miguel, P. J.; Martínez-Andreu, A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 1468–1482, DOI: 10.1021/je7001804.
- (311) Warmińska, D.; Cichowska-Kopczyńska, I. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2022**, *171*, 106789, DOI: 10.1016/j.jct.2022.106789.
- (312) González, E. J.; Calvar, N.; Macedo, E. A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *69*, 93–100, DOI: 10.1016/j.jct.2013.09.041.
- (313) Bhanuprakash, P.; Jyothi, N.; Narasimharao, C.; Raveendra, M.; Sivakumar, K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *122*, 113–124, DOI: 10.1016/j.jct.2018.03.007.
- (314) Venkatramana, L.; Sivakumar, K.; Gardas, R.; Reddy, K. D. *Thermochimica Acta* **2014**, *581*, 123–132, DOI: 10.1016/j.tca.2014.01.027.
- (315) AlTuwaim, M. S.; Alkhaldi, K. H. A. E.; Al-Jimaz, A. S.; Mohammad, A. A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2014**, *59*, 1955–1963, DOI: 10.1021/je500093z.
- (316) Kavitha, T.; Vasantha, T.; Venkatesu, P.; Rama Devi, R.; Hofman, T. *Journal of Molecular Liquids* **2014**, *198*, 11–20, DOI: 10.1016/j.molliq.2014.07.002.
- (317) Ramos-Estrada, M.; López-Cortés, I. Y.; Iglesias-Silva, G. A.; Pérez-Villaseñor, F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2018**, acs.jced.8b00537, DOI: 10.1021/acs.jced.8b00537.

- (318) Destgeer, G.; Jung, J. H.; Park, J.; Ahmed, H.; Park, K.; Ahmad, R.; Sung, H. J. *RSC Advances* **2017**, *7*, 22524–22530, DOI: 10.1039/C7RA01168G.
- (319) Safarov, J.; Nachhu, P.; Hassel, E.; Müller, K. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, *332*, 115552, DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115552.
- (320) Engelmann, M.; Schmidt, H.; Safarov, J.; Nocke, J.; Hassel, E. *Acta Chimica Slovaca* **2012**, *5*, 86–94, DOI: 10.2478/v10188-012-0014-2.
- (321) Musiał, M.; Zorebski, E.; Zorebski, M.; Dzida, M. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *310*, 113188, DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113188.
- (322) Bounsiar, R.; Gascón, I.; Amireche, F.; Lafuente, C. *Fluid Phase Equilibria* **2020**, *521*, 112732, DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112732.
- (323) Kumar, A. *Journal of Solution Chemistry* **2008**, *37*, 203–214, DOI: 10.1007/s10953-007-9231-5.
- (324) Safarov, J.; Suleymanli, K.; Aliyev, A.; Yeadon, D. J.; Jacquemin, J.; Bashirov, M.; Hassel, E. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2020**, *141*, 105954, DOI: 10.1016/j.jct.2019.105954.
- (325) Pandey, J.; Shukla, A.; Singh, N.; Sanguri, V. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *315*, 113585, DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113585.
- (326) Singh, T.; Kumar, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 12968–12972, DOI: 10.1021/jp8059618.
- (327) Medeiros, L. H. G. D.; Alves, A. A. A.; Feitosa, F. X.; Sant’Ana, H. B. D. *Journal of Molecular Liquids* **2022**, *354*, 118851, DOI: 10.1016/j.molliq.2022.118851.
- (328) Hamidova, R.; Kul, I.; Safarov, J.; Shahverdiyev, A.; Hassel, E. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2015**, *32*, 303–316, DOI: 10.1590/0104-6632.20150321s00003120.
- (329) Safarov, J.; Hamidova, R.; Zepik, S.; Schmidt, H.; Kul, I.; Shahverdiyev, A.; Hassel, E. *Journal of Molecular Liquids* **2013**, *187*, 137–156, DOI: 10.1016/j.molliq.2013.05.032.
- (330) Kanakubo, M.; Harris, K. R. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2015**, *60*, 1408–1418, DOI: 10.1021/je501118w.
- (331) Polikhronidi, N. G.; Batyrova, R. G.; Abdulagatov, I. M.; Magee, J. W.; Wu, J. *International Journal of Thermophysics* **2016**, *37*, 103, DOI: 10.1007/s10765-016-2109-2.
- (332) Shen, C.; Li, C.-x.; Li, X.-m.; Lu, Y.-z.; Muhammad, Y. *Chemical Engineering Science* **2011**, *66*, 2690–2698, DOI: 10.1016/j.ces.2011.03.027.
- (333) Rostami, A.; Baghban, A.; Shirazian, S. *Chemical Engineering Research and Design* **2019**, *147*, 648–663, DOI: 10.1016/j.cherd.2019.05.031.
- (334) Jain, D.; Chadha, R.; Sehgal, S. *Fluid Phase Equilibria* **1992**, *81*, 273–283, DOI: 10.1016/0378-3812(92)85157-4.
- (335) Coulson, E. A.; Cox, J. D.; Herington, E. F. G.; Martin, J. F. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1959**, 1934, DOI: 10.1039/jr9590001934.
- (336) Al-Kandary, J. A.; Al-Jimaz, A. S.; Abdul-Latif, A.-H. M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, *51*, 2074–2082, DOI: 10.1021/je060170c.

- (337) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 16593–16600, DOI: 10.1021/jp047480r.
- (338) Parthasarathy, S; Bakhshi, N. *Indian Journal of Physics* **1952**, *27*, 73–76.
- (339) González, B.; Gómez, E.; Domínguez, Á.; Vilas, M.; Tojo, E. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 14–20, DOI: 10.1021/je1006357.
- (340) Verdía, P.; Hernaiz, M.; González, E. J.; Macedo, E. A.; Salgado, J.; Tojo, E. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *69*, 19–26, DOI: 10.1016/j.jct.2013.09.028.
- (341) Gardas, R. L.; Coutinho, J. A. *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *267*, 188–192, DOI: 10.1016/j.fluid.2008.03.008.
- (342) Jasiok, B.; Postnikov, E. B.; Pikalov, I. Y.; Chorażewski, M. *Journal of Molecular Liquids* **2022**, *363*, 119792, DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119792.
- (343) Wu, K.-J.; Chen, Q.-L.; He, C.-H. *AIChE Journal* **2014**, *60*, 1120–1131, DOI: 10.1002/aic.14346.
- (344) Álvarez, V. H.; Mattedi, S.; Martin-Pastor, M.; Aznar, M.; Iglesias, M. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *299*, 42–50, DOI: 10.1016/j.fluid.2010.08.022.
- (345) Linde, B.; Rosenfeld, E. *Archives of Acoustics* **1989**, *14*, 61–65.
- (346) Kaatze, U.; Schreiber, U. *Chemical Physics Letters* **1988**, *148*, 241–244, DOI: 10.1016/0009-2614(88)80307-5.
- (347) Ernst, S.; Marczak, W.; Kmiotek, D. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1996**, *41*, 128–132, DOI: 10.1021/je950168d.
- (348) Bandrés, I.; Giner, B.; Artigas, H.; Royo, F. M.; Lafuente, C. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 3077–3084, DOI: 10.1021/jp077259p.
- (349) Kirchner, B.; Malberg, F.; Firaha, D. S.; Hollóczki, O. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2015**, *27*, 463002, DOI: 10.1088/0953-8984/27/46/463002.
- (350) Johansson, P.; Gejji, S. P.; Tegenfeldt, J.; Lindgren, J. *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 1375–1379, DOI: 10.1016/S0013-4686(97)10047-0.
- (351) Fujii, K.; Fujimori, T.; Takamuku, T.; Kanzaki, R.; Umebayashi, Y.; Ishiguro, S.-i. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 8179–8183, DOI: 10.1021/jp0612477.
- (352) Garaga, M. N.; Nayeri, M.; Martinelli, A. *Journal of Molecular Liquids* **2015**, *210*, 169–177, DOI: 10.1016/j.molliq.2015.06.055.
- (353) Bhattacharjee, A.; Luís, A.; Santos, J. H.; Lopes-da-Silva, J. A.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Coutinho, J. A. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *381*, 36–45, DOI: 10.1016/j.fluid.2014.08.005.
- (354) Fortier, J.-L.; Benson, G. C. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1980**, *25*, 47–49, DOI: 10.1021/je60084a027.
- (355) Chirico, R.; Hossenlopp, I.; Gammon, B.; Knipmeyer, S.; Steele, W. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1994**, *26*, 1187–1218, DOI: 10.1006/jcht.1994.1138.
- (356) Chirico, R.; Knipmeyer, S.; Nguyen, A.; Steele, W. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1999**, *31*, 339–378, DOI: 10.1006/jcht.1998.0451.

- (357) Oster, K.; Jacquemin, J.; Hardacre, C.; Ribeiro, A.; Elsinawi, A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *118*, 1–15, DOI: 10.1016/j.jct.2017.10.010.
- (358) Held, A.; Selzle, H. L.; Schlag, E. W. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 9625–9630, DOI: 10.1021/jp982353e.
- (359) Rocha, M. A.; Bastos, M.; Coutinho, J. A.; Santos, L. M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *53*, 140–143, DOI: 10.1016/j.jct.2012.04.025.
- (360) Shimizu, Y.; Ohte, Y.; Yamamura, Y.; Tsuzuki, S.; Saito, K. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 5406–5413, DOI: 10.1021/jp210626v.
- (361) Waliszewski, D.; Stepniak, I.; Piekarski, H.; Lewandowski, A. *Thermochimica Acta* **2005**, *433*, 149–152, DOI: 10.1016/j.tca.2005.03.001.
- (362) Makino, T.; Kanakubo, M.; Masuda, Y.; Mukaiyama, H. *Journal of Solution Chemistry* **2014**, *43*, 1601–1613, DOI: 10.1007/s10953-014-0232-x.
- (363) Oliveira, F. S.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Coutinho, J. A. P.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Marrucho, I. M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 4514–4520, DOI: 10.1021/je100377k.
- (364) Freiser, H.; Glowacki, W. L. *Journal of the American Chemical Society* **1948**, *70*, 2575–2578, DOI: 10.1021/ja01187a083.
- (365) Wang, L.-C.; Xu, H.-S.; Zhao, J.-H.; Song, C.-Y.; Wang, F.-A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2005**, *37*, 477–483, DOI: 10.1016/j.jct.2004.11.009.
- (366) Wang, L.-C.; Ding, H.; Zhao, J.-H.; Song, C.-Y.; Wang, J.-S. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, *54*, 1000–1003, DOI: 10.1021/je8008182.
- (367) Lee, M. J.; Wei, M. C. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1992**, *37*, 209–212, DOI: 10.1021/je00006a019.
- (368) Bandrés, I.; Alcalde, R.; Lafuente, C.; Atilhan, M.; Aparicio, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 12499–12513, DOI: 10.1021/jp203433u.
- (369) Vraneš, M.; Papović, S.; Idrissi, A.; Zec, N.; Panaget, T.; Ajduković, J.; Gadžurić, S. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *283*, 208–220, DOI: 10.1016/j.molliq.2019.03.075.
- (370) Chaban, V. V. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 31839–31849, DOI: 10.1039/C5CP05666G.
- (371) Endo, T.; Hoshino, S.; Shimizu, Y.; Fujii, K.; Nishikawa, K. *The Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120*, 10336–10349, DOI: 10.1021/acs.jpbc.6b07166.
- (372) Le, M. L. P.; Tran, N. A.; Ngo, H. P. K.; Nguyen, T. G.; Tran, V. M. *Journal of Solution Chemistry* **2015**, *44*, 2332–2343, DOI: 10.1007/s10953-015-0408-z.
- (373) Rocha, M. A.; Ribeiro, F. M.; Ferreira, A. I. L.; Coutinho, J. A.; Santos, L. M. *Journal of Molecular Liquids* **2013**, *188*, 196–202, DOI: 10.1016/j.molliq.2013.09.031.
- (374) Canongia Lopes, J. N. A.; Pádua, A. A. H. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 3330–3335, DOI: 10.1021/jp056006y.
- (375) Chen, Z.; Huo, Y.; Cao, J.; Xu, L.; Zhang, S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55*, 11589–11596, DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02875.

- (376) Crosthwaite, J. M.; Aki, S. N. V. K.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 5113–5119, DOI: 10.1021/jp037774x.
- (377) Hiraga, Y.; Hagiwara, S.; Sato, Y.; Smith, R. L. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2018**, *63*, 972–980, DOI: 10.1021/acs.jced.7b00773.
- (378) Weber, H.; Kirchner, B. *The Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120*, 2471–2483, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00098.
- (379) Arlt, S.; Bläsing, K.; Harloff, J.; Laatz, K. C.; Michalik, D.; Nier, S.; Schulz, A.; Stoer, P.; Stoffers, A.; Villinger, A. *ChemistryOpen* **2021**, *10*, 62–71, DOI: 10.1002/open.202000252.
- (380) Gardas, R. L.; Coutinho, J. A. *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *266*, 195–201, DOI: 10.1016/j.fluid.2008.01.021.
- (381) Dong, K.; Song, Y.; Liu, X.; Cheng, W.; Yao, X.; Zhang, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 1007–1017, DOI: 10.1021/jp205435u.
- (382) Steiner, T. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 48–76, DOI: 10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U.
- (383) *Hydrogen Bonding—New Insights*; Grabowski, S. J., red.; Springer Netherlands: 2006, DOI: 10.1007/978-1-4020-4853-1.
- (384) Thomann, C. A.; Münzner, P.; Moch, K.; Jacquemin, J.; Goodrich, P.; Sokolov, A. P.; Böhmer, R.; Gainaru, C. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *153*, 194501, DOI: 10.1063/5.0026144.
- (385) Deng, Y.; Husson, P.; Delort, A.-M.; Besse-Hoggan, P.; Sancelme, M.; Costa Gomes, M. F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 4194–4202, DOI: 10.1021/je2006743.
- (386) Niemann, T.; Neumann, J.; Stange, P.; Gärtner, S.; Youngs, T. G. A.; Paschek, D.; Warr, G. G.; Atkin, R.; Ludwig, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 12887–12892, DOI: 10.1002/anie.201904712.
- (387) Kempter, V.; Kirchner, B. *Journal of Molecular Structure* **2010**, *972*, 22–34, DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.02.003.
- (388) Ribeiro, M. C. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *310*, 113178, DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113178.
- (389) Ribeiro, M. C. C. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 7281–7290, DOI: 10.1021/jp302091d.
- (390) Lehmann, S. B. C.; Roatsch, M.; Schöppke, M.; Kirchner, B. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 7473, DOI: 10.1039/b921246a.
- (391) Fumino, K.; Wittler, K.; Ludwig, R. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 9507–9511, DOI: 10.1021/jp306173t.
- (392) Zheng, Y.; Zheng, Y.; Wang, Q.; Wang, Z. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2021**, *66*, 480–493, DOI: 10.1021/acs.jced.0c00754.
- (393) Fumino, K.; Ludwig, R. *Journal of Molecular Liquids* **2014**, *192*, 94–102, DOI: 10.1016/j.molliq.2013.07.009.
- (394) Bandrés, I.; Royo, F. M.; Gascón, I.; Castro, M.; Lafuente, C. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 3601–3607, DOI: 10.1021/jp9120707.

- (395) Almeida, H. F. D.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N.; Coutinho, J. A. P.; Freire, M. G.; Marrucho, I. M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2016**, *61*, 2828–2843, DOI: 10.1021/acs.jced.6b00178.
- (396) Tsuzuki, S.; Shinoda, W.; Saito, H.; Mikami, M.; Tokuda, H.; Watanabe, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 10641–10649, DOI: 10.1021/jp811128b.
- (397) Seki, S.; Serizawa, N.; Ono, S.; Takei, K.; Hayamizu, K.; Tsuzuki, S.; Umebayashi, Y. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2019**, *64*, 433–441, DOI: 10.1021/acs.jced.8b00334.
- (398) Sun, T. F.; Kortbeek, P. J.; Trappeniers, N. J.; Biswas, S. N. *Physics and Chemistry of Liquids* **1987**, *16*, 163–178, DOI: 10.1080/00319108708078516.
- (399) Richard, A. J.; Rogers, K. S. *Canadian Journal of Chemistry* **1971**, *49*, 3956–3959, DOI: 10.1139/v71-662.
- (400) Regueira, T.; Lugo, L.; Fandiño, O.; López, E. R.; Fernández, J. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 1293, DOI: 10.1039/c0gc00597e.
- (401) Regueira, T.; Lugo, L.; Fernández, J. *Lubrication Science* **2014**, *26*, 488–499, DOI: 10.1002/lis.1235.
- (402) Gomes de Azevedo, R.; Esperança, J. M. S. S.; Najdanovic-Visak, V.; Visak, Z. P.; Guedes, H. J. R.; Nunes da Ponte, M.; Rebelo, L. P. N. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2005**, *50*, 997–1008, DOI: 10.1021/je049534w.
- (403) Millero, F. J.; Curry, R. W.; Drost-Hansen, W. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1969**, *14*, 422–425, DOI: 10.1021/je60043a018.
- (404) Zeng, Q.; Zhang, J.; Cheng, H.; Chen, L.; Qi, Z. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 48526–48536, DOI: 10.1039/C7RA09137K.
- (405) Dzida, M.; Musiał, M.; Zorębski, E.; Jeżak, S.; Skowronek, J.; Malarz, K.; Mrozek-Wilczkiewicz, A.; Musiol, R.; Cyranka, A.; Świątek, M. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6*, 10934–10943, DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b02318.
- (406) Zorębski, E.; Zorębski, M.; Dzida, M. *Archives of Acoustics* **2016**, *41*, 59–66, DOI: 10.1515/aoa-2016-0006.
- (407) Ivanov, E. V.; Abrosimov, V. K. *Journal of Structural Chemistry* **2005**, *46*, 856–861, DOI: 10.1007/s10947-006-0210-2.
- (408) Aparicio, S.; Alcalde, R. *Green Chem.* **2009**, *11*, 65–78, DOI: 10.1039/B811909K.
- (409) Dzida, M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 521–531, DOI: 10.1021/je0604378.
- (410) Zorębski, E.; Piotrowska, M.; Dzida, M. *Acta Physica Polonica A* **2008**, *114*, Publisher: Polska Akademia Nauk. Instytut Fizyki PAN.
- (411) Dzida, M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, *54*, 1034–1040, DOI: 10.1021/je8009418.
- (412) Safarov, J.; Kul, I.; El-Awady, W. A.; Nocke, J.; Shahverdiyev, A.; Hassel, E. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *51*, 82–87, DOI: 10.1016/j.jct.2012.02.018.

- (413) Zorębski, E. *Molecular and Quantum Acoustics* **2005**, *26*, 317–326.
- (414) Zeng, Z.-Y.; Xu, Y.-Y.; Li, X.-S.; Li, Y.-W. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 7654–7659, DOI: 10.1021/ie100271c.
- (415) Veldhorst, A. A.; Faria, L. F.; Ribeiro, M. C. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *223*, 283–288, DOI: 10.1016/j.molliq.2016.08.044.
- (416) Musiał, M.; Zorębski, M.; Dzida, M.; Safarov, J.; Zorębski, E.; Hassel, E. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *276*, 885–896, DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.005.
- (417) Klapötke, T. M.; Stierstorfer, J.; Brooke Jenkins, H. D.; van Eldik, R.; Schmeisser, M. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2011**, *637*, 1308–1313, DOI: 10.1002/zaac.201100144.
- (418) Zhang, Q.; Shreeve, J. M. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 10527–10574, DOI: 10.1021/cr500364t.
- (419) Marcus, Y. *Physics and Chemistry of Liquids* **2017**, *55*, 522–531, DOI: 10.1080/00319104.2016.1230739.
- (420) Hildebrand, J. H. *Physical Review* **1923**, *21*, 46–52, DOI: 10.1103/PhysRev.21.46.
- (421) Hildebrand, J. H.; Prausnitz, J. M.; Scott, R. L., *Regular and related solutions: the solubility of gases, liquids, and solids*; Van Nostrand Reinhold Company: 1970.
- (422) Barton, A. F. M. *Chemical Reviews* **1975**, *75*, 731–753, DOI: 10.1021/cr60298a003.
- (423) Linde, B. B.; Lezhnev, N. *Journal of Molecular Structure* **2005**, *754*, 111–115, DOI: 10.1016/j.molstruc.2005.06.037.
- (424) Parthasarathy, S.; Pancholy, M.; Chhapgar, A. F. *Il Nuovo Cimento* **1958**, *10*, 111–131, DOI: 10.1007/BF02859610.
- (425) Szczech, M., Komunikat prywatny, 2022.
- (426) Balcerzak, A.; Bazior, Z.; Kozłowski, Z. *Archives of Acoustics* **1993**, *18*, 539–551.
- (427) Jin, H.; O'Hare, B.; Dong, J.; Arzhantsev, S.; Baker, G. A.; Wishart, J. F.; Benesi, A. J.; Maroncelli, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 1333–1333, DOI: 10.1021/jp108563p.
- (428) Marcus, Y., *The properties of solvents*; Wiley series in solution chemistry v. 4; Wiley: Chichester ; New York, 1998; 239 s.
- (429) Armstrong, J. P.; Hurst, C.; Jones, R. G.; Licence, P.; Lovelock, K. R. J.; Satterley, C. J.; Villar-Garcia, I. J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 982, DOI: 10.1039/b615137j.
- (430) Malberg, F.; Pensado, A. S.; Kirchner, B. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 12079, DOI: 10.1039/c2cp41878a.
- (431) Malberg, F.; Brehm, M.; Hollóczki, O.; Pensado, A. S.; Kirchner, B. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 18424, DOI: 10.1039/c3cp52966e.
- (432) Ma, L.; Zhong, Z.; Hu, J.; Qing, L.; Jiang, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2023**, *127*, 5308–5316, DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c01559.
- (433) Tokuda, H.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Tsuzuki, S.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 2833–2839, DOI: 10.1021/jp053396f.

- (434) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 6103–6110, DOI: 10.1021/jp044626d.
- (435) Zhang, Y.; Maginn, E. J. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 700–705, DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b00003.
- (436) Zhao, W.; Leroy, F.; Heggen, B.; Zahn, S.; Kirchner, B.; Balasubramanian, S.; Müller-Plathe, F. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15825–15833, DOI: 10.1021/ja906337p.
- (437) Lee, A. A.; Vella, D.; Perkin, S.; Goriely, A. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 159–163, DOI: 10.1021/jz502250z.
- (438) Pinkerton, J. M. M. *Proceedings of the Physical Society. Section B* **1949**, *62*, 129–141, DOI: 10.1088/0370-1301/62/2/307.
- (439) Behrends, R.; Kaatze, U. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 5829–5835, DOI: 10.1021/jp0103777.
- (440) Wald, E.; Kaatze, U. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*, 13300–13311, DOI: 10.1021/jp508329s.
- (441) Wuensch, B. J.; Hueter, T. F.; Cohen, M. S. *The Journal of the Acoustical Society of America* **1956**, *28*, 311–312, DOI: 10.1121/1.1908273.
- (442) Rassing, J.; Lassen, H.; Lid, H.; Lindblad, C.-G.; Lindberg, A. A.; Jansen, G.; Lamm, B.; Samuelsson, B. *Acta Chemica Scandinavica* **1969**, *23*, 1007–1016, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.23-1007.
- (443) Behrends, R.; Kaatze, U. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 3269–3275, DOI: 10.1021/jp994015z.
- (444) Yamaguchi, T. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 17809–17817, DOI: 10.1039/C8CP02814A.
- (445) Cosby, T.; Vicars, Z.; Wang, Y.; Sangoro, J. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 3544–3548, DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b01516.
- (446) Yamaguchi, T.; Yonezawa, T.; Koda, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 19126–19133, DOI: 10.1039/C5CP02335A.
- (447) Yamamuro, O.; Yamada, T.; Kofu, M.; Nakakoshi, M.; Nagao, M. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *135*, 054508, DOI: 10.1063/1.3622598.
- (448) Kofu, M.; Nagao, M.; Ueki, T.; Kitazawa, Y.; Nakamura, Y.; Sawamura, S.; Watanabe, M.; Yamamuro, O. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 2773–2781, DOI: 10.1021/jp312608r.
- (449) Hunger, J.; Stoppa, A.; Schrödle, S.; Hefter, G.; Buchner, R. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 723–733, DOI: 10.1002/cphc.200800483.
- (450) Triolo, A.; Russina, O.; Arrighi, V.; Juranyi, F.; Janssen, S.; Gordon, C. M. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 8549–8557, DOI: 10.1063/1.1613637.
- (451) Yamaguchi, T.; Nakahara, E.; Sueda, K.; Koda, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 4121–4126, DOI: 10.1021/jp401280a.
- (452) Yamaguchi, T.; Mikawa, K.-i.; Koda, S.; Fujii, K.; Endo, H.; Shibayama, M.; Hamano, H.; Umebayashi, Y. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 104511, DOI: 10.1063/1.4751547.

- (453) Fukuda, M.; Terazima, M.; Kimura, Y. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 114508, DOI: 10.1063/1.2841076.
- (454) Mirzaev, S. Z.; Bakaeva, Z. S.; Khabibullaev, P. K.; Kononenko, V. S. *The Journal of the Acoustical Society of America* **2005**, *117*, 2713–2715, DOI: 10.1121/1.1893425.
- (455) Lamb, J.; Pinkerton, J. M. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1949**, *199*, 114–130, DOI: 10.1098/rspa.1949.0129.
- (456) De Groot, M. S.; Lamb, J. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1957**, *242*, 36–56, DOI: 10.1098/rspa.1957.0152.
- (457) Walden, P. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1906**, *55U*, 207–249, DOI: 10.1515/zpch-1906-5511.
- (458) Schreiner, C.; Zugmann, S.; Hartl, R.; Gores, H. J. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 1784–1788, DOI: 10.1021/je900878j.
- (459) Zorębski, E., Komunikat prywatny, 2023.
- (460) Ketabi, S.; Lian, K. *ECS Transactions* **2011**, *35*, 61–66, DOI: 10.1149/1.3647855.
- (461) Ogihara, W.; Kosukegawa, H.; Ohno, H. *Chemical Communications* **2006**, 3637, DOI: 10.1039/b606186a.
- (462) Steinrücken, E.; Becher, M.; Vogel, M. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *153*, 104507, DOI: 10.1063/5.0019271.
- (463) Becher, M.; Steinrücken, E.; Vogel, M. *The Journal of Chemical Physics* **2019**, *151*, 194503, DOI: 10.1063/1.5128420.
- (464) Litovitz, T.; Davis, C. w *Physical Acoustics*; Elsevier: 1965; t. 2, s. 281–349, DOI: 10.1016/B978-1-4832-2858-7.50013-2.
- (465) Vauthey, E.; Henseler, A. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1998**, *112*, 103–109, DOI: 10.1016/S1010-6030(97)00283-9.
- (466) Dávila, M. J.; Aparicio, S.; Alcalde, R.; García, B.; Leal, J. M. *Green Chem.* **2007**, *9*, 221–232, DOI: 10.1039/B612177B.
- (467) Pereiro, A. B.; Legido, J. L.; Rodríguez, A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2007**, *39*, 1168–1175, DOI: 10.1016/j.jct.2006.12.005.
- (468) Singh, T.; Kumar, A. *Journal of Solution Chemistry* **2009**, *38*, 1043–1053, DOI: 10.1007/s10953-009-9429-9.
- (469) Aparicio, S.; Atilhan, M.; Khraisheh, M.; Alcalde, R. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 12473–12486, DOI: 10.1021/jp2062089.
- (470) Deive, F. J.; Rivas, M. A.; Rodríguez, A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, *62*, 98–103, DOI: 10.1016/j.jct.2013.02.012.
- (471) Safarov, J.; Lesch, F.; Suleymanli, K.; Aliyev, A.; Shahverdiyev, A.; Hassel, E.; Abdulagatov, I. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2017**, *62*, 3620–3631, DOI: 10.1021/acs.jced.7b00618.
- (472) Yousefi, M.; Naseri, A.; Abdouss, M.; Miran Beigi, A. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *248*, 370–377, DOI: 10.1016/j.molliq.2017.10.069.

- (473) González, E. J.; Alonso, L.; Domínguez, Á. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, *51*, 1446–1452, DOI: 10.1021/je060123k.
- (474) Calvar, N.; Gómez, E.; González, B.; Domínguez, Á. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 2529–2535, DOI: 10.1021/je700318e.
- (475) Nazari-Mahroo, H.; Pasandideh, K.; Navid, H.; Sadighi-Bonabi, R. *Ultrasonics Sonochemistry* **2018**, *49*, 47–52, DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.07.013.
- (476) Karim, S. M.; Rosenhead, L. *Reviews of Modern Physics* **1952**, *24*, 108–116, DOI: 10.1103/RevModPhys.24.108.
- (477) Van Dael, W. w *Experimental Thermodynamics Volume II*, Le Neindre, B., Vodar, B., red.; Springer US: Boston, MA, 1968, s. 527–577, DOI: 10.1007/978-1-4899-6569-1_17.
- (478) Sánchez, L. G.; Espel, J. R.; Onink, F.; Meindersma, G. W.; Haan, A. B. d. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, *54*, 2803–2812, DOI: 10.1021/je800710p.
- (479) Singh, T.; Kumar, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 7843–7851, DOI: 10.1021/jp0726889.
- (480) K, N.; K V, S.; Shihab K K, M. *International Journal of Research and Review* **2021**, *8*, 439–445, DOI: 10.52403/ijrr.20210453.
- (481) Takeda, R.; Sawa, H.; Sasaki, M.; Orba, Y.; Maishi, N.; Tsumita, T.; Ushijima, N.; Hida, Y.; Sano, H.; Kitagawa, Y.; Hida, K. *Scientific Reports* **2022**, *12*, 14050, DOI: 10.1038/s41598-022-18367-6.
- (482) Mao, X.; Auer, D. L.; Buchalla, W.; Hiller, K.-A.; Maisch, T.; Hellwig, E.; Al-Ahmad, A.; Cieplik, F. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **2020**, *64*, e00576–20, DOI: 10.1128/AAC.00576-20.
- (483) Gardas, R. L.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 80–88, DOI: 10.1021/je060247x.
- (484) Sas, O. G.; Ivaniš, G. R.; Kijevčanin, M. L.; González, B.; Domínguez, A.; Radović, I. R. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2018**, *63*, 954–964, DOI: 10.1021/acs.jced.7b00771.

Dodatek A

Dodatek A zawiera zebrane w tablicach dane numeryczne oraz wykresy całkowitych względnych średnich odchyień (*AARD*) względem danych dostępnych w literaturze.

A1 Gęstość, objętość molowa i stężenie molowe

Tabela A1. Gęstość (ρ) 33 badanych ILs w funkcji T

Substancja	ρ^a w T (K)								
	kg m ⁻³								
	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	1111,11	1107,73	1104,38	1101,05	1097,75	1094,46	1091,20	1087,95	1084,72
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	1069,29	1066,05	1062,83	1059,64	1056,47	1053,31	1050,18	1047,06	1043,96
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	1091,88	1088,28	1084,71	1081,17	1077,64	1074,13	1070,64	1067,16	1063,71
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	1057,66	1054,21	1050,77	1047,38	1044,00	1040,64	1037,29	1033,97	1030,66
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	1030,66	1027,30	1023,97	1020,67	1017,38	1014,11	1010,86	1007,62	1004,41
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	1009,35	1006,07	1002,79	999,57	996,37	993,18	990,01	986,85	983,71
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	1395,20	1390,93	1386,69	1382,48	1378,28	1374,10	1369,95	1365,81	1361,69
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	1350,31	1346,10	1341,98	1337,85	1333,73	1329,63	1325,55	1321,50	1317,47
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	1310,13	1306,07	1302,04	1298,02	1294,04	1290,07	1286,12	1282,19	1278,29
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]		1243,79	1239,92	1236,04	1232,19	1228,34	1224,52	1220,71	1216,93
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	1200,13	1196,35	1192,61	1188,87	1185,13	1181,40	1177,67	1173,98	1170,29
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	1159,78	1156,04	1152,33	1148,67	1145,02	1141,36	1137,71	1134,07	1130,45
[C ₂ py][NTf ₂]	1550,36	1545,30	1540,28	1535,29	1530,32	1525,38	1520,46	1515,56	1510,69
[C ₄ py][NTf ₂]	1463,18	1458,38	1453,62	1448,89	1444,18	1439,50	1434,84	1430,20	1425,50
[C ₆ py][NTf ₂]	1396,25	1391,65	1387,07	1382,53	1378,01	1373,51	1369,04	1364,58	1360,15
[C ₂ ⁺ C ₄ py][NTf ₂]	1441,68	1437,00	1432,33	1427,69	1423,07	1418,48	1413,91	1409,36	1404,84
[C ₃ ⁺ C ₄ py][NTf ₂]	1427,09	1422,39	1417,73	1413,10	1408,48	1403,90	1399,33	1394,78	1390,25
[C ₄ ⁺ C ₄ py][NTf ₂]	1426,56	1421,79	1417,07	1412,38	1407,69	1403,04	1398,40	1393,79	1389,19
[S ₁₂₂][NTf ₂]	1512,26	1507,28	1502,32	1497,41	1492,52	1487,65	1482,81	1477,99	1473,20
[S ₂₂₂][NTf ₂]	1474,86	1469,95	1465,06	1460,23	1455,40	1450,60	1445,82	1441,06	1436,33
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	1423,25	1418,80	1414,35	1409,91	1405,48	1401,08	1396,70	1392,35	1388,03
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	1392,35	1388,00	1383,67	1379,32	1374,98	1370,66	1366,37	1362,09	1357,84
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	1406,49	1401,96	1397,46	1392,98	1388,52	1384,09	1379,69	1375,30	1370,94
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	1352,11	1347,76	1343,41	1339,07	1334,73	1330,41	1326,12	1321,85	1317,60
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	1590,80	1585,73	1580,68	1575,67	1570,70	1565,76	1560,84	1555,96	1551,09
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	1522,22	1517,01	1511,83	1506,73	1501,62	1496,55	1491,49	1486,46	1481,45
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	1373,60	1370,45	1367,30	1364,20	1361,10	1358,02	1354,95	1351,90	1348,89
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	1292,24	1288,71	1285,21	1281,74	1278,29	1274,86	1271,45	1268,06	1264,68
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	1227,88	1224,40	1220,97	1217,56	1214,15	1210,75	1207,36	1203,98	1200,64
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	1156,70	1153,23	1149,73	1146,32	1142,94	1139,57	1136,19	1132,82	1129,47
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	1380,42	1376,16	1371,96	1367,77	1363,58	1359,40	1355,23	1351,08	1346,95
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	1021,76	1018,89	1016,05	1013,23	1010,43	1007,64	1004,87	1002,11	999,37
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	1015,84	1012,69	1009,57	1006,47	1003,39	1000,33	997,29	994,27	991,27
	328,15	333,15	338,15	343,15	348,15	353,15	358,15	363,15	
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	1081,51	1078,33	1075,16	1072,01	1068,87	1065,76	1062,66	1059,58	
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	1040,88	1037,81	1034,77	1031,74	1028,73	1025,74	1022,76	1019,80	
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	1060,28	1056,87	1053,47	1050,09	1046,73	1043,40	1040,07	1036,77	
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	1027,37	1024,10	1020,85	1017,61	1014,39	1011,19	1008,00	1004,83	
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	1001,21	998,03	994,87	991,72	988,59	985,47	982,36	979,27	
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	980,58	977,47	974,37	971,29	968,22	965,16	962,12	959,09	

ciąg dalszy na następnej stronie

A1. GĘSTOŚĆ, OBJĘTOŚĆ MOŁOWA I STĘŻENIE MOŁOWE

ciąg dalszy tablicy (A1)

Substancja	ρ^a w T (K) kg m ⁻³							
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	1357,59	1353,52	1349,45	1345,41	1341,39	1337,38	1333,39	1329,41
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	1313,45	1309,46	1305,47	1301,51	1297,56	1293,62	1289,69	1285,80
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	1274,40	1270,53	1266,67	1262,84	1259,02	1255,21	1251,42	1247,66
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	1213,17	1209,42	1205,69	1201,98	1198,28	1194,58	1190,91	1187,27
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	1166,62	1162,98	1159,34	1155,73	1152,12	1148,53	1144,96	1141,39
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	1126,84	1123,26	1119,69	1116,13	1112,59	1109,07	1105,55	1102,06
[C ₂ py][NTf ₂]	1505,84	1501,01	1496,20	1491,41	1486,65	1481,91	1477,18	1472,48
[C ₄ py][NTf ₂]	1420,99	1416,42	1411,87	1407,33	1402,82	1398,32	1393,84	1389,38
[C ₆ py][NTf ₂]	1355,74	1351,35	1346,97	1342,62	1338,28	1333,95	1329,65	1325,36
[C ₂ ⁺ C ₄ py][NTf ₂]	1400,33	1395,84	1391,36	1386,91	1382,48	1378,06	1373,65	1369,27
[C ₃ ⁺ C ₄ py][NTf ₂]	1385,75	1381,26	1376,79	1372,33	1367,90	1363,48	1359,08	1354,69
[C ₄ ⁺ C ₄ py][NTf ₂]	1384,62	1380,06	1375,52	1371,00	1366,50	1362,01	1357,54	1353,09
[S ₁₂₂][NTf ₂]	1468,43	1463,68	1458,95	1454,25	1449,56	1444,90	1440,25	1435,63
[S ₂₂₂][NTf ₂]	1431,62	1426,93	1422,27	1417,62	1413,00	1408,39	1403,80	1399,24
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	1383,72	1379,43	1375,16	1370,91	1366,68	1362,47	1358,27	1354,09
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	1353,61	1349,40	1345,20	1341,03	1336,86	1332,72	1328,59	1324,47
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	1366,60	1362,28	1357,98	1353,69	1349,43	1345,18	1340,94	1336,73
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	1313,36	1309,15	1304,95	1300,77	1296,60	1292,45	1288,31	1284,19
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	1546,26	1541,45	1536,66	1531,89	1527,14	1522,42	1517,72	1513,03
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	1476,47	1471,51	1466,57	1461,65	1456,76	1451,89	1447,03	1442,20
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	1345,90	1342,92	1339,94	1336,97	1334,01	1331,07	1328,14	1325,23
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	1261,33	1258,00	1254,68	1251,38	1248,09	1244,82	1241,56	1238,32
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	1197,32	1194,01	1190,72	1187,46	1184,20	1180,97	1177,74	1174,54
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	1126,13	1122,81	1119,51	1116,23	1112,97	1109,72	1106,48	1103,26
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	1342,85	1338,77	1334,70	1330,66	1326,64	1322,63	1318,64	1314,67
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	996,65	993,94	991,26	988,58	985,91	983,26	980,62	978,00
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	988,28	985,32	982,37	979,44	976,53	973,63	970,74	967,87

^a Niepewność $\rho = \pm 0,05$ kg m⁻³ oraz powtarzalność = $\pm 0,005$ kg m⁻³.

Tabela A2. Współczynniki dopasowania funkcji (2.3) dla gęstości (ρ), odchylenia standardowe od linii regresji (δ) i współczynniki determinacji (R^2)

Substancja	a_0	\pm	a_1	\pm	a_2	\pm	δ	R^2
	kg m^{-3}		$\text{kg m}^{-3} \text{K}^{-1}$		$\text{kg m}^{-3} \text{K}^{-2}$		kg m^{-3}	
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	1333,45	0,26	-0,8956	0,0016	0,0003896	0,0000025	0,0055	1
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	1282,00	0,28	-0,8549	0,0017	0,0003660	0,0000027	0,0059	1
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	1326,12	0,21	-0,9353	0,0013	0,0003815	0,0000020	0,0045	1
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	1281,97	0,37	-0,8954	0,0023	0,0003641	0,0000036	0,0078	1
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	1247,69	0,47	-0,8638	0,0029	0,0003433	0,0000045	0,0099	1
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	1219,74	0,73	-0,8332	0,0046	0,0003182	0,0000070	0,016	1
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	1667,34	0,36	-1,0696	0,0023	0,0003831	0,0000035	0,0077	1
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	1615,68	0,65	-1,0398	0,0040	0,0003618	0,0000062	0,014	1
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	1570,11	0,53	-1,0256	0,0033	0,0003791	0,0000051	0,011	1
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	1497,05	0,40	-0,9782	0,0025	0,0003447	0,0000038	0,0071	1
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	1438,17	0,63	-0,92338	0,0029	0,0038900	0,0000060	0,013	1
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	1393,46	0,60	-0,9063	0,0037	0,0002859	0,0000058	0,012	1
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	1872,97	0,43	-1,2692	0,0027	0,0004581	0,0000041	0,0091	1
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	1768,52	0,65	-1,2006	0,0040	0,0004314	0,0000062	0,014	1
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	1689,02	0,69	-1,1498	0,0043	0,0004088	0,0000067	0,015	1
[C ₄ ² py][NTf ₂]	1739,33	0,63	-1,1654	0,0039	0,0004033	0,0000061	0,013	1
[C ₄ ³ py][NTf ₂]	1724,00	0,63	-1,1611	0,0039	0,0003972	0,0000060	0,013	1
[C ₄ ⁴ py][NTf ₂]	1726,80	0,55	-1,1715	0,0034	0,0003924	0,0000053	0,013	1
[S ₁₂₂][NTf ₂]	1831,36	0,60	-1,2594	0,0037	0,0004673	0,0000058	0,013	1
[S ₂₂₂][NTf ₂]	1788,47	0,46	-1,2345	0,0029	0,0004481	0,0000044	0,0097	1
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	1710,07	0,52	-1,1287	0,0032	0,0004088	0,0000050	0,011	1
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	1669,85	0,62	-1,0822	0,0039	0,0003611	0,0000059	0,013	1
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	1696,18	0,66	-1,1414	0,0041	0,0004175	0,0000064	0,014	1
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	1628,38	0,44	-1,0742	0,0027	0,0003482	0,0000042	0,0092	1
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	1918,69	0,96	-1,3038	0,0060	0,0005144	0,0000092	0,020	1
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	1853,42	0,68	-1,3025	0,0042	0,0004685	0,0000065	0,014	1
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	1577,42	0,96	-0,8102	0,0060	0,0003189	0,0000092	0,020	1
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	1521,13	0,63	-0,9137	0,0039	0,0003717	0,0000061	0,013	1
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	1452,59	0,52	-0,8925	0,0033	0,0003491	0,0000050	0,011	1
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	1378,18	0,92	-0,8717	0,0058	0,0003155	0,0000089	0,020	1
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	1650,70	0,71	-1,0577	0,0044	0,0003643	0,0000068	0,015	1
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	1208,73	0,37	-0,7491	0,0023	0,0003132	0,0000036	0,0079	1
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	1223,20	0,43	-0,8362	0,0027	0,0003667	0,0000042	0,0079	1

Poniżej znajduje się zestawienie serii danych dla ρ dostępnych w bazie Ionic Liquids Database - ILThermo (v2.0) (NIST Standard Reference Database #147, aktualizacja dnia 28.12.2022 r.) [1]. Dane podano według kolejności: autor (rok ukazania się publikacji) AARD (%) [źródło].

[C₁C₂im][N(CN)₂]. Jest to przykład IL, dla której część danych jest wysoce zgodna, a część odchylna. Froba (2008) 0,69 [2], Freire (2011) 0,26 [3], Neves (2013) 0,026 [4], Soriano (2010) 0,76 [5], Seki (2012) 0,0092 [6], Zheng (2021) 0,022 [7], Quijada-Maldonado (2012) 0,08 [8], Larriba (2013) 0,017 [9], Larriba (2014) 0,016 [10], Vatascina (2017) 0,032 [11], Fatima (2021) 0,034 [12], Franca (2014) 0,27 [13], Schreiner (2010) 0,026 [14], Wong (2008) 0,75 [15], Lepre (2019) 0,052 [16], Corderi (2016) 0,086 [17], Huang (2019) 0,099 [18], Karpińska (2016) 0,25 [19], Mei (2018) 0,096 [20], Navarro (2016) 0,050 [21], Stoppa (2010) 0,077 [22].

[C₁C₄im][N(CN)₂]. Nieto de Castro (2010) 0,087 [23], Engelmann (2012) 0,0041 [24], Carvalho (2010) 0,32 [25], Neves (2013) 0,051 [4], Almeida (2016) 0,044 [26], Yebra (2018) 0,048 [27], Zec (2016) 0,033 [28], Zheng (2021) 0,11 [7], Seoane (2012)

0,072 [29], Havlova (2018) 0,046 [30], Engelmann (2012) 0,0046 [24], Larriba (2013) 0,092 [9], Sanchez (2009) (0,10) [31], Zech (2010) 0,0065 [32], Franca (2014) 0,19 [13], Fredlake (2004) 0,27 [33], Calado (2015) 0,081 [34], Xu (2014) 0,25 [35], Yusoff (2013) 0,096 [36], Shiflett (2012) 0,60 [37], Calvar (2012) 0,046 [38], Foo (2015) 0,40 [39], Gonzalez (2012) 0,050 [40], Mirzaei (2017) 0,0064 [41], Andanson (2014) 0,30 [42], Karpinska (2016) 0,089 [19], McHale (2008) 0,064 [43], Stoppa (2009) 0,051 [44], Yebra (2020) 0,19 [45].

[C₁C₂im][C(CN)₃]. Navarro (2020) 0,013 [46], Souckova (2015) 0,016 [47], Froba (2010) 0,013 [48], Neves (0,060) [4], Koller (2014) 0,0067 [49], Zorębski (2018) 0,0077 [50], Gouveia (2016) 0,029 [51], Larriba (2013) 0,037 [9], Larriba (2014) 0,036 [10], Vatascin (0,019) [52], Królikowski (2013) 0,021 [53].

[C₁C₄im][C(CN)₃]. Gardas (2007) 0,14 [54], Souckova (2015) 0,075 [47], Carvalho 0,0077 [25], Neves (2013) 0,0085 [4], Almeida (2016) 0,018 [26], Koller (2014) 0,022 [49], Zubeir (2015) 0,11 [55], Królikowski (2016) 0,066 [56], Larriba (2016) 0,16 [57], Lukoshko (2015) 0,081 [58], Ayad (2018) 0,037 [59], Domańska (2015) 0,066 [60], Lukoshko (2015) 0,066 [61].

[C₁C₆im][C(CN)₃]. Koller (2014) 0,011 [49], Musiał (2020) 0,10 [62].

[C₁C₈im][C(CN)₃]. Koller (2014) 0,091 [49], Musiał (2020) 0,035 [62].

[C₁C₂im][CF₃SO₃]. Sequeira (2020) 0,39 [63], Gardas (2008) 0,76 [64], Freire (2011) 0,23 [3], Klomfar (2010) 0,23 [65], Soriano (2010) 0,059 [5], Stodt (2019) 0,027 [66], Musiał (2019) 0,013 [67], Harris (2016) 0,25 [68], Wei (2019) 0,020 [69], Vatascin (2018) 0,047 [70], Rodriguez (2006) 0,076 [71], Mbondo-Tsamba (2014) 0,27 [72], Vercher (2007) 0,077 [73], Anwar (2018) 0,19 [74], Arosa (2018) 0,030 [75], Fatima (2020) 0,19 [76], Garcia-Miaja (2008) 0,20 [77], Garcia-Miaja (2009) 0,20 [78], Montalban (2015) 0,11 [79], Vercher (2011) 0,078 [80], Aangothu (2018) 0,021 [81], Aangothu (2019) 0,023 [82], Wong (2008) 0,047 [15], Yusoff (2013) 0,19 [36], Nordness (2019) 0,029 [83], Srinivasa (2016) 0,022 [84], Vuksanovic (2013) 0,11 [85], Olivier (2010) 0,33 [86], Vercher (2010) 0,080 [87], Vercher (2011) 0,084 [88].

[C₁C₄im][CF₃SO₃]. Safarov (2019) 0,033 [89], Sequeira (2021) 0,091 [90], Gardas (2007) 0,099 [91], Almeida (2016) 0,13 [26], Musiał (2019) 0,055 [67], Soriano (2009) 0,48 [92], Paez (2017) 0,035 [93], Stodt (2019) 0,038 [66], Klomfar (2010) 0,093 [65], Klomfar (2010) 0,062 [65], Yebra (2018) 0,040 [27], Safarov (2019) 0,030 [89], Seoane (2012) 0,12 [29], Soldatovic (2017) 0,083 [94], Shamsipur (2010) 0,52 [95], Yadav (2018) 0,076 [96], Elshwishin (2014) 0,34 [97], Jacquemin (2008) 0,050 [98], Ge (2008) 0,46 [99], Zech (2010) 0,055 [32], Anwar (2016) 0,049 [100], Arosa (2018) 0,020 [75], Fatima (2018) 0,049 [101], Garcia-Miaja (2008) 0,029 [77], Garcia-Miaja (2009) 0,029 [78], Montalban (2015) 0,43 [79], Suneetha (2017) 0,024 [102], Tokuda (2006) 0,0050 [103], Mbondo-Tsamba (2014) 0,25 [72], Vercher (2012) 0,10 [104], Fredlake (2004) 0,31 [33], Batista (2014) 0,14 [105], Tariq (2009) 0,12 [106].

[C₁C₆im][CF₃SO₃]. Sequeira (2021) 0,063 [90], Musiał (2019) 0,20 [67], Stodt (2019) 0,053 [66], Klomfar (2010) 0,27 [65], Nebig (2010) 0,25 [107], Seoane (2012) 0,036 [29], Elshwishin (2014) 0,36 [97], Corderi (2013) 0,016 [108], Corderi (2012) 0,027 [109], Goznalez (2014) [110].

[C₁C₈im][CF₃SO₃]. Musiał (2019) 0,0066 [67], Santos (2016) 0,38 [111], Nebig (2010) 0,38 [107], Elshwishin (2014) 1,42 [97], Papaiconomou (2006) 5,79 [112].

[C₁C₁₀im][CF₃SO₃]. Musiał (2019) 0,042 [67].

[C₂¹py][NTf₂]. Benito (2014) 0,041 [113], Dzida (0,15) [114], Gonzalez (2015) 0,034 [115], Liu (2010) 0,27 [116], Kato (2004) 0,053 [117], Bittner (2012) 0,19 [118].

[C₄¹py][NTf₂]. Bounsiar (2020) 0,016 [119], Oliveira (2010) 0,019 [120], Dzida (2019) 0,030 [114], Rocha (2012) 0,044 [121], Yebra (2018) 0,011 [27], Yunus (2010) 0,089 [122], Zeng (2015) 0,0029 [123], Liu (2010) 0,50 [116], Nazet (2017) 0,012 [124], Bittner (2012) 0,36 [118], Larriba (2012) 0,015 [125], Tokuda (2006) [126], Tokuda (2006) 0,019 [103], Noda (2001) 0,035 [127], Wang (2018) 0,39 [128], Wang (2019) 0,39 [129], Yebra (2020) 0,010 [45].

[C₆¹py][NTf₂]. Bounsiar (2020) 0,12 [119], Oliveira (2010) 0,85 [120], Dzida (2019) 0,039 [114], Liu (2011) 0,38 [130], Bahadur (2015) 0,15 [131], Bittner (2012) 0,098 [118].

[C₁²C₄py][NTf₂]. Bittner (2012) 2,6 [118].

[C₁³C₄py][NTf₂]. Dakkach (2018) 0,074 [132], Dakkach (2018) 0,042 [133], Oliveira (2010) 0,029 [120], Rodrigues (2016) 0,062 [134], Bhattacharjee (2014) 0,13 [135], Zhang (2012) 0,73 [136], Seoane (2012) 0,11 [29], Bittner (2012) 1,3 [118], Shiflett (2006) 0,078 [137], Gonzalez (2013) 0,11 [138], Corderi (2012) 0,12 [139], Aljasmí (2022) 0,14 [140].

[C₁⁴C₄py][NTf₂]. Oliveira (2010) 0,0,16 [120], Liu (2012) 0,47 [141], Bittner (2012) 0,59 [118], Larriba (2013) 0,030 [142], Andanson (2016) 0,0060 [143].

[S₁₂₂][NTf₂]. Bhattacharjee (2014) 0,33 [144], Nazet (2017) 0,22 [124].

[S₂₂₂][NTf₂]. Nonthanasin (2014) 0,062 [145], Bhattacharjee (2014) 0,13 [144], Ramos-Estrada (2018) 0,021 [146], Yebra (2018) 0,023 [27], Nazet (2017) 0,0059 [124], Yebra (2020) 0,46 [45].

[C₁C₃pip][NTf₂]. Gardas (2008) 0,14 [64], Widowati (2012) 0,039 [147], Katusta (2010) 0,28 [148], Padaszyński (2011) 0,0083 [149], Seki (2019) 0,083 [150], Bhattacharjee (2014) 0,11 [135], Yadav (2018) 0,079 [96], Oliveira (2013) 0,11 [151], Wlazło (2014) 0,0069 [152], Seki (2010) 1,21 [153].

[C₁C₄pip][NTf₂]. Yebra (2018) 0,20 [27], Padaszyński (2011) 0,0051 [154], Rodrigues (2016) 0,23 [134], Bhattacharjee (2014) 0,12 [135], Sanchez-Ramirez (2017) 0,19 [155], Song (2019) 0,016 [156], Wlazło (2014) 0,0070 [152], Yebra (2020) 0,019 [45].

[N₁₁₁₄][NTf₂]. Dakkach (2018) 0,018 [132], Dakkach (2018) 0,078 [132], Jacquemin (2007) 0,081 [157], Dakkach (2018) 0,016 [133], Bhattacharjee (2014) 0,10 [144], Jacquemin (2008) 0,091 [98], Jacquemin (2006) 0,11 [158], Kilaru (2007) 1,31 [159], Domańska (2014) 0,027 [160], Deng (2011) 0,064 [161], Tokuda (2006) 0,29 [126], Tokuda (2006) 0,022 [103], 0,058 [162], Liu (2012) 0,034 [163], Santos (2017) 0,0036 [164], Fernandez (2017) 0,49 [165], Altamash (2017) 0,014 [166], Andanson (2016) 0,0065 [143], Aranda (2014) 0,0067 [167], Le (2015) 1,54 [168], Requejo (2016) 0,00067 [169].

[C₁C₂(OH)im][NTf₂]. Liu (2014) 0,12 [170], Liu (2020) 0,050 [171], Sakhaeina (2010) 1,13 [172], Dzyuba (2002) 0,23 [173], Doblinger (2021) 0,085 [174].

[C₁C₂(C₁O)im][NTf₂]. Chen (2016) 0,084 [175], Xing (2019) 0,11 [176], Dzyuba (2002) 0,15 [173].

[C₁C₂im][HOSO₃]. Costa (2011) 0,12 [177], Seki (2012) 0,21 [6], Jacquemin (2013) 0,13 [178], Ficke (2010) 0,11 [179], Bhanuprakash (2018) 0,11 [180], Jain (2017) 0,20 [181].

[C₁C₂im][C₁OSO₃]. Tome (2008) 0,35 [182], Costa (2011) 0,35 [177], MacDowell (2014) 0,19 [183], Requejo (2014) 0,074 [184], Wang (2011) 1,44 [185], Jacquemin (2013) 0,35 [178], Altuwaim (2014) 0,82 [186], Ficke (2010) 0,48 [179], Vataschin (2020) 0,011 [187], Lladosa (2021) 0,12 [188], Masilo (2021) 0,87 [189], Mbondo-Tsamba (2014) 0,051 [72], Alkhalidi (2017) 0,81 [190], Bhanuprakash (2016) 0,33 [191], Kavitha (2014) 0,16 [192], Shekaari (2011) 4,46 [193], Swetha (2017) 0,30 [194], Al-Jimaz (2013) 0,80 [195], Mungar Ram (2015) 0,34 [196], Mungar Ram (2015) 0,34 [197], Sandhya (2016) 0,28 [198].

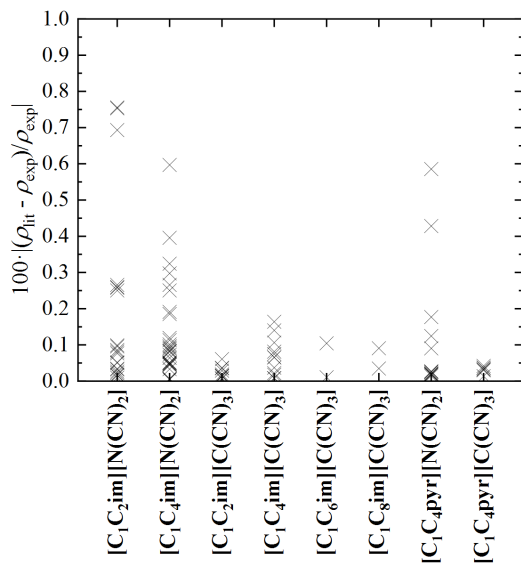
[C₁C₂im][(C₁O)₂PO₂]. MacDowell (2014) 0,13 [183], Freire (2011) 0,011 [3], Vata-scin (2020) 0,029 [187], Gong (2012) 0,20 [199], Hiraga (2017) 0,016 [200], Stejfa (2020) 7,42 [201].

[C₁C₂im][(C₂O)₂PO₂]. Zorębski (2018) 0,20 [50], Hiraga (2015) 0,15 [202], De Pablo (2018) 0,11 [203], Ficke (2010) 0,079 [179], Wang (2009) 0,22 [204], Li (2018) 0,32 [205], Wan (2014) 0,21 [206], Palgunadi (2009) 0,23 [207], Cai (2014) 0,022 [208], Ren (2014) 0,22 [209], Rodriguez (2013) 0,22 [210].

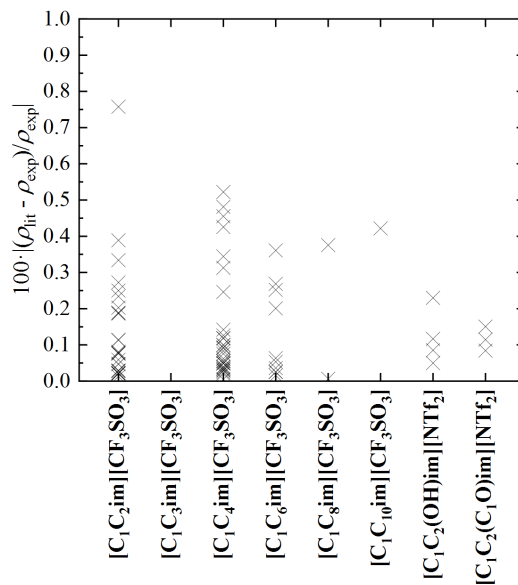
[C₁C₄im][PF₆]. Dla tej IL uwzględniono jedynie te serie danych, które zawierały 3 i więcej punktów pomiarowych. Kolejno dla Machida (2008) 0,26 [211], Safarov (2020) 0,14 [212], Curras (2017) 0,030 [213], Quao (2011) 0,16 [214], Hoga (2020) 0,54 [215], Salgado (2014) 0,036 [216], Tomida (2006) 0,12 [217], Almeida (2016) 0,016 [26], Soriano (2009) 0,21 [92], Paez (2017) 0,039 [93], Koller (2020) 0,034 [218], Rocha (2013) 0,013 [219], Afzal (2013) 0,018 [220], Gu (2002) 0,54 [221], Harris (2005) 0,016 [222], Pereiro (2007) 0,046 [223], Fan (2009) 0,0093 [224], Jacquemin (2006) 0,017 [225], Kumar (2008) 0,018 [226], Jacquemin (2008) 0,21 [98], Perez-Salado (2003) 0,21 [227], Jacquemin (2007) 0,16 [228], Kobo (2004) 0,12 [229], Li (2007) 0,50 [230], Jacquemin (2006) 0,16 [158], Navia (2007) 0,018 [231], Tomida (2007) 0,11 [232], Trivedi (2011) 0,051 [233], Ficke (2010) 0,12 [179], Yadav (2018) 0,048 [96], Altuwaim (2014) 0,022 [186], Geng (2008) 0,017 [234], Huo (2007) 0,050 [235], Abraham (2002) 0,094 [236], Chaudhary (2012) 0,022 [237], Chen (2018) 0,056 [238], Reyes (2013) 0,16 [239], Safarov (2020) 0,14 [212], Singh (2014) 0,13 [240], Vaid (2015) 0,10 [241], 0,034 [32], Dzyuba (2002) 0,31 [242], Geng (2008) 0,27 [243], Goddu (2019) 0,037 [244], Gu (2002) 0,50 [221], Krishna (2016) 0,054 [245], Montalban (2015) 0,091 [79], Moosavi (2014) 0,65 [246], Moosavi (2015) 0,12 [247].

[C₁C₄pyr][N(CN)₂]. Zec (2015) 0,017 [248], Gonzalez (2013) 0,021 [249], Królikowska (2014) 0,59 [250], Nazet (2017) 0,015 [124], Blahut (2011) 0,018 [251], Havlova (2018) 0,018 [30], Nazet (2017) 0,43 [124], Franca (0,18) [13], Cumicheo (2015) 0,021 [252], Goznalez (2012) 0,027 [40], Fernandez-Requejo (0,090) [165], Gonzalez (2013) 0,019 [249], Gonzalez (2013) 0,025 [253], McHale (2008) 0,026 [43], Requejo (2016) 0,12 [254].

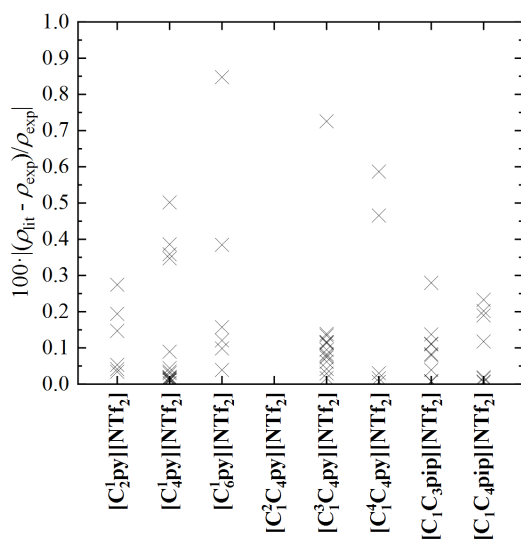
[C₁C₄pyr][C(CN)₃]. Souckova (2015) 0,037 [47], Domańska (2013) 0,033 [255], Domańska (2013) 0,014 [256], Domańska (2014) 0,037 [257], Ayad (2018) 0,030 [59], Domańska (2014) 0,042 [258], Domańska (2015) 0,032 [259], Lukoshko (2015) 0,032 [61].



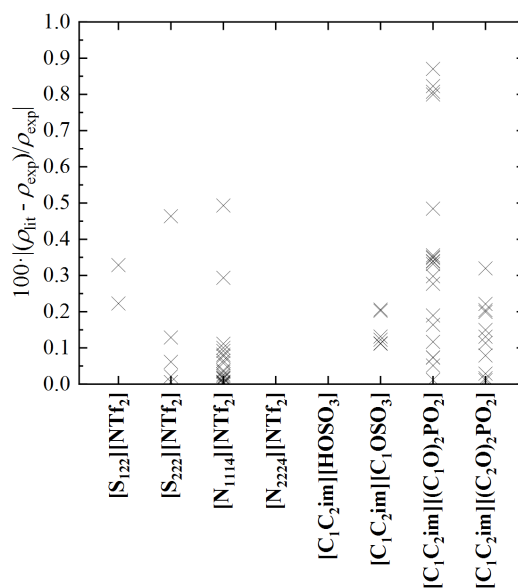
(a) dicycjanomidki i tricyjanometaniany



(b) triflany i ILs imidazoliowe funkcjonalizowane



(c) ILs pirydyniowe i piperidyniowe



(d) ILs amoniowe, sulfoniowe, siarczanowe i fosforanowe

Rysunek A4.1. Zestawienie AARD dla poszczególnych ILs ograniczone do 1% (nie wszystkie wartości są widoczne, por. zestawienie AARD powyżej).

Tabela A3. Objętość molowa (V_m) 33 badanych ILs w funkcji T .

Substancja	V_m w T (K)									
	$10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$									
	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	1,595	1,600	1,605	1,609	1,614	1,619	1,624	1,629	1,634	
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	1,920	1,925	1,931	1,937	1,943	1,949	1,955	1,960	1,966	
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	1,843	1,849	1,855	1,861	1,867	1,873	1,880	1,886	1,892	
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	2,168	2,175	2,182	2,189	2,196	2,203	2,210	2,217	2,225	
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	2,497	2,505	2,513	2,521	2,529	2,537	2,546	2,554	2,562	
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	2,827	2,837	2,846	2,855	2,864	2,873	2,883	2,892	2,901	
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	1,865	1,871	1,877	1,882	1,888	1,894	1,899	1,905	1,911	
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	2,031	2,037	2,044	2,050	2,056	2,063	2,069	2,075	2,082	
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	2,200	2,207	2,214	2,221	2,228	2,235	2,242	2,248	2,255	
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	2,535	2,543	2,551	2,559	2,567	2,575	2,583	2,591	2,599	
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	2,870	2,879	2,888	2,897	2,906	2,915	2,924	2,934	2,943	
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	3,211	3,222	3,232	3,242	3,253	3,263	3,274	3,284	3,295	
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	2,505	2,513	2,521	2,529	2,537	2,546	2,554	2,562	2,570	
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	2,846	2,855	2,864	2,874	2,883	2,892	2,902	2,911	2,921	
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	3,183	3,193	3,204	3,214	3,225	3,236	3,246	3,257	3,267	
[C ₂ ² C ₄ py][NTf ₂]	2,985	2,995	3,005	3,015	3,024	3,034	3,044	3,054	3,064	
[C ₃ ³ C ₄ py][NTf ₂]	3,016	3,026	3,036	3,046	3,056	3,066	3,076	3,086	3,096	
[C ₄ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	3,017	3,027	3,037	3,047	3,057	3,068	3,078	3,088	3,098	
[S ₁₂₂][NTf ₂]	2,548	2,557	2,565	2,574	2,582	2,590	2,599	2,607	2,616	
[S ₂₂₂][NTf ₂]	2,708	2,717	2,726	2,735	2,744	2,753	2,762	2,772	2,781	
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	2,968	2,977	2,987	2,996	3,005	3,015	3,024	3,034	3,043	
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	3,135	3,144	3,154	3,164	3,174	3,184	3,194	3,204	3,214	
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	2,818	2,827	2,836	2,845	2,855	2,864	2,873	2,882	2,891	
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	3,243	3,253	3,264	3,274	3,285	3,296	3,306	3,317	3,328	
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	2,560	2,569	2,577	2,585	2,593	2,601	2,610	2,618	2,626	
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	2,768	2,777	2,787	2,796	2,806	2,815	2,825	2,835	2,844	
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	1,516	1,520	1,523	1,526	1,530	1,533	1,537	1,540	1,544	
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	1,720	1,725	1,729	1,734	1,739	1,743	1,748	1,753	1,757	
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	1,924	1,929	1,935	1,940	1,945	1,951	1,956	1,962	1,967	
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	2,285	2,291	2,298	2,305	2,312	2,319	2,326	2,333	2,340	
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	2,059	2,065	2,071	2,078	2,084	2,090	2,097	2,103	2,110	
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	2,039	2,044	2,050	2,056	2,061	2,067	2,073	2,079	2,084	
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	2,287	2,294	2,301	2,308	2,315	2,323	2,330	2,337	2,344	
	328,15	333,15	338,15	343,15	348,15	353,15	358,15	363,15		
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	1,639	1,643	1,648	1,653	1,658	1,663	1,668	1,672		
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	1,972	1,978	1,984	1,989	1,995	2,001	2,007	2,013		
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	1,898	1,904	1,910	1,916	1,922	1,929	1,935	1,941		
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	2,232	2,239	2,246	2,253	2,260	2,267	2,275	2,282		
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	2,570	2,578	2,587	2,595	2,603	2,611	2,620	2,628		
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	2,910	2,920	2,929	2,938	2,948	2,957	2,966	2,976		
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	1,917	1,923	1,928	1,934	1,940	1,946	1,952	1,958		
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	2,088	2,094	2,101	2,107	2,114	2,120	2,127	2,133		
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	2,262	2,269	2,276	2,283	2,290	2,297	2,304	2,311		
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	2,608	2,616	2,624	2,632	2,640	2,648	2,656	2,664		
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	2,952	2,961	2,971	2,980	2,989	2,999	3,008	3,017		
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	3,305	3,316	3,326	3,337	3,348	3,358	3,369	3,380		
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	2,579	2,587	2,595	2,604	2,612	2,620	2,629	2,637		
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	2,930	2,940	2,949	2,959	2,968	2,978	2,987	2,997		
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	3,278	3,289	3,299	3,310	3,321	3,332	3,342	3,353		
[C ₂ ² C ₄ py][NTf ₂]	3,073	3,083	3,093	3,103	3,113	3,123	3,133	3,143		

ciąg dalszy na następnej stronie

ciąg dalszy tablicy (A3)

Substancja	V_m w T (K) $10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$							
[C ₁ ³ C ₄ py][NTf ₂]	3,106	3,116	3,126	3,136	3,146	3,157	3,167	3,177
[C ₁ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	3,108	3,119	3,129	3,139	3,150	3,160	3,170	3,181
[S ₁₂₂][NTf ₂]	2,624	2,633	2,641	2,650	2,659	2,667	2,676	2,684
[S ₂₂₂][NTf ₂]	2,790	2,799	2,808	2,817	2,827	2,836	2,845	2,854
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	3,053	3,062	3,072	3,081	3,091	3,100	3,110	3,120
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	3,224	3,234	3,244	3,255	3,265	3,275	3,285	3,295
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	2,900	2,910	2,919	2,928	2,937	2,947	2,956	2,965
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	3,338	3,349	3,360	3,371	3,382	3,392	3,403	3,414
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	2,634	2,642	2,651	2,659	2,667	2,675	2,684	2,692
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	2,854	2,863	2,873	2,883	2,892	2,902	2,912	2,922
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	1,547	1,551	1,554	1,558	1,561	1,564	1,568	1,571
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	1,762	1,767	1,771	1,776	1,781	1,785	1,790	1,795
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	1,973	1,978	1,984	1,989	1,995	2,000	2,006	2,011
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	2,347	2,354	2,360	2,367	2,374	2,381	2,388	2,395
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	2,116	2,123	2,129	2,136	2,142	2,149	2,155	2,162
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	2,090	2,096	2,101	2,107	2,113	2,118	2,124	2,130
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	2,351	2,358	2,365	2,372	2,379	2,386	2,393	2,400

Tabela A4. Stężenie molowe (C_m) 33 badanych ILs w funkcji T .

Substancja	C_m w T (K)									
	mol m ⁻³									
	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	6,27	6,25	6,23	6,22	6,2	6,18	6,16	6,14	6,12	
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	5,21	5,19	5,18	5,16	5,15	5,13	5,12	5,10	5,09	
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	5,43	5,41	5,39	5,37	5,36	5,34	5,32	5,30	5,29	
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	4,61	4,60	4,58	4,57	4,55	4,54	4,52	4,51	4,49	
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	4,00	3,99	3,98	3,97	3,95	3,94	3,93	3,92	3,90	
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	3,54	3,52	3,51	3,50	3,49	3,48	3,47	3,46	3,45	
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	5,36	5,34	5,33	5,31	5,30	5,28	5,26	5,25	5,23	
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	4,92	4,91	4,89	4,88	4,86	4,85	4,83	4,82	4,80	
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	4,55	4,53	4,52	4,50	4,49	4,47	4,46	4,45	4,43	
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	3,94	3,93	3,92	3,91	3,90	3,88	3,87	3,86	3,85	
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	3,48	3,47	3,46	3,45	3,44	3,43	3,42	3,41	3,40	
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	3,11	3,10	3,09	3,08	3,07	3,06	3,05	3,05	3,03	
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	3,99	3,98	3,97	3,95	3,94	3,93	3,92	3,90	3,89	
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	3,51	3,5	3,49	3,48	3,47	3,46	3,45	3,44	3,42	
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	3,14	3,13	3,12	3,11	3,10	3,09	3,08	3,07	3,06	
[C ₂ ² C ₄ py][NTf ₂]	3,35	3,34	3,33	3,32	3,31	3,30	3,29	3,27	3,26	
[C ₃ ³ C ₄ py][NTf ₂]	3,32	3,30	3,29	3,28	3,27	3,26	3,25	3,24	3,23	
[C ₄ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	3,31	3,30	3,29	3,28	3,27	3,26	3,25	3,24	3,23	
[S ₁₂₂][NTf ₂]	3,92	3,91	3,90	3,89	3,87	3,86	3,85	3,84	3,82	
[S ₂₂₂][NTf ₂]	3,69	3,68	3,67	3,66	3,64	3,63	3,62	3,61	3,60	
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	3,37	3,36	3,35	3,34	3,33	3,32	3,31	3,30	3,29	
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	3,19	3,18	3,17	3,16	3,15	3,14	3,13	3,12	3,11	
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	3,55	3,54	3,53	3,51	3,50	3,49	3,48	3,47	3,46	
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	3,08	3,07	3,06	3,05	3,04	3,03	3,02	3,01	3,00	
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	3,91	3,89	3,88	3,87	3,86	3,84	3,83	3,82	3,81	
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	3,61	3,6	3,59	3,58	3,56	3,55	3,54	3,53	3,52	
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	6,60	6,58	6,57	6,55	6,54	6,52	6,51	6,49	6,48	
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	5,81	5,80	5,78	5,77	5,75	5,74	5,72	5,70	5,69	
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	5,20	5,18	5,17	5,15	5,14	5,13	5,11	5,10	5,08	
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	4,38	4,36	4,35	4,34	4,33	4,31	4,30	4,29	4,27	
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	4,86	4,84	4,83	4,81	4,80	4,78	4,77	4,76	4,74	
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	4,90	4,89	4,88	4,86	4,85	4,84	4,82	4,81	4,80	
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	4,37	4,36	4,35	4,33	4,32	4,30	4,29	4,28	4,27	
	328,15	333,15	338,15	343,15	348,15	353,15	358,15	363,15		
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	6,10	6,09	6,07	6,05	6,03	6,01	6,00	5,98		
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	5,07	5,06	5,04	5,03	5,01	5,00	4,98	4,97		
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	5,27	5,25	5,24	5,22	5,20	5,18	5,17	5,15		
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	4,48	4,47	4,45	4,44	4,42	4,41	4,40	4,38		
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	3,89	3,88	3,87	3,85	3,84	3,83	3,82	3,81		
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	3,44	3,42	3,41	3,40	3,39	3,38	3,37	3,36		
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	5,22	5,20	5,19	5,17	5,15	5,14	5,12	5,11		
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	4,79	4,78	4,76	4,75	4,73	4,72	4,70	4,69		
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	4,42	4,41	4,39	4,38	4,37	4,35	4,34	4,33		
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	3,83	3,82	3,81	3,80	3,79	3,78	3,77	3,75		
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	3,39	3,38	3,37	3,36	3,35	3,33	3,32	3,31		
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	3,03	3,02	3,01	3,00	2,99	2,98	2,90	2,96		
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	3,88	3,87	3,85	3,84	3,83	3,82	3,80	3,79		
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	3,41	3,40	3,39	3,38	3,37	3,36	3,35	3,34		
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	3,05	3,04	3,03	3,02	3,01	3,00	2,99	2,98		
[C ₂ ² C ₄ py][NTf ₂]	3,25	3,24	3,23	3,22	3,21	3,20	3,19	3,18		

ciąg dalszy na następnej stronie

ciąg dalszy tablicy (A4)

Substancja	C_m w T (K) mol m^{-3}							
$[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$	3,22	3,21	3,20	3,19	3,18	3,17	3,16	3,15
$[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$	3,22	3,21	3,20	3,19	3,17	3,16	3,15	3,14
$[\text{S}_{122}][\text{NTf}_2]$	3,81	3,80	3,79	3,77	3,76	3,75	3,74	3,73
$[\text{S}_{222}][\text{NTf}_2]$	3,58	3,57	3,56	3,55	3,54	3,53	3,51	3,50
$[\text{C}_1\text{C}_3\text{pip}][\text{NTf}_2]$	3,28	3,27	3,26	3,25	3,24	3,23	3,22	3,21
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{pip}][\text{NTf}_2]$	3,10	3,09	3,08	3,07	3,06	3,05	3,04	3,03
$[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$	3,45	3,44	3,43	3,42	3,40	3,39	3,38	3,37
$[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$	3,00	2,99	2,98	2,97	2,96	2,95	2,94	2,93
$[\text{C}_1\text{C}_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$	3,80	3,79	3,77	3,76	3,75	3,74	3,73	3,71
$[\text{C}_1\text{C}_2(\text{C}_1\text{O})\text{im}][\text{NTf}_2]$	3,50	3,49	3,48	3,47	3,46	3,45	3,43	3,42
$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$	6,46	6,45	6,44	6,42	6,41	6,39	6,38	6,37
$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$	5,68	5,66	5,65	5,63	5,61	5,60	5,59	5,57
$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$	5,07	5,06	5,04	5,03	5,01	5,00	4,99	4,97
$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$	4,26	4,25	4,24	4,22	4,21	4,20	4,19	4,18
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$	4,73	4,71	4,70	4,68	4,67	4,65	4,64	4,63
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{N}(\text{CN})_2]$	4,78	4,77	4,76	4,75	4,73	4,72	4,71	4,69
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{C}(\text{CN})_3]$	4,25	4,24	4,23	4,22	4,20	4,19	4,18	4,17

A2 Prędkość ultradźwięków

Tabela A5. Dane eksperymentalne prędkości ultradźwięków c 33 badanych ILs w funkcji T i pod ciśnieniem 100 kPa. W pierwszej kolejności podano c dla ILs zbadanych metodą DSA (surowe dane), następnie metodą PEO z odpowiednimi temperaturami dla każdej IL.

Substancja	Metoda	c^a w T (K) m s^{-1}					
		283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15
$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$	DSA	1824,21	1812,04	1799,72	1787,62	1775,54	1763,57
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$	DSA	1774,87	1762,37	1749,74	1737,25	1724,93	1712,71
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$	DSA	1483,51	1469,87	1457,51	1444,94	1432,85	1421,23
$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$	DSA	1677,85	–	1648,84	1635,43	1622,47	1609,86
$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$	DSA	1553,20	1535,12	1518,88	1504,06	1490,11	1476,79
$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$	DSA	1789,64	1777,51	1765,41	1753,41	1741,52	1729,76
$[\text{C}_1\text{C}_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$	DSA	1343,74	1332,49	1321,27	1310,34	1299,54	1288,89
$[\text{C}_1\text{C}_2(\text{C}_1\text{O})\text{im}][\text{NTf}_2]$	DSA	1294,61	1282,70	1270,76	1259,01	1247,36	1235,86
$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$	DSA	2004,06	1975,86	1953,39	1935,09	1919,49	1905,60
$[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$	DSA	1262,40	1251,54	1240,78	1230,33	1220,01	1209,85
$[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$	DSA	1331,04	1317,82	1304,95	1292,50	1280,28	1268,29
$[\text{S}_{222}][\text{NTf}_2]$	DSA	–	–	–	1239,17	1228,48	1217,91
$[\text{C}_1\text{C}_3\text{pip}][\text{NTf}_2]$	DSA	–	–	–	1293,18	1281,69	1270,41
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{pip}][\text{NTf}_2]$	DSA	–	–	–	1293,86	1282,03	1270,45
$[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$	DSA	1318,12	1306,35	1294,65	1283,19	1271,86	1260,68
$[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$	DSA	1288,37	1276,61	1264,81	1253,27	1241,79	1230,44
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$	DSA	1687,53	1674,52	1661,42	1648,64	1635,97	1623,43
$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	DSA	1475,47	1463,97	1452,53	1441,25	1430,06	1419,06
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	DSA	1427,65	1416,06	1404,54	1393,22	1382,02	1370,97
T		288,20	293,27	298,24	303,23	308,19	313,18
$[\text{C}_1\text{C}_6\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$	PEO	1655,94	1642,06	1628,68	1615,50	1602,81	1589,72
T		288,18	293,25	298,22	303,29	308,16	313,23

ciąg dalszy na następnej stronie

A2. PRĘDKOŚĆ ULTRADŹWIĘKÓW

ciąg dalszy tablicy (A5)

Substancja	Metoda	c^a w T (K) $m s^{-1}$						
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃] <i>T</i>	PEO	1701,98 288,19	1688,55 293,17	1675,35 298,25	1662,31 303,33	1649,83 308,30	1636,81 313,29	
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃] <i>T</i>	PEO	1631,32 288,18	1618,10 293,16	1604,42 298,24	1591,01 303,23	1577,80 308,20	1564,85 313,18	
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃] <i>T</i>	PEO	1437,04 293,25	1425,28 298,24	1413,37 303,12	1401,98 308,20	1390,92 313,18		
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃] <i>T</i>	PEO	1381,85 288,15	1370,29 293,14	1358,98 298,21	1347,46 303,14	1336,07 308,09	1324,98 313,12	
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃] <i>T</i>	PEO	1384,63 288,15	1373,24 293,22	1359,83 298,20	1347,74 303,15	1336,24 308,25	1324,27 313,23	
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃] <i>T</i>	PEO	1385,95 288,17	1373,19 293,27	1360,11 298,25	1347,08 303,23	1334,17 308,21	1321,72 313,18	
[C ₂ ¹ py][NTf ₂] <i>T</i>	PEO	1291,24 288,17	1279,79 293,25	1268,44 298,23	1257,26 303,22	1246,48 308,19	1235,84 313,16	
[C ₄ ¹ py][NTf ₂] <i>T</i>	PEO	1269,17 288,18	1257,86 293,25	1246,70 298,22	1235,75 303,19	1224,86 308,19	1213,99 313,15	
[C ₆ ¹ py][NTf ₂] <i>T</i>	PEO	1263,78 288,17	1252,62 293,13	1240,86 298,22	1229,62 303,19	1218,49 308,15	1207,63 313,23	
[C ₃ ¹ C ₄ py][NTf ₂] <i>T</i>	PEO	1271,17 287,29	1259,54 293,15	1247,99 298,13	1236,79 303,10	1225,57 308,17	1214,18 313,15	
[S ₁₂₂][NTf ₂] <i>T</i>	PEO	1254,54 288,19	1242,14 293,26	1231,62 298,23	1221,33 303,20	1210,93 308,19	1200,72 313,16	
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂] <i>T</i>	PEO	1316,19 288,18	1304,47 293,15	1292,53 298,23	1281,13 303,10	1269,59 308,17	1258,17 313,14	
[N ₂₂₂₄][NTf ₂] <i>T</i>	PEO	1316,29 293,24	1303,94 298,22	1291,55 303,19	1279,82 308,16	1267,54 313,12	1255,72 318,24	
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃] <i>T</i>	PEO	1937,46 288,25	1922,06 291,23	1910,40 293,21	1899,14 293,23	1887,61 295,19	1876,33 298,17	
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂] <i>T</i>	PEO	1526,71 288,18	1518,16 293,24	1512,88 298,22	1512,96 303,19	1507,16 308,16	1499,86 313,23	
[C ₁ C ₄ im][PF ₆] <i>T</i>	PEO	1466,62 288,18	1454,40 293,25	1442,23 298,23	1430,69 303,19	1419,25 308,15	1407,93 313,23	
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂] <i>T</i>	PEO	1837,05 288,17	1823,75 293,14	1810,41 298,22	1797,60 303,19	1784,84 308,27	1771,82 313,23	
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	PEO	1728,35	1715,88	1702,12	1688,69	1675,29	1662,36	
		313,15	318,15	323,15	328,15	333,15	338,15	343,15
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	DSA	1751,72	1739,95	1728,27	1716,64	1705,10	1693,63	1682,24
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	DSA	1700,61	1688,61	1676,69	1664,85	1653,13	1641,48	1629,90
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	DSA	1409,91	1398,70	1387,53	1376,36	1365,20	1354,15	1343,32
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	DSA	1597,44	1585,23	1573,17	1561,25	1549,45	1537,77	1526,18
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	DSA	1463,89	1451,31	1438,94	1426,78	1414,79	1402,94	1391,24
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	DSA	1718,12	1706,59	1695,14	1683,76	1672,42	1661,17	1649,99
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	DSA	1278,41	1268,07	1257,80	1247,65	1237,57	1227,58	1217,68
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	DSA	1224,49	1213,32	1202,25	1191,29	1180,44	1169,69	1159,04
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	DSA	1892,84	1880,8	1869,26	1858,05	1847,08	1836,34	1825,77
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	DSA	1199,85	1190,01	1180,27	1170,61	1161,02	1151,52	1142,10
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	DSA	1331,04	1317,82	1304,95	1292,50	1280,28	1268,29	1256,55
[S ₂₂₂][NTf ₂]	DSA	1207,45	1197,15	1186,90	1176,76	1166,69	1156,69	1146,78
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	DSA	1259,33	1248,43	1237,66	1227,00	1216,45	1205,98	1195,63
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	DSA	1259,09	1247,95	1236,93	1226,03	1215,25	1204,57	1193,97
[C ₂ ² C ₄ py][NTf ₂]	DSA	1249,65	1238,76	1227,96	1217,27	1206,66	1196,12	1185,67
[C ₄ ¹ C ₄ py][NTf ₂]	DSA	1219,29	1208,25	1197,31	1186,48	1175,74	1165,09	1154,53

ciąg dalszy na następnej stronie

ciąg dalszy tablicy (A5)

Substancja	Metoda	c^a w T (K) $m s^{-1}$							
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	DSA	1610,99	1598,66	1586,42	1574,30	1562,25	1550,3	1538,44	
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	1408,13	1397,30	1386,56	1375,90	1365,33	1354,84	1344,44	
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	1360,10	1349,33	1338,67	1328,09	1317,59	1307,19	1296,86	
<i>T</i>		318,15	323,24						
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	PEO	1576,74	1563,63						
<i>T</i>		318,20	323,17						
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	PEO	1624,54	1611,96						
<i>T</i>		318,25	323,26						
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	PEO	1551,98	1539,15						
<i>T</i>		318,15	323,24						
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	1368,80	1357,64						
<i>T</i>		318,17	323,15						
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	1324,98	1313,25						
<i>T</i>		313,12	323,13						
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	1324,27	1300,65						
<i>T</i>		318,20	323,17						
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	1309,66	1296,70						
<i>T</i>		318,16	323,23						
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	PEO	1225,00	1214,19						
<i>T</i>		318,25	323,22						
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	PEO	1203,24	1192,74						
<i>T</i>		318,25	323,23						
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	PEO	1196,51	1185,80						
<i>T</i>		318,21	323,18						
[C ₁ ³ C ₄ py][NTf ₂]	PEO	1203,35	1192,51						
<i>T</i>		318,12	323,18						
[S ₁₂₂][NTf ₂]	PEO	1190,63	1180,58						
<i>T</i>		318,23	323,21						
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	PEO	1246,84	1235,67						
<i>T</i>		318,11	323,17						
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	PEO	1244,12	1232,40						
<i>T</i>		318,24	323,18						
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	PEO	1876,33	1865,55						
<i>T</i>		303,18	308,17	313,13	318,07	323,17			
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	PEO	1486,42	1473,64	1461,43	1448,92	1436,48			
<i>T</i>		318,20	323,19						
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	PEO	1396,34	1385,32						
<i>T</i>		318,20	323,19						
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	PEO	1759,19	1746,62						
<i>T</i>		318,21	323,18						
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	PEO	1649,63	1637,09						

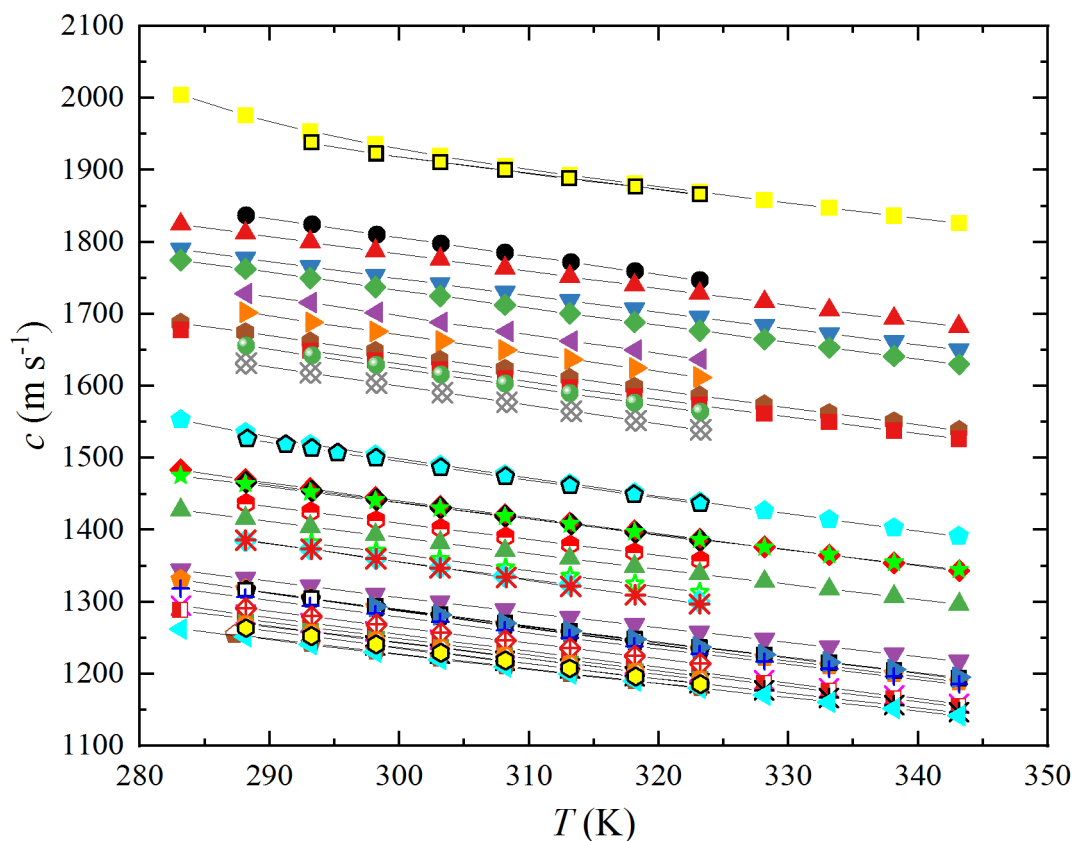
^a Standardowa rozszerzona niepewność (współczynnik rozszerzenia $k = 2$ i poziom ufności 95%) dla DSA wynosi $\pm 1\%$, a dla PEO $\pm 0,5\%$.

Tabela A6. Współczynniki dopasowania funkcji (2.7) dla prędkości ultradźwięków (c), odchylenia standardowe od linii regresji (δ) i współczynniki determinacji (R^2).

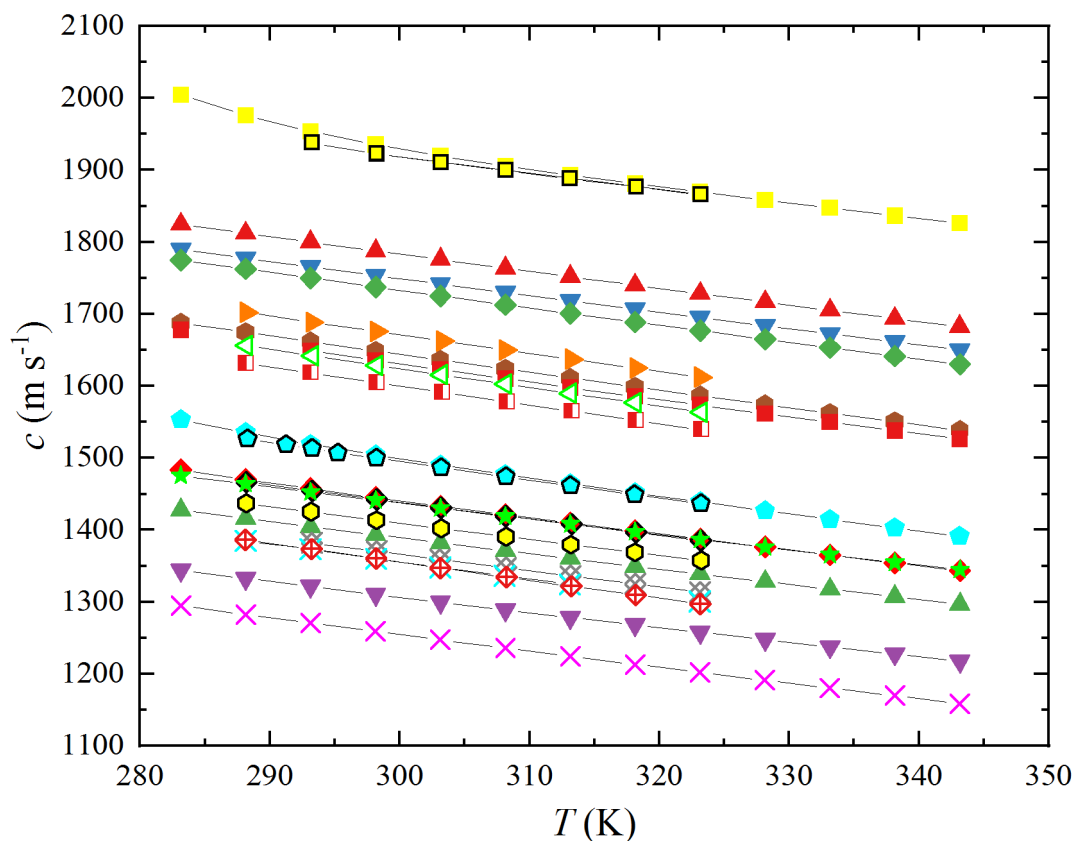
Substancja	Metoda	a_0^a m s^{-1}	\pm	a_1 $\text{m s}^{-1} \text{K}$	\pm	a_2 $\text{m s}^{-1} \text{K}^2$	\pm	δ m s^{-1}	R^2
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	DSA	2658,7	3,3	-3,426	0,021	0,00169	0,000034	0,038	1
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	DSA	2654,6	4,2	-3,677	0,027	0,00201	0,000042	0,047	1
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	PEO	2701,6	30	-4,27	0,20	0,00278	0,00032	0,10	0,99999
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	DSA	2608,2	5,9	-3,886	0,038	0,00224	0,000060	0,067	1
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	PEO	2618,3	47	-3,974	0,31	0,0022	0,00050	0,16	0,99998
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	PEO	2574,5	20	-3,84	0,13	0,00198	0,00022	0,071	1
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	2291,7	4,6	-3,461	0,030	0,002040	0,000047	0,053	1
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	2383,0	28	-4,19	0,18	0,00316	0,00030	0,098	0,99999
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	2278,0	7,1	-3,686	0,045	0,0024100	0,000072	0,081	1
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	2111,6	67	-2,67	0,44	0,00062	0,00071	0,16	0,99997
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	2314	126	-3,95	0,82	0,00252	0,0014	0,44	0,99985
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	2341,3	71	-4,00	0,46	0,00239	0,00076	0,25	0,99996
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	PEO	2161,7	34	-3,755	0,22	0,00255	0,00036	0,12	0,99999
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	PEO	2104,1	18	-3,534	0,12	0,00221	0,00020	0,30	0,99989
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	PEO	2148,5	54	-3,817	0,36	0,00259	0,00058	0,19	0,99997
[C ₂ ³ C ₄ py][NTf ₂]	DSA	2184,4	7,8	-3,767	0,050	0,00250	0,00008	0,089	1
[C ₃ ³ C ₄ py][NTf ₂]	PEO	2135,0	21	-3,67	0,14	0,00232	0,00022	0,072	1
[C ₄ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	DSA	2154,3	4,8	-3,743	0,031	0,00242	0,000049	0,055	1
[S ₁₂₂][NTf ₂]	PEO	2030,3	11	-3,268	0,075	0,00198	0,00012	0,042	1
[S ₂₂₂][NTf ₂]	DSA	2046,4	6,1	-3,278	0,038	0,00191	0,000060	0,034	1
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	DSA	2217,0	13	-3,912	0,079	0,00273	0,00012	0,071	1
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	DSA	2258,1	16	-4,12	0,10	0,00297	0,00016	0,091	0,99999
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	PEO	2178,4	33	-3,607	0,21	0,00213	0,00035	0,113	0,99999
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	DSA	2086,1	11	-3,661	0,071	0,00265	0,00011	0,13	0,99999
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	DSA	2365,0	20	-4,72	0,13	0,00377	0,00021	0,23	0,99999
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	PEO	2252,8	15	-4,01	0,10	0,00263	0,00016	0,053	1
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	PEO	2186,2	8,9	-3,701	0,057	0,002560	0,000091	0,10	0,99999
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	DSA	2185,2	4,0	-3,877	0,025	0,00258	0,000041	0,046	1
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	DSA	23371	1900	-193,3	19	0,585	0,060	1,14	0,99968
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	PEO	3951	340	-11,0	2,2	0,0140	0,0036	0,91	0,99908
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	DSA	2631,4	4,9	-3,507	0,032	0,00189	0,000051	0,057	1
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	DSA	2881,7	47	-5,70	0,30	0,0051	0,00047	0,51	0,99990
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	DSA	3192,3	96	-8,394	0,61	0,00918	0,00098	1,09	0,99963
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	PEO	2749,0	65	-5,73	0,43	0,00516	0,00070	0,23	0,99994
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	DSA	2511,2	40	-4,718	0,25	0,00383	0,00041	0,45	0,99992
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	PEO	2441,1	52	-4,33	0,34	0,00329	0,00056	0,18	0,99997
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	PEO	2793,4	24	-3,97	0,16	0,00227	0,00026	0,084	0,99999
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	PEO	2661,2	91	-3,78	0,60	0,00190	0,00098	0,32	0,99993

^a Dla lepszego opisu danych eksperymentalnych w niektórych przypadkach intencjonalnie zwiększono liczbę cyfr znaczących wyrazu wolnego o jedną dodatkową cyfrę znaczącą.

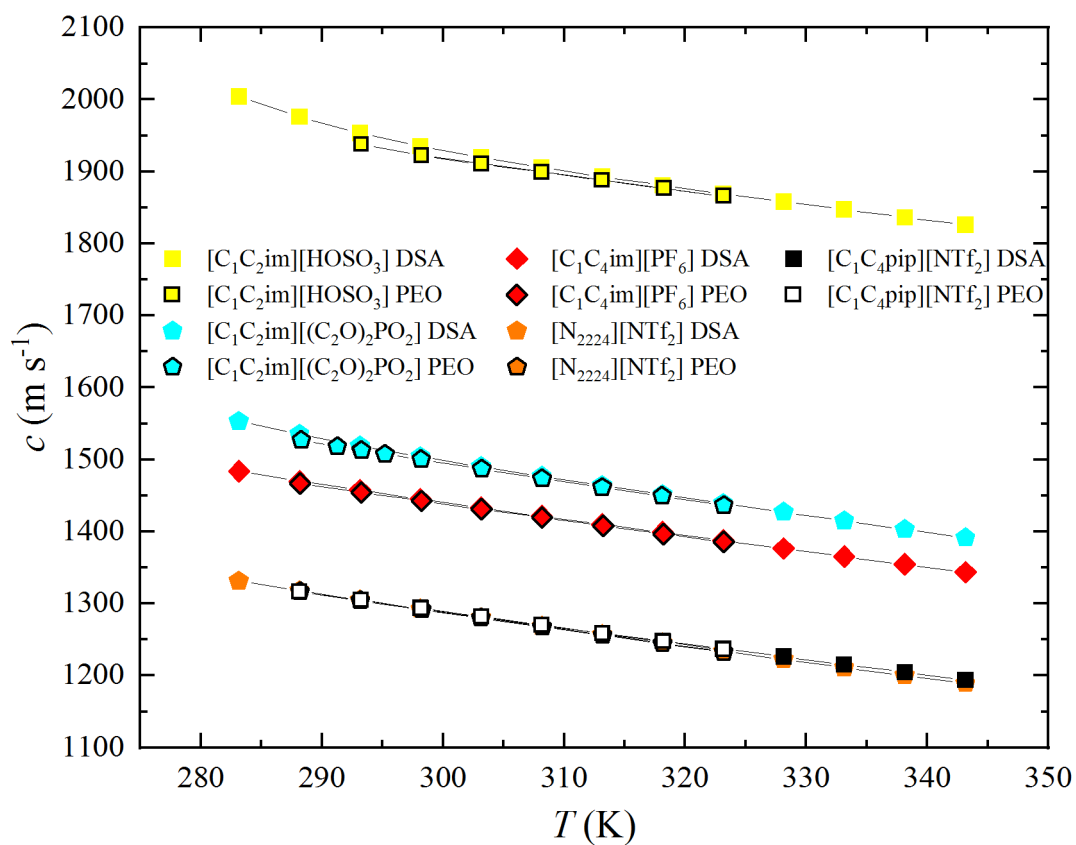
^b Podano dodatkowy współczynnik z dopasowania do danych eksperymentalnych wielomianu trzeciego stopnia, który znacznie lepiej opisuje zależność $c(T)$ (por. rys. (4.4)).



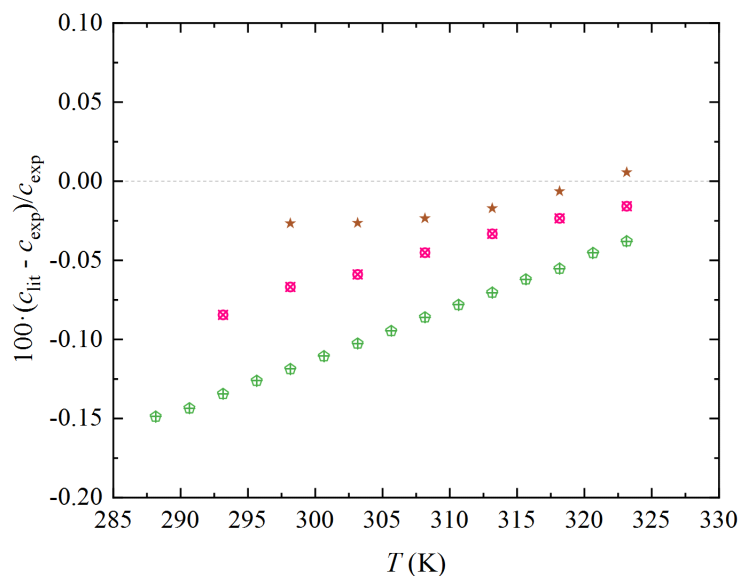
Rysunek A4.2. Prędkość ultradźwięków w funkcji temperatury dla wszystkich badanych cieczy jonowych. Legenda: \blacksquare $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ DSA, \square $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$ PEO, \bullet $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{N}(\text{CN})_2]$, \blacktriangle $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$, \blacktriangledown $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$, \blacklozenge $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$, \blacktriangledown $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{C}(\text{CN})_3]$, \blacktriangleright $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$, \blacklozenge $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$, \blacksquare $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$, \blacklozenge $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$ DSA, \blacklozenge $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$ PEO, \blacklozenge $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ DSA, \blacklozenge $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ PEO, \blacktriangledown $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$, \blacklozenge $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ DSA, \blacklozenge $[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$ PEO, \blacksquare $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pip}][\text{NTf}_2]$ DSA, \square $[\text{C}_1\text{C}_4\text{pip}][\text{NTf}_2]$ PEO, \blacktriangleright $[\text{C}_1\text{C}_3\text{pip}][\text{NTf}_2]$, \blacklozenge $[\text{C}_1^2\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, \times $[\text{C}_1\text{C}_2(\text{C}_1\text{O})\text{im}][\text{NTf}_2]$, \blacklozenge $[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, \blacklozenge $[\text{C}_1^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, \times $[\text{S}_{222}][\text{NTf}_2]$, \blacklozenge $[\text{S}_{122}][\text{NTf}_2]$, \blacklozenge $[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$, \blacklozenge $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, \blacklozenge $[\text{C}_1\text{C}_3\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, \blacklozenge $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, \blacklozenge $[\text{C}_1\text{C}_6\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, \times $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$, \blacklozenge $[\text{C}_1\text{C}_6\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$, \blacklozenge $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, \times $[\text{C}_1\text{C}_{10}\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, \blacklozenge $[\text{C}_2\text{py}][\text{NTf}_2]$, \blacklozenge $[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, \blacklozenge $[\text{C}_6\text{py}][\text{NTf}_2]$.



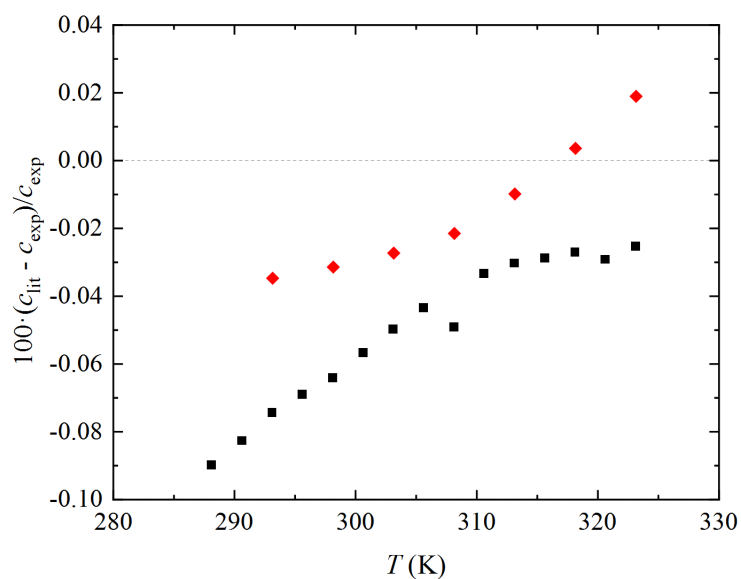
Rysunek A4.3. Prędkość ultradźwięków w funkcji temperatury dla cieczy jonowych z kationami $[C_1C_2im]^+$ i $[C_1C_4im]^+$. Legenda: \blacksquare $[C_1C_2im][HOSO_3]$ DSA, \square $[C_1C_2im][HOSO_3]$ PEO, \blacktriangle $[C_1C_2im][N(CN)_2]$, \blacktriangledown $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$, \blacklozenge $[C_1C_4im][N(CN)_2]$, \blacktriangleright $[C_1C_2im][C(CN)_3]$, \blacklozenge $[C_1C_4im][C(CN)_3]$, \blacksquare $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$, \blacklozenge $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$ DSA, \blacklozenge $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$ PEO, \blacklozenge $[C_1C_4im][PF_6]$ DSA, \blacklozenge $[C_1C_4im][PF_6]$ PEO, \blacklozenge $[C_1C_2im][CF_3SO_3]$, \blacklozenge $[C_1C_3im][CF_3SO_3]$, \blacklozenge $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$, \times $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$, \otimes $[C_1C_6im][CF_3SO_3]$, \blacklozenge $[C_1C_3im][CF_3SO_3]$, \blacksquare $[C_1C_8im][C(CN)_3]$, \blacklozenge $[C_1C_6im][C(CN)_3]$, \times $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$, \blacklozenge $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$.



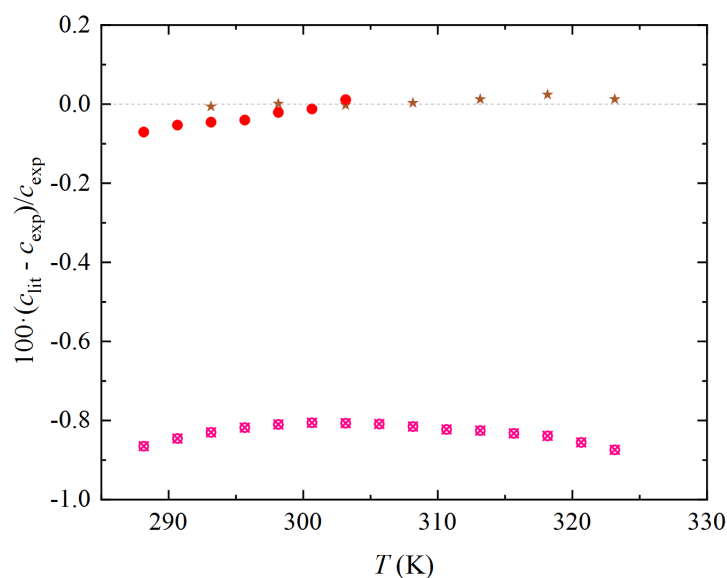
Rysunek A4.4. Prędkość ultradźwięków w funkcji temperatury dla cieczy jonowych badanymi technikami PEO oraz DSA.



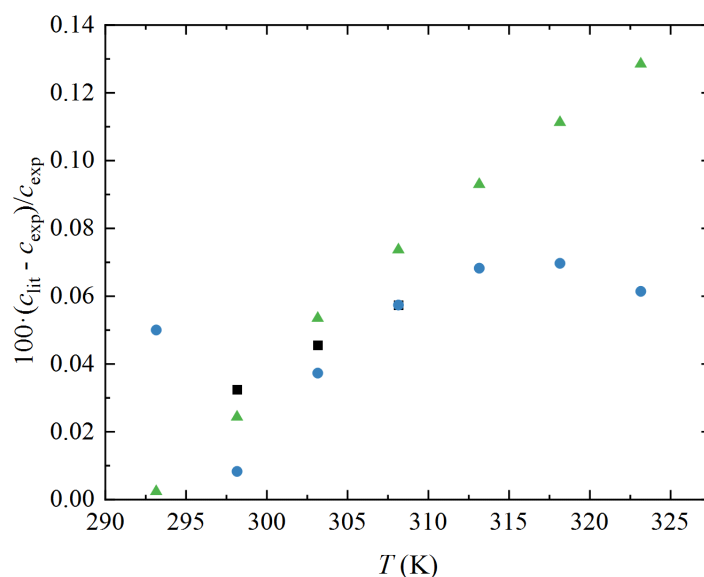
Rysunek A4.5. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[C_2py][NTf_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: ★ Dzida i in. 2019 [114] (0,018), ◻ González i in. 2015 [115] (0,047), ⊕ Benito i in. [113] (0,094).



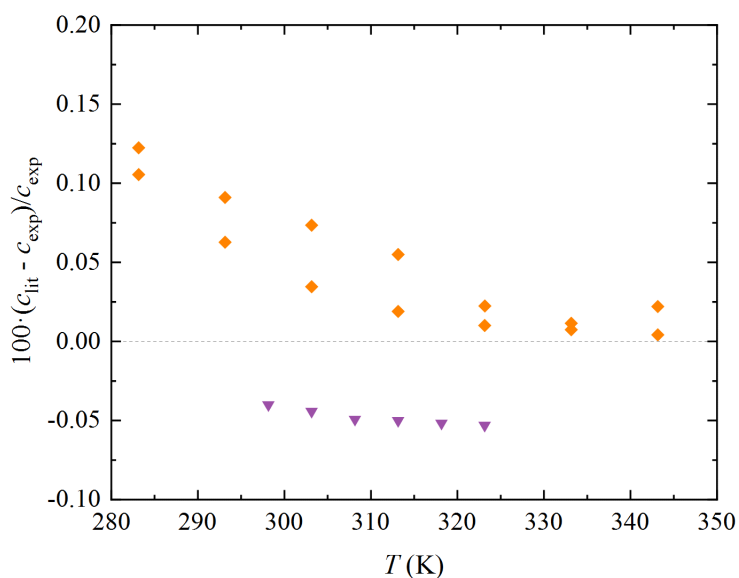
Rysunek A4.6. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[C_4py][NTf_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: ◆ Dzida i in. 2019 [114] (0,021), ■ Reinado i in. 2022 [260] (0,050).



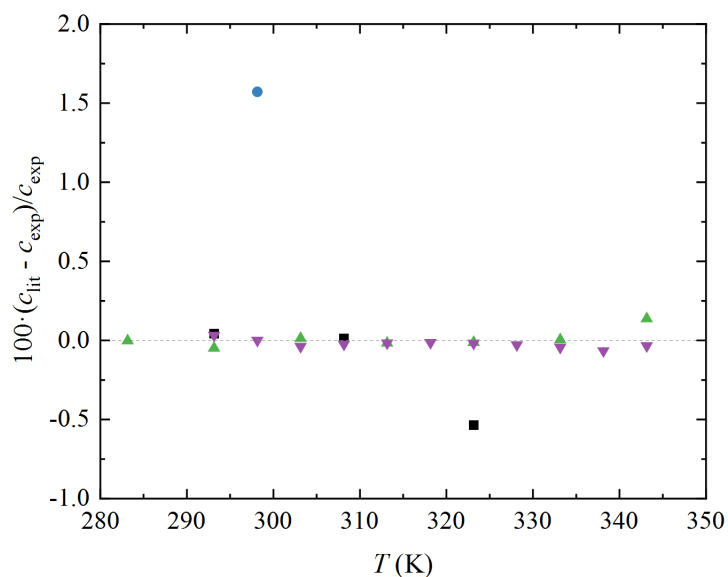
Rysunek A4.7. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[C_6py][NTf_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: ★ Dzida i in. 2019 [114] (0,0087), ● Musiał i in. 2020 [261] (0,036), ◻ Reinado i in. 2022 [260] (0,83).



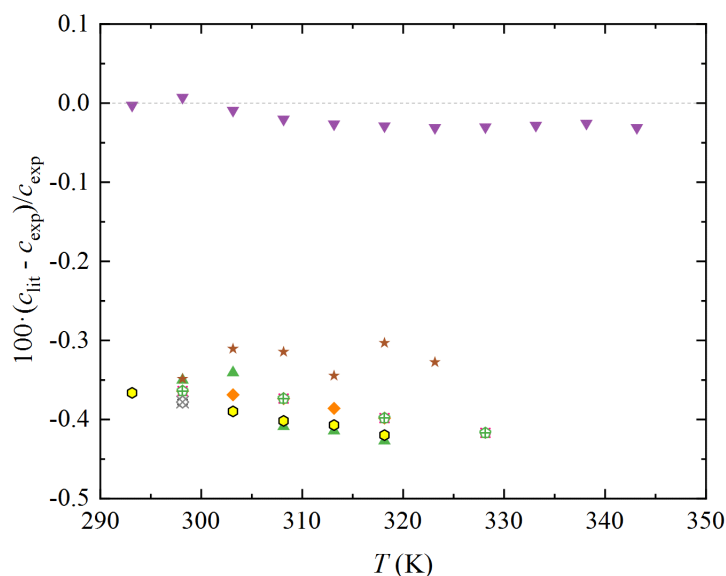
Rysunek A4.8. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[C_1^3C_4py][NTf_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: ■ González i in. 2013 [138] (0,045), ● Seoane i in. 2012 [29] (0,050), ▲ Aljasmí i in. 2022 [140] (0,050).



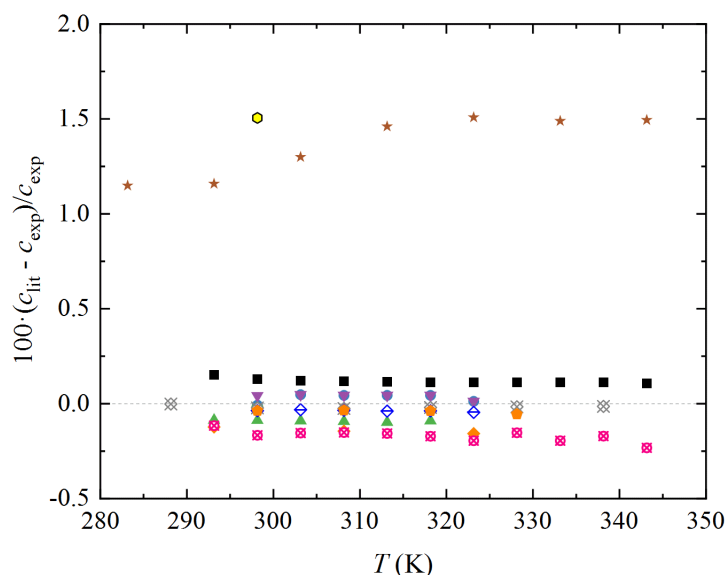
Rysunek A4.9. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[C_1C_2im][N(CN)_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: \blacklozenge Safarov i in. 2021 [262] (0,046), \blacktriangledown Fatima i in. 2021 [12] (0,048).



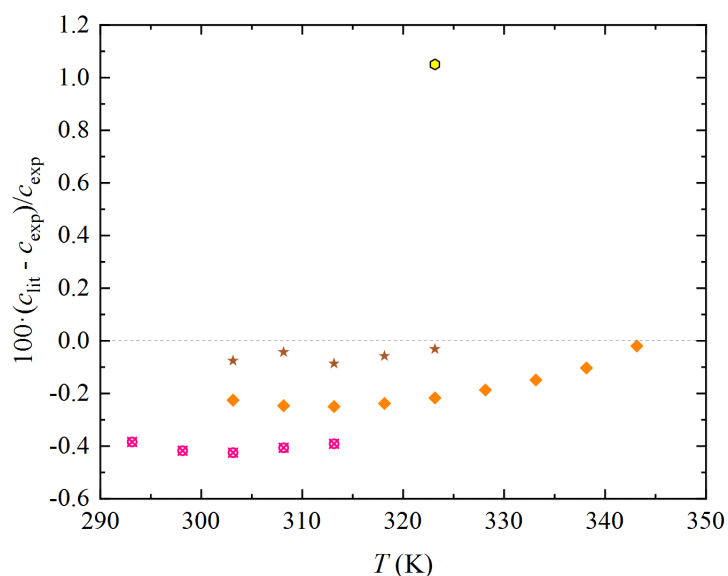
Rysunek A4.10. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[C_1C_4im][N(CN)_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: \blacksquare Calvar i in. 2012 [38] (0,20), \bullet González i in. 2012 [40] (1,6), \blacktriangle Yebra i in. 2018 [27] (0,034), \blacktriangledown Seoane i in. 2012 [29] (0,029).



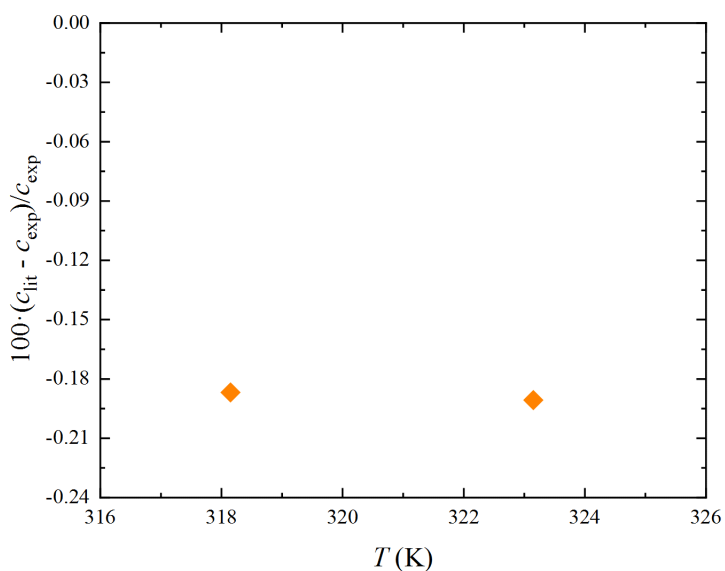
Rysunek A4.11. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[C_1C_2im][CF_3SO_3]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: ▼ Musiał i in. 2019 [67] (0,022), ▲ Aangothu i in. 2019 [82] (0,39), ◆ Aangothu i in. 2019 [81] (0,38), ● García-Miaja i in. 2009 [78] (0,39), ★ Anwar i Riyazuddeen i in. 2018 [74] (0,32), ❏ Srinivasa Reddy i in. 2017 [263] (0,39), ⊞ Srinivasa Reddy i in. 2016 [84] (0,39) prędkości dźwięku jak w pracy [263], ⊗ Vercher i in. 2007 [73] (0,38).



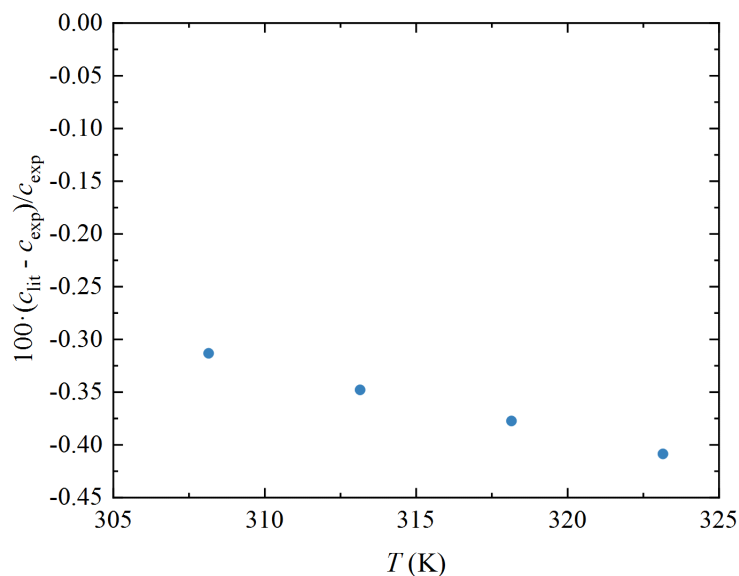
Rysunek A4.12. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[C_1C_4im][CF_3SO_3]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: ■ Musiał i in. 2019 [67] (0,12), ● Fatima i in. 2018 [101] (0,033), ▲ García-Miaja i in. 2008 [77] (0,091), ▼ Anwar 2016 [100] (0,039), ◆ González i in. 2013 [264] (0,14), ● González i in. 2012 [40] (1,5), ★ Yebra i in. [27] (1,37), ❏ Seoane i in. 2012 [29] (0,17), ⊞ Arce i in. 2004 [265] (0,023), ⊗ Vercher i in. 2012 [104] (0,017), ◆ Suneetha i in. 2017 [102] (0,038), ◆ Srinivasa-Reddy i in. 2018 [266] (0,041).



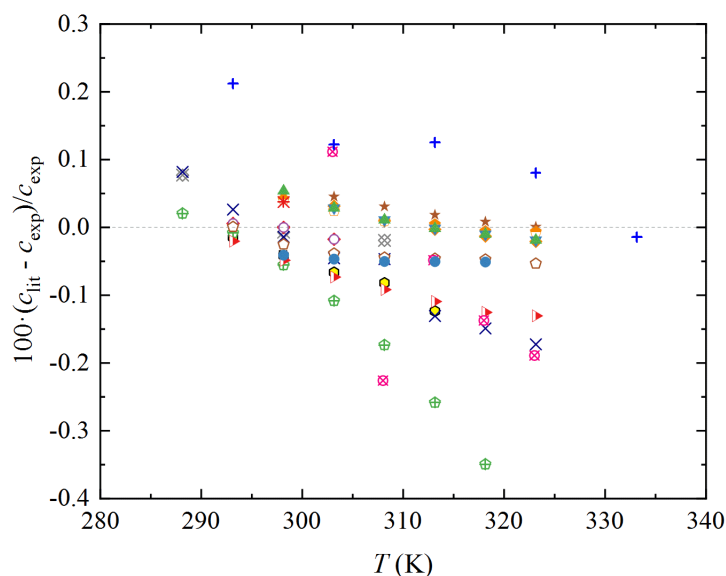
Rysunek A4.13. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[C_1C_6im][CF_3SO_3]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: ● González i in. 2014 [110] (1,1), ◆ Musiał i in. 2019 [67] (0,24), ★ Seoane i in. 2012 [29] (0,059), ⊠ Warmińska i Cichowska-Kopczyńska 2022 [267] (0,40).



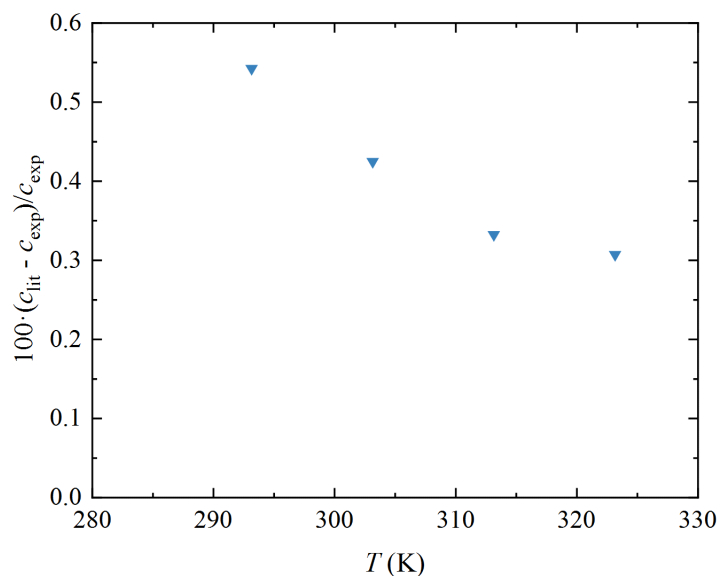
Rysunek A4.14. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: ◆ Musiał i in. 2019 [67] (0,19).



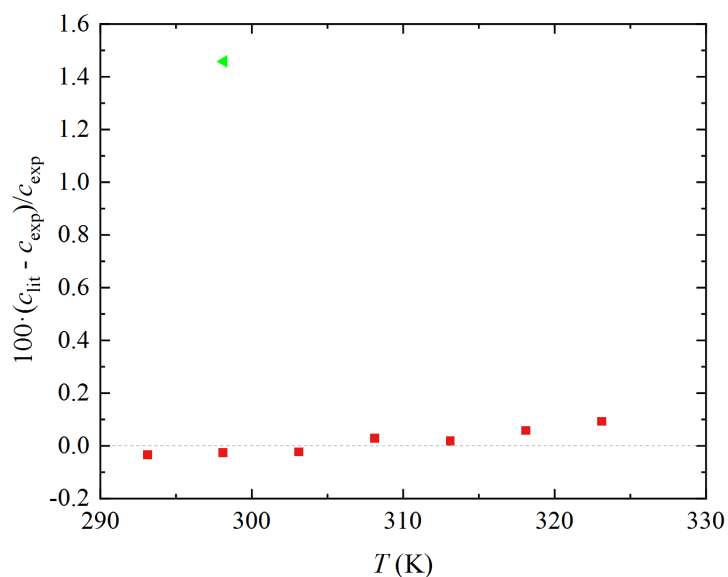
Rysunek A4.15. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: ● Zoręsbki i in. 2018 [50] (0,36).



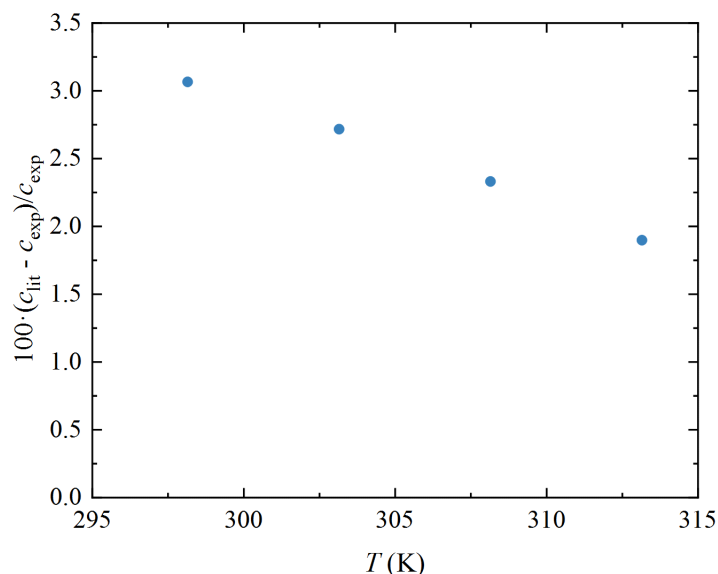
Rysunek A4.16. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[C_1C_4im][PF_6]$. W nawiasie podano wartości *AARD* względem prędkości dźwięku wyznaczonych metodą PEO. Legenda: ◆ Prathipati i in. 2021 [268] (0,016), ● Vaid i in. 2015 [269] (0,066), ★ Goddu i in. 2019 [244] (0,025), ⊕ Kumar 2008 [226] (0,14), ⊗ Pal i in. 2010 [270] (0,034) ▶ Vaid i in. 2015 [241] (0,086), × Pereiro i in. 2007 [223] (0,083), ⊕ Pereiro i in. 2007 [271] (0,0077), ⊕ AlTuwaim i in. 2014 [186] (0,015), ▼ Srinivasa Rao i in. 2018 [272] (0,014), ○ Pereiro i Rodríguez 2007 [273] (0,0077) dane identyczne jak w Pereiro i in. 2007 [271] (0,0077), ⊕ Chaudhary i in. 2012 [237] (0,037), ⊗ Singh i in. 2014 [240] (0,14) * Zafarani i in. 2007 [274], ■ Zafarani i in. 2006 [275], ● Zafarani-Moattar i in. 2005 [276] (0,048), ▲ Krishna i in. 2016 [245] (0,021), + [277] (0,11). Na rysunku dla czytelności nie zamieszczono danych Freza i in. [278] 293,15 K (-0,96), Hoga i in. 2020 [215] 288,15–313,15 K (0,45), Gomesa i in. 2005 [279] 291,15–323,15 K (1,39) oraz Ahmad Sajid i in. [280] 293,15–318,15 K (1,36).



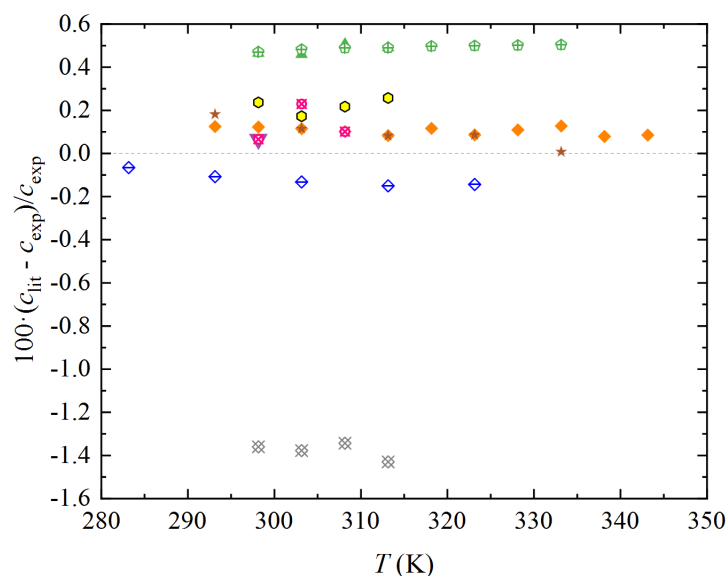
Rysunek A4.17. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla [C₁C₄pip][NTf₂]. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ■ Yebra i in. 2018 [27] (0,40).



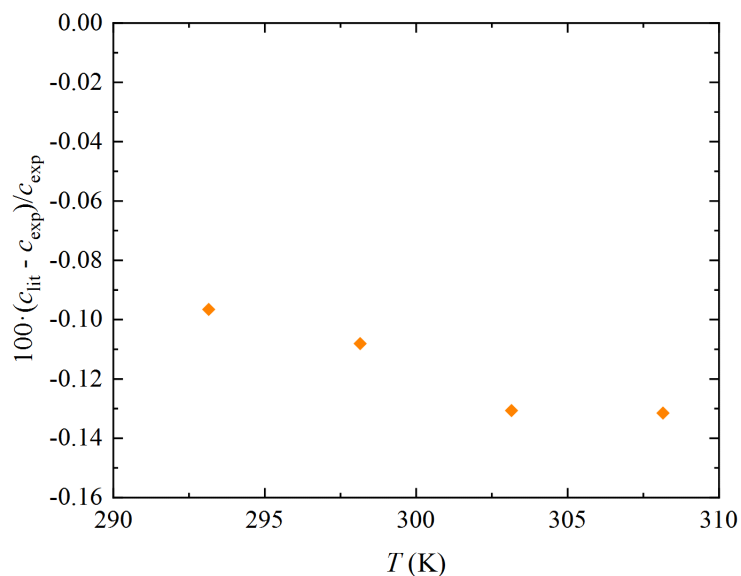
Rysunek A4.18. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla [C₁C₄pyr][N(CN)₂]. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ◀ González i in. 2012 [40], ■ González i in. 2013 [249] (0,040).



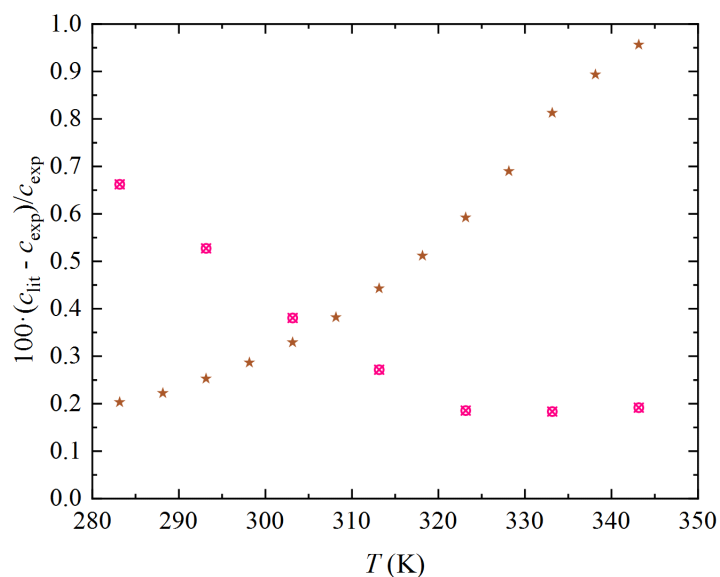
Rysunek A4.19. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[C_1C_2im][HOSO_3]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ● Bhanuprakash i in. 2018 [180] (2,50).



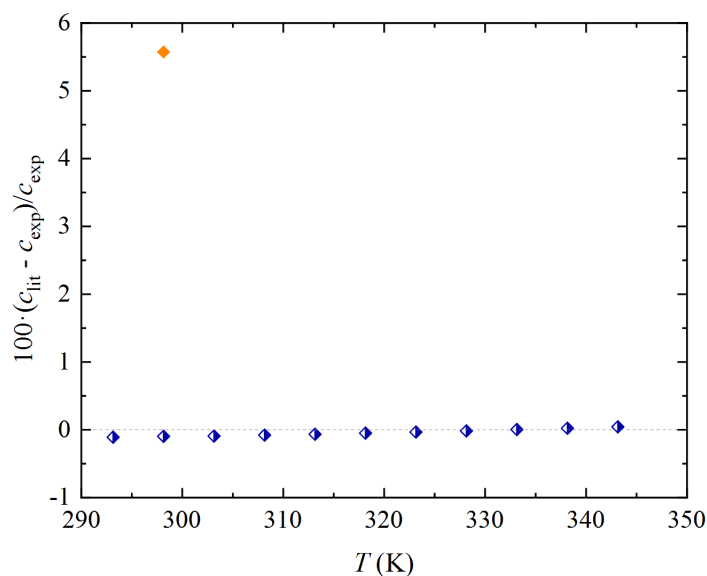
Rysunek A4.20. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[C_1C_2im][C_1OSO_3]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ▲ Alkhalidi i in. 2017 [190] (0,48), ▼ Sandhya i in. 2016 [198], ◆ Requejo i in. 2014 [184] (0,10), ● Bhanuprakash i in. 2016 [191] (0,22), ★ Masilo i Bahadur 2021 [189] (0,095), ✳ Sandhya i in. 2017 [194] (0,13), ⊕ AlTuwa'im i in. 2014 [186] (0,49), ✖ Kavitha i in. 2014 [192] (1,38), ◇ Lladosa i in. 2021 [188] (0,12).



Rysunek A4.21. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[N_{1114}][NTf_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: \blacklozenge Santos i in. 2017 [164] (0,12).



Rysunek A4.22. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[S_{222}][NTf_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: \star Ramos-Estrada i in. 2018 [146] (0,43), \blacksquare Yebra i in. 2018 [27] (0,34).



Rysunek A4.23. Odchylenia względne prędkości ultradźwięków dla $[C_1C_2im][C(CN)_3]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ◆ Domańska i in. 2013 [281], ◆ Zorębski i in. 2018 [50] (0,056).

A3 Impedancja akustyczna

Tabela A7. Impedancja akustyczna (Z) cieczy jonowych w temperaturze 25°C. Po lewej zestawiono grupy badanych ILs, po prawej uszeregowano Z w porządku rosnącym.

Substancja	Z MPa s m ⁻¹	Substancja	Z MPa s m ⁻¹
$[C_1C_2im][N(CN)_2]$	$1,9681 \pm 0,0011$	$[C_1C_8im][CF_3SO_3]$	$1,56240 \pm 0,00060$
$[C_1C_4im][N(CN)_2]$	$1,8406 \pm 0,0011$	$[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$	$1,56240 \pm 0,00060$
$[C_1C_2im][C(CN)_3]$	$1,81160 \pm 0,00060$	$[C_1C_8im][C(CN)_3]$	$1,6037 \pm 0,0010$
$[C_1C_4im][C(CN)_3]$	$1,7268 \pm 0,0011$	$[C_1C_6im][C(CN)_3]$	$1,66260 \pm 0,00060$
$[C_1C_6im][C(CN)_3]$	$1,66260 \pm 0,00060$	$[C_1C_6im][CF_3SO_3]$	$1,69400 \pm 0,00060$
$[C_1C_8im][C(CN)_3]$	$1,6037 \pm 0,0010$	$[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$	$1,71350 \pm 0,00050$
$[C_1C_2im][CF_3SO_3]$	$1,9922 \pm 0,0014$	$[N_{1114}][NTf_2]$	$1,7137 \pm 0,0014$
$[C_1C_3im][CF_3SO_3]$	$1,95490 \pm 0,00070$	$[C_6py][NTf_2]$	$1,71540 \pm 0,00070$
$[C_1C_4im][CF_3SO_3]$	$1,8085 \pm 0,0013$	$[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$	$1,71870 \pm 0,00060^b$
$[C_1C_6im][CF_3SO_3]$	$1,69400 \pm 0,00060$	$[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$	$1,7271 \pm 0,0012^a$
$[C_1C_8im][CF_3SO_3]$	$1,56240 \pm 0,00060$	$[C_1C_4im][C(CN)_3]$	$1,7268 \pm 0,0011$
$[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$	$1,56240 \pm 0,00060$	$[N_{2224}][NTf_2]$	$1,72920 \pm 0,00070^b$
$[C_2py][NTf_2]$	$1,94820 \pm 0,00080$	$[N_{2224}][NTf_2]$	$1,7310 \pm 0,0014^a$
$[C_4py][NTf_2]$	$1,80660 \pm 0,00070$	$[C_3C_4py][NTf_2]$	$1,76220 \pm 0,00070$
$[C_6py][NTf_2]$	$1,71540 \pm 0,00070$	$[C_4C_4py][NTf_2]$	$1,7700 \pm 0,0014$
$[C_1^2C_4py][NTf_2]$	$1,8325 \pm 0,0014$	$[C_1C_4pip][NTf_2]$	$1,78070 \pm 0,00070^b$
$[C_1^3C_4py][NTf_2]$	$1,76220 \pm 0,00070$	$[C_1C_4pip][NTf_2]$	$1,78420 \pm 0,0014^a$

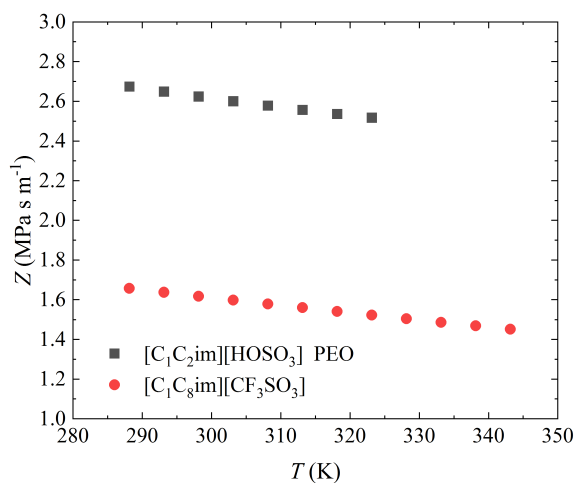
ciąg dalszy na następnej stronie

ciąg dalszy tablicy (A7)

Substancja	Z MPa s m ⁻¹	Substancja	Z MPa s m ⁻¹
[C ₁ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	1,7700 ± 0,0014	[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	1,80660 ± 0,00070
[S ₁₂₂][NTf ₂]	1,84490 ± 0,00080	[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	1,8085 ± 0,0013
[S ₂₂₂][NTf ₂]	1,8092 ± 0,0015	[S ₂₂₂][NTf ₂]	1,8092 ± 0,0015
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	1,8237 ± 0,0014	[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	1,81160 ± 0,00060
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	1,7842 ± 0,0014 ^a	[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	1,8237 ± 0,0014
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	1,78070 ± 0,00070 ^b	[C ₁ ² C ₄ py][NTf ₂]	1,8325 ± 0,0014
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	1,7137 ± 0,0014	[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	1,83510 ± 0,00050
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	1,7310 ± 0,0014 ^a	[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	1,8406 ± 0,0011
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	1,72920 ± 0,00070 ^b	[S ₁₂₂][NTf ₂]	1,84490 ± 0,00080
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	2,0646 ± 0,0016	[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	1,8966 ± 0,0015
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	1,8966 ± 0,0015	[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	1,94820 ± 0,00080
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	2,6407 ± 0,0014 ^a	[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	1,95490 ± 0,00070
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	2,6245 ± 0,0014 ^b	[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	1,9681 ± 0,0011
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	2,2480 ± 0,0013	[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	1,9737 ± 0,0014 ^b
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	1,9917 ± 0,0012	[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	1,9765 ± 0,0014 ^a
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	1,7271 ± 0,0012 ^a	[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	1,9922 ± 0,0014
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	1,71870 ± 0,00060 ^b	[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	1,9917 ± 0,0012
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	1,9764 ± 0,0014 ^a	[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	2,0646 ± 0,0016
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	1,9729 ± 0,0014 ^b	[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	2,2480 ± 0,0013
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	1,83510 ± 0,00050	[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	2,6245 ± 0,0014 ^b
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	1,71350 ± 0,00050	[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	2,6407 ± 0,0014 ^a

^a Wartość uzyskana na podstawie prędkości ultradźwięków wyznaczonej metodą DSA.

^b Wartość uzyskana na podstawie prędkości ultradźwięków wyznaczonej metodą PEO.



Rysunek A4.24. Impedancja akustyczna w funkcji T dla ILs o skrajnych wartościach Z

A4 Kryterium absorpcyjne

Poniżej w tablicy (A8) zestawiono wartości $\alpha c_0(2\pi f^{-1}) \ll 1$, czyli kryterium pozwalającego stwierdzić, czy prędkość ultradźwięków została wyznaczona przy spełnieniu warunku równowagi termodynamicznej.

Tabela A8. Kryterium $\alpha c_0(2\pi f^{-1}) \ll 1$ termodynamicznej równowagi prędkości dźwięku w cieczach jonowych w temperaturze 25°C.

Substancja	$\alpha c_0(2\pi f^{-1}) \ll 1$			
	10 MHz	21 MHz	30 MHz	35 MHz ^c
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	0,0003	0,0007	0,0010	0,0011
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	0,0007	0,0014	0,0020	0,0023
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	0,0004	0,0008	0,0012	0,0014
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	0,0007	0,0015	0,0022	0,0025
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	0,0011	0,0024	0,0034	0,0040
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	0,0020	0,0041	0,0056	0,0064
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	0,0010	0,0021	0,0030	0,0035
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	0,0018	0,0038	0,0054	0,0063
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	0,0024	0,0050	0,0072	0,0084
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	0,0051	0,0101	0,0137	
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	0,0075	0,0135	0,0174	0,0189
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	0,0085	0,0140	0,0177	0,0190
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	0,0011	0,0024	0,0033	0,0039
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	0,0019	0,0040	0,0057	0,0065
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	0,0030	0,0063	0,0090	
[C ₁ ² C ₄ py][NTf ₂]	0,0028	0,0059	0,0083	
[C ₁ ³ C ₄ py][NTf ₂]	0,0021	0,0045	0,0063	0,0073
[C ₁ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	0,0018	0,0038	0,0054	0,0062
[S ₁₂₂][NTf ₂]	0,0013	0,0028	0,0040	0,0046
[S ₂₂₂][NTf ₂]	0,0011	0,0023	0,0034	0,0039
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	0,0048	0,0098	0,0139	
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂] ^a	0,0065	0,0130	0,0180	
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂] ^b	0,0065	0,0130	0,0180	
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	0,0038	0,0080	0,0114	
[N ₂₂₂₄][NTf ₂] ^a	0,0050	0,0105	0,0148	
[N ₂₂₂₄][NTf ₂] ^b	0,0050	0,0105	0,0148	
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	0,0024	0,0050	0,0070	0,0080
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	0,0014	0,0030	0,0043	
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃] ^a	0,0230	0,0365	0,0417	
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃] ^b	0,0229	0,0362	0,0415	
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	0,0014	0,0030	0,0043	0,0050
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	0,0055	0,0114	0,0159	
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂] ^a	0,0131	0,0244	0,0315	
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂] ^b	0,0130	0,0243	0,0314	
[C ₁ C ₄ im][PF ₆] ^a	0,0067	0,0138	0,0190	
[C ₁ C ₄ im][PF ₆] ^b	0,0067	0,0138	0,0190	

ciąg dalszy na następnej stronie

ciąg dalszy tablicy (A8)

Substancja	$\alpha c_0(2\pi f^{-1}) \ll 1$			
	10 MHz	21 MHz	30 MHz	35 MHz ^c
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	0,0007	0,0014	0,0021	0,0024
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	0,0008	0,0015	0,0022	0,0025

^a Wartość uzyskana na podstawie prędkości dźwięku wyznaczonej metodą DSA.

^b Wartość uzyskana na podstawie prędkości dźwięku wyznaczonej metodą PEO.

^c Nie wyznaczono niektórych wartości α

A5 Lepkość kinematyczna i dynamiczna

Tabela A9. Dane eksperymentalne lepkości kinematycznej (ν) (średnia, por. opis w rozdziale (2.3.5)) 33 badanych ILs w funkcji T i pod ciśnieniem 100 kPa. Standardowa rozszerzona niepewność (współczynnik rozszerzenia $k = 2$ i poziomie ufności 95%) dla ν wynosi $\pm 1\%$.

Substancja	ν w T (K)						
	(m ² s)						
T	288,09	293,17	298,10	303,03	313,25	323,12	333,18
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	18,64	15,78	13,57	11,80	9,13	7,33	6,02
T	288,09	293,17	298,10	303,03	313,25	323,12	333,18
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	42,60	34,15	28,10	23,42	16,70	12,60	9,82
T	288,07	293,13	298,11	303,24	308,22	313,25	318,22
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	18,51	15,42	13,06	11,12	9,68	8,49	7,53
T	288,11	293,18	298,18	303,13	313,25	323,22	333,18
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	42,81	33,44	26,78	22,03	15,40	11,47	8,87
T	288,03	293,15	298,15	303,20	313,22	323,22	333,19
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	68,74	52,31	41,07	32,82	22,07	15,86	11,86
T	288,03	293,15	298,15	303,20	313,22	323,22	333,19
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	99,22	74,33	57,39	45,07	29,23	20,46	15,04
T	288,10	293,27	298,18	303,13	313,14	323,33	333,19
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	47,88	38,77	32,26	27,03	19,64	14,67	11,44
T	288,04	293,13	298,24	303,14	313,19	323,17	333,18
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	88,02	68,14	53,89	43,72	29,58	21,09	15,63
T	288,10	293,16	298,17	303,15	313,15	323,12	333,19
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	114,9	86,57	67,38	53,71	35,66	24,88	18,12
T	288,07	293,24	298,15	303,13	313,20	323,18	333,17
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	218,1	159,0	121,2	93,67	58,53	38,80	27,05
T	288,07	293,24	298,15	303,13	313,20	323,18	333,17
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	356,4	254,4	190,2	143,7	86,44	55,70	37,83
T	288,04	293,13	298,24	303,14	313,19	323,17	333,18
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	560,2	393,2	282,6	211,1	123,3	77,0	50,84
T	287,88	293,46	298,15	303,14	313,15	323,10	333,15
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	40,52	31,83	26,37	21,92	15,67	11,83	9,22
T	287,87	293,21	298,15	303,15	313,15	323,10	333,15
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	69,61	52,85	41,90	33,55	22,76	16,32	12,16
T	288,07	293,13	298,11	303,24	308,22	313,25	318,22
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	104,9	78,9	61,18	47,94	38,45	31,32	25,91
T	288,41	293,20	298,18	303,18	313,19	323,11	333,31
[C ₇ ² C ₄ py][NTf ₂]	116,9	88,0	67,2	52,28	33,51	22,93	16,30
T	288,09	294,02	298,28	303,26	313,25	323,22	333,09
[C ₃ ³ C ₄ py][NTf ₂]	75,6	55,36	45,16	36,12	24,32	17,26	12,82
T	288,09	293,17	298,17	303,15	313,16	323,13	333,19
[C ₁ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	65,36	50,15	39,81	31,74	21,39	15,26	11,40
T	288,10	293,20	298,18	303,17	308,12	313,23	323,17
[S ₁₂₂][NTf ₂]	40,40	32,63	26,87	22,41	19,03	16,15	12,13
T	288,10	293,16	298,18	303,16	313,15	323,12	333,19
[S ₂₂₂][NTf ₂]	34,39	27,78	22,88	19,12	13,78	10,52	8,13
T	288,09	294,02	298,28	303,26	313,25	323,22	333,09
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	193,8	132,0	102,6	77,8	47,89	31,65	22,21
T	288,09	293,16	298,17	303,15	313,27	323,24	333,20
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	262,1	185,6	135,3	101,7	60,74	39,22	26,73
T	288,10	293,20	298,18	303,17	308,12	313,23	323,21
[N ₁₁₄][NTf ₂]	129,7	96,3	73,9	57,75	45,82	37,13	25,47
T	288,10	293,27	298,18	303,13	313,14	323,33	333,19
[N ₂₂₄][NTf ₂]	210,1	148,4	108,6	82,1	49,72	32,16	22,29
T	288,09	293,17	298,17	303,15	313,16	323,13	333,19
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	98,2	72,5	55,17	43,14	27,83	19,21	13,86
T	288,10	293,17	298,18	303,16	313,08	323,22	333,19
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	51,80	40,29	32,04	26,11	18,08	13,05	9,90
T	288,10	293,27	298,18	303,13	313,14	323,33	333,19
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	3103	2064	1385	935	497,9	287,0	180,6
T	288,07	293,13	298,11	303,24	308,22	313,25	318,22
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	96,9	75,1	59,65	47,82	39,28	32,61	27,44
T			298,18	303,15	313,15	323,12	333,19
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]			212,5	156,0	90,1	56,02	37,46
T	288,10	293,17	298,18	303,16	313,08	323,22	333,19
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	842,4	541,7	378,3	272,4	151,7	90,4	58,80
T	288,09	293,16	298,17	303,15	313,27	323,24	333,20

ciąg dalszy na następnej stronie

A5. LEPKOŚĆ KINEMATYCZNA I DYNAMICZNA

ciąg dalszy tablicy A9

Substancja	ν w T (K) ($\text{m}^2 \text{ s}$)						
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	400,8	280,3	203,0	151,0	88,0	55,70	37,26
T	288,41	293,20	298,18	303,18	313,19	323,11	333,31
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	49,25	42,31	35,13	29,88	21,89	16,93	13,32
T	288,09	293,16	298,17	303,15	313,27	323,24	333,20
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	43,52	35,36	29,59	24,96	18,27	14,08	11,10

Tabela A10. Dane eksperymentalne lepkości dynamicznej (η_s) (średnia, por. opis w rozdziale (2.3.5)) 33 badanych ILs w funkcji T i pod ciśnieniem 100 kPa.

Substancja Substancja	η_s^a w T (K) $\text{m}^2 \text{ s}$						
T	288,090	293,167	298,100	303,028	313,254	323,121	333,184
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	20,65	17,42	14,94	12,96	9,96	7,96	6,49
T	288,09	293,17	298,10	303,03	313,25	323,12	333,18
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	45,42	36,30	29,78	24,75	17,54	13,16	10,19
T	288,070	293,130	298,110	303,240	308,220	313,250	318,220 333,180
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	20,15	16,72	14,12	11,98	10,40	9,09	8,04 5,80
T	288,105	293,179	298,178	303,133	313,254	323,215	333,180
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	45,14	35,14	28,05	23,00	15,97	11,82	9,09
T	288,030	293,146	298,150	303,200	313,220	323,220	333,185
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	70,62	53,57	41,92	33,39	22,31	15,92	11,84
T	288,03	293,146	298,15	303,2	313,22	323,22	333,185
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	101,9	76,11	58,58	45,86	29,54	20,55	15,01
T	288,103	293,272	298,178	303,127	313,135	323,332	333,192
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	66,60	53,75	44,60	37,25	26,90	19,97	15,49
T	288,040	293,130	298,240	303,140	313,190	323,174	333,183
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	118,5	91,44	72,10	58,32	39,21	27,78	20,47
T	288,095	293,163	298,176	303,150	313,150	323,124	333,190
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	150,0	112,7	87,46	69,50	45,86	31,80	23,02
T	288,070	293,238	298,146	303,130	313,200	323,175	333,170
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	265,2	194,0	148,2	114,7	71,73	47,45	32,93
T	288,070	293,238	298,146	303,130	313,200	323,175	333,170
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	426,4	303,3	226,1	170,3	101,8	65,18	43,99
T	288,040	293,130	298,240	303,140	313,190	323,174	333,183
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	647,6	453,1	324,6	241,7	140,2	87,1	57,11
T	287,880	293,460	298,150	303,140	313,150	323,100	333,150
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	62,62	49,02	40,48	33,54	23,83	17,87	13,84
T	287,870	293,210	298,150	303,150	313,150	323,100	333,150
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	101,5	76,8	60,70	48,45	32,66	23,27	17,23
T	288,070	293,130	298,110	303,240	308,220	313,250	318,220 333,180
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	146,0	109,5	84,6	66,06	52,81	42,88	35,36 21,25
T	288,407	293,198	298,183	303,175	313,190	323,112	333,305
[C ₁ ² C ₄ py][NTf ₂]	167,9	126,1	96,0	74,4	47,38	32,21	22,75
T	288,086	294,023	298,279	303,259	313,250	323,223	333,087
[C ₃ ³ C ₄ py][NTf ₂]	107,6	78,4	63,81	50,87	34,03	24,00	17,71
T	288,090	293,166	298,173	303,150	313,164	323,130	333,189
[C ₄ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	92,9	71,1	56,22	44,68	29,92	21,20	15,73
T	288,102	293,196	298,183	303,167	308,117	313,233	323,170 333,190
[S ₁₂₂][NTf ₂]	60,89	49,02	40,23	33,45	28,31	23,94	17,86 13,72
T	288,095	293,163	298,176	303,155	313,152	323,124	333,191
[S ₂₂₂][NTf ₂]	50,56	40,70	33,40	27,83	19,93	15,11	11,60
T	288,086	294,023	298,279	303,259	313,25	323,223	333,087
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	274,9	186,5	144,6	109,3	66,9	43,93	30,64
T	288,090	293,162	298,172	303,150	313,270	323,236	333,197
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	363,7	256,8	186,7	139,8	83,0	53,25	36,06
T	288,102	293,196	298,183	303,167	308,117	313,233	323,211 333,190
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	181,8	134,6	102,9	80,2	63,41	51,22	34,91 25,00
T	288,102	293,196	298,183	303,167	308,117	313,233	323,211 333,190
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	181,8	134,6	102,9	80,2	63,41	51,22	34,91 25,00
T	288,103	293,272	298,178	303,127	313,135	323,332	333,192
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	283,2	199,3	145,4	109,6	65,94	42,37	29,18
T	288,090	293,166	298,173	303,150	313,164	323,130	333,189
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	155,7	114,6	86,9	67,8	43,43	29,79	21,37
T	288,095	293,170	298,176	303,159	313,080	323,223	333,190
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	78,6	60,92	48,28	39,20	26,97	19,34	14,56

ciąg dalszy na następnej stronie

ciąg dalszy tablicy (A10)

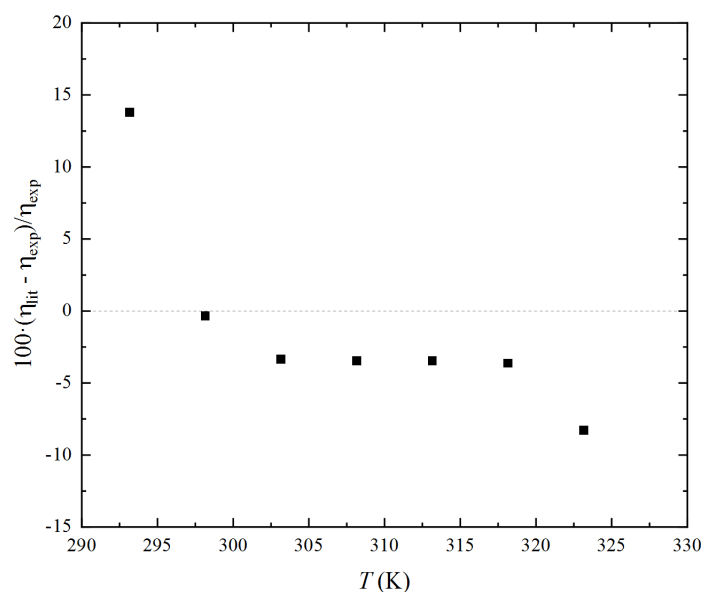
Substancja	η_s^a w T (K)							
Substancja	$m^2 s$							
T	288,103	293,272	298,178	303,127	313,135	323,332	333,192	
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	4253	2822	1889	1273	675	387	242	
T	288,070	293,130	298,110	303,240	308,220	313,250	318,220	333,180
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	124,9	96,5	76,5	61,13	50,07	41,45	34,79	21,90
T			298,176	303,150	313,150	323,124	333,190	
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]			258,8	189,4	108,8	67,26	44,72	
T	288,095	293,170	298,176	303,159	313,080	323,223	333,190	
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	971,5	622,9	433,7	311,3	172,4	102,1	66,02	
T	288,090	293,162	298,172	303,150	313,270	323,236	333,197	
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	551,6	384,6	277,7	205,9	119,3	75,0	49,88	
T	15,257	20,048	25,033	30,025	40,04	49,962	60,155	
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	50,17	42,99	35,59	30,19	22,00	16,92	13,24	
T	288,090	293,162	298,172	303,150	313,270	323,236	333,197	
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	44,07	35,70	29,78	25,04	18,22	13,96	10,94	

Tabela A11. Współczynniki dopasowania funkcji (2.5) dla lepkości dynamicznej (η_s), odchylenia standardowe od linii regresji (δ) i współczynniki determinacji (R^2).

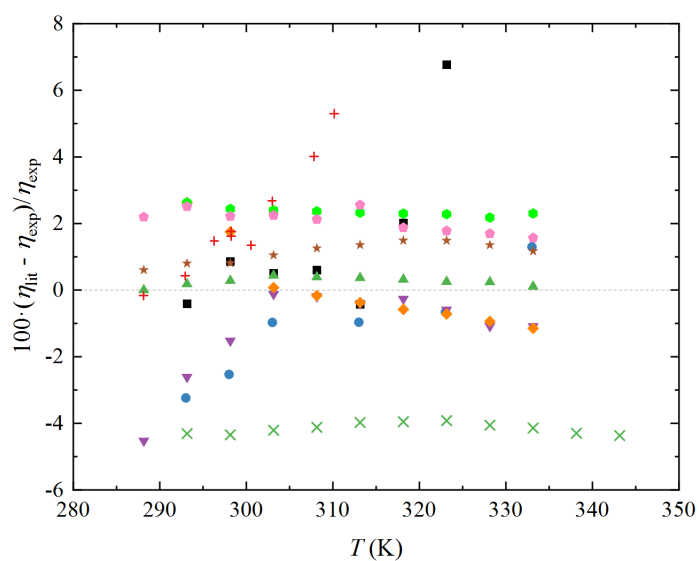
Substancja	$\eta_{s,0}$	\pm	B	\pm	T_0	\pm	δ	R^2
	mPa s		K		K		mPa s	
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	0,260	0,013	550	14	162,4	1,8	0,012	1
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	0,2027	0,0092	639	12	170	1,3	0,017	1
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	0,264	0,017	485	16	176,2	2,1	0,017	1
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	0,277	0,015	500	12	189,9	1,4	0,025	1
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	0,189	0,012	619	15	183,5	1,5	0,029	1
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	0,160	0,027	688	42	181,5	3,8	0,084	1
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	0,161	0,012	850	23	147	2,2	0,026	1
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	0,1344	0,0032	828,6	6,6	169,58	0,55	0,022	1
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	0,180	0,024	788	36	170,9	3,1	0,067	1
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	0,0679	0,0064	1107	29	154,0	2,0	0,039	1
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	0,0712	0,0053	1109	22	160,5	1,5	0,031	1
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	0,0634	0,0029	1168	14	161,52	0,87	0,019	1
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	0,289	0,025	622	24	172,2	2,5	0,041	1
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	0,207	0,012	699	15	175,1	1,5	0,030	1
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	0,1344	0,0032	828,6	6,6	169,54	0,55	0,012	1
[C ₁ ² C ₄ py][NTf ₂]	0,1537	0,0045	785,5	7,8	176,13	0,65	0,015	1
[C ₁ ³ C ₄ py][NTf ₂]	0,1795	0,0058	733,1	8,7	173,45	0,79	0,016	1
[C ₁ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	0,172	0,029	720	44	173,8	4,1	0,079	1
[S ₁₂₂][NTf ₂]	0,159	0,012	803	23	153,1	2,2	0,029	1
[S ₂₂₂][NTf ₂]	0,216	0,033	668	43	165,7	4,5	0,47	1
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	0,176	0,010	777	15	182,5	1,2	0,95	0,99990
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	0,1211	0,0055	891	12	176,85	0,89	0,91	0,99995
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	0,191	0,015	760	21	177,3	1,8	0,048	1
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	0,159	0,012	775	19	184,7	1,5	0,043	1
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	0,2328	0,0073	668,2	7,7	185,38	0,70	0,048	0,99632
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	0,220	0,013	660	16	175,8	1,5	0,029	1
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	0,40	0,18	930	110	187,9	7,3	0,24	1
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	0,1982	0,0052	786,1	7,3	166,11	0,65	0,014	1
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	0,165	0,038	821	60	186,6	4,7	0,074	1
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	0,183	0,044	850	58	188,8	4,1	0,14	1
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	0,1019	0,0028	999,7	7,6	171,8	0,52	0,013	1
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	0,090	0,049	1060	200	122	18	0,014	0,99997
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	0,246	0,037	640	43	164,8	4,7	0,057	0,99999

Tabela A12. Energia aktywacji lepkości dynamicznej ($E_{\eta,s}$) w $T = 298,15$ K.

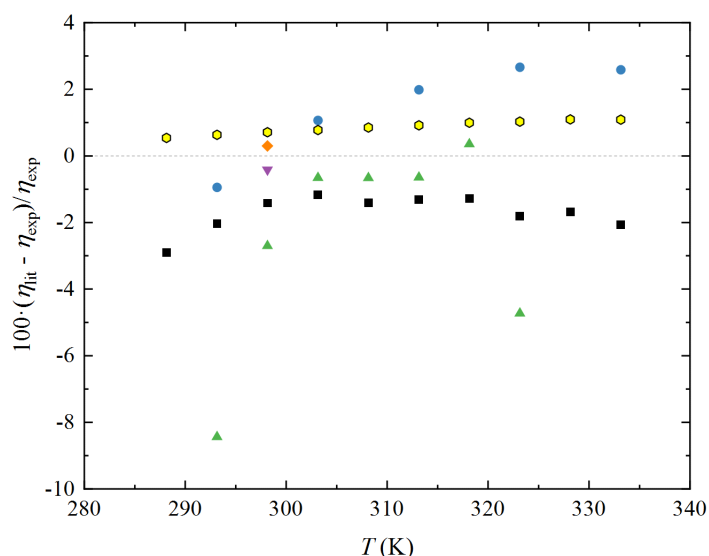
Substancja	$E_{\eta,s}$	\pm
	kJ mol ⁻¹	
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	21,00	0,46
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	27,14	0,65
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	23,05	0,55
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	29,39	0,92
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	32,32	0,91
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	34,49	0,93
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	26,13	0,45
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	31,25	0,62
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	33,25	0,77
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	36,83	0,67
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	40,05	0,78
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	42,69	0,84
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	27,16	0,66
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	31,64	0,78
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	34,53	0,79
[C ₁ ² C ₄ py][NTf ₂]	35,76	0,86
[C ₁ ³ C ₄ py][NTf ₂]	32,28	0,78
[C ₁ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	31,96	0,78
[S ₁₂₂][NTf ₂]	34,53	0,49
[S ₂₂₂][NTf ₂]	26,84	0,49
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	38,8	1,0
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	40,8	1,0
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	35,30	0,86
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	40,2	1,1
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	35,36	0,98
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	30,33	0,77
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	56,2	1,0
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	31,20	0,69
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	41,5	1,1
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	47,0	1,3
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	42,29	0,95
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	24,19	0,33
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	25,15	0,57



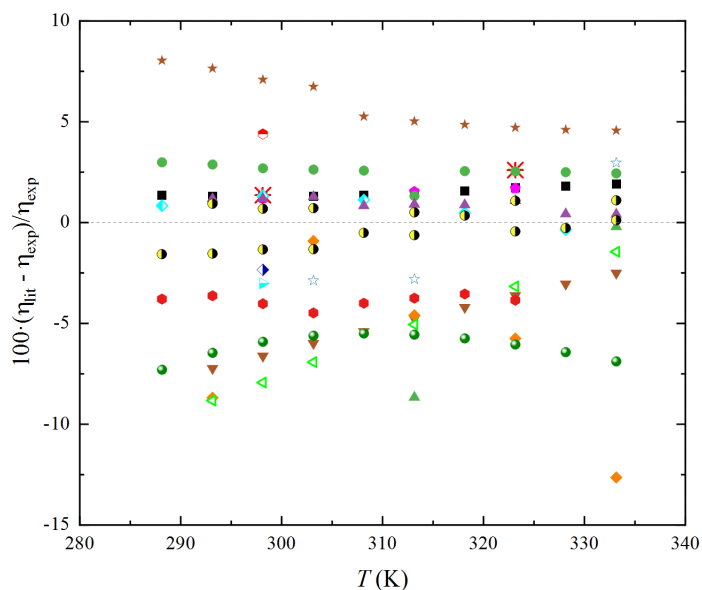
Rysunek A4.25. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1^2C_4py][NTf_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ■ Bittner i in. 2012 [118] (5,2).



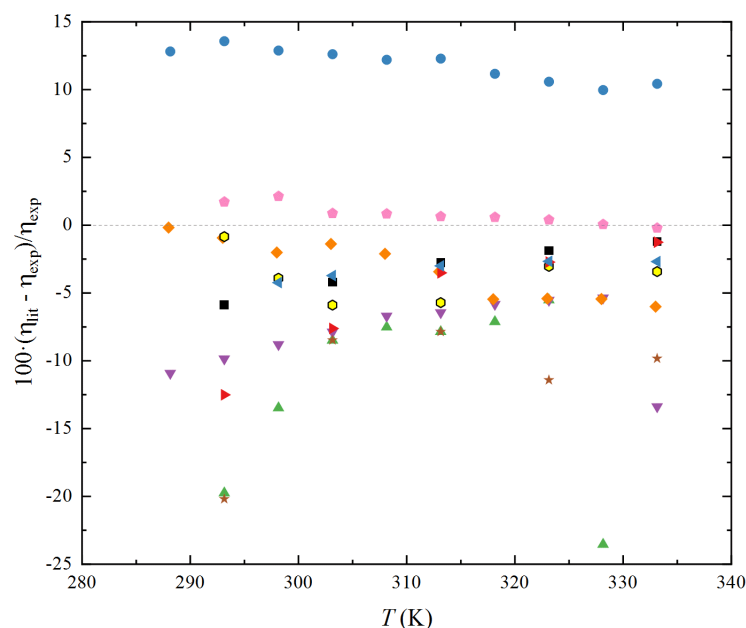
Rysunek A4.26. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1^3C_4py][NTf_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ■ Bittner 2012 [118] (1,7), ● Crosthwaite i in. 2004 [282] (1,6), ▲ Oliveira i in. 2010 [120] (0,26), ▼ Zhang i in. 2012 [136] (1,2), ◆ Seoane i in. 2012 [29] (0,93), ● Rodrigues i in. 2016 [134] (2,4), ● Bhattacharjee i in. 2014 [135] (1,1), ◆ Dakkach i in. 2018 [133] (2,1).



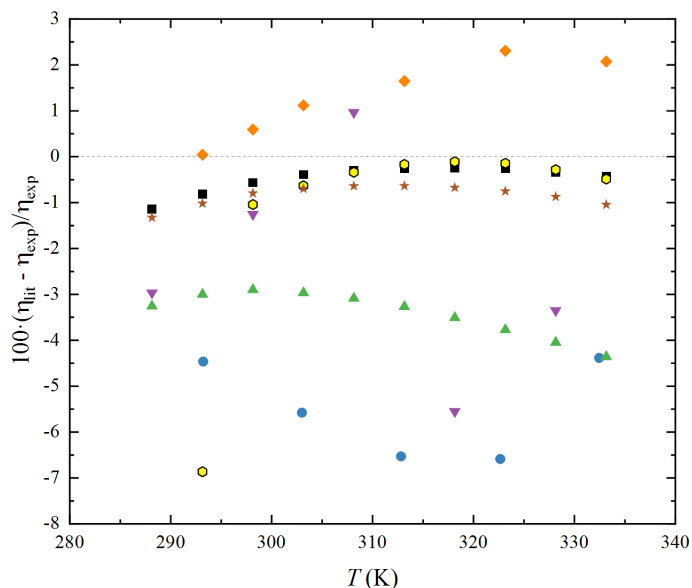
Rysunek A4.27. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1^4C_4py][NTf_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ● Larriba i in. 2013 [142] (1,9), ● Oliveira i in. 2010 [120] (0,86), ◆ i ▼ Andanson i in. 2016 [143] (0,41) i (0,30), ■ Liu i in. 2012 [141] (1,7), ▲ Bittner i in. 2012 [118] (2,6),



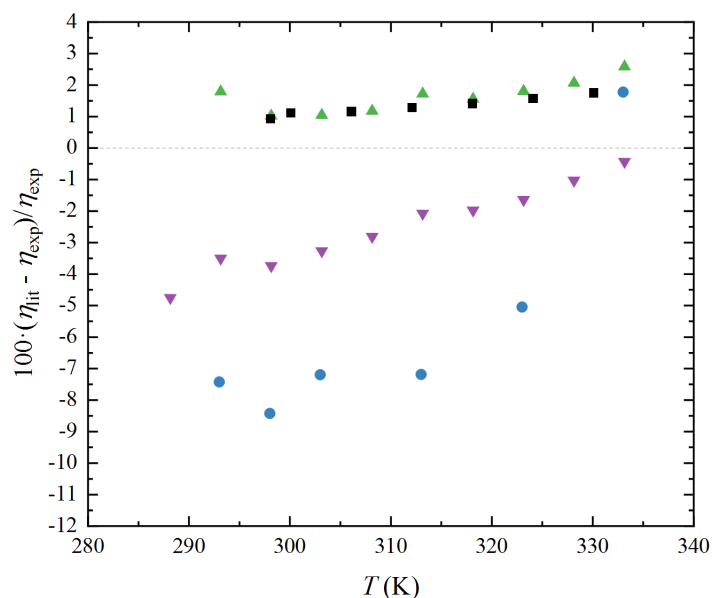
Rysunek A4.28. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_4im][N(CN)_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ■ Almeida i in. 2016 [26] (1,5), ☆ Yusoff i in. 2013 [36] (2,9), ▲ Foo i in. 2015 [39] (4,4), ▼ Zheng i in. 2021 [7] (4,8), ◆ Sanchez i in. 2009 [31] (6,5), ► McHale i in. 2008 [43] (3,0), ★ Carvalho i in. 2010 [25] (5,9), ☆ Mirzaei i in. 2017 [41] (1,5), ● Kakinuma i in. 2017 [283] (6,1), ◄ Lariiba i in. 2013 [142] (5,6), * Schiflett i in. 2012 [37] (2,0), ◆ Caldaro i in. 2015 [34] (0,83), ● Neves i in. 2013 [4] (2,5), ▲ Seoane i in. 2012 [29] (0,91), ● Engelmann i in. 2012 [24] (0,82), ● Fendt i in. 2011 [284] (4,4), ● Zec i in. 2016 [28] (3,9), ◆ Yuan i in. 2018 [285] (2,3).



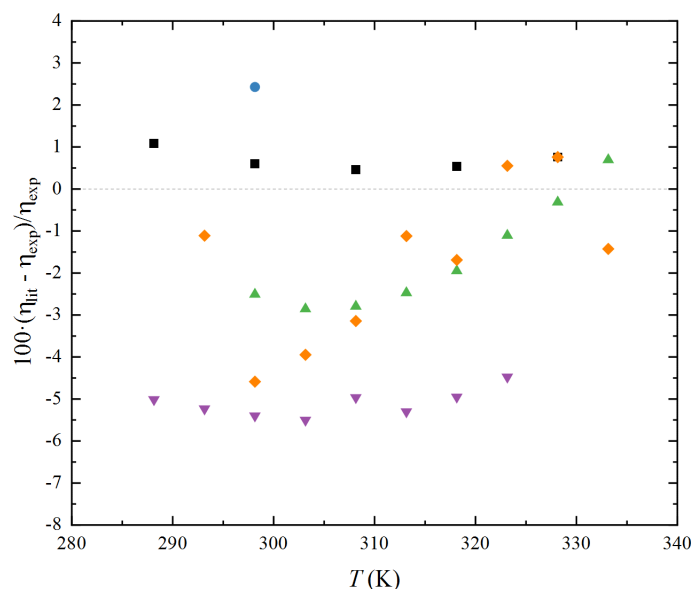
Rysunek A4.29. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_4im][CF_3SO_3]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: ■ Yadav i in. 2018 [96] (3,2), ● Almeida i in. 2016 [26] (12), ▲ Paez i in. 2017 [93] (12), ▼ Soldatović i in. 2017 [94] (8,1), ◆ Kakinuma i in. 2017 [283] (3,2), ◐ Tokuda i in. 2006 [103] (3,8), ★ Shamsipur i in. 2010 [95] (12), ◆ Seoane i in. 2012 [29] (0,8), ► Seddon i in. 2002 [236] (5,5), ◀ Sequeira i in. 2021 [90] (3,3).



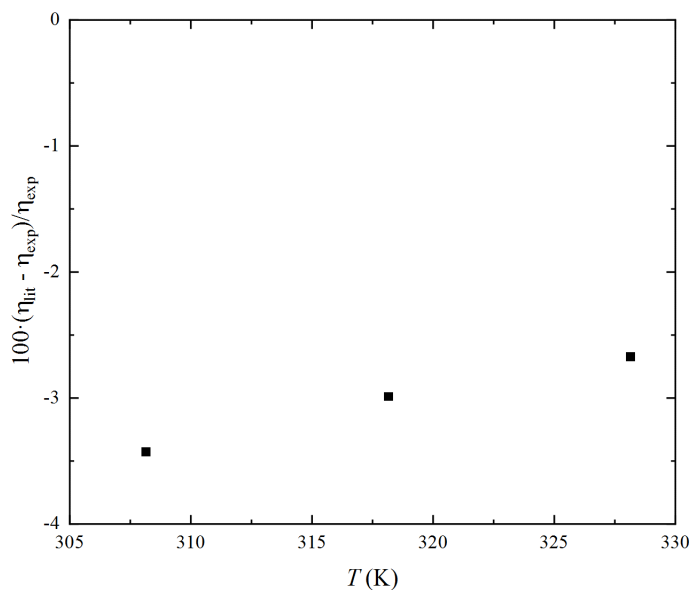
Rysunek A4.30. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_4im][C(CN)_3]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: ■ Almeida i in. 2016 [26] (0,47), ● Bi i in. 2015 [286] (5,5), ▲ Carvahlo i in. 2010 [25] (3,4), ▼ Królikowski 2016 [56] (2,8), ◆ Larriba i in. 2016 [57] (1,3), ◐ Zubeir i in. 2015 [55] (1,1), ★ Neves i in. 2013 [4] (0,85),



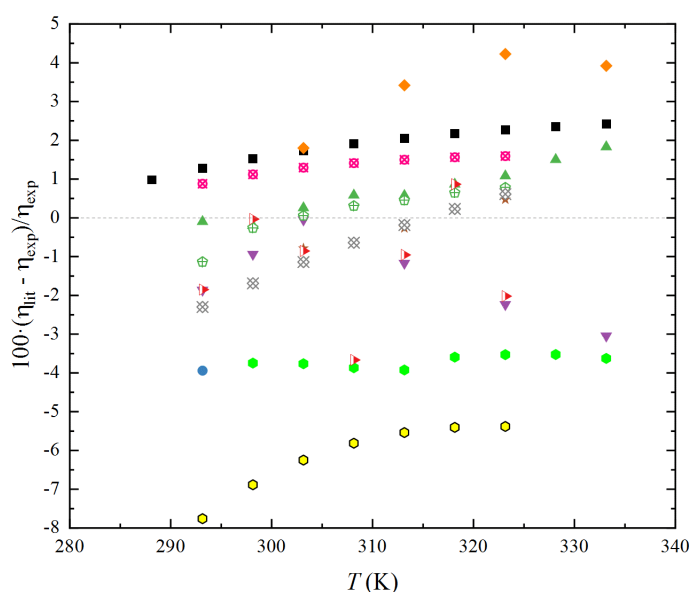
Rysunek A4.31. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_4pip][NTf_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ■ Sanchez i in. 2017 [155] (1,3), ▲ Rodriguez i in. 2016 [134] (1,6), ▼ Bhattacharjee i in. 2014 [135] (2,5), ● Song i in. 2019 [156] (6,2).



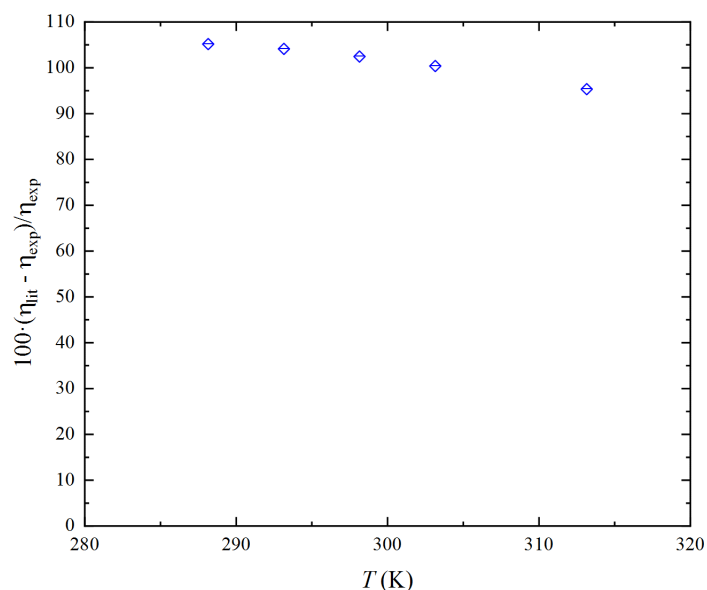
Rysunek A4.32. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ■ Nazet i in. 2017 [124] (0,69), ● McHale i in. 2008 [43] (2,4), ▲ Królikowska i in. 2014 [250] (1,8), ▼ Zec i in. 2015 [248] (5,1), ◆ Gonzalez i in. 2013 [249] (2,0).



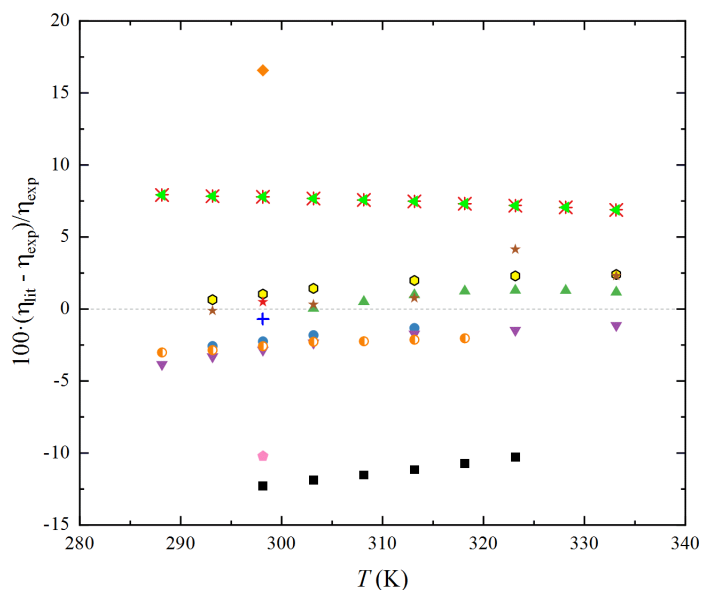
Rysunek A4.33. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_4pyr][C(CN)_3]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ■ Domańska i in. 2014 [257] (3,0).



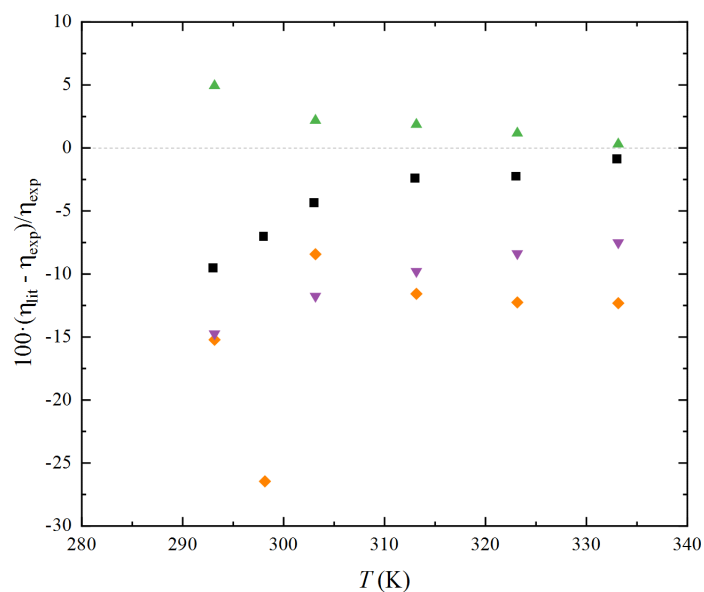
Rysunek A4.34. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_4py][NTf_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ■ Nazet i in. 2017 [124] (1,9), ● Qing-Shan i in. 2011 [287] (3,7), ● Yamaguchi i in. 2019 [288], ▲ Zeng i in. 2015 [123] (0,78), ▼ Tokuda i in. 2006 [103] (1,6), ◆ Larriba i in. 2012 [125] (3,3), ◆ Noda i in. 2001 [127] (6,2), ★ Wang i in. 2018 [128] (0,51), ⊠ Oliveira i in. 2010 [120] (1,3), ⊠ Yunus i in. 2010 [122] (0,52), ⊠ Reinado i in. 2022 [260] (0,97), ▶ Bittner i in. 2012 [118] (1,5).



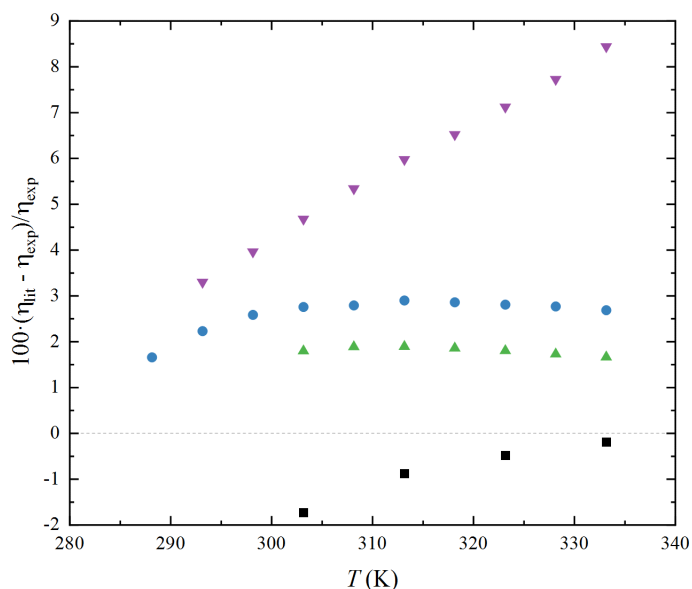
Rysunek A4.35. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_{10}im][CF_3SO_3]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: \diamond Seddon i in. 2002 [236] (101).



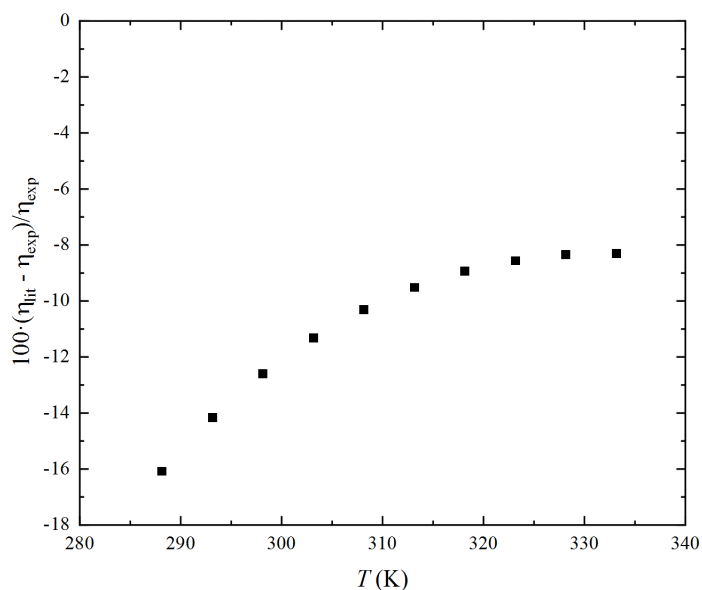
Rysunek A4.36. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_2im][N(CN)_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: \blacksquare Fatima i in. 2021 [12] (11), \bullet Zheng i in. 2021 [7] (2,0), \blacktriangle Quijada-Maldonado i in. 2012 [8] (0,93), \blacktriangledown Schreiner i in. 2010 [14] (2,4), \blacklozenge Stoppa i in. 2010 [22] (17), \blacklozenge Larriba i in. 2012 [125] (1,6), \star Lepre i in. 2019 [16] (1,5), \blacklozenge Pamies i in. 2019 [289] (10), \star Huang i in. 2019 [18] (0,50), $+$ Mei i in. 2018 [20] (0,71), \star Neves i in. 2013 [4] (7,5), \bullet Vataščin i in. 2017 [11] (2,5), \blacktriangleleft Freire i in. 2011 [3] (7,5).



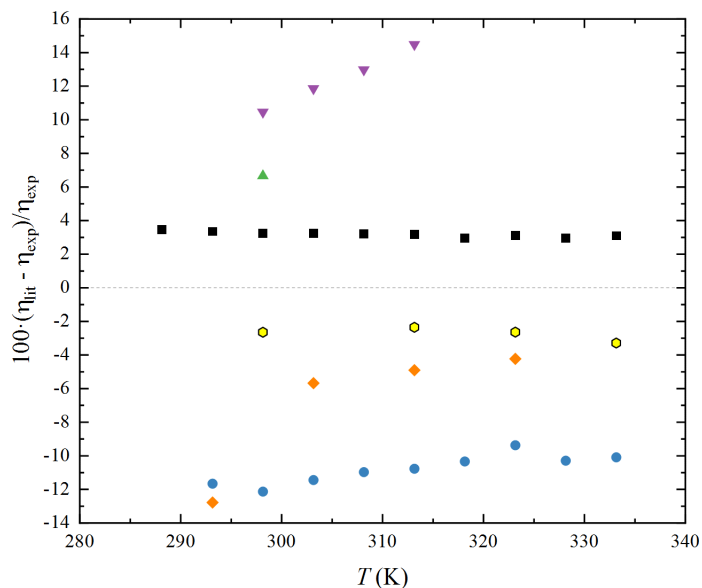
Rysunek A4.37. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_2im][(C_2O)_2PO_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: ■ Fortin i in. 2013 [290] (4,4), ◆ Wan Normazlan i in. 2014 [206] (14), ▲ Hiraga i in. 2015 [202] (2,1), ▼ de Pablo i in. 2018 [203] (10).



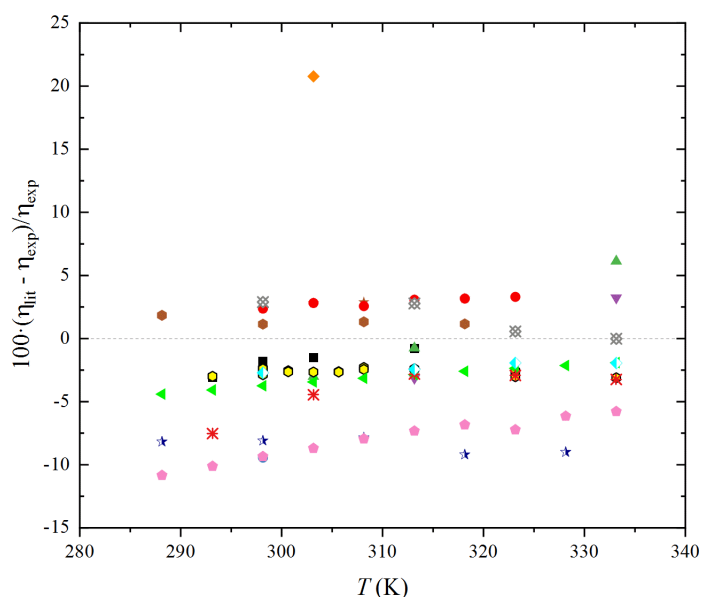
Rysunek A4.38. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_2im][(C_1O)_2PO_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: ■ Hiraga i in. 2015 [202] (0,82), ● Vataščin i Dohnal 2020 [187] (2,6), ▲ Freire i in. 2011 [3] (1,8), ▼ Gong i in. 2012 [199] (5,9).



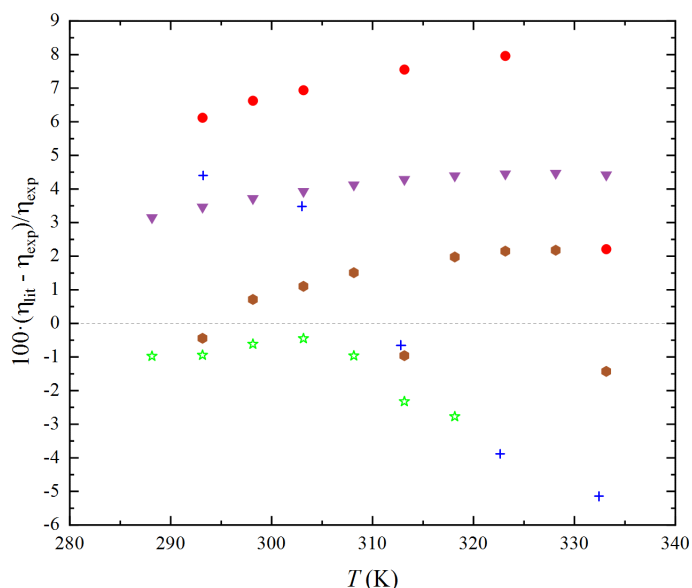
Rysunek A4.39. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla [C₁C₂im][HOSO₃]. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ■ Costa i in. 2011 [177] (11).



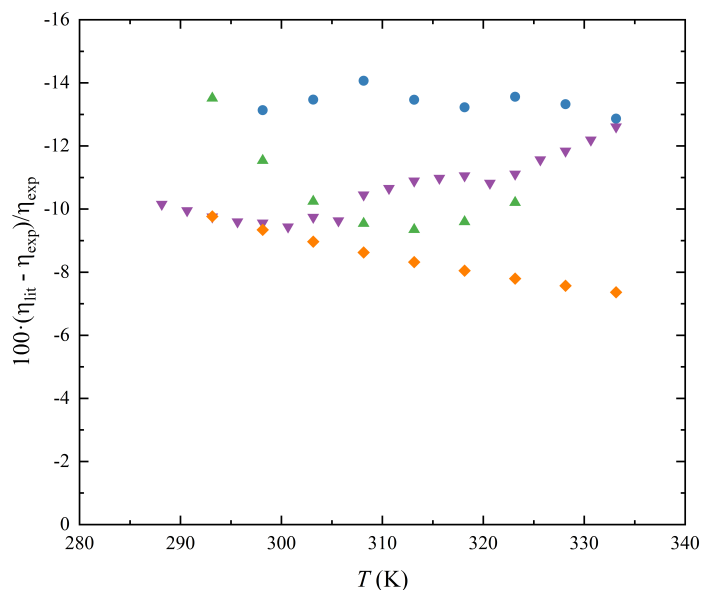
Rysunek A4.40. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla [C₁C₂im][C₁OSO₃]. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ■ Costa i in. 2011 [177] (3,2), ● Requejo i in. 2014 [184] (11), ▲ Andanson i in. 2014 [42] (20), ▼ Kavitha i in. 2014 [192] (13), ◆ Lladosa i in. 2021 [188] (6,9), ● Mbondo Tsamba i in. 2014 [72] (2,7).



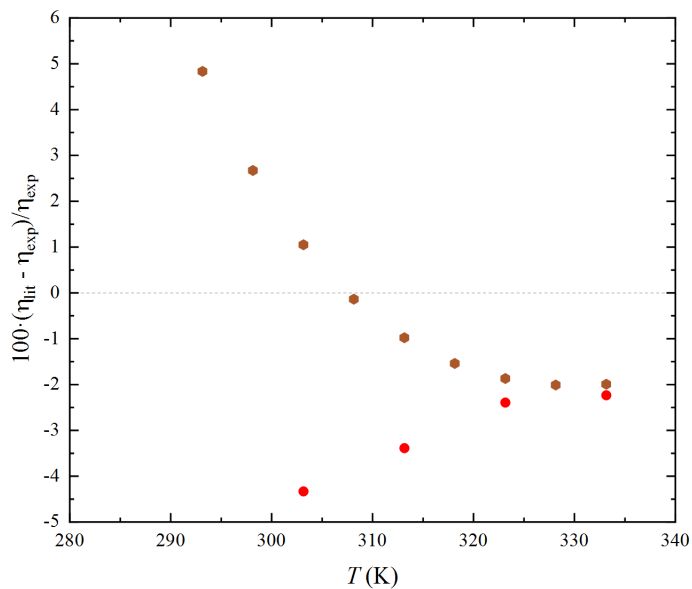
Rysunek A4.41. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_2im][CF_3SO_3]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ■ Nordness i in. 2019 [83] (1,8), ● Aranowski i in. 2016 [291] (9,4), ▲ Yusoff i in. 2013 [36] (3,3), ▼ Foo i in. 2015 [39] (3,2), ◆ Morgan i in. 2005 [292] (21), ● Vuksanovic i in. 2013 [85] (1,4), ★ Anwar i in. 2018 [74] (2,9), ● Fatima i in. 2020 [76] (2,9), ● Harris i Kanakubo 2016 [68] (2,7), ★ Rodríguez i Brennecke 2006 [71] (8,5), ◆ Wei i in. 2019 [69] (8,0), ✖ Mbondo Tsamba i in. 2014 [72] (1,6), ◀ Freire i in. 2011 [3] (3,1), ✖ Seddon i in. 2002 [236] (4,2), ◆ Sequeira i in. 2020 [63] (2,3).



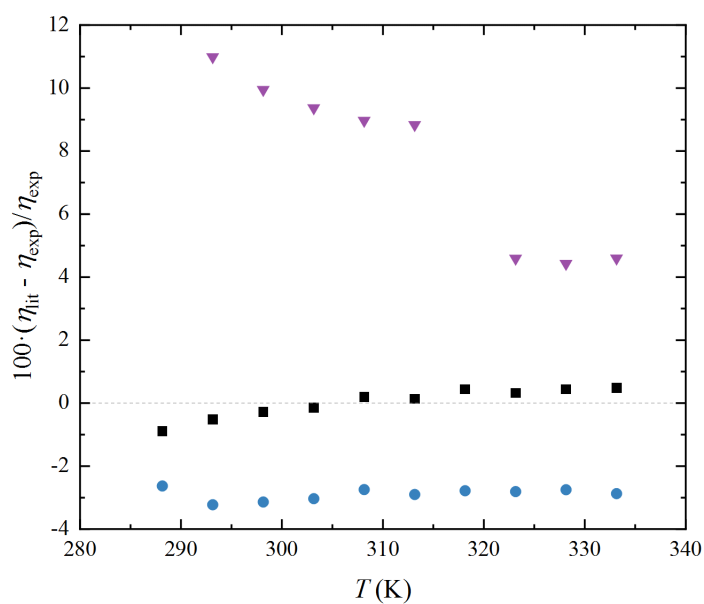
Rysunek A4.42. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_2im][C(CN)_3]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ● Tomé i in. 2014 [293] (1,4), + Bi i in. 2014 [286] (3,5), ● Larriba i in. 2013 [9] (6,2), ▼ Neves i in. 2013 [4] (4,0), ☆ Vataščin i Dohnal 2015 [52] (1,3).



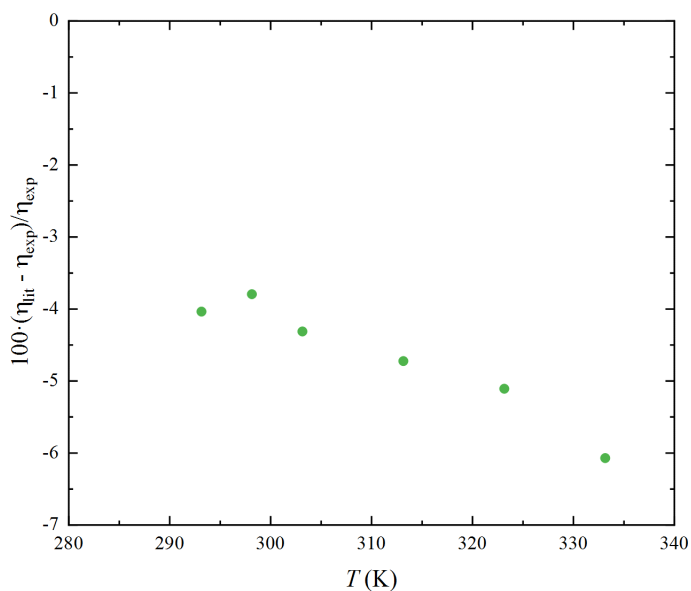
Rysunek A4.43. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1^2C_4py][NTf_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ● Qing-Shan i in. 2011 [287] (13), ◆ González i in. 2015 [115] (8,4), ▲ Bittner i in. 2012 [118] (10), ▼ Benito i in. 2014 [113] (11).



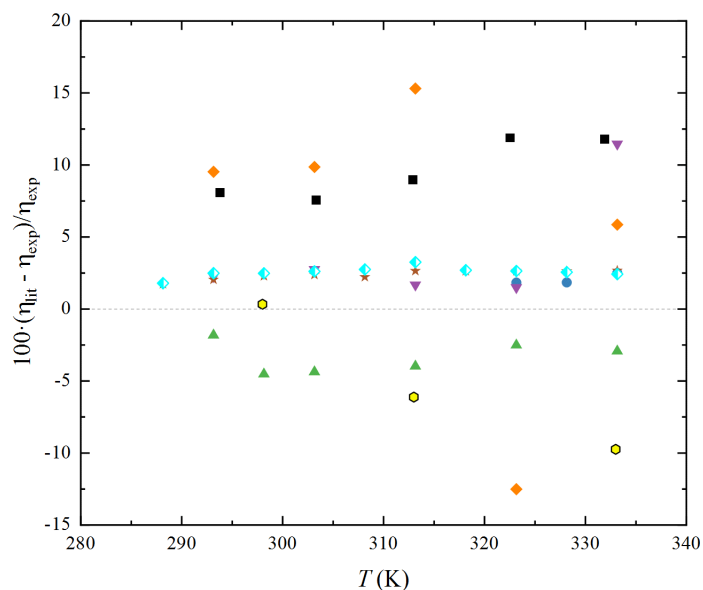
Rysunek A4.44. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_6im][CF_3SO_3]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ● Seoane i in. 2012 [29] (1,9), ● Sequeira 2021 [90] (3,1).



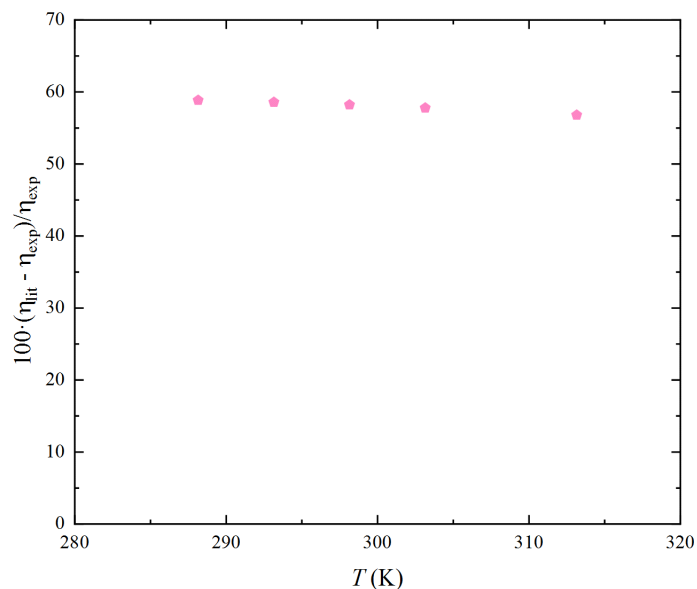
Rysunek A4.45. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_2(OH)im][NTf_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ■ Liu i in. 2015 [170] (0,38), ● Liu i in. 2020 [171] (2,9). Na rysunku nie zamieszczono danych od Jin i in. 2008 [294] ze względu na wysoką wartość odchylenia -21 %.



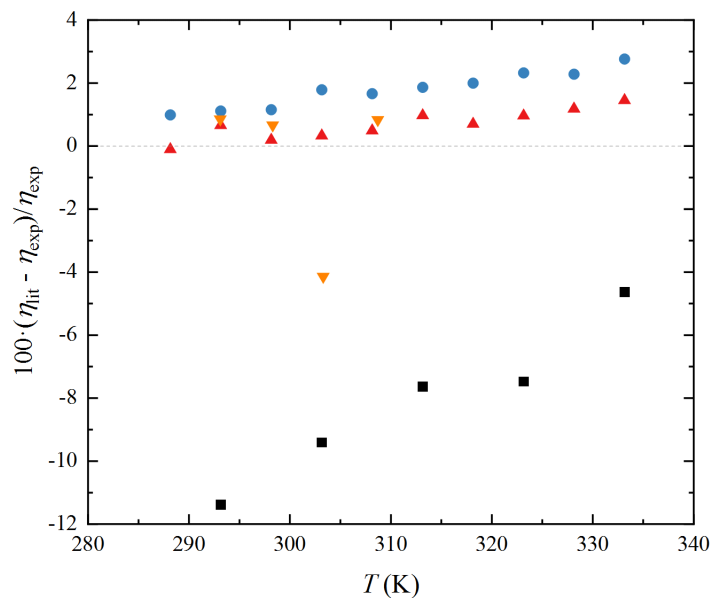
Rysunek A4.46. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_2(C_1O)im][NTf_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ● Chen i in. 2016 [175] (4,7).



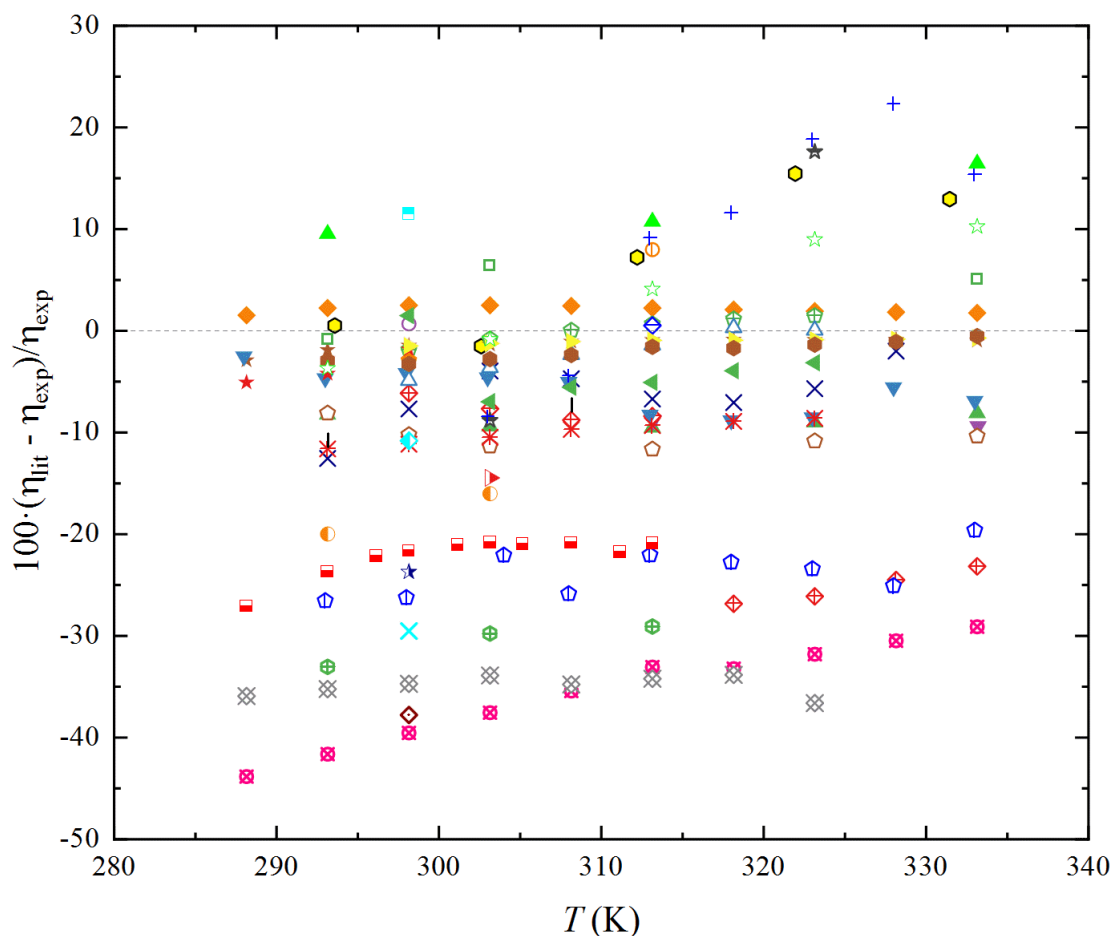
Rysunek A4.47. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[N_{1114}][NTf_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ■ Jacquemin i in. 2006 [158] (10), ● Domańska i in. 2014 [160] (2,1), ▲ Tokuda i in. 2006 [103] (3,4), ▼ Deng i in. 2011 [161] (3,9), ◆ Le i in. 2015 [168] (11), ◊ Liu i in. 2012 [163] (5,4), ★ Bhattacharjee i in. 2014 [144] (2,4), ◆ Dakkach i in. 2018 [133] (2,6).



Rysunek A4.48. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_8im][CF_3SO_3]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: ◆ Seddon i in. 2002 [236] (58).



Rysunek A4.49. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[\text{C}_1\text{C}_3\text{pip}][\text{NTf}_2]$. W nawiasie podano procentowe wartości *AARD*. Legenda: ■ Yadav i in. 2018 [96] (8,1), ● Seki i in. 2019 [150] (1,8), ▲ Bhattacharjee i in. 2014 [135] (0,71).



Rysunek A4.50. Odchylenia względne lepkości dynamicznej dla $[C_1C_4im][PF_6]$. W nawiasie podano procentowe wartości AARD. Legenda: + Singh i in. 2014 [240], ▲ Yadav i in. 2018 [96] (8,9), ▼ Qiao i in. 2011 [214] (9,1), ◆ Almeida i in. 2016 [26] (2,1), ● Jacquemin i in. 2006 [158] (7,5), ★ Salgado i in. 2014 [216] (1,3), ☒ Fan i in. 2016 [224] (36), ⊕ Goddu i in. 2019 [244] (1,0), ⊗ Geng i in. 2008 [234] (35), ◇ Kodama i in. 2018 [295] (0,51), ► Morgan i in. 2005 [292] (15), × Paez i in. [93] (6,3), ⬠ Li i in. 2007 [230] (17), ◌ Wang i in. 2005 [296] (5,9), ▼ Kakinuma i in. 2017 [283] (5,9), ○ Yamaguchi i in. 2019 [288] (0,70), ◌ Tokuda i in. 2006 [103] (10), ★ Bennett i in. 2016 [297] (12), ◀ Moosavi i in. 2014 [246] (4,4), ⊕ Trenzado i in. 2018 [298] (31), ✱ Pereiro i in. 2007 [223] (10), × Jin i in. 2008 [294] (30), ⬠ Zhang i in. 2007 [299] (38), ● Branco i in. 2002 [300] (18), △ Moosavi i in. 2015 [247] (2,1), ◌ McFarlane i in. 2005 [301] (12), † Koller i in. 2020 [218] (9,0), ◆ Nakamura i in. 2010 [302] (11), ★ Harris i in. 2005 [222] (3,7), ► AlTuwaim i in. 2014 [186] (1,0), ⊕ Baker i in. 2001 [303] (24), ● Rocha i in. 2013 [219] (2,0), + Singh i in. 2014 [240] (13), ◌ Jiquin i in. 2007 [304] (22), ☆ Seddon i in. 2002 [236] (5,6), ◌ Tomida i in. 2006 [217] (4,1), ▲ Tomida i in. 2007 [305] (12), ★ Zafarani-Moattar i in. 2007 [274]. Na rysunku nie uwzględniono danych od Huddlestone'a et al. [306] (62), od Atilhana [307] (36), skrajna wartość w serii (60) oraz [308] (62) ze względu na odchylenia przekraczające 60%.

A6 Izobaryczna i izochoryczna pojemność cieplna

Tabela A13. Izobaryczna pojemność cieplna (C_p) ILs w funkcji T , która dotychczas nie została opublikowana. Pomiary wykonał mgr Krzysztof Cwynar [309]. Por. dyskusja w rozdz. (2.4.2)

Substancja	C_p w T (K)						
	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	320,5	322,8	324,9	326,8	328,6	330,1	331,4
[S ₂₂₂][NTf ₂]	548,4	550,3	552,2	554,3	556,5	558,7	561,0
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	583,0	585,9	589,0	592,3	595,6	599,0	602,6
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	605,0	609,0	613,0	617,0	621,0	625,0	630,0
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	532,6	535,1	537,9	540,9	544,2	547,7	551,5
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	544,9	547,0	549,1	551,3	553,5	555,7	558,0
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	320,5	322,8	324,9	326,8	328,6	330,1	331,4

Tabela A14. Współczynniki dopasowania funkcji (2.4) dla izobarycznej pojemności cieplnej (C_p), oraz odchylenia standardowe od linii regresji (δ). Ze względu na znaczący szum aparaturowy nie podano niepewności poszczególnych współczynników, gdyż nie mają sensu fizycznego.

Substancja	a_0	a_1	a_2	δ
	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-2}$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-3}$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	-8,25276	1,84324	-0,00251	0,10
[S ₁₂₂][NTf ₂] ^a	-121,72	3,7401	-0,00529	0,14
[S ₂₂₂][NTf ₂]	583,3	-0,6099	0,0016745	0,15
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	614,96	-0,80203	0,0023636	0,83
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	442,63	0,31014	0,00083064	0,14
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	816,00	-2,4180	0,00495	0,14
[N ₂₂₂₄][NTf ₂] ^a	-62,435	3,9017	-0,00486	0,28
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	512,13	-0,1820	0,0010026	0,11
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	-146,5	2,7070	-0,0038	0,10
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃] ^a	-303,26	4,6477	0,00674	0,12
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃] ^a	-276,19	4,8142	0,00694	0,13
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃] ^a	114,49	1,5866	-0,00174	0,10
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂] ^a	34,249	1,8031	-0,00199	0,16
[C ₁ ² C ₄ py][NTf ₂] ^a	56,902	2,9278	-0,00375	0,10
[C ₁ ³ C ₄ py][NTf ₂] ^a	-94,540	3,7503	-0,00497	0,19
[C ₁ ⁴ C ₄ py][NTf ₂] ^a	-202,38	4,4574	-0,00611	0,14
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂] ^a	-65,838	3,6033	-0,00499	0,12
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃] ^a	107,01	-0,26318	0,00165	0,07

^a Dane już opublikowane [310].

Tabela A15. Molowa izobaryczna pojemność cieplna C_p wraz ze źródłem danych oraz właściwa izobaryczna pojemność cieplna c_p ILs w temperaturze 298,15 K uszeregowana w porządku rosnącym

Substancja	C_p J mol ⁻¹ K ⁻¹	Substancja	c_p J kg ⁻¹ K ⁻¹
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	322,8 ±3,2 [309]	[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	1073 ±11
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	376 ±19 [311]	[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	1136 ±11
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	339,3 ±3,4 [50]	[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	1233 ±12
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	417,4 ±8,3 [309]	[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	1297 ±13
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	483 ±10 [309]	[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	1330 ±13
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	542 ±11 [309]	[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	1341 ±13
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	346,0 ±3,5 [67]	[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	1343 ±13
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	393,7 ±4,0 [309]	[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	1349 ±13
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	408,0 ±4,1 [67]	[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	1350 ±14
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	480,0 ±4,8 [67]	[C ₄ ³ py][NTf ₂]	1352 ±14
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	540,0 ±5,0 [67]	[C ₄ ⁴ py][NTf ₂]	1355 ±14
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	610,5 ±6,1 [67]	[S ₁₂₂][NTf ₂]	1357 ±14
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	478,6 ±4,8 [114]	[S ₂₂₂][NTf ₂]	1378 ±14
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	540,2 ±5,4 [114]	[C ₄ ² py][NTf ₂]	1386 ±14
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	599,5 ±6,0 [114]	[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	1387 ±14
[C ₄ ² py][NTf ₂]	596,5 ±6,0 [309]	[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	1395 ±28
[C ₄ ³ py][NTf ₂]	581,8 ±5,8 [309]	[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	1415 ±14
[C ₄ ⁴ py][NTf ₂]	583,3 ±5,8 [309]	[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	1436 ±29
[S ₁₂₂][NTf ₂]	522,9 ±5,0 [309]	[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	1436 ±14
[S ₂₂₂][NTf ₂]	550,3 ±6,0 [309]	[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	1525 ±15
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	585,9 ±6,0 [309]	[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	1550 ±16
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	609 ±12 [309]	[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	1563 ±16
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	535,1 ±5,4 [309]	[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	1639 ±16
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	668,4 ±7,0 [309]	[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	1686 ±17
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	547,0 ±5,0 [309]	[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	1741 ±17
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	565,2 ±6,0 [309]	[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	1763 ±18
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	322,8 ±3,3 [309]	[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	1820 ±36
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	347,4 ±3,0 [201]	[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	1832 ±92
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	411,3 ±4,0 [201]	[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	1822 ±18
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	465,9 ±4,7 [50]	[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	1864 ±19
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	408,0 ±8,2 [312]	[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	1879 ±38
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	394,9 ±4,0 [309]	[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	1896 ±19
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	433,0 ±4,0 [309]	[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	1900 ±38

Tabela A16. Izochoryczna pojemność cieplna (C_V) 33 badanych ILs w funkcji T oraz średnie niepewności.

Substancja Substancja	Metoda Metoda	C_V w T (K)							
		$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$							
		293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	±
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	PEO	265	266,8	268,6	270,2	271,7	273,1	274,4	3,3
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	PEO	317	319	321	325	327	329	331	19
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	PEO	278,1	279,8	281,6	283,4	285,2	287,2	289,2	3,5
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	DSA	349,1	351,7	354,3	356,6	358,8	361,0	363,0	8,5
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	PEO	407,7	411,2	414,3	417,2	419,6	421,8	423,8	9,9
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	DSA	461	465	468	471	474	476	478	11
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	293	295,1	297,3	299,6	302,1	304,6	307,2	3,6
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	337	340,1	343,0	345,7	348,2	350,6	352,7	4,1
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	350,3	353,2	356,3	359,5	362,8	366,2	369,8	4,3
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	416,6	419,5	422,6	425,9	429,4	433,2	437	4,9
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	470,6	473,8	477,2	480,9	484,9	489,1	493,7	5,6
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	532,7	536,4	540,3	544,4	548,8	553,5	558,4	6,4
[C ₂ py][NTf ₂]	PEO	409,1	411,2	413,6	416,1	418,9	421,8	424,9	4,9
[C ₄ py][NTf ₂]	PEO	466,4	469,1	472,1	475,3	478,6	482,3	486,1	5,6
[C ₆ py][NTf ₂]	PEO	520,0	523,1	526,4	529,9	533,7	537,6	541,8	6,2
[C ₂ ² C ₄ py][NTf ₂]	DSA	515,6	519,3	522,9	526,2	529,4	532,5	535,3	6,2
[C ₃ ³ C ₄ py][NTf ₂]	PEO	503,1	507,3	511,3	515,0	518,6	521,9	525,0	6,0
[C ₁ ¹ C ₄ py][NTf ₂]	DSA	501,9	506,2	510,3	514,1	517,6	520,9	523,8	6,0
[S ₁₂₂][NTf ₂]	PEO	454,5	457,7	460,6	463,3	465,8	468	470	5,4
[S ₂₂₂][NTf ₂]	DSA	478,3	480,3	482,4	484,6	487,1	489,4	492,0	5,6
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	DSA	510,1	513,2	516,6	520,1	523,6	527,3	531,1	6,0
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	DSA	530	534	538	542	546	550	556	12
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	PEO	529,6	533,7	537,9	542,2	546,5	551,0	555,4	6,0
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	DSA	467,9	470,5	473,5	476,6	480,1	483,7	487,7	5,6
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	DSA	583,2	588,6	593,7	598,5	603,1	607,6	611,7	6,9
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	PEO	583,3	588,7	593,8	598,6	603,2	607,7	611,9	6,9
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	DSA	472,3	474,6	476,9	479,3	481,7	484,2	486,8	6,0
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	DSA	482,4	485,9	489,2	492,1	494,9	497,5	499,8	6,0
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	DSA	278,5	281	283,2	285,3	287,1	288,8	290,1	4,0
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	PEO	279,1	281,5	283,6	285,6	287,4	288,9	290,2	4,0
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	DSA	294,6	296,7	298,8	301,0	303,2	305,5	307,8	3,7
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	PEO	357,4	359,3	361,4	363,4	365,5	367,6	369,9	4,3
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	DSA	407,2	410,2	413,1	416,0	419,0	422,0	425,0	5,1
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	PEO	407,6	410,4	413,3	416,2	419,2	422,1	425,1	5,1
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	DSA	347,7	350,6	353,4	356,3	359,1	362,0	364,8	8,4
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	PEO	347,9	350,8	353,5	356,4	359,3	362,2	365	8,4
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	PEO	337,5	340,8	343,9	346,9	349,9	352,8	355,6	4,0
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	PEO	365,7	368,6	371,6	374,4	377,1	379,9	382,5	4,6

Tabela A17. Iloraz izobarycznej i izochorycznej pojemności cieplnej (C_p/C_V) 33 badanych ILs w funkcji T oraz średnie niepewności.

Substancja	Metoda	C_p/C_V w T (K)								
		293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	±	
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	PEO	1,194	1,193	1,191	1,189	1,188	1,187	1,185	0,015	
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	PEO	1,18	1,18	1,15	1,17	1,17	1,17	1,17	0,10	
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	PEO	1,214	1,213	1,211	1,209	1,208	1,205	1,204	0,015	
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	DSA	1,188	1,187	1,185	1,183	1,182	1,180	1,179	0,028	
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	PEO	1,177	1,176	1,174	1,172	1,171	1,169	1,168	0,028	
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	DSA	1,17	1,17	1,17	1,16	1,16	1,16	1,16	0,10	
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	1,174	1,172	1,171	1,17	1,168	1,166	1,165	0,036	
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	1,159	1,158	1,156	1,155	1,153	1,152	1,151	0,014	
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	1,157	1,155	1,154	1,152	1,150	1,149	1,147	0,014	
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	1,145	1,144	1,143	1,142	1,140	1,138	1,137	0,013	
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	1,141	1,140	1,138	1,137	1,136	1,134	1,133	0,013	
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	1,139	1,138	1,137	1,135	1,134	1,132	1,131	0,013	
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	PEO	1,165	1,164	1,162	1,161	1,159	1,158	1,156	0,014	
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	PEO	1,153	1,152	1,150	1,149	1,147	1,146	1,144	0,014	
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	PEO	1,147	1,146	1,145	1,143	1,142	1,140	1,139	0,013	
[C ₁ ² C ₄ py][NTf ₂]	DSA	1,150	1,149	1,147	1,146	1,145	1,143	1,142	0,013	
[C ₁ ³ C ₄ py][NTf ₂]	PEO	1,148	1,147	1,145	1,144	1,142	1,141	1,140	0,013	
[C ₁ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	DSA	1,154	1,152	1,151	1,149	1,148	1,146	1,145	0,013	
[S ₁₂₂][NTf ₂]	PEO	1,144	1,143	1,142	1,141	1,139	1,138	1,137	0,013	
[S ₂₂₂][NTf ₂]	DSA	1,147	1,146	1,145	1,144	1,142	1,142	1,140	0,013	
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	DSA	1,143	1,142	1,140	1,139	1,138	1,136	1,135	0,013	
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	DSA	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,13	0,10	
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	PEO	1,142	1,141	1,140	1,138	1,137	1,135	1,134	0,013	
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	DSA	1,138	1,137	1,136	1,135	1,134	1,132	1,131	0,013	
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	DSA	1,138	1,136	1,135	1,133	1,132	1,131	1,129	0,013	
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	PEO	1,138	1,137	1,135	1,134	1,132	1,131	1,130	0,013	
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	DSA	1,154	1,153	1,151	1,150	1,149	1,148	1,146	0,014	
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	DSA	1,164	1,163	1,161	1,160	1,158	1,157	1,155	0,014	
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	DSA	1,151	1,149	1,147	1,145	1,145	1,143	1,142	0,016	
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	PEO	1,149	1,149	1,144	1,143	1,145	1,142	1,143	0,016	
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	DSA	1,172	1,171	1,17	1,168	1,167	1,165	1,163	0,014	
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	PEO	1,146	1,145	1,143	1,142	1,141	1,140	1,138	0,014	
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	DSA	1,138	1,136	1,134	1,133	1,132	1,130	1,129	0,014	
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	PEO	1,136	1,135	1,134	1,132	1,131	1,130	1,128	0,014	
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	DSA	1,165	1,164	1,162	1,161	1,159	1,158	1,156	0,027	
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	PEO	1,165	1,163	1,162	1,160	1,159	1,157	1,156	0,027	
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	PEO	1,161	1,159	1,157	1,155	1,154	1,152	1,150	0,013	
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	PEO	1,176	1,175	1,172	1,171	1,169	1,167	1,165	0,014	

A7 Absorpcja ultradźwięków

Tabela A18. Klasyczna unormowana absorpcja ultradźwięków ($\alpha_{cl}f^{-2}$) w funkcji T .

Substancja	$\alpha_{cl}f^{-2}$ $10^{15} \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$						
	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K	323,15 K
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	71,3	62,56	55,43	49,63	44,83	40,78	37,41
±	1,1	0,93	0,82	0,75	0,68	0,60	0,57
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	167,9	140,6	119,5	102,9	89,7	79,0	70,3
±	2,5	2,1	1,8	1,6	1,3	1,2	1,1
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	84,0	72,9	63,98	56,86	51,04	46,25	42,28
±	1,3	1,1	0,96	0,87	0,79	0,69	0,65
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	191,8	157,5	131,8	112,3	97,2	85,2	75,5
±	2,9	2,4	2,0	1,7	1,5	1,3	1,2
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	310,8	249,9	205,0	171,3	145,4	125,1	109,2
±	4,7	3,8	3,1	2,6	2,2	1,9	1,6
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	471,4	372,3	300,5	247,2	206,8	175,7	151,3
±	6,8	5,7	4,6	3,7	3,1	2,6	2,3
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	334,6	283,5	243,1	210,7	184,6	163,2	145,5
±	5,1	4,3	3,7	3,2	2,8	2,5	2,2
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	741	587,1	474,2	389,7	325,2	275,1	235,7
±	11	9,1	7,2	5,9	4,9	4,1	3,5
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	827	660,0	537,0	443,9	372,7	317,2	273,4
±	13	9,8	7,8	6,7	5,7	4,8	4,2
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	1573	1227	976	788	647,2	538,5	453,9
±	23	18	15	12	9,9	8,1	6,8
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	2607	1983	1541	1220	983	804	667
±	39	30	24	18	15	12	10
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	3992	2978	2273	1771	1405	1134	930
±	60	45	34	26	21	17	14
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	403,0	338,5	288,7	249,7	218,7	193,6	173,1
±	6,0	5,1	4,3	3,8	3,3	2,9	2,6
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	702	568,6	469,3	393,8	335,4	289,5	252,9
±	11	8,6	7,1	5,9	5,0	4,3	3,8
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	1058	841	681	561,8	470,4	399,4	343,4
±	16	13	10	8,5	7,1	6,0	5,1
[C ₇ ² C ₄ py][NTf ₂]	1070	838	670	546,1	452,7	381,1	325,2
±	16	12	10	8,2	6,9	5,8	4,9
[C ₇ ³ C ₄ py][NTf ₂]	764	617	507	424	359	309	269,2
±	11	9,6	7,9	6,4	5,4	4,7	4,0
[C ₇ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	658	532,5	439,1	368,1	313,1	270,0	235,5
±	10	8,1	6,6	5,6	4,7	4,1	3,6
[S ₁₂₂][NTf ₂]	448,8	379,0	324,4	280,8	245,9	217,3	193,8
±	6,4	5,7	4,9	4,2	3,7	3,3	2,9
[S ₂₂₂][NTf ₂]	375,6	317,1	271,8	236,0	207,2	183,9	164,7
±	5,6	4,8	4,0	3,6	3,1	2,8	2,6
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	1653	1258	981	781	635,9	525,5	441,4
±	25	19	15	12	9,6	8,0	6,7
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂] DSA	2200	1653	1274	1004	807	659	547,6
±	34	25	19	15	13	10	8,3
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂] PEO	2207	1659	1279	1007	809	661,9	549,9
±	34	25	19	15	13	9,9	8,3

ciąg dalszy na następnej stronie

A7. ABSORPCJA ULTRADŹWIĘKÓW

ciąg dalszy tablicy A18

Substancja	$\alpha_{cl} f^{-2}$ dla T (K)						
	$10^{15} \text{ s}^{-2} \text{ m}^{-1}$						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
	K	K	K	K	K	K	K
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	1330	1044	836	683	567,2	478,2	408,7
±	20	15	13	10	8,6	7,3	6,3
[N ₂₂₂₄][NTf ₂] DSA	1779	1341	1037	821	664	545,9	456,6
±	27	20	16	13	10	8,3	6,9
[N ₂₂₂₄][NTf ₂] PEO	1785	1345	1040	824	666	547,8	458,3
±	27	20	16	13	10	8,2	6,9
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	828	647	517,6	422,3	350,8	296,1	253,6
±	12	10	7,7	6,4	5,3	4,5	3,9
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	517,2	424,0	353,9	300,2	258,3	225,0	198,2
±	7,8	6,5	5,4	4,5	3,9	3,4	3,0
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃] DSA	7105	4907	3494	2559	1922	1477	1158
±	110	74	53	39	29	22	17
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃] PEO	7288	4997	3544	2589	1941	1488	1164
±	110	75	54	39	29	22	18
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	359,2	290,6	239,3	200,2	169,7	145,7	126,4
±	5,2	4,2	3,5	3,0	2,5	2,2	1,9
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	1761	1281	960	737	579,7	464,8	379,5
±	27	19	14	11	8,8	7,0	5,7
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂] DSA	4123	2934	2154	1626	1257	993	801
±	62	44	32	25	19	15	12
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂] PEO	4189	2972	2178	1642	1269	1002	807
±	63	44	33	25	19	15	12
[C ₁ C ₄ im][PF ₆] DSA	2388	1774	1351	1050	833	672	550,8
±	36	27	21	16	13	10	8,2
[C ₁ C ₄ im][PF ₆] PEO	2403	1784	1357	1055	837	675	553,4
±	36	27	20	16	13	10	8,1
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	188,0	161,6	140,2	122,8	108,4	96,4	86,4
±	3,0	2,6	2,2	1,8	1,6	1,4	1,3
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	185,9	158,3	136,7	119,4	105,5	94,1	84,7
±	3,3	2,8	2,4	2,1	1,8	1,6	1,4

Tabela A19. Eksperymentalna unormowana absorpcja ultradźwięków ($\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$) w funkcji T oraz f z zakresu 10 MHz – 35 MHz.

f MHz	$\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$ $10^{15} \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$						
	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K	323,15 K
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]							
10	133,1	115,2	107,0	92,2	85,6	79,6	76,2
12,5	131,0	115,2	107,2	91,4	85,9	79,2	75,5
15	130,7	115,3	107,2	93,3	84,8	78,5	75,2
18	131,7	117,7	107,7	92,4	87,2	79,4	75,5
21	132,7	116,2	106,2	94,1	87,2	80,2	75,0
23	132,7	118,2	106,9	92,8	87,3	79,9	76,7
25	131,3	115,6	106,0	93,5	86,7	77,8	76,4
27	132,1	116,6	106,3	92,5	85,0	77,4	76,1
29	131,1	115,7	105,3	93,7	84,0	77,7	76,5
30	131,3	115,3	106,0	92,1	84,5	76,6	75,8
32	131,6	114,5	105,2	91,8	83,8	76,7	75,8
34	131,9	116,2	105,1	91,9	85,3	77,9	74,7
35	131,8	114,9	105,3	90,4	86,8	76,7	74,9
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]							
10	286	238	216,7	193,9	167,2	143,2	138,6
12,5	289	240	218,4	196,0	167,1	140,3	137,5
15	288	240	220,5	198,2	171,3	141,6	135,6
18	288	242	219,7	195,8	168,6	143,3	141,0
21	287	240	217,3	198,1	170,2	144,4	138,5
23	287	242	217,3	195,8	168,3	141,8	140,3
25	286	241	218,1	196,7	167,8	148,3	141,3
27	288	243	219,3	196,2	171,3	144,5	139,2
29	286	243	218,4	194,9	171,0	146,1	142,0
30	286	241	218,5	196,3	169,1	147,9	138,6
32	286	240	217,2	194,9	172,5	146,8	138,4
34	285	241	219,1	195,4	170,5	148,9	141,6
35	288	242	219,1	196,3	172,8	148,6	140,0
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]							
10	165,9	146,3	128,1	116,3	105,0	99,7	94,1
12,5	166,9	147,0	128,5	116,0	106,4	99,3	94,9
15	167,4	146,1	127,8	116,2	106,9	99,6	95,7
18	167,0	147,9	127,7	116,2	107,9	99,8	95,6
21	166,4	147,1	129,2	115,2	107,7	100,2	95,2
23	168,4	147,0	128,9	116,0	107,8	99,8	94,4
25	168,7	147,1	128,5	115,9	106,9	99,3	93,8
27	168,8	148,2	130,5	115,4	106,1	99,0	94,6
29	167,9	147,5	130,4	116,1	106,1	99,1	93,7
30	167,2	148,6	130,0	115,7	106,4	99,1	93,5
32	168,1	147,4	129,3	116,1	106,0	98,8	93,9
34	169,0	146,9	129,6	116,6	106,3	99,0	94,4
35	169,8	147,8	130,5	116,9	106,3	99,3	94,5
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]							
10	345	277	245,4	211,8	192,3	165,1	150,0
12,5	346	277	244,6	215,7	192,1	166,1	146,5
15	347	277	244,2	215,6	190,7	164,4	146,7
18	349	277	246,6	213,5	188,1	163,0	146,6
21	348	279	242,5	216,8	189,3	168,5	149,4
23	346	277	245,3	215,9	187,5	164,9	147,7

ciąg dalszy na następnej stronie

A7. ABSORPCJA ULTRADŹWIĘKÓW

ciąg dalszy tablicy A19

f MHz	$\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ dla T (K)						
	$10^{15} \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$						
	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K	323,15 K
25	349	273	244,3	216,2	191,8	171,9	150,7
27	348	275	244,2	217,8	192,5	173,1	153,3
29	346	275	246,4	216,4	196,3	175,5	152,4
30	349	274	245,4	218,8	196,7	174,9	152,4
32	348	272	244,3	216,3	194,1	169,0	152,6
34	346	273	244,3	216,4	193,8	174,4	151,8
35	349	277	245,2	217,6	196,7	171,5	152,2
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]							
10	534	426	359	301	256	222,8	197,2
12,5	535	426	358	304	259	224,9	197,5
15	534	428	360	304	259	225,3	198,7
18	540	428	360	305	259	224,8	196,8
21	536	434	361	305	259	223,7	197,7
23	538	438	364	305	260	224,1	196,5
25	537	435	362	306	261	225,2	197,2
27	539	433	360	305	261	224,8	198,4
29	540	435	363	305	261	224,6	199,3
30	540	432	363	305	261	223,9	198,9
32	540	434	362	306	261	224,3	201,1
34	540	435	365	307	261	225,5	200,6
35	543	436	362	308	261	225,0	200,3
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]							
10	1046	792	649	545	447	374	321
12,5	1028	788	642	541	446	374	323
15	1007	780	642	540	446	374	323
18	991	769	639	539	445	375	324
21	975	765	637	538	445	376	326
23	954	757	635	537	445	376	325
25	948	754	630	534	443	373	322
27	948	754	630	534	443	373	322
29	920	733	626	528	442	373	321
30	916	733	626	527	441	374	321
32	903	726	617	525	438	371	319
34	891	720	613	522	438	374	321
35	887	714	611	520	436	373	320
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]							
10	503	434	368	343	308	275	256
12,5	505	433	376	342	310	274	253
15	504	432	372	344	309	276	258
18	501	434	376	342	306	276	255
21	501	433	375	341	305	275	250
23	502	430	377	341	305	273	250
25	498	428	376	343	306	276	253
27	503	431	375	343	308	276	256
29	499	429	375	342	306	277	252
30	506	430	377	341	309	276	254
32	502	431	377	342	310	276	254
34	500	431	378	343	310	276	256
35	500	431	378	343	310	276	256
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]							
10	974	801	679	571	481	415	366

ciąg dalszy na następnej stronie

ciąg dalszy tablicy A19

f MHz	$\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ dla T (K)						
	$10^{15} \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
	K	K	K	K	K	K	K
12,5	972	804	680	574	482	416	365
15	974	801	683	576	482	415	365
18	976	803	679	574	482	416	365
21	979	803	681	577	485	416	366
23	978	806	687	577	485	416	368
25	979	805	679	576	484	416	369
27	978	805	685	577	484	418	369
29	974	805	681	577	485	416	369
30	977	804	686	577	486	417	368
32	974	803	686	578	485	417	368
34	–	797	681	575	482	418	365
35	–	799	683	575	484	416	364
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]							
10	1307	1087	912	798	662	571	493
12,5	1309	1082	910	786	669	562	492
15	1300	1082	903	781	662	568	490
18	1317	1073	910	787	663	574	497
21	1317	1073	910	787	663	574	497
23	1297	1090	910	787	667	581	496
25	1306	1066	906	780	675	582	494
27	1305	1088	895	785	678	585	493
29	1293	1078	896	779	666	566	498
30	1302	1079	900	783	663	574	494
32	1311	1080	908	773	659	569	500
34	1300	1087	899	775	665	574	500
35	1299	1089	902	781	673	574	502
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]							
10	2956	2324	1794	1457	1184	1011	836
12,5	2914	2295	1784	1450	1192	1013	845
15	2873	2260	1770	1452	1198	1012	844
18	2802	2234	1769	1445	1183	1013	852
21	2743	2197	1754	1448	1188	1011	850
23	2713	2176	1751	1431	1196	1014	859
25	2659	2142	1732	1439	1186	1013	855
27	2607	2132	1723	1438	1189	1008	852
29	2564	2098	1725	1424	1185	1008	851
30	2540	2097	1721	1428	1190	1006	850
32	–	2061	1707	1408	1182	1004	852
34	–	–	1698	–	1194	–	853
35	–	–	1706	–	1180	–	–
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]							
10	4373	3483	3152	2654	2076	1766	1465
12,5	4160	3370	3004	2573	2048	1748	1439
15	3977	3198	2915	2475	2007	1733	1408
18	3754	3094	2808	2411	1947	1699	1380
21	3565	2958	2664	2327	1910	1675	1365
23	3457	2900	2630	2272	1891	1650	1345
25	3345	2802	2557	2193	1846	1623	1336
27	3254	2756	2525	2148	1817	1601	1321
29	3186	2671	2446	2120	1774	1574	1310
30	3167	2673	2435	2104	1772	1561	1313

ciąg dalszy na następnej stronie

A7. ABSORPCJA ULTRADŹWIĘKÓW

ciąg dalszy tablicy A19

f MHz	$\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ dla T (K)						
	$10^{15} \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$						
	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K	323,15 K
32	3095	2605	2400	2067	1752	1528	1292
34	–	2525	2318	2014	1728	1516	1275
35	–	2488	2330	1989	1674	–	1275
40	2763	2398	2147	1854	1603	1412	1198
50	2486	2205	1987	1745	1522	1316	1134
60	2298	2044	1819	1624	1425	1239	1063
80	2005	1825	1613	1464	1321	1131	983
100	1775	1611	1443	1339	1199	1046	917
120	1535	1439	1289	1212	1096	957	843
150	1268	1223	1138	1091	987	856	764
180	1158	1115	1069	1002	929	841	747
200	1061	1026	990	933	870	801	716
230	946	912	895	855	806	782	698
250	937	871	842	821	761	769	658
270	877	716	749	737	735	714	621
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]							
10	4525	3913	3506	3115	2595	2171	2056
12,5	4221	3670	3239	2945	2469	2080	1898
15	4004	3459	3011	2775	2325	2023	1839
18	3833	3240	2848	2600	2229	1935	1699
21	3615	3073	2685	2477	2132	1895	1666
23	3483	3010	2619	2416	2074	1850	1619
25	3356	2932	2535	2307	1987	1782	1545
27	3248	2842	2465	2264	1955	1739	1547
29	3151	2751	2374	2197	1884	1682	1503
30	3108	2726	2372	2193	1878	1670	1461
32	3032	2648	2337	2144	1820	1631	1434
34	2946	2558	2271	2092	1807	1586	1407
35	–	2512	2251	2040	1776	–	1418
40	2780	2429	2158	1909	1659	1471	1292
50	2431	2205	1927	1725	1515	1307	1185
60	2197	2020	1806	1659	1413	1206	1095
80	1858	1815	1629	1458	1330	1077	1039
100	1622	1588	1445	1305	1210	1043	959
120	1399	1391	1305	1165	1092	955	892
150	1149	1221	1112	1048	989	885	801
180	1031	1050	1024	931	939	778	763
200	972	996	932	894	877	735	732
230	866	912	838	816	789	710	682
250	828	871	802	778	702	658	689
270	–	758	695	661	636	487	695
[C ₂ py][NTf ₂]							
10	647	543	474	423	384	326	291
12,5	649	550	473	423	382	324	292
15	650	548	479	422	382	326	290
18	650	548	474	423	384	326	291
21	654	555	474	426	383	327	294
23	652	552	482	427	384	326	292
25	657	546	479	427	385	326	288
27	655	550	479	429	384	322	291
29	653	550	482	427	384	322	290

ciąg dalszy na następnej stronie

ciąg dalszy tablicy A19

f MHz	$\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ dla T (K)						
	$10^{15} \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
	K	K	K	K	K	K	K
30	653	550	484	425	383	321	288
32	653	552	481	430	384	320	286
34	652	550	481	429	385	321	285
35	656	546	479	431	385	320	286
[C ₄ py][NTf ₂]							
10	1185	934	800	663	608	529	495
12,5	1186	941	798	669	607	527	497
15	1186	945	798	666	611	524	496
18	1187	931	801	675	609	524	497
21	1181	956	805	672	614	527	499
23	1180	954	811	675	615	532	507
25	1174	944	804	670	608	526	504
27	1180	955	809	680	615	528	505
29	1172	951	805	670	614	534	510
30	1173	951	808	676	609	532	511
32	1175	931	804	678	614	535	510
34	–	939	798	681	617	536	510
35	–	933	795	684	619	535	508
[C ₆ py][NTf ₂]							
10	1950	1529	1266	1059	855	731	640
12,5	1957	1531	1276	1059	854	731	639
15	1940	1535	1283	1061	857	728	639
18	1909	1545	1278	1066	856	726	642
21	1902	1524	1277	1080	860	726	641
23	1903	1534	1266	1073	859	726	642
25	1872	1531	1272	1066	862	729	646
27	1861	1524	1276	1072	861	729	646
29	1803	1521	1268	1074	864	729	645
30	–	1513	1269	1072	864	727	650
32	–	–	1264	1074	865	732	650
34	–	–	–	1067	861	732	650
35	–	–	–	1065	859	734	647
[C ₁ C ₄ py][NTf ₂]							
10	1733	1387	1097	894	744	620	584
12,5	1731	1379	1086	879	731	624	586
15	1738	1376	1084	881	729	621	585
18	1727	1369	1077	885	729	618	585
21	1730	1380	1084	892	735	617	582
23	1717	1367	1083	890	737	617	583
25	1724	1367	1083	885	734	622	580
27	1718	1369	1088	888	733	623	582
29	1706	1366	1085	889	738	628	582
30	1703	1355	1082	888	739	626	583
32	1714	1359	1088	888	744	631	583
34	–	–	–	883	739	626	583
35	–	–	–	877	740	629	585
[C ₁ C ₄ py][NTf ₂]							
10	1316	1058	875	735	623	564	505
12,5	1327	1060	874	737	621	565	508
15	1329	1069	872	734	621	560	508
18	1335	1063	880	734	625	567	506

ciąg dalszy na następnej stronie

A7. ABSORPCJA ULTRADŹWIĘKÓW

ciąg dalszy tablicy A19

f MHz	$\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ dla T (K)						
	$10^{15} \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$						
	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K	323,15 K
21	1331	1068	879	737	627	564	510
23	1336	1066	886	733	629	564	511
25	1327	1066	881	739	627	572	511
27	1332	1068	880	736	628	570	511
29	1331	1066	875	728	626	570	507
30	1322	1061	883	736	631	565	510
32	1328	1068	881	742	627	560	507
34	–	1062	877	740	634	562	511
35	–	1056	876	742	631	561	508
[C ₁ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]							
10	1110	887	734	623	540	483	438
12,5	1115	891	739	624	537	487	434
15	1117	890	729	622	539	486	433
18	1119	892	742	624	544	483	433
21	1109	899	734	625	545	486	435
23	1109	893	749	622	545	485	433
25	1108	894	746	630	544	488	433
27	1116	899	742	630	548	489	431
29	1115	899	750	629	544	485	432
30	1106	897	746	629	548	484	432
32	1105	898	746	630	542	485	430
34	–	890	745	631	547	486	433
35	–	889	748	631	548	486	433
[S ₁₂₂][NTf ₂]							
10	797	675	576	498	438	414	376
12,5	795	676	577	497	443	415	380
15	793	674	579	497	443	412	385
18	793	674	580	501	448	411	388
21	794	673	578	496	446	414	388
23	795	674	575	501	454	411	384
25	795	674	576	502	452	415	383
27	797	675	581	504	447	412	383
29	794	673	580	502	447	409	377
30	792	674	580	502	452	408	383
32	793	672	576	501	450	411	380
34	–	670	576	500	450	405	379
35	–	671	576	502	448	402	376
[S ₂₂₂][NTf ₂]							
10	673	565	514	488	451	386	365
12,5	659	571	510	492	452	389	366
15	663	567	514	486	445	387	363
18	657	568	515	490	442	387	364
21	662	567	514	489	449	385	366
23	667	571	515	485	448	383	367
25	665	568	516	492	456	383	367
27	660	571	519	493	451	385	367
29	662	570	517	492	458	386	369
30	661	568	514	493	461	385	367
32	661	565	517	489	460	388	363
34	671	564	516	489	458	386	364
35	–	566	514	490	457	389	361

ciąg dalszy na następnej stronie

ciąg dalszy tablicy A19

f MHz	$\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ dla T (K)						
	$10^{15} \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
	K	K	K	K	K	K	K
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]							
10	2974	2322	1904	1501	1225	1052	905
12,5	2927	2316	1889	1495	1248	1045	902
15	2913	2299	1865	1494	1245	1039	909
18	2908	2280	1862	1486	1255	1041	897
21	2870	2272	1833	1489	1264	1039	900
23	2871	2283	1842	1480	1268	1044	904
25	2870	2274	1827	1496	1271	1050	905
27	2849	2257	1821	1489	1269	1056	902
29	2834	2250	1829	1487	1250	1046	905
30	2809	2254	1820	1497	1259	1045	911
32	–	2232	1812	1494	1264	1046	914
34	–	–	–	1479	1245	1050	901
35	–	–	–	1482	1207	1040	894
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]							
10	4027	3166	2464	1955	1575	1349	1185
12,5	3944	3121	2456	1946	1570	1343	1163
15	3900	3080	2431	1948	1587	1330	1158
18	3862	3046	2380	1939	1577	1350	1164
21	3816	3005	2385	1941	1599	1305	1158
23	3790	2998	2371	1940	1585	1346	1177
25	3742	2997	2344	1913	1590	1333	1184
27	3708	2961	2321	1928	1591	1359	1181
29	3675	2950	2315	1928	1573	1333	1193
30	3682	2922	–	1914	1575	1342	1184
32	3612	2939	–	–	1568	1339	1191
34	3510	–	–	–	–	1309	1182
35	–	–	–	–	–	1314	–
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]							
10	2433	1936	1552	1269	1026	880	773
12,5	2448	1941	1555	1297	1037	888	772
15	2444	1933	1562	1305	1030	890	772
18	2452	1937	1569	1305	1050	892	777
21	2448	1939	1566	1312	1051	896	779
23	2441	1948	1567	1308	1043	896	778
25	2429	1938	1564	1303	1057	897	778
27	2423	1937	1574	1297	1050	894	781
29	2437	1937	1573	1305	1050	894	776
30	2421	1937	1568	1303	1048	898	778
32	2412	1932	1565	1303	1054	899	781
34	–	1894	1538	1304	1058	902	781
35	–	–	–	1301	1056	899	784
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]							
10	3131	2431	1882	1481	1207	990	820
12,5	3134	2427	1886	1487	1204	1000	833
15	3133	2437	1892	1490	1203	996	832
18	3120	2435	1888	1496	1212	1003	846
21	3105	2428	1907	1508	1205	998	842
23	3081	2421	1893	1501	1211	999	854
25	3035	2413	1905	1493	1226	1004	857
27	3026	2396	1888	1497	1215	1002	849

ciąg dalszy na następnej stronie

A7. ABSORPCJA ULTRADŹWIĘKÓW

ciąg dalszy tablicy A19

f MHz	$\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ dla T (K)						
	$10^{15} \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$						
	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K	323,15 K
29	2978	2408	1883	1496	1222	1005	859
30	2973	2397	1893	1498	1224	1008	857
32	–	2356	1879	1491	1220	1006	854
34	–	–	1902	1486	1213	1006	856
35	–	–	–	–	1208	1008	853
40	2813	2334	1873	1517	1218	1018	893
50	2644	2251	1813	1474	1223	1030	875
60	2509	2141	1743	1435	1209	1022	875
80	2273	1991	1673	1397	1180	1004	852
100	2041	1797	1566	1333	1138	978	839
120	1767	1621	1496	1267	1092	946	807
150	1467	1370	1294	1153	1024	924	781
180	1354	1233	1176	1046	978	893	760
200	1157	1118	1124	1019	930	871	758
230	1116	1011	1012	972	886	800	721
250	1053	1005	895	931	837	793	610
270	880	943	808	858	646	576	564
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]							
10	1453	1157	941	795	701	665	566
12,5	1461	1152	937	793	710	654	556
15	1444	1155	940	790	715	659	558
18	1450	1144	938	793	710	663	555
21	1438	1136	935	795	713	663	557
23	1448	1133	942	790	716	663	559
25	1435	1134	936	794	719	671	565
27	1439	1135	943	796	719	672	562
29	1427	1127	940	788	718	674	569
30	1425	1126	942	793	715	672	572
32	1426	1129	934	792	714	672	566
34	–	1111	938	792	710	670	568
35	–	1102	936	788	–	–	570
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]							
10	866	715	633	567	527	485	451
12,5	859	708	632	564	520	484	451
15	851	711	627	561	521	484	449
18	852	715	627	558	519	486	452
21	850	710	628	556	514	487	451
23	852	715	633	561	517	486	451
25	850	716	631	561	522	488	451
27	847	714	631	559	526	487	452
29	849	710	630	562	528	490	450
30	842	710	631	562	524	490	450
32	835	708	626	560	528	491	449
34	–	707	–	561	527	564	451
35	–	–	–	561	530	563	450
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]							
10	9267	7466	5892	4839	3887	3097	2497
12,5	8538	7025	5679	4641	3672	3033	2400
15	7881	6599	5366	4423	3496	2933	2328
18	7109	6149	5093	4103	3308	2819	2265
21	6435	5637	4813	3961	3167	2691	2212

ciąg dalszy na następnej stronie

ciąg dalszy tablicy A19

f MHz	$\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ dla T (K) $10^{15} \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$							
	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K	323,15 K	
23	6020	5398	4584	3777	3135	2632	2164	
25	5649	5090	4379	3631	3019	2588	2125	
27	5291	4802	4240	3608	2982	2537	2100	
29	5074	4610	4051	3469	2900	2476	2086	
30	4906	4514	3991	3384	2896	2467	2084	
32	4501	4247	3787	3322	2818	2416	2047	
34	–	–	–	3163	2712	2380	2021	
35	–	–	–	3152	2672	2358	2002	
40	3848	3636	3324	2909	2540	2253	1966	
50	3106	3051	2835	2496	2263	2020	1745	
60	2594	2568	2458	2176	2007	1828	1605	
80	2038	2050	1986	1879	1751	1611	1408	
100	1560	1624	1604	1562	1498	1359	1242	
120	1257	1297	1294	1292	1225	1173	1076	
150	979	1018	1043	1088	1079	981	912	
180	805	855	941	879	952	845	826	
200	692	747	819	732	771	785	743	
230	585	642	696	669	717	714	711	
250	521	556	646	620	626	641	686	
270	458	499	599	589	609	620	638	
			[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]					
10	619	518	448	382	333	305	281	
12,5	625	520	446	382	340	304	274	
15	622	520	445	385	342	308	274	
18	622	518	439	383	343	310	271	
21	614	520	438	383	337	310	276	
23	621	519	444	379	338	310	279	
25	617	516	440	378	343	308	281	
27	613	513	444	376	342	308	278	
29	611	508	438	375	338	306	283	
30	613	509	439	378	336	306	286	
32	610	511	436	375	338	303	283	
34	603	507	435	379	337	302	284	
35	600	512	435	376	339	298	288	
			[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]					
10	–	2107	1603	1279	993	804	678	
12,5	–	2113	1581	1263	1011	814	686	
15	–	2100	1583	1257	1012	808	683	
18	–	2080	1591	1249	1003	808	681	
21	–	2088	1600	1260	1005	805	685	
23	–	2091	1597	1262	1012	812	686	
25	–	2083	1576	1262	1013	809	681	
27	–	2065	1572	1262	1007	806	680	
29	–	2044	1584	1249	1008	812	685	
30	–	2037	1573	1244	1002	807	686	
32	–	2018	1556	1250	1001	805	678	
34	–	2020	–	1256	1009	814	679	
35	–	–	–	1241	1006	800	675	
			[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]					
10	7154	5457	4214	3205	2442	1919	1555	
12,5	6894	5306	4065	3153	2433	1898	1546	

ciąg dalszy na następnej stronie

A7. ABSORPCJA ULTRADŹWIĘKÓW

ciąg dalszy tablicy A19

f MHz	$\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ dla T (K)						
	$10^{15} \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$						
	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K	323,15 K
15	6632	5110	3982	3122	2390	1909	1540
18	6280	5029	3839	3040	2411	1906	1539
21	6001	4852	3745	3006	2381	1911	1549
23	5781	4791	3696	2964	2392	1894	1538
25	5586	4658	3616	2947	2351	1893	1528
27	5403	4558	3552	2875	2348	1874	1527
29	5244	4454	3507	2859	2327	1861	1538
30	5220	4382	3489	2855	2331	1851	1536
32	5189	4439	3437	2857	2329	1843	1518
34	–	–	–	2868	2352	1842	1527
35	–	–	–	–	–	1877	1477
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]							
10	3913	2932	2198	1848	1504	1152	985
12,5	3855	2882	2188	1827	1462	1179	994
15	3800	2878	2190	1817	1454	1158	979
18	3784	2852	2178	1796	1429	1157	979
21	3696	2857	2152	1781	1451	1154	976
23	3685	2836	2154	1791	1443	1141	994
25	3604	2786	2151	1756	1425	1159	985
27	3560	2756	2132	1759	1429	1156	976
29	3499	2752	2134	1757	1416	1180	983
30	3474	2753	2128	1744	1428	1149	984
32	–	2730	2117	1740	1439	1114	986
34	–	2311	2091	1752	1408	1145	981
35	–	–	–	1765	1421	1104	996
40	3150	2614	2038	1679	1396	1092	957
50	2875	2491	1958	1624	1320	1066	950
60	2696	2382	1867	1573	1276	1045	948
80	2259	2096	1726	1468	1201	1001	922
100	1989	1845	1589	1367	1151	953	892
120	1726	1613	1427	1280	1103	893	879
150	1446	1417	1276	1141	1001	849	852
180	1339	1260	1169	1048	888	850	804
200	1220	1091	1075	1013	847	788	790
230	1131	999	965	916	789	748	740
250	1026	912	914	870	751	725	713
270	1033	874	872	838	721	702	–
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]							
10	301	254,6	243,9	221,4	209,0	191,0	171,4
12,5	290	246,2	228,0	204,8	193,1	169,1	156,7
15	284	241,7	219,1	193,4	177,4	160,0	150,5
18	282	239,1	212,3	188,6	170,5	156,2	146,6
21	281	239,2	210,6	187,8	166,1	154,1	144,1
23	280	239,1	210,9	188,3	165,7	154,1	142,5
25	282	240,4	211,4	187,5	165,6	154,9	143,0
27	280	238,5	209,6	187,7	165,6	156,7	143,3
29	280	240,4	209,9	185,8	166,3	155,6	142,8
30	279	238,6	208,9	186,2	167,0	158,2	142,9
32	278	239,3	210,0	185,6	166,6	156,6	142,4
34	280	239,0	209,0	185,5	165,1	155,6	142,7
35	280	240,1	209,3	185,7	166,0	155,8	142,8

ciąg dalszy na następnej stronie

ciąg dalszy tablicy A19

f MHz	$\alpha_{\text{exp}} f^{-2}$ dla T (K) $10^{15} \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$						
	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K	323,15 K
	[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]						
10	335	293	270	244,9	212,7	192,6	162,5
12,5	326	287	254	217,6	194,2	179,6	154,2
15	324	278	239,3	210,6	184,0	169,5	152,0
18	319	272	234,2	205,9	181,3	166,3	151,7
21	320	267	234,2	204,7	181,1	162,0	150,8
23	316	268	235,8	205,9	182,1	161,7	149,9
25	318	268	234,2	204,3	180,3	161,1	148,6
27	317	270	233,0	202,7	180,6	163,5	148,4
29	315	268	235,7	205,5	180,5	163,1	149,9
30	316	269	235,8	205,9	182,4	164,6	149,3
32	317	267	233,9	206,1	182,3	164,6	150,5
34	315	267	235,8	205,2	181,7	166,5	163,9
35	316	266	236,1	205,5	183,4	169,5	172,6

Parametry dopasowania funkcji spektralnych

Tabela A20. Parametry funkcji spektralnej dopasowanej do unormowanych eksperymentalnych absorpcji ultradźwięków $\alpha_{\text{exp}}f^{-2}$: amplitudy procesu relaksacyjnego A_1 i A_2 , wysokoczęstotliwościowa granica absorpcji ultradźwięków B , częstotliwości relaksacji $f_{\text{rel},1}$ i $f_{\text{rel},2}$, czasy relaksacji τ_1 i τ_2 , siła relaksacji $\epsilon_{r,1}$ i $\epsilon_{r,2}$, oraz prędkość ultradźwięków użyta jako niskoczęstotliwościowa ($f \rightarrow 0$) graniczna prędkość ultradźwięków c_0 .

T K	A_1 $\text{m}^{-1} \text{s}^2$	A_2 $\text{m}^{-1} \text{s}^2$	B $\text{m}^{-1} \text{s}^2$	$f_{\text{rel},1}$ Hz	$f_{\text{rel},2}$ Hz	τ_1 ns	τ_2 ns	$\epsilon_{r,1}$	$\epsilon_{r,2}$	c_0 m s^{-1}
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃] ^a										
293,15	2267	1938	595	21	109	7,7	1,5	0,0205	0,0920	1372,68
298,15	1657	1669	390	24	147	6,6	1,1	0,0174	0,106	1360,39
303,15	1574	1200	495	29	150	5,4	1,1	0,0199	0,0774	1348,22
308,15	1310	1062	395	30	190	5,3	0,84	0,0168	0,0857	1336,18
313,15	848	831	463	35	182	4,5	0,88	0,0127	0,0636	1324,27
318,15	863	352	599	47	182	3,4	0,87	0,0170	0,0268	1312,48
323,15	654	345	471	51	180	3,1	0,88	0,0139	0,0257	1300,82
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃] ^a										
293,15	2388	2079	586	18	90	8,6	1,8	0,0193	0,0815	1373,21
298,15	2193	1690	584	17	110	9,2	1,4	0,0163	0,0807	1360,26
303,15	2023	1393	457	19	139	8,4	1,1	0,0165	0,0833	1347,43
308,15	1792	1082	519	22	136	7,3	1,2	0,0166	0,0625	1334,72
313,15	1483	1047	253	24	223	6,6	0,71	0,0151	0,0982	1322,13
318,15	1291	732	312	28	227	5,6	0,70	0,0153	0,0693	1309,66
323,15	1090	552	567	22	122	7,4	1,3	0,00973	0,0279	1297,31
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃] ^b										
293,15	8736	1557	85	24	135	6,7	1,2	0,128	0,130	1936,90
298,15	6117	2062	196	24	106	6,6	1,5	0,0900	0,134	1923,34
303,15	4558	1567	259	29	128	5,5	1,2	0,0804	0,122	1910,48
308,15	2828	2194	290	23	101	6,9	1,6	0,0397	0,134	1898,32
313,15	2124	1708	230	28	135	5,7	1,2	0,0358	0,139	1886,85
318,15	1278	1599	360	29	114	5,6	1,4	0,0218	0,109	1876,09
323,15	553	1581	477	19	93	8,5	1,7	0,00615	0,0872	1866,02
[C ₁ C ₄ im][PF ₆] ^b										
293,15	3161		768	80		2,0		0,117		1454,39
298,15	2412		522	112		1,4		0,124		1442,47
303,15	1651		623	117		1,4		0,0880		1430,71
308,15	1199		639	124		1,3		0,0674		1419,12
313,15	929		554	131		1,2		0,0547		1407,69
318,15	557		616	126		1,3		0,0312		1396,42
323,15	462		527	214		0,74		0,0436		1385,32
[N ₂₂₂₄][NTf ₂] ^b										
293,15	2679		480	120		1,3		0,133		1303,58
298,15	1897		570	132		1,2		0,103		1291,31
303,15	1735		179	210		0,76		0,148		1279,17
308,15	1051		459	216		0,74		0,0918		1267,16
313,15	1034		189	324		0,49		0,134		1255,29
318,15										
323,15										

^b Dopasowanie wykonano za pomocą algorytmu *Orthogonal Distance Regression* w oprogramowaniu OriginPro (2021b).

^a Dopasowanie wykonano za pomocą algorytmu *Levenberga – Marquardta* w oprogramowaniu OriginPro (2021b).

Tabela A21. Pochodna z unormowanej eksperymentalnej absorpcji ultradźwięków po temperaturze ($1/\alpha_{\text{exp}}(d\alpha_{\text{exp}}f^{-2}/dT)$).

Substancja	$100 1/\alpha_{\text{exp}}(d\alpha_{\text{exp}}f^{-2}/dT)$
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	-2,11
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	-2,71
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	-2,16
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	-3,09
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	-3,73
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	-4,45
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	-2,47
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	-3,57
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	-3,46
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	-4,61
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	-3,86
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	-2,89
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	-2,89
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	-3,33
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	-4,17
[C ₄ ² py][NTf ₂]	-4,22
[C ₄ ³ py][NTf ₂]	-3,68
[C ₄ ⁴ py][NTf ₂]	-3,57
[S ₁₂₂][NTf ₂]	-2,77
[S ₂₂₂][NTf ₂]	-2,12
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	-4,55
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	-4,65
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	-4,23
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	-4,88
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	-3,62
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	-2,32
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	-4,52
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	-2,95
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	-5,04
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	-5,45
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	-5,13
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	-2,41
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	-2,70

Tabela A22. Energia aktywacji eksperymentalnej absorpcji ultradźwięków ($E_{\alpha, \text{exp}}$) oraz iloraz energii aktywacji lepkości dynamicznej i energia aktywacji eksperymentalnej absorpcji ultradźwięków ($E_{\eta, S}/E_{\alpha, \text{exp}}$) w $T = 298,15 \text{ K}$.

Substancja	$E_{\alpha, \text{exp}}$ kJ mol ⁻¹	±	$E_{\eta, S}/E_{\alpha, \text{exp}}$	±
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	15,17	0,81	1,385	0,080
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	19,49	0,90	1,393	0,072
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	15,40	0,92	1,497	0,096
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	21,06	0,84	1,396	0,071
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	26,13	0,72	1,237	0,049
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	30,48	0,76	1,131	0,041
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	17,64	0,54	1,481	0,052
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	25,84	0,36	1,209	0,029
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	25,17	0,25	1,321	0,033
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	33,00	0,77	1,116	0,033
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	28,83	0,12	1,389	0,063
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	21,97	0,11	1,943	0,102
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	21,00	0,56	1,293	0,047
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	22,61	0,15	1,399	0,097
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	29,32	0,73	1,178	0,040
[C ₂ ² C ₄ py][NTf ₂]	29,50	0,16	1,212	0,070
[C ₃ ³ C ₄ py][NTf ₂]	25,33	0,13	1,274	0,071
[C ₄ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	24,57	0,11	1,301	0,065
[S ₁₂₂][NTf ₂]	19,48	0,11	1,773	0,099
[S ₂₂₂][NTf ₂]	15,42	0,95	1,740	0,111
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	31,02	0,86	1,252	0,048
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	33,03	0,13	1,233	0,056
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	30,19	0,71	1,169	0,040
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	35,18	0,58	1,142	0,036
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	23,66	0,16	1,495	0,109
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	16,00	0,12	1,896	0,150
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	34,51	0,49	1,628	0,038
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	20,65	0,90	1,511	0,074
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	36,59	0,92	1,133	0,041
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	40,62	0,42	1,156	0,035
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	35,99	0,10	1,175	0,043
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	16,96	0,69	1,426	0,061
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	19,20	0,59	1,310	0,050

Korelacje absorpcji ultradźwięków z różnymi wielkościami

Korelacje, które dyskutowane są w rozdziale (3.7) – (Czynniki wpływające na wartość absorpcji ultradźwięków w cieczach jonowych) zostały wykonane także z wykorzystaniem danych literaturowych. Dla gęstości dla odpowiednich ILs wzięto dane ze źródeł:

$[C_1C_2im][NTf_2]$ i $[C_1C_3im][NTf_2]$ [67], $[C_1C_4im][NTf_2]$, $[C_1C_5im][NTf_2]$, $[C_1C_6im][NTf_2]$ [313], $[C_1C_8im][NTf_2]$ [314], $[C_1C_2im]_2[Co(NCS)_4]$ i $[C_1C_4im]_2[Co(NCS)_4]$ [315], $[C_1C_3pyr][NTf_2]$ i $[C_1C_4pyr][NTf_2]$ [315], $[C_1(C_4O)-H-im][sal]$ [316].

Dla prędkości ultradźwięków: $[C_1C_2im][NTf_2]$ [314], $[C_1C_3im][NTf_2]$ [313], $[C_1C_4im][NTf_2]$ [314], $[C_1C_5im][NTf_2]$, $[C_1C_6im][NTf_2]$ [313], $[C_1C_8im][NTf_2]$ [314], $[C_1C_2im]_2[Co(NCS)_4]$ i $[C_1C_4im]_2[Co(NCS)_4]$, $[C_1C_3pyr][NTf_2]$ i $[C_1C_4pyr][NTf_2]$ [315], $[C_1(C_4O)-H-im][sal]$ [316].

Dla lepkości dynamicznej: $[C_1C_2im][NTf_2]$ [317], $[C_1C_3im][NTf_2]$, $[C_1C_4im][NTf_2]$, $[C_1C_5im][NTf_2]$, $[C_1C_6im][NTf_2]$ [313], $[C_1C_8im][NTf_2]$ [288], $[C_1C_2im]_2[Co(NCS)_4]$ i $[C_1C_4im]_2[Co(NCS)_4]$ [318], $[C_1C_3pyr][NTf_2]$ [319], $[C_1C_4pyr][NTf_2]$ [313], $[C_1(C_4O)-H-im][sal]$ [316].

Dla izobarycznej pojemności cieplnej: $[C_1C_nim][NTf_2]$ ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 8$), $[C_1C_2im]_2[Co(NCS)_4]$ i $[C_1C_4im]_2[Co(NCS)_4]$, $[C_1C_3pyr][NTf_2]$, $[C_1C_4pyr][NTf_2]$ [315].

Dla współczynnika ściśliwości izoentropowej: $[C_1C_3pyr][NTf_2]$ [315], $[C_1C_4pyr][NTf_2]$ [313]. Pozostałe wartości obliczono na podstawie ρ i c .

A8 Lepkość objętościowa

Tabela A23. Lepkość objętościowa (η_V) 33 badanych ILs w funkcji T . Dla ILs, dla których w zakresie $f = 10$ MHz – 35 MHz nie jest widoczna relaksacja ultradźwiękowa podano uśrednione wartości η_V i niepewności średnie z całego zakresu f . Dla ILs, w których występuje relaksacja ultradźwiękowa w niskim zakresie T podano η_V i niepewności dla pierwszych kilku f począwszy od 10 MHz, a liczbę uśrednionych f podano w nawiasie, por. wartości $\alpha_{exp}f^{-2}$ w tab. (A19). Zamieszczono dane η_V wyznaczone na podstawie danych z metody DSA i PEO (por. rozdział (2.3.3)).

Substancja	η_V w T (K)						
	mPa s						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
$[C_1C_2im][N(CN)_2]$	19,7	17,0	15,8	13,0	12,1	10,9	10,9
±	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,1	2,2
$[C_1C_4im][N(CN)_2]$	34,3	28,2	27,2	25,0	21,0	16,9	17,2
±	2,2	2,1	2,2	2,3	2,1	2,0	2,1
$[C_1C_2im][C(CN)_3]$	22,1	19,2	16,3	14,5	13,2	12,3	11,8
±	2,2	2,2	2,2	2,2	2,3	2,4	2,6
$[C_1C_4im][C(CN)_3]$	38,0	28,1	26,2	23,4	20,9	18,1	15,6
±	2,3	2,1	2,1	2,2	2,2	2,2	2,2
$[C_1C_6im][C(CN)_3]$	52,2	40,8	34,0	28,3	23,6	19,9	17,4
±	3,1	2,6	2,3	2,1	2,0	2,0	1,9
$[C_1C_8im][C(CN)_3]$	123,6 (1)	87,7 (1)	70,9 (1)	58,8 (1)	46,2 (1)	37,1 (1)	30,8 (1)
±	5,7	5,9	4,1	4,7	3,2	3,2	3,1
$[C_1C_2im][CF_3SO_3]$	36,0	31,0	27,0	26,2	23,8	21,2	20,0
±	2,7	2,3	2,1	2,1	2,1	2,0	2,0
$[C_1C_3im][CF_3SO_3]$	46,2	41,3	38,8	33,7	28,0	24,3	21,9
±	4,1	3,4	2,8	2,4	2,1	1,9	2,0
$[C_1C_4im][CF_3SO_3]$	87,1	74,9	63,5	57,0	48,3	41,0	34,5
±	6,0	4,8	4,4	4,3	4,4	3,3	2,9

ciąg dalszy na następnej stronie

A8. LEPKOŚĆ OBJĘTOŚCIOWA

ciąg dalszy tablicy A23

Substancja	η_V w T (K) mPa s						
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	229,2 (1)	176,8 (1)	128,2 (1)	101,8 (1)	79,5 (1)	67,9 (1)	53,3 (1)
±	12,5	11,4	7,5	5,7	4,6	4,3	2,8
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	275,9 (1)	227,6 (1)	237,1 (1)	204,8 (1)	151,5 (1)	129,3 (1)	104,2 (1)
±	16,5	11,5	11,8	11,5	9,3	6,5	8,8
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	80,3 (1)	136,9 (1)	175,1 (1)	184,8 (1)	158,6 (1)	133,8 (1)	140,8 (1)
±	21,4	13,3	11,6	9,6	8,8	6,9	9,2
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	40,8	33,5	29,3	26,4	24,0	18,4	16,0
±	2,4	2,1	2,0	2,0	2,0	1,7	1,8
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	70,1	53,4	46,0	37,5	36,0	30,4	30,8
±	3,8	3,0	2,8	2,4	2,4	2,4	3,3
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	116,0	91,9	64,8	63,7	47,5	39,0	34,6
±	5,4	4,4	3,7	3,5	2,7	2,5	2,5
[C ₇ ² C ₄ py][NTf ₂]	102,6 (1)	81,4 (1)	61,6 (1)	49,0 (1)	39,6 (1)	32,9 (1)	34,0 (1)
±	6,6	4,1	3,7	3,2	2,8	2,3	2,5
[C ₁ ³ C ₄ py][NTf ₂]	80,9	62,1	50,1	40,8	33,8	31,4	28,5
±	3,4	3,3	2,9	2,7	2,3	2,5	2,6
[C ₁ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	65,9	50,9	41,4	34,3	29,7	26,9	23,9
±	3,1	2,9	2,7	2,2	2,2	2,1	2,2
[S ₁₂₂][NTf ₂]	50,5	41,8	34,9	29,4	26,3	24,5	23,1
±	2,7	2,5	2,3	2,1	2,1	2,3	2,5
[S ₂₂₂][NTf ₂]	41,7	35,3	33,2	33,7	31,7	25,3	24,4
±	2,3	2,3	2,3	2,8	2,9	2,8	2,9
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	204,6	162,9	135,7	103,1	87,0	71,4	61,6
±	7,7	6,8	5,8	5,2	4,5	4,2	3,3
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂] DSA	285 (1)	229 (1)	174,5 (1)	132,6	107,0	90,6	81,9
±	22	18	8,7	6,0	5,3	5,2	4,4
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂] PEO		227,4 (1)	173,4 (1)	132 (1)	106	90	81
±	7,9	5,0	4,5	5,0	5,7	5,4	
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	149,5	117,0	92,8	76,7	57,9	48,8	42,2
±	7,3	5,5	4,7	3,9	3,2	2,9	2,6
[N ₂₂₂₄][NTf ₂] DSA	195,5	157,1	121,2	92,4	73,2	58,9	48,9
±	8,2	6,3	5,1	4,7	3,9	3,3	2,7
[N ₂₂₂₄][NTf ₂] PEO	176,4	156,2	120,4	91,9	72,8	58,5	48,5
±	7,5	6,2	4,9	4,3	3,9	3,3	2,7
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	113,1	87,4	73,5	62,8	59,9	59,5	48,4
±	5,9	4,5	4,0	3,5	3,5	4,2	3,2
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	52,4	43,8	40,8	37,3	36,8	36,8	32,9
±	2,4	2,5	2,2	2,5	2,7	2,9	3,0
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃] DSA	1115 (1)	1282 (1)	1169 (1)	1086 (1)	914 (1)	738 (1)	598 (1)
±	106	97	85	51	73	38	25
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃] PEO	998 (1)	1214 (1)	1128 (1)	1059 (1)	897 (1)	728 (1)	592 (1)
±	103	96	83	51	72	37	25
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	91,5	78,4	68,8	59,8	55,3	51,2	47,9
±	5,9	4,3	4,0	3,6	3,4	3,7	4,2
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]		220,2 (4)	163,8	132,9	106,4	83,4	71,6
±		12,4	9,2	7,3	5,9	4,8	4,1
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂] DSA	619 (1)	499 (1)	395 (1)	294 (1)	214 (1)	162 (1)	128,6 (1)
±	110	31	19	13	14	12	6,5
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂] PEO	598	486	387	289	211	160	126,8
±	100	30	19	13	14	11	6,4
[C ₁ C ₄ im][PF ₆] DSA	328	242	172	158	129,2	89,9	79,1
±	19	14	12	11	7,5	7,0	5,8
[C ₁ C ₄ im][PF ₆] PEO	323	239	170	156	127,7	88,9	78,3
±	18	14	12	11	7,5	6,9	5,7
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	29,7	24,3	22,2	19,9	18,2	17,5	16,4
±	2,2	2,0	1,9	1,8	1,8	1,9	1,9
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	34,5	28,7	25,2	21,5	18,5	16,7	15,3
±	2,5	2,2	2,1	2,1	1,9	1,9	2,0

A9 Izobaryczna rozszerzalność termiczna

Tabela A24. Izobaryczna rozszerzalność termiczna (α_p) 33 badanych ILs w funkcji T .

Substancja	α_p w T (K)								
	10^4 K^{-1}								
	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	6,075	6,058	6,041	6,024	6,007	5,989	5,971	5,953	5,935
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	6,057	6,041	6,025	6,008	5,992	5,975	5,958	5,941	5,923
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	6,587	6,574	6,561	6,547	6,533	6,519	6,504	6,490	6,475
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	6,516	6,503	6,490	6,476	6,462	6,448	6,434	6,419	6,404
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	6,495	6,483	6,470	6,457	6,445	6,431	6,418	6,405	6,391
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	6,470	6,460	6,449	6,438	6,427	6,415	6,404	6,392	6,38
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	6,112	6,103	6,094	6,085	6,075	6,066	6,056	6,047	6,037
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	6,183	6,176	6,168	6,160	6,151	6,143	6,135	6,126	6,118
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	6,190	6,180	6,170	6,160	6,149	6,139	6,128	6,117	6,106
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	6,275	6,268	6,259	6,251	6,243	6,234	6,225	6,217	6,208
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	6,315	6,310	6,306	6,301	6,296	6,291	6,286	6,281	6,276
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	6,418	6,414	6,410	6,406	6,401	6,397	6,392	6,387	6,383
[C ₂ py][NTf ₂]	6,513	6,505	6,496	6,488	6,479	6,470	6,460	6,451	6,442
[C ₄ py][NTf ₂]	6,536	6,528	6,519	6,511	6,502	6,493	6,484	6,475	6,466
[C ₆ py][NTf ₂]	6,577	6,569	6,561	6,553	6,545	6,537	6,528	6,520	6,511
[C ₁ ² C ₄ py][NTf ₂]	6,499	6,493	6,486	6,478	6,471	6,464	6,456	6,448	6,44
[C ₁ ³ C ₄ py][NTf ₂]	6,560	6,554	6,547	6,541	6,534	6,527	6,520	6,513	6,505
[C ₁ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	6,654	6,649	6,644	6,638	6,632	6,626	6,620	6,614	6,607
[S ₁₂₂][NTf ₂]	6,578	6,568	6,559	6,549	6,540	6,530	6,519	6,509	6,498
[S ₂₂₂][NTf ₂]	6,650	6,641	6,633	6,624	6,615	6,606	6,597	6,588	6,579
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	6,304	6,295	6,286	6,277	6,267	6,258	6,248	6,238	6,228
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	6,304	6,298	6,291	6,285	6,278	6,272	6,265	6,258	6,251
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	6,434	6,425	6,416	6,407	6,397	6,388	6,378	6,368	6,357
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	6,486	6,481	6,476	6,471	6,466	6,461	6,456	6,450	6,445
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	6,365	6,353	6,340	6,328	6,315	6,302	6,289	6,276	6,262
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	6,814	6,806	6,799	6,790	6,782	6,774	6,766	6,757	6,748
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	4,584	4,571	4,558	4,545	4,532	4,519	4,506	4,492	4,478
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	5,442	5,428	5,414	5,399	5,385	5,37	5,355	5,340	5,325
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	5,659	5,646	5,633	5,621	5,608	5,594	5,581	5,568	5,554
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	5,99	5,98	5,97	5,96	5,95	5,94	5,93	5,92	5,91
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	6,168	6,160	6,153	6,145	6,137	6,129	6,121	6,113	6,105
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	5,596	5,581	5,565	5,550	5,534	5,519	5,503	5,487	5,470
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	6,187	6,170	6,153	6,136	6,118	6,100	6,082	6,063	6,045
	328,15	333,15	338,15	343,15	348,15	353,15	358,15	363,15	±
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	5,917	5,898	5,879	5,86	5,841	5,821	5,802	5,782	0,030
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	5,906	5,888	5,870	5,851	5,833	5,814	5,795	5,776	0,033
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	6,460	6,445	6,429	6,414	6,398	6,382	6,365	6,349	0,024
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	6,390	6,374	6,359	6,343	6,328	6,312	6,296	6,279	0,045
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	6,377	6,363	6,349	6,334	6,320	6,305	6,290	6,275	0,058
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	6,368	6,356	6,343	6,331	6,318	6,305	6,292	6,278	0,093
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	6,027	6,017	6,006	5,996	5,985	5,975	5,964	5,953	0,033
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	6,109	6,100	6,091	6,081	6,072	6,063	6,053	6,043	0,061
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	6,095	6,084	6,073	6,061	6,049	6,038	6,026	6,013	0,052
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	6,198	6,189	6,180	6,170	6,160	6,151	6,141	6,130	0,041
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	6,271	6,265	6,260	6,254	6,248	6,242	6,236	6,230	0,066
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	6,378	6,373	6,367	6,362	6,357	6,351	6,345	6,339	0,066
[C ₂ py][NTf ₂]	6,432	6,422	6,412	6,402	6,392	6,381	6,371	6,360	0,035

ciąg dalszy na następnej stronie

A9. IZOBARYCZNA ROZSZERZALNOŚĆ TERMICZNA

ciąg dalszy tablicy A24

Substancja	α_p w T (K)								
	10^4 K^{-1}								
$[\text{C}_4^1\text{py}][\text{NTf}_2]$	6,457	6,447	6,437	6,427	6,417	6,407	6,397	6,386	0,056
$[\text{C}_6^1\text{py}][\text{NTf}_2]$	6,502	6,493	6,484	6,474	6,465	6,455	6,445	6,435	0,063
$[\text{C}_7^1\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$	6,432	6,424	6,416	6,407	6,399	6,390	6,381	6,372	0,056
$[\text{C}_7^3\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$	6,498	6,490	6,482	6,474	6,466	6,458	6,450	6,441	0,056
$[\text{C}_1^4\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$	6,601	6,594	6,587	6,581	6,574	6,566	6,559	6,552	0,049
$[\text{S}_{122}][\text{NTf}_2]$	6,488	6,477	6,466	6,455	6,443	6,432	6,420	6,408	0,051
$[\text{S}_{222}][\text{NTf}_2]$	6,569	6,559	6,549	6,539	6,529	6,518	6,508	6,497	0,040
$[\text{C}_1\text{C}_3\text{pip}][\text{NTf}_2]$	6,218	6,208	6,197	6,187	6,176	6,165	6,154	6,143	0,046
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{pip}][\text{NTf}_2]$	6,244	6,237	6,229	6,222	6,214	6,207	6,199	6,191	0,057
$[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$	6,347	6,337	6,326	6,315	6,304	6,293	6,282	6,270	0,060
$[\text{N}_{2224}][\text{NTf}_2]$	6,439	6,433	6,427	6,421	6,415	6,408	6,402	6,395	0,041
$[\text{C}_1\text{C}_2(\text{OH})\text{im}][\text{NTf}_2]$	6,249	6,235	6,221	6,206	6,192	6,178	6,163	6,148	0,077
$[\text{C}_1\text{C}_2(\text{C}_1\text{O})\text{im}][\text{NTf}_2]$	6,739	6,730	6,721	6,711	6,702	6,692	6,682	6,672	0,057
$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{HOSO}_3]$	4,465	4,451	4,437	4,423	4,409	4,395	4,38	4,366	0,089
$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{C}_1\text{OSO}_3]$	5,310	5,294	5,279	5,263	5,247	5,231	5,215	5,198	0,062
$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_1\text{O})_2\text{PO}_2]$	5,541	5,527	5,513	5,498	5,484	5,469	5,455	5,440	0,054
$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][(\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}_2]$	5,90	5,89	5,88	5,87	5,86	5,85	5,84	5,82	0,10
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$	6,096	6,087	6,079	6,070	6,061	6,052	6,042	6,033	0,065
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{N}(\text{CN})_2]$	5,454	5,437	5,420	5,403	5,386	5,369	5,351	5,334	0,046
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{pyr}][\text{C}(\text{CN})_3]$	6,026	6,007	5,988	5,968	5,948	5,928	5,908	5,888	0,055

A10 Współczynnik ściśliwości izoentropowej

Tabela A25. Współczynnik ściśliwości izoentropowej (κ_S) 33 badanych ILs w funkcji T oraz średnie niepewności.

Substancja	Metoda	κ_S w T (K)						
		TPa ⁻¹						
		283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	PEO	270,45	274,94	279,56	284,21	288,96	293,77	298,65
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	PEO	296,87	302,01	307,32	312,69	318,13	323,65	329,25
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	PEO		317,21	323,24	329,43	335,70	342,04	348,50
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	DSA	332,01	338,29	344,77	351,27	357,89	364,61	371,46
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	PEO		355,01	362,04	369,21	376,48	383,94	391,50
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	DSA	366,25	373,58	381,07	388,69	396,47	412,51	420,78
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	329,23	335,45	341,80	348,23	354,78	361,39	368,14
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	352,56	359,55	366,64	373,84	381,15	388,56	396,08
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	374,49	381,83	389,32	396,90	404,60	412,41	420,32
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	PEO			422,34	430,82	439,51	448,42	457,55
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	426,56	435,69	445,00	454,51	464,21	474,10	484,20
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	PEO		450,12	460,20	470,50	481,03	491,81	502,83
[C ₂ py][NTf ₂]	PEO		388,02	396,22	404,58	413,09	421,76	430,60
[C ₄ py][NTf ₂]	PEO		425,61	434,68	443,92	453,35	462,97	472,77
[C ₆ py][NTf ₂]	PEO		449,98	459,84	469,89	480,13	490,58	501,22
[C ₁ ² C ₄ py][NTf ₂]	DSA	399,23	407,78	416,54	425,39	434,40	443,57	452,90
[C ₁ ³ C ₄ py][NTf ₂]	PEO		435,80	445,34	455,07	465,01	475,14	485,49
[C ₁ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	DSA	422,31	431,57	441,12	450,77	460,68	470,77	481,01
[S ₁₂₂][NTf ₂]	PEO		422,49	431,13	439,94	448,92	458,07	467,39
[S ₂₂₂][NTf ₂]	DSA	419,45	428,23	437,12	445,98	455,28	464,75	474,40
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	DSA	398,28	406,73	415,29	424,12	433,12	442,23	451,46
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	DSA			424,06	433,07	442,49	452,02	461,66
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	PEO		416,07	424,99	434,11	443,43	452,94	462,65
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	DSA	446,14	455,38	464,81	474,25	483,86	493,60	503,46
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	DSA	417,45	427,24	437,12	447,03	457,08	467,28	477,59
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	PEO		428,44	438,04	447,85	457,88	468,11	478,55
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	DSA	348,14	355,18	362,39	369,63	376,99	384,45	392,01
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	DSA	391,96	400,65	409,61	418,70	428,01	437,49	447,17
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	DSA	181,27	186,91	191,67	195,76	199,41	202,78	205,99
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	PEO		191,67	194,95	198,16	201,29	204,34	207,30
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	DSA	241,62	245,60	249,65	253,77	257,94	262,16	266,44
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	PEO		295,32	301,26	307,08	312,88	318,69	324,57
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	DSA	358,36	367,96	377,01	385,62	394,04	402,37	410,71
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	PEO		372,22	380,10	388,08	396,12	404,27	412,50
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	DSA	329,16	336,34	343,11	350,18	357,21	364,19	371,20
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	PEO		337,89	344,59	351,38	358,27	365,27	365,27
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	PEO		290,68	295,74	300,88	306,10	311,40	316,79
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	PEO		330,25	336,46	342,79	349,23	355,80	362,49
		318,15	323,15	328,15	333,15	338,15	±	
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	PEO	303,61	308,64	313,77	318,97	324,26	0,35	
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	PEO	334,94	340,73	346,62	352,59	358,66	0,40	
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	PEO	355,08	361,74				0,21	
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	DSA	378,43	385,52	392,73	400,09	407,57	0,47	
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	PEO	399,21	407,12				0,24	
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	DSA	404,41	429,21	437,82	446,60	455,56	0,27	
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	375,00	381,98	389,10	396,33	403,71	0,53	

ciąg dalszy na następnej stronie

A10. WSPÓŁCZYNNIK ŚCISLIWOŚCI IZOENTROPOWEJ

ciąg dalszy tablicy A25

Substancja	Metoda	κ_S w T (K)						
		TPa^{-1}						
		283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	403,69	411,41	419,23	427,15	435,16	0,29	
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	428,36	436,54	444,88	453,37	462,02	0,63	
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	466,91	476,50				0,33	
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	494,48	504,98	515,67	526,56	537,67	0,38	
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	514,09	525,61				0,37	
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	PEO	439,58	448,73				0,34	
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	PEO	482,78	492,97				0,38	
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	PEO	512,08	523,13				0,40	
[C ₂ ² C ₄ py][NTf ₂]	DSA	462,38	472,07	481,94	492,03	502,35	0,74	
[C ₃ ³ C ₄ py][NTf ₂]	PEO	496,05	506,82				0,39	
[C ₄ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	DSA	491,46	502,14	513,04	524,18	535,57	0,81	
[S ₁₂₂][NTf ₂]	PEO	476,89	486,57				0,38	
[S ₂₂₂][NTf ₂]	DSA	484,20	494,22	504,42	514,86	525,51	0,80	
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	DSA	460,81	470,33	480,02	489,90	500	0,73	
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	DSA	471,41	481,35	491,48	501,80	512,33	0,75	
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	PEO	472,56	482,68				0,36	
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	DSA	513,45	523,62	533,99	544,57	555,35	0,85	
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	DSA	488,08	498,80	509,71	520,88	532,27	0,78	
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	PEO	489,21	500,09				0,37	
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	DSA	399,68	407,51	415,46	423,58	431,84	0,62	
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	DSA	456,98	467,01	477,24	487,7	498,37	0,75	
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	DSA	209,11	212,17	215,21	218,26	221,31	0,22	
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	PEO	210,16	212,91				2,2	
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	DSA	270,77	275,17	279,65	284,20	288,83	0,32	
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	PEO	330,52	336,54				0,40	
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	DSA	419,10	427,60	436,21	444,95	453,83	0,57	
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	PEO	420,84	429,24				0,28	
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	DSA	378,33	385,62	393,10	400,78	408,59	0,54	
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	PEO	372,37	379,57	386,86			0,26	
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	PEO	322,26	327,81				0,18	
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	PEO	369,31	376,24				0,22	

A11 Współczynnik ściśliwości izotermicznej

Tabela A26. Współczynnik ściśliwości izotermicznej (κ_T) 33 badanych ILs w funkcji T oraz średnie niepewności.

Substancja	Metoda	κ_T (TPa ⁻¹) w T (K)								
		TPa ⁻¹								
		293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15		±
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	PEO	333,8	338,9	344,2	349,4	354,8	360,3	365,8		1,0
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	PEO	362,3	368,1	374,1	379,9	386,0	392,1	398,3		3,0
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	PEO	392,6	399,5	406,5	413,6	420,8	428,1	435,4		1,2
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	DSA	409,7	416,8	424,1	431,5	439,0	446,6	454,4		1,2
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	PEO	426,3	434,0	442	450,1	458,3	466,8	475,4		1,9
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	DSA	445,5	453,8	462,2	470,9	479,7	488,8	498		2,4
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	401,2	408,3	415,4	422,7	430	437,4	444,9		1,1
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	425	432,7	440,6	448,7	456,8	465	473,5		1,4
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	450,3	458,5	466,7	475,1	483,5	492	500,6		1,4
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	483,7	492,9	502,3	511,8	521,6	531,5	541,7		1,1
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	507,7	518	528,5	539,1	549,9	560,9	572		1,6
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	524,3	535,5	546,8	558,4	570,1	582,1	594,3		1,6
[C ₂ py][NTf ₂]	PEO	461,7	470,9	480,2	489,7	499,3	509	518,9		1,1
[C ₄ py][NTf ₂]	PEO	501	511,2	521,4	531,8	542,3	553,1	563,9		1,4
[C ₆ py][NTf ₂]	PEO	527,6	538,5	549,6	560,9	572,3	583,9	595,7		1,6
[C ₁ ² C ₄ py][NTf ₂]	DSA	479	488,6	498,4	508,3	518,5	528,7	539,2		1,5
[C ₁ ³ C ₄ py][NTf ₂]	PEO	511,4	521,9	532,6	543,5	554,6	566	577,6		1,4
[C ₁ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	DSA	509	519,4	530,1	541	552,1	563,4	575		1,5
[S ₁₂₂][NTf ₂]	PEO	493,3	502,9	512,6	522,5	532,6	542,8	553,4		1,3
[S ₂₂₂][NTf ₂]	DSA	501,2	511	521,2	531,5	542	552,7	563,6		1,3
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	DSA	474,6	484,2	493,9	503,7	513,5	523,5	533,6		1,3
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	DSA	484,5	494,3	504,4	514,6	524,9	535,3	545,8		1,8
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	PEO	485,5	495,3	505,3	515,5	525,8	536,4	547,1		1,3
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	DSA	529,1	539,3	549,7	560,2	570,7	581,3	592,1		1,6
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	DSA	497,6	508,1	518,9	529,8	540,8	552	563,4		1,4
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	PEO	498,5	508,9	519,7	530,6	541,7	553,1	564,7		1,2
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	DSA	418,1	426,1	434,1	442,2	450,4	458,7	467,1		1,6
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	DSA	476,9	486,7	496,9	507,2	517,8	528,5	539,5		1,7
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	DSA	220,6	224,9	228,7	232,3	235,7	239,1	242,4		1,2
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	PEO	223,9	227,3	230,6	233,9	237	240,1	243,1		1,2
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	DSA	292,7	297,1	301,7	306,2	310,8	315,5	320,1		1,2
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	PEO	345,2	351,5	357,8	364	370,3	376,7	383,1		1,1
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	DSA	428,8	438	447	455,9	464,7	473,6	482,7		2,0
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	PEO	432	440,5	449,1	457,8	466,6	475,4	484,3		2,0
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	DSA	399,8	407,5	415,1	422,7	430,3	438	445,9		1,8
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	PEO	401,3	408,7	416,2	423,8	431,5	439,2	447,1		1,7
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	PEO	343,3	348,7	354,2	359,8	365,5	371,3	377,1		1,1
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	PEO	395,8	402,6	409,5	416,6	423,7	431	438,4		1,4

A12 Ciśnienie wewnętrzne

Tabela A27. Ciśnienie wewnętrzne (P_{int}) 33 badanych ILs w funkcji T oraz średnie niepewności.

Substancja	Metoda	P_{int} (MPa) w T (K)								
		MPa								
		293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	±	
[C ₁ C ₂ im][N(CN) ₂]	PEO	530,5	530,0	529,1	528,2	527,0	525,6	524,3	3,0	
[C ₁ C ₄ im][N(CN) ₂]	PEO	486,6	486,0	485,0	483,8	482,3	483,6	481,5	4,6	
[C ₁ C ₂ im][C(CN) ₃]	PEO	489,9	488,6	487,2	485,7	484,0	482,3	480,6	2,2	
[C ₁ C ₄ im][C(CN) ₃]	DSA	464,3	463,3	462,0	460,4	459,1	457,2	455,3	3,6	
[C ₁ C ₆ im][C(CN) ₃]	PEO	444,9	443,6	442,0	440,3	438,5	436,5	434,4	4,3	
[C ₁ C ₈ im][C(CN) ₃]	DSA	424,5	423,1	421,7	419,7	418,1	416,1	414,0	6,3	
[C ₁ C ₂ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	445,3	444,3	443,3	442,2	441,0	439,8	438,5	2,6	
[C ₁ C ₃ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	425,4	424,6	423,2	421,9	420,6	419,0	417,5	4,2	
[C ₁ C ₄ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	401,6	400,7	399,6	398,1	396,8	395,5	394,2	3,4	
[C ₁ C ₆ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	379,3	378,1	376,8	375,4	373,7	372,1	370,3	2,5	
[C ₁ C ₈ im][CF ₃ SO ₃]	DSA	364,1	362,6	361,1	359,6	357,9	356,3	354,5	3,8	
[C ₁ C ₁₀ im][CF ₃ SO ₃]	PEO	358,5	356,6	355,0	353,1	351,0	349,0	347,1	3,7	
[C ₂ ¹ py][NTf ₂]	PEO	412,5	410,8	409,0	407,1	405,2	403,2	401,2	2,4	
[C ₄ ¹ py][NTf ₂]	PEO	381,4	379,8	378,0	376,3	374,5	372,6	370,7	3,3	
[C ₆ ¹ py][NTf ₂]	PEO	364,7	362,8	361,1	359,0	357,3	355,4	353,2	3,5	
[C ₁ ² C ₄ py][NTf ₂]	DSA	396,9	395,3	393,5	392,0	389,9	388,1	385,8	3,4	
[C ₁ ³ C ₄ py][NTf ₂]	PEO	375,2	373,6	372,0	370,1	368,3	366,2	363,9	3,2	
[C ₁ ⁴ C ₄ py][NTf ₂]	DSA	382,6	381,0	379,3	377,4	375,5	373,5	371,3	2,9	
[S ₁₂₂][NTf ₂]	PEO	389,8	388,3	386,8	385,1	383,3	381,5	379,4	3,0	
[S ₂₂₂][NTf ₂]	DSA	388,0	386,5	384,8	383,0	381,2	379,2	377,2	2,4	
[C ₁ C ₃ pip][NTf ₂]	DSA	388,3	386,5	384,7	382,8	381,0	379,1	377,2	2,9	
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	DSA	380,5	378,9	377,4	375,6	373,9	371,9	370,0	3,5	
[C ₁ C ₄ pip][NTf ₂]	PEO	379,9	378,4	376,5	375,0	373,3	371,3	369,4	3,4	
[N ₁₁₁₄][NTf ₂]	DSA	355,6	354,2	352,9	351,3	350,1	348,4	347,1	3,4	
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	DSA	381,5	379,7	377,8	375,8	373,8	371,8	369,7	2,5	
[N ₂₂₂₄][NTf ₂]	PEO	380,8	379,1	377,2	375,2	373,2	371,0	368,8	2,4	
[C ₁ C ₂ (OH)im][NTf ₂]	DSA	444,4	442,8	441,1	439,1	437,2	435,2	433,3	5,5	
[C ₁ C ₂ (C ₁ O)im][NTf ₂]	DSA	418,0	415,9	413,8	411,7	409,3	406,9	404,3	3,6	
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	DSA	605,6	602,6	600,8	599,4	598,7	597,8	596,9	1,2	
[C ₁ C ₂ im][HOSO ₃]	PEO	586,3	596,3	597,2	594,7	595,0	594,9	594,6	1,2	
[C ₁ C ₂ im][C ₁ OSO ₃]	DSA	542,3	541,7	541,1	540,5	539,6	538,6	537,7	6,4	
[C ₁ C ₂ im][(C ₁ O) ₂ PO ₂]	PEO	478,4	476,7	475,0	473,6	471,9	470,2	468,6	4,7	
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	DSA	408,1	405,8	403,5	401,5	409,6	397,7	396,6	6,9	
[C ₁ C ₂ im][(C ₂ O) ₂ PO ₂]	PEO	405,4	403,7	402,0	400,0	398,3	396,4	394,6	6,9	
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	DSA	451,2	449,6	448,1	446,8	445,3	444,1	442,4	5,0	
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	PEO	449,4	448,4	447,1	445,6	444,4	442,9	441,1	4,9	
[C ₁ C ₄ pyr][N(CN) ₂]	PEO	475,2	474,7	473,5	472,7	471,6	470,2	468,9	4,1	
[C ₁ C ₄ pyr][C(CN) ₃]	PEO	455,8	454,4	452,9	451,1	449,4	447,6	445,6	4,2	

Bibliografia

- (1) Kazakov, A.; Magee, J.; Chirico; Paulechka, E.; Diky, V.; Muzny, C.; Kroenlein, K.; Frenkel, M. NIST Standard Reference Database 147: NIST Ionic Liquids Database - (ILThermo), ver. 2.0, 2022.
- (2) Fröba, A. P.; Kremer, H.; Leipertz, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 12420–12430, DOI: 10.1021/jp804319a.
- (3) Freire, M. G.; Teles, A. R. R.; Rocha, M. A. A.; Schröder, B.; Neves, C. M. S. S.; Carvalho, P. J.; Evtuguin, D. V.; Santos, L. M. N. B. F.; Coutinho, J. A. P. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 4813–4822, DOI: 10.1021/je200790q.
- (4) Neves, C. M. S. S.; Kurnia, K. A.; Coutinho, J. A. P.; Marrucho, I. M.; Lopes, J. N. C.; Freire, M. G.; Rebelo, L. P. N. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 10271–10283, DOI: 10.1021/jp405913b.
- (5) Soriano, A. N.; Doma, B. T.; Li, M.-H. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2010**, *41*, 115–121, DOI: 10.1016/j.jtice.2009.07.002.
- (6) Seki, S.; Tsuzuki, S.; Hayamizu, K.; Umebayashi, Y.; Serizawa, N.; Takei, K.; Miyashiro, H. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, *57*, 2211–2216, DOI: 10.1021/je201289w.
- (7) Zheng, Y.; Zheng, Y.; Wang, Q.; Wang, Z. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2021**, *66*, 480–493, DOI: 10.1021/acs.jced.0c00754.
- (8) Quijada-Maldonado, E.; van der Boogaart, S.; Lijbers, J.; Meindersma, G.; de Haan, A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *51*, 51–58, DOI: 10.1016/j.jct.2012.02.027.
- (9) Larriba, M.; Navarro, P.; García, J.; Rodríguez, F. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*, 2714–2720, DOI: 10.1021/ie303357s.
- (10) Larriba, M.; Navarro, P.; García, J.; Rodríguez, F. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *364*, 48–54, DOI: 10.1016/j.fluid.2013.12.008.
- (11) Vataščin, E.; Dohnal, V. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2017**, *106*, 262–275, DOI: 10.1016/j.jct.2016.12.008.
- (12) Fatima, U.; Riyazuddeen; Dhakal, P.; Shah, J. K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2021**, *66*, 101–115, DOI: 10.1021/acs.jced.0c00447.
- (13) França, J.; Reis, F.; Vieira, S.; Lourenço, M.; Santos, F.; Nieto De Castro, C.; Pádua, A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *79*, 248–257, DOI: 10.1016/j.jct.2014.05.008.
- (14) Schreiner, C.; Zugmann, S.; Hartl, R.; Gores, H. J. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 1784–1788, DOI: 10.1021/je900878j.

- (15) Wong, C.-L.; Soriano, A. N.; Li, M.-H. *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *271*, 43–52, DOI: 10.1016/j.fluid.2008.07.006.
- (16) Lepre, L. F.; Costa Gomes, M.; Pádua, A. A. H.; Ando, R. A.; Ribeiro, M. C. C. *The Journal of Physical Chemistry B* **2019**, *123*, 6579–6587, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b04724.
- (17) Corderí, S.; Gómez, E.; Domínguez, Á.; Calvar, N. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2016**, *94*, 16–23, DOI: 10.1016/j.jct.2015.10.018.
- (18) Huang, Q.; Lourenço, T. C.; Costa, L. T.; Zhang, Y.; Maginn, E. J.; Gurkan, B. *The Journal of Physical Chemistry B* **2019**, *123*, 516–527, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b08859.
- (19) Karpińska, M.; Domańska, U.; Wlazło, M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2016**, *103*, 423–431, DOI: 10.1016/j.jct.2016.09.003.
- (20) Mei, X.; Yue, Z.; Ma, Q.; Dunya, H.; Mandal, B. K. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *272*, 1001–1018, DOI: 10.1016/j.molliq.2018.10.085.
- (21) Navarro, P.; Larriba, M.; García, J.; Rodríguez, F. *Fluid Phase Equilibria* **2016**, *417*, 41–49, DOI: 10.1016/j.fluid.2016.02.018.
- (22) Stoppa, A.; Buchner, R.; Hefter, G. *Journal of Molecular Liquids* **2010**, *153*, 46–51, DOI: 10.1016/j.molliq.2009.05.001.
- (23) Nieto De Castro, C. A.; Langa, E.; Morais, A. L.; Lopes, M. L. M.; Lourenço, M. J.; Santos, F. J.; Santos, M. S. C.; Lopes, J. N. C.; Veiga, H. I.; Macatrão, M.; Esperança, J. M.; Marques, C. S.; Rebelo, L. P.; Afonso, C. A. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *294*, 157–179, DOI: 10.1016/j.fluid.2010.03.010.
- (24) Engelmann, M.; Schmidt, H.; Safarov, J.; Nocke, J.; Hassel, E. *Acta Chimica Slovaca* **2012**, *5*, 86–94, DOI: 10.2478/v10188-012-0014-2.
- (25) Carvalho, P. J.; Regueira, T.; Santos, L. M. N. B. F.; Fernandez, J.; Coutinho, J. A. P. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 645–652, DOI: 10.1021/jc900632q.
- (26) Almeida, H. F. D.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N.; Coutinho, J. A. P.; Freire, M. G.; Marrucho, I. M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2016**, *61*, 2828–2843, DOI: 10.1021/acs.jced.6b00178.
- (27) Yebra, F.; Zemánková, K.; Troncoso, J. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *116*, 235–240, DOI: 10.1016/j.jct.2017.09.009.
- (28) Zec, N.; Bešter-Rogač, M.; Vraneš, M.; Gadžurić, S. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2016**, *97*, 307–314, DOI: 10.1016/j.jct.2016.02.014.
- (29) Seoane, R. G.; Corderí, S.; Gómez, E.; Calvar, N.; González, E. J.; Macedo, E. A.; Domínguez, Á. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 2492–2504, DOI: 10.1021/ie2029255.
- (30) Havlová, M.; Dohnal, V. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *121*, 129–144, DOI: 10.1016/j.jct.2018.02.017.
- (31) Sánchez, L. G.; Espel, J. R.; Onink, F.; Meindersma, G. W.; Haan, A. B. d. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, *54*, 2803–2812, DOI: 10.1021/jc800710p.
- (32) Zech, O.; Stoppa, A.; Buchner, R.; Kunz, W. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 1774–1778, DOI: 10.1021/jc900793r.

- (33) Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, *49*, 954–964, DOI: 10.1021/je034261a.
- (34) Calado, M. S.; Branco, A. S.; Diogo, J. C.; Fareleira, J. M.; Visak, Z. P. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *80*, 79–91, DOI: 10.1016/j.jct.2014.08.018.
- (35) Xu, F.; Gao, H.; Dong, H.; Wang, Z.; Zhang, X.; Ren, B.; Zhang, S. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *365*, 80–87, DOI: 10.1016/j.fluid.2013.12.020.
- (36) Yusoff, R.; Aroua, M. K.; Shamiri, A.; Ahmady, A.; Jusoh, N. S.; Asmuni, N. F.; Bong, L. C.; Thee, S. H. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2013**, *58*, 240–247, DOI: 10.1021/je300628e.
- (37) Shiflett, M. B.; Elliott, B. A.; Yokozeki, A. *Fluid Phase Equilibria* **2012**, *316*, 147–155, DOI: 10.1016/j.fluid.2011.11.030.
- (38) Calvar, N.; González, E. J.; Domínguez, Á.; Macedo, E. A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *50*, 19–29, DOI: 10.1016/j.jct.2012.02.007.
- (39) Foo, C.; Leo, C.; Aramesh, R.; Aroua, M.; Aghamohammadi, N.; Shafeeyan, M.; Shamiri, A. *Journal of Molecular Liquids* **2015**, *209*, 596–602, DOI: 10.1016/j.molliq.2015.05.041.
- (40) González, E. J.; Domínguez, Á.; Macedo, E. A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, *57*, 2165–2176, DOI: 10.1021/je201334p.
- (41) Mirzaei, M.; Badiei, A. R.; Mokhtarani, B.; Sharifi, A. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *232*, 462–470, DOI: 10.1016/j.molliq.2017.02.104.
- (42) Andanson, J.-M.; Traïkia, M.; Husson, P. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *77*, 214–221, DOI: 10.1016/j.jct.2014.01.031.
- (43) McHale, G.; Hardacre, C.; Ge, R.; Doy, N.; Allen, R. W. K.; MacInnes, J. M.; Bown, M. R.; Newton, M. I. *Analytical Chemistry* **2008**, *80*, 5806–5811, DOI: 10.1021/ac800490q.
- (44) Stoppa, A.; Hunger, J.; Buchner, R. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, *54*, 472–479, DOI: 10.1021/je800468h.
- (45) Yebra, F.; Troncoso, J.; Romani, L. *Fluid Phase Equilibria* **2020**, *515*, 112573, DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112573.
- (46) Navarro, P.; Palma, A. M.; García, J.; Rodríguez, F.; Coutinho, J. A.; Carvalho, P. J. *Fluid Phase Equilibria* **2020**, *520*, 112652, DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112652.
- (47) Součková, M.; Klomfar, J.; Pátek, J. *Fluid Phase Equilibria* **2015**, *406*, 181–193, DOI: 10.1016/j.fluid.2015.07.036.
- (48) Fröba, A. P.; Rausch, M. H.; Krzeminski, K.; Assenbaum, D.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A. *International Journal of Thermophysics* **2010**, *31*, 2059–2077, DOI: 10.1007/s10765-010-0889-3.
- (49) Koller, T. M.; Schmid, S. R.; Sachnov, S. J.; Rausch, M. H.; Wasserscheid, P.; Fröba, A. P. *International Journal of Thermophysics* **2014**, *35*, 195–217, DOI: 10.1007/s10765-014-1617-1.
- (50) Zorebski, E.; Musiał, M.; Bałuszyńska, K.; Zorebski, M.; Dzida, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *57*, 5161–5172, DOI: 10.1021/acs.iecr.8b00506.

- (51) Gouveia, A. S. L.; Tomé, L. C.; Marrucho, I. M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2016**, *61*, 83–93, DOI: 10.1021/acs.jced.5b00242.
- (52) Vataščin, E.; Dohnal, V. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *89*, 169–176, DOI: 10.1016/j.jct.2015.05.011.
- (53) Królikowski, M.; Walczak, K.; Domańska, U. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, *65*, 168–173, DOI: 10.1016/j.jct.2013.05.048.
- (54) Gardas, R. L.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 1881–1888, DOI: 10.1021/je700205n.
- (55) Zubeir, L. F.; Romanos, G. E.; Weggemans, W. M. A.; Iliev, B.; Schubert, T. J. S.; Kroon, M. C. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2015**, *60*, 1544–1562, DOI: 10.1021/je500765m.
- (56) Królikowski, M. *Fluid Phase Equilibria* **2016**, *412*, 107–114, DOI: 10.1016/j.fluid.2015.12.032.
- (57) Larriba, M.; Navarro, P.; Delgado-Mellado, N.; Stanisci, V.; García, J.; Rodríguez, F. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *223*, 880–889, DOI: 10.1016/j.molliq.2016.09.017.
- (58) Lukoshko, E.; Mutelet, F.; Domanska, U. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *85*, 49–56, DOI: 10.1016/j.jct.2014.12.027.
- (59) Ayad, A.; Negadi, A.; Mutelet, F. *Fluid Phase Equilibria* **2018**, *469*, 48–55, DOI: 10.1016/j.fluid.2018.04.020.
- (60) Domańska, U.; Lukoshko, E. V. *Fluid Phase Equilibria* **2015**, *395*, 9–14, DOI: 10.1016/j.fluid.2015.03.027.
- (61) Lukoshko, E.; Mutelet, F.; Padiuszyński, K.; Domańska, U. *Fluid Phase Equilibria* **2015**, *399*, 105–114, DOI: 10.1016/j.fluid.2015.04.031.
- (62) Musiał, M.; Cheng, S.; Wojnarowska, Z.; Paluch, M. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *317*, 113971, DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113971.
- (63) Sequeira, M. C.; Avelino, H. M.; Caetano, F. J.; Fareleira, J. M. *Fluid Phase Equilibria* **2020**, *505*, 112354, DOI: 10.1016/j.fluid.2019.112354.
- (64) Gardas, R. L.; Costa, H. F.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *53*, 805–811, DOI: 10.1021/je700670k.
- (65) Klomfar, J.; Součková, M.; Pátek, J. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 4054–4057, DOI: 10.1021/je100185e.
- (66) Stodt, M. F. B.; Stuckenholtz, M.; Kiefer, J.; Schröer, W.; Rathke, B. *The Journal of Physical Chemistry B* **2019**, *123*, 6076–6089, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b03919.
- (67) Musiał, M.; Zorębski, E.; Zorębski, M.; Dzida, M. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *293*, 111511, DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111511.
- (68) Harris, K. R.; Kanakubo, M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2016**, *61*, 2399–2411, DOI: 10.1021/acs.jced.6b00021.
- (69) Wei, Y.; Zhang, W.; Zhang, X.; Yang, H.; Zhang, Q. *Journal of Solution Chemistry* **2019**, *48*, 125–141, DOI: 10.1007/s10953-019-00842-w.

- (70) Vataščin, E.; Dohnal, V. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *119*, 114–126, DOI: 10.1016/j.jct.2017.12.019.
- (71) Rodríguez, H.; Brennecke, J. F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, *51*, 2145–2155, DOI: 10.1021/je0602824.
- (72) Mbondo Tsamba, B. E.; Sarraute, S.; Traïkia, M.; Husson, P. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2014**, *59*, 1747–1754, DOI: 10.1021/je400841s.
- (73) Vercher, E.; Orchillés, A. V.; Miguel, P. J.; Martínez-Andreu, A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 1468–1482, DOI: 10.1021/je7001804.
- (74) Anwar, N.; Riyazuddeen *Journal of Chemical & Engineering Data* **2018**, *63*, 269–289, DOI: 10.1021/acs.jced.7b00429.
- (75) Arosa, Y.; Algnamat, B. S.; Rodríguez, C. D.; Lago, E. L.; Varela, L. M.; De La Fuente, R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 29470–29478, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b08971.
- (76) Fatima, U.; Riyazuddeen; Alam, M. J.; Ahmad, S. *Fluid Phase Equilibria* **2020**, *508*, 112447, DOI: 10.1016/j.fluid.2019.112447.
- (77) García-Miaja, G.; Troncoso, J.; Romaní, L. *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *274*, 59–67, DOI: 10.1016/j.fluid.2008.09.004.
- (78) García-Miaja, G.; Troncoso, J.; Romaní, L. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2009**, *41*, 334–341, DOI: 10.1016/j.jct.2008.09.002.
- (79) Montalbán, M. G.; Bolívar, C. L.; Díaz Baños, F. G.; Vllora, G. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2015**, *60*, 1986–1996, DOI: 10.1021/je501091q.
- (80) Vercher, E.; Orchillés, A. V.; Llopis, F. J.; González-Alfaro, V.; Martínez-Andreu, A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 4633–4642, DOI: 10.1021/je200609g.
- (81) Aangothu, S. R.; Khan, I.; Munnangi, S. R.; K., T. S. R.; Bollikolla, H. B. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *251*, 286–295, DOI: 10.1016/j.molliq.2017.12.017.
- (82) Aangothu, S. R.; Munnangi, S. R.; Raju K, T. S.; Bollikolla, H. B. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2019**, *138*, 43–50, DOI: 10.1016/j.jct.2019.05.023.
- (83) Nordness, O.; Simoni, L. D.; Stadtherr, M. A.; Brennecke, J. F. *The Journal of Physical Chemistry B* **2019**, *123*, 1348–1358, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b11892.
- (84) Srinivasa Reddy, M.; Khan, I.; Raju, K. T. S.; Suresh, P.; Hari Babu, B. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2016**, *98*, 298–308, DOI: 10.1016/j.jct.2016.03.014.
- (85) Vuksanovic, J. M.; Calado, M. S.; Ivanis, G. R.; Kijevcanin, M. L.; Serbanovic, S. P.; Visak, Z. P. *Fluid Phase Equilibria* **2013**, *352*, 100–109, DOI: 10.1016/j.fluid.2013.05.013.
- (86) Olivier, E.; Letcher, T. M.; Naidoo, P.; Ramjugernath, D. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2010**, *42*, 78–83, DOI: 10.1016/j.jct.2009.07.010.
- (87) Vercher, E.; Llopis, F. J.; González-Alfaro, V.; Martínez-Andreu, A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 1430–1433, DOI: 10.1021/je9006037.
- (88) Vercher, E.; Llopis, F. J.; González-Alfaro, V.; Miguel, P. J.; Martínez-Andreu, A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 4499–4504, DOI: 10.1021/je200479e.

- (89) Safarov, J.; Guluzade, A.; Hassel, E. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2019**, *64*, 2247–2258, DOI: 10.1021/acs.jced.8b00837.
- (90) Sequeira, M. C. M.; Avelino, H. M. N. T.; Caetano, F. J. P.; Fareleira, J. M. N. A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2021**, *66*, 1763–1772, DOI: 10.1021/acs.jced.0c01057.
- (91) Gardas, R. L.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 80–88, DOI: 10.1021/jc060247x.
- (92) Soriano, A. N.; Doma, B. T.; Li, M.-H. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2009**, *41*, 301–307, DOI: 10.1016/j.jct.2008.08.010.
- (93) Páez, M. S.; Vega, Y. A.; Romero, C. M. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *243*, 78–84, DOI: 10.1016/j.molliq.2017.08.019.
- (94) Soldatović, D.; Vuksanović, J.; Radović, I.; Višak, Z.; Kijevčanin, M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2017**, *109*, 137–154, DOI: 10.1016/j.jct.2017.02.007.
- (95) Shamsipur, M.; Beigi, A. A. M.; Teymouri, M.; Pourmortazavi, S. M.; Irandoust, M. *Journal of Molecular Liquids* **2010**, *157*, 43–50, DOI: 10.1016/j.molliq.2010.08.005.
- (96) Yadav, A.; Guha, A.; Pandey, A.; Pal, M.; Trivedi, S.; Pandey, S. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *116*, 67–75, DOI: 10.1016/j.jct.2017.08.032.
- (97) Elshwishin, A.; Köser, J.; Schröer, W.; Qiao, B. *Journal of Molecular Liquids* **2014**, *192*, 127–136, DOI: 10.1016/j.molliq.2013.07.012.
- (98) Jacquemin, J.; Ge, R.; Nancarrow, P.; Rooney, D. W.; Costa Gomes, M. F.; Pádua, A. A. H.; Hardacre, C. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *53*, 716–726, DOI: 10.1021/jc070070y.
- (99) Ge, M.-L.; Zhao, R.-S.; Yi, Y.-F.; Zhang, Q.; Wang, L.-S. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *53*, 2408–2411, DOI: 10.1021/jc08003832.
- (100) Anwar, N.; Riyazuddeen *Journal of Solution Chemistry* **2016**, *45*, 1077–1094, DOI: 10.1007/s10953-016-0490-x.
- (101) Fatima, U.; Riyazuddeen; Anwar, N. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2018**, acs.jced.8b00176, DOI: 10.1021/acs.jced.8b00176.
- (102) Suneetha, P.; Srinivasa Krishna, T.; Gowrisankar, M.; Ramachandran, D. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *238*, 170–183, DOI: 10.1016/j.molliq.2017.04.129.
- (103) Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M. A. B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 19593–19600, DOI: 10.1021/jp064159v.
- (104) Vercher, E.; Miguel, P. J.; Llopis, F. J.; Orchillés, A. V.; Martínez-Andreu, A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, *57*, 1953–1963, DOI: 10.1021/jc300134c.
- (105) Batista, M. L.; Tomé, L. I.; Neves, C. M.; Gomes, J. R.; Coutinho, J. A. *Journal of Molecular Liquids* **2014**, *192*, 26–31, DOI: 10.1016/j.molliq.2013.10.014.
- (106) Tariq, M.; Forte, P.; Gomes, M. C.; Lopes, J. C.; Rebelo, L. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2009**, *41*, 790–798, DOI: 10.1016/j.jct.2009.01.012.

- (107) Nebig, S.; Gmehling, J. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *294*, 206–212, DOI: 10.1016/j.fluid.2010.02.010.
- (108) Corderí, S.; González, B.; Calvar, N.; Gómez, E. *Fluid Phase Equilibria* **2013**, *337*, 11–17, DOI: 10.1016/j.fluid.2012.10.004.
- (109) Corderí, S.; González, E. J.; Calvar, N.; Domínguez, Á. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *53*, 60–66, DOI: 10.1016/j.jct.2012.04.015.
- (110) González, E. J.; Calvar, N.; Macedo, E. A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *69*, 93–100, DOI: 10.1016/j.jct.2013.09.041.
- (111) Santos, D.; Santos, M.; Franceschi, E.; Dariva, C.; Barison, A.; Mattedi, S. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2016**, *61*, 348–353, DOI: 10.1021/acs.jced.5b00592.
- (112) Papaiconomou, N.; Yakelis, N.; Salminen, J.; Bergman, R.; Prausnitz, J. M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, *51*, 1389–1393, DOI: 10.1021/je060096y.
- (113) Benito, J.; García-Mardones, M.; Pérez-Gregorio, V.; Gascón, I.; Lafuente, C. *Journal of Solution Chemistry* **2014**, *43*, 696–710, DOI: 10.1007/s10953-014-0156-5.
- (114) Dzida, M.; Musiał, M.; Zorębski, E.; Zorębski, M.; Jacquemin, J.; Goodrich, P.; Wojnarowska, Z.; Paluch, M. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *278*, 401–412, DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.022.
- (115) González, E. J.; González, B.; Macedo, E. A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *86*, 96–105, DOI: 10.1016/j.jct.2015.02.020.
- (116) Liu, Q.-S.; Yang, M.; Yan, P.-F.; Liu, X.-M.; Tan, Z.-C.; Welz-Biermann, U. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 4928–4930, DOI: 10.1021/je100507n.
- (117) Kato, R.; Gmehling, J. *Fluid Phase Equilibria* **2004**, *226*, 37–44, DOI: 10.1016/j.fluid.2004.08.039.
- (118) Bittner, B.; Wrobel, R. J.; Milchert, E. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *55*, 159–165, DOI: 10.1016/j.jct.2012.06.018.
- (119) Bounsiar, R.; Gascón, I.; Amireche, F.; Lafuente, C. *Fluid Phase Equilibria* **2020**, *521*, 112732, DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112732.
- (120) Oliveira, F. S.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Coutinho, J. A. P.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Marrucho, I. M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 4514–4520, DOI: 10.1021/je100377k.
- (121) Rocha, M. A.; Bastos, M.; Coutinho, J. A.; Santos, L. M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *53*, 140–143, DOI: 10.1016/j.jct.2012.04.025.
- (122) Yunus, N. M.; Abdul Mutalib, M.; Man, Z.; Bustam, M. A.; Murugesan, T. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2010**, *42*, 491–495, DOI: 10.1016/j.jct.2009.11.004.
- (123) Zeng, S.; Wang, J.; Bai, L.; Wang, B.; Gao, H.; Shang, D.; Zhang, X.; Zhang, S. *Energy & Fuels* **2015**, *29*, 6039–6048, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b01274.
- (124) Nazet, A.; Sokolov, S.; Sonnleitner, T.; Friesen, S.; Buchner, R. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2017**, *62*, 2549–2561, DOI: 10.1021/acs.jced.7b00060.

- (125) Larriba, M.; García, S.; Navarro, P.; García, J.; Rodríguez, F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, *57*, 1318–1325, DOI: 10.1021/je300093r.
- (126) Tokuda, H.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Tsuzuki, S.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 2833–2839, DOI: 10.1021/jp053396f.
- (127) Noda, A.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 4603–4610, DOI: 10.1021/jp004132q.
- (128) Wang, X.; Zeng, S.; Wang, J.; Shang, D.; Zhang, X.; Liu, J.; Zhang, Y. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *57*, 1284–1293, DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04477.
- (129) Wang, X.; Shang, D.; Zeng, S.; Wang, Y.; Zhang, X.; Zhang, X.; Liu, J. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2019**, *128*, 415–423, DOI: 10.1016/j.jct.2018.08.038.
- (130) Liu, Q.-S.; Yang, M.; Li, P.-P.; Sun, S.-S.; Welz-Biermann, U.; Tan, Z.-C.; Zhang, Q.-G. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 4094–4101, DOI: 10.1021/je200534b.
- (131) Bahadur, I.; Pal, A.; Gmehling, J.; Hector, T.; Tumba, K.; Singh, S.; Ebenso, E. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *90*, 92–99, DOI: 10.1016/j.jct.2015.06.023.
- (132) Dakkach, M.; Gaciño, F. M.; Mylona, S. K.; Comuñas, M. J.; Assael, M. J.; Fernández, J. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *118*, 67–76, DOI: 10.1016/j.jct.2017.10.012.
- (133) Dakkach, M.; Gacino, F. M.; Guimarey, M. J.; Mylona, S. K.; Paredes, X.; Comunas, M. J.; Fernandez, J.; Assael, M. J. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *121*, 27–38, DOI: 10.1016/j.jct.2018.01.025.
- (134) Rodrigues, A. S.; Almeida, H. F.; Freire, M. G.; Lopes-da-Silva, J. A.; Coutinho, J. A.; Santos, L. M. *Fluid Phase Equilibria* **2016**, *423*, 190–202, DOI: 10.1016/j.fluid.2016.04.009.
- (135) Bhattacharjee, A.; Carvalho, P. J.; Coutinho, J. A. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *375*, 80–88, DOI: 10.1016/j.fluid.2014.04.029.
- (136) Zhang, Q.-G.; Wei, Y.; Sun, S.-S.; Wang, C.; Yang, M.; Liu, Q.-S.; Gao, Y.-A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, *57*, 2185–2190, DOI: 10.1021/je300153f.
- (137) Shiflett, M. B.; Harmer, M. A.; Junk, C. P.; Yokozeki, A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, *51*, 483–495, DOI: 10.1021/je050386z.
- (138) González, E. J.; Requejo, P. F.; Domínguez, Á.; Macedo, E. A. *Journal of Solution Chemistry* **2013**, *42*, 746–763, DOI: 10.1007/s10953-013-9990-0.
- (139) Corderí, S.; González, B. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *55*, 138–143, DOI: 10.1016/j.jct.2012.06.028.
- (140) Aljasmí, A.; AlJimaz, A. S.; AlKhalidi, K. H.; AlTuwaim, M. S. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis* **2022**, *8*, 100099, DOI: 10.1016/j.ctta.2022.100099.

- (141) Liu, Q.-S.; Li, P.-P.; Welz-Biermann, U.; Liu, X.-X.; Chen, J. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, *57*, 2999–3004, DOI: 10.1021/je3004645.
- (142) Larriba, M.; García, S.; Navarro, P.; García, J.; Rodríguez, F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2013**, *58*, 1496–1504, DOI: 10.1021/je300972a.
- (143) Andanson, J.-M.; Meng, X.; Traïkia, M.; Husson, P. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2016**, *94*, 169–176, DOI: 10.1016/j.jct.2015.11.008.
- (144) Bhattacharjee, A.; Luís, A.; Santos, J. H.; Lopes-da-Silva, J. A.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Coutinho, J. A. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *381*, 36–45, DOI: 10.1016/j.fluid.2014.08.005.
- (145) Nonthanasin, T.; Henni, A.; Saiwan, C. *RSC Advances* **2014**, *4*, 7566, DOI: 10.1039/c3ra46339g.
- (146) Ramos-Estrada, M.; López-Cortés, I. Y.; Iglesias-Silva, G. A.; Pérez-Villaseñor, F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2018**, acs.jced.8b00537, DOI: 10.1021/acs.jced.8b00537.
- (147) Widowati, E.; Lee, M.-J. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *49*, 54–61, DOI: 10.1016/j.jct.2012.01.008.
- (148) Katsuta, S.; Shiozawa, Y.; Imai, K.; Kudo, Y.; Takeda, Y. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 1588–1593, DOI: 10.1021/je900694m.
- (149) Padiuszyński, K.; Chiyen, J.; Ramjugernath, D.; Letcher, T. M.; Domańska, U. *Fluid Phase Equilibria* **2011**, *305*, 43–52, DOI: 10.1016/j.fluid.2011.03.005.
- (150) Seki, S.; Serizawa, N.; Ono, S.; Takei, K.; Hayamizu, K.; Tsuzuki, S.; Umebayashi, Y. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2019**, *64*, 433–441, DOI: 10.1021/acs.jced.8b00334.
- (151) Oliveira, M.; Domínguez-Pérez, M.; Cabeza, O.; Lopes-da-Silva, J.; Freire, M.; Coutinho, J. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, *64*, 22–27, DOI: 10.1016/j.jct.2013.04.014.
- (152) Wlazło, M.; Ramjugernath, D.; Naidoo, P.; Domańska, U. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *72*, 31–36, DOI: 10.1016/j.jct.2013.12.029.
- (153) Seki, S.; Kobayashi, T.; Kobayashi, Y.; Takei, K.; Miyashiro, H.; Hayamizu, K.; Tsuzuki, S.; Mitsugi, T.; Umebayashi, Y. *Journal of Molecular Liquids* **2010**, *152*, 9–13, DOI: 10.1016/j.molliq.2009.10.008.
- (154) Padiuszyński, K.; Domańska, U. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 12537–12548, DOI: 10.1021/jp205048b.
- (155) Sánchez-Ramírez, N.; Assresahegn, B. D.; Bélanger, D.; Torresi, R. M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2017**, *62*, 3437–3444, DOI: 10.1021/acs.jced.7b00458.
- (156) Song, T.; Morales-Collazo, O.; Brennecke, J. F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2019**, *64*, 4956–4967, DOI: 10.1021/acs.jced.9b00750.
- (157) Jacquemin, J.; Husson, P.; Majer, V.; Costa Gomes, M. F. *Journal of Solution Chemistry* **2007**, *36*, 967–979, DOI: 10.1007/s10953-007-9159-9.
- (158) Jacquemin, J.; Husson, P.; Padua, A. A. H.; Majer, V. *Green Chem.* **2006**, *8*, 172–180, DOI: 10.1039/B513231B.

- (159) Kilaru, P.; Baker, G. A.; Scovazzo, P. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 2306–2314, DOI: 10.1021/je7003098.
- (160) Domańska, U.; Papis, P.; Szydłowski, J.; Królikowska, M.; Królikowski, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*, 12692–12705, DOI: 10.1021/jp5065243.
- (161) Deng, Y.; Husson, P.; Delort, A.-M.; Besse-Hoggan, P.; Sancelme, M.; Costa Gomes, M. F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 4194–4202, DOI: 10.1021/je2006743.
- (162) Wandschneider, A.; Lehmann, J. K.; Heintz, A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *53*, 596–599, DOI: 10.1021/je700621d.
- (163) Liu, H.; Maginn, E.; Visser, A. E.; Bridges, N. J.; Fox, E. B. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 7242–7254, DOI: 10.1021/ie300222a.
- (164) Santos, Â. F.; Moita, M.-L. C.; Silva, J. F.; Lampreia, I. M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2017**, *104*, 118–127, DOI: 10.1016/j.jct.2016.09.024.
- (165) Fernández Requejo, P.; Díaz, I.; González, E. J.; Domínguez, Á. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2017**, *62*, 633–642, DOI: 10.1021/acs.jced.6b00655.
- (166) Altamash, T.; Haimour, T. S.; Tarsad, M. A.; Anaya, B.; Ali, M. H.; Aparicio, S.; Atilhan, M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2017**, *62*, 1310–1317, DOI: 10.1021/acs.jced.6b00833.
- (167) Aranda, N. M.; González, B. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *68*, 32–39, DOI: 10.1016/j.jct.2013.08.023.
- (168) Le, M. L. P.; Tran, N. A.; Ngo, H. P. K.; Nguyen, T. G.; Tran, V. M. *Journal of Solution Chemistry* **2015**, *44*, 2332–2343, DOI: 10.1007/s10953-015-0408-z.
- (169) Requejo, P. F.; Calvar, N.; Gómez, E.; Domínguez, Á. *Fluid Phase Equilibria* **2016**, *426*, 17–24, DOI: 10.1016/j.fluid.2016.02.006.
- (170) Liu, Q.-S.; Liu, J.; Liu, X.-X.; Zhang, S.-T. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *90*, 39–45, DOI: 10.1016/j.jct.2015.06.010.
- (171) Liu, Q.; Zhao, L.; Ma, L.; Chu, J.; Wang, J.; Zang, Y. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2020**, *65*, 4780–4789, DOI: 10.1021/acs.jced.0c00187.
- (172) Sakhaeina, H.; Taghikhani, V.; Jalili, A. H.; Mehdizadeh, A.; Safekordi, A. A. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *298*, 303–309, DOI: 10.1016/j.fluid.2010.08.027.
- (173) Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A. *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 4657–4659, DOI: 10.1016/S0040-4039(02)00858-4.
- (174) Doblínger, S.; Silvester, D.; Costa Gomes, M. *Fluid Phase Equilibria* **2021**, *549*, 113211, DOI: 10.1016/j.fluid.2021.113211.
- (175) Chen, Z.; Huo, Y.; Cao, J.; Xu, L.; Zhang, S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55*, 11589–11596, DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02875.
- (176) Xing, N.; Niu, K.; Liu, K.; Fang, D.; Ma, X.; Guan, W.; Yang, J. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2019**, *138*, 116–126, DOI: 10.1016/j.jct.2019.06.005.
- (177) Costa, A. J. L.; Esperança, J. M. S. S.; Marrucho, I. M.; Rebelo, L. P. N. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 3433–3441, DOI: 10.1021/je200434a.
- (178) Jacquemin, J.; Goodrich, P.; Jiang, W.; Rooney, D. W.; Hardacre, C. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 1938–1949, DOI: 10.1021/jp312241h.

- (179) Ficke, L. E.; Novak, R. R.; Brennecke, J. F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 4946–4950, DOI: 10.1021/jc100522z.
- (180) Bhanuprakash, P.; Jyothi, N.; Narasimharao, C.; Raveendra, M.; Sivakumar, K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *122*, 113–124, DOI: 10.1016/j.jct.2018.03.007.
- (181) Jain, P.; Kumar, A. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *238*, 270–280, DOI: 10.1016/j.molliq.2017.05.005.
- (182) Tomé, L. I. N.; Carvalho, P. J.; Freire, M. G.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P.; Gardas, R. L. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *53*, 1914–1921, DOI: 10.1021/jc800316b.
- (183) Mac Dowell, N.; Llovel, F.; Sun, N.; Hallett, J. P.; George, A.; Hunt, P. A.; Welton, T.; Simmons, B. A.; Vega, L. F. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*, 6206–6221, DOI: 10.1021/jp501619y.
- (184) Requejo, P. F.; González, E. J.; Macedo, E. A.; Domínguez, Á. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *74*, 193–200, DOI: 10.1016/j.jct.2014.01.030.
- (185) Wang, J.-Y.; Zhao, F.-Y.; Liu, Y.-M.; Wang, X.-L.; Hu, Y.-Q. *Fluid Phase Equilibria* **2011**, *305*, 114–120, DOI: 10.1016/j.fluid.2011.03.008.
- (186) AlTuwaim, M. S.; Alkhalidi, K. H. A. E.; Al-Jimaz, A. S.; Mohammad, A. A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2014**, *59*, 1955–1963, DOI: 10.1021/jc500093z.
- (187) Vataščin, E.; Dohnal, V. *Fluid Phase Equilibria* **2020**, *521*, 112659, DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112659.
- (188) Lladosa, E.; Loras, S.; Poy, H.; Caballero, L. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2021**, *66*, 968–978, DOI: 10.1021/acs.jced.0c00801.
- (189) Masilo, K.; Bahadur, I. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2021**, *66*, 1211–1230, DOI: 10.1021/acs.jced.0c00728.
- (190) Alkhalidi, K. H.; Al-Jimaz, A. S.; AlTuwaim, M. S. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2017**, *110*, 175–185, DOI: 10.1016/j.jct.2017.02.022.
- (191) Bhanuprakash, P.; Narasimha Rao, C.; Sivakumar, K. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *219*, 79–87, DOI: 10.1016/j.molliq.2016.02.091.
- (192) Kavitha, T.; Vasantha, T.; Venkatesu, P.; Rama Devi, R.; Hofman, T. *Journal of Molecular Liquids* **2014**, *198*, 11–20, DOI: 10.1016/j.molliq.2014.07.002.
- (193) Shekaari, H.; Armanfar, E. *Fluid Phase Equilibria* **2011**, *303*, 120–125, DOI: 10.1016/j.fluid.2011.01.001.
- (194) Swetha Sandhya, M.; Govinda, V.; Bahadur, I.; Venkateswarlu, P. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *240*, 613–621, DOI: 10.1016/j.molliq.2017.05.115.
- (195) Al-Jimaz, A. S.; Alkhalidi, K. H.; Al-Rashed, M. H.; Fandary, M. S.; AlTuwaim, M. S. *Fluid Phase Equilibria* **2013**, *354*, 29–37, DOI: 10.1016/j.fluid.2013.06.010.
- (196) Mungar Ram, N.; Naidoo, P.; Letcher, T. M.; Ramjugernath, D. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *81*, 95–100, DOI: 10.1016/j.jct.2014.09.009.
- (197) Mungar Ram, N.; Bahadur, I.; Letcher, T. M.; Naidoo, P.; Ramjugernath, D. *Journal of Solution Chemistry* **2015**, *44*, 593–605, DOI: 10.1007/s10953-015-0294-4.

- (198) Sandhya, M. S.; Rao, C. N.; Sivakumar, K.; Bhanuprakash, P.; Venkateswarlu, P. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *222*, 981–987, DOI: 10.1016/j.molliq.2016.08.002.
- (199) Gong, Y.-h.; Shen, C.; Lu, Y.-z.; Meng, H.; Li, C.-x. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, *57*, 33–39, DOI: 10.1021/je200600p.
- (200) Hiraga, Y.; Goto, M.; Sato, Y.; Smith, R. L. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2017**, *104*, 73–81, DOI: 10.1016/j.jct.2016.09.013.
- (201) Štejfá, V.; Rohlíček, J.; Červinka, C. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2020**, *142*, 106020, DOI: 10.1016/j.jct.2019.106020.
- (202) Hiraga, Y.; Kato, A.; Sato, Y.; Smith, R. L. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2015**, *60*, 876–885, DOI: 10.1021/je5009679.
- (203) De Pablo, L.; Segovia Puras, J. J.; Martín, C.; Bermejo, M. D. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2018**, *63*, 1053–1064, DOI: 10.1021/acs.jced.7b00788.
- (204) Wang, J.; Li, C.; Shen, C.; Wang, Z. *Fluid Phase Equilibria* **2009**, *279*, 87–91, DOI: 10.1016/j.fluid.2009.02.011.
- (205) Li, C.; Zhao, Z.; Zhang, X.; Li, T. *International Journal of Thermophysics* **2018**, *39*, 41, DOI: 10.1007/s10765-018-2359-2.
- (206) Wan Normazlan, W. M. D.; Sairi, N. A.; Alias, Y.; Udaiyappan, A. F.; Jouyban, A.; Khoubnasabjafari, M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2014**, *59*, 2337–2348, DOI: 10.1021/je400576e.
- (207) Palgunadi, J.; Kang, J. E.; Nguyen, D. Q.; Kim, J. H.; Min, B. K.; Lee, S. D.; Kim, H.; Kim, H. S. *Thermochimica Acta* **2009**, *494*, 94–98, DOI: 10.1016/j.tca.2009.04.022.
- (208) Cai, F.; Ibrahim, J. J.; Gao, L.; Wei, R.; Xiao, G. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *382*, 254–259, DOI: 10.1016/j.fluid.2014.09.016.
- (209) Ren, N.-n.; Gong, Y.-h.; Lu, Y.-z.; Meng, H.; Li, C.-x. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2014**, *59*, 189–196, DOI: 10.1021/je400004j.
- (210) Rodríguez-Cabo, B.; Arce, A.; Soto, A. *Fluid Phase Equilibria* **2013**, *356*, 126–135, DOI: 10.1016/j.fluid.2013.07.028.
- (211) Machida, H.; Sato, Y.; Smith, R. L. *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *264*, 147–155, DOI: 10.1016/j.fluid.2007.11.005.
- (212) Safarov, J.; Suleymanli, K.; Aliyev, A.; Yeadon, D. J.; Jacquemin, J.; Bashirov, M.; Hassel, E. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2020**, *141*, 105954, DOI: 10.1016/j.jct.2019.105954.
- (213) Currás, M. R.; Mato, M. M.; Sánchez, P. B.; García, J. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2017**, *113*, 29–40, DOI: 10.1016/j.jct.2017.05.029.
- (214) Qiao, Y.; Yan, F.; Xia, S.; Yin, S.; Ma, P. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 2379–2385, DOI: 10.1021/je1012444.
- (215) Hoga, H. E.; Olivieri, G. V.; Torres, R. B. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2020**, *65*, 3406–3419, DOI: 10.1021/acs.jced.9b01032.
- (216) Salgado, J.; Regueira, T.; Lugo, L.; Vijande, J.; Fernández, J.; García, J. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *70*, 101–110, DOI: 10.1016/j.jct.2013.10.027.

- (217) Tomida, D.; Kumagai, A.; Qiao, K.; Yokoyama, C. *International Journal of Thermophysics* **2006**, *27*, 39–47, DOI: 10.1007/s10765-006-0020-y.
- (218) Koller, T. M.; Lenahan, F. D.; Schmidt, P. S.; Klein, T.; Mehler, J.; Maier, F.; Rausch, M. H.; Wasserscheid, P.; Steinrück, H.-P.; Fröba, A. P. *International Journal of Thermophysics* **2020**, *41*, 144, DOI: 10.1007/s10765-020-02720-w.
- (219) Rocha, M. A.; Ribeiro, F. M.; Ferreira, A. I. L.; Coutinho, J. A.; Santos, L. M. *Journal of Molecular Liquids* **2013**, *188*, 196–202, DOI: 10.1016/j.molliq.2013.09.031.
- (220) Afzal, W.; Liu, X.; Prausnitz, J. M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, *63*, 88–94, DOI: 10.1016/j.jct.2013.03.007.
- (221) Gu, Z.; Brennecke, J. F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2002**, *47*, 339–345, DOI: 10.1021/je010242u.
- (222) Harris, K. R.; Woolf, L. A.; Kanakubo, M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2005**, *50*, 1777–1782, DOI: 10.1021/je050147b.
- (223) Pereiro, A. B.; Legido, J. L.; Rodríguez, A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2007**, *39*, 1168–1175, DOI: 10.1016/j.jct.2006.12.005.
- (224) Fan, W.; Zhou, Q.; Sun, J.; Zhang, S. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, *54*, 2307–2311, DOI: 10.1021/je900091b.
- (225) Jacquemin, J.; Husson, P.; Majer, V.; Gomes, M. F. C. *Fluid Phase Equilibria* **2006**, *240*, 87–95, DOI: 10.1016/j.fluid.2005.12.003.
- (226) Kumar, A. *Journal of Solution Chemistry* **2008**, *37*, 203–214, DOI: 10.1007/s10953-007-9231-5.
- (227) Pérez-Salado Kamps, Á.; Tuma, D.; Xia, J.; Maurer, G. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2003**, *48*, 746–749, DOI: 10.1021/je034023f.
- (228) Jacquemin, J.; Husson, P.; Mayer, V.; Cibulka, I. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 2204–2211, DOI: 10.1021/je700224j.
- (229) Kabo, G. J.; Blokhin, A. V.; Paulechka, Y. U.; Kabo, A. G.; Shymanovich, M. P.; Magee, J. W. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, *49*, 453–461, DOI: 10.1021/je034102r.
- (230) Li, W.; Zhang, Z.; Han, B.; Hu, S.; Xie, Y.; Yang, G. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 6452–6456, DOI: 10.1021/jp071051m.
- (231) Navia, P.; Troncoso, J.; Román, L. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 1369–1374, DOI: 10.1021/je700076t.
- (232) Tomida, D.; Kenmochi, S.; Tsukada, T.; Qiao, K.; Yokoyama, C. *International Journal of Thermophysics* **2007**, *28*, 1147–1160, DOI: 10.1007/s10765-007-0241-8.
- (233) Trivedi, S.; Pandey, S. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 2168–2174, DOI: 10.1021/je1012229.
- (234) Geng, Y.; Chen, S.; Wang, T.; Yu, D.; Peng, C.; Liu, H.; Hu, Y. *Journal of Molecular Liquids* **2008**, *143*, 100–108, DOI: 10.1016/j.molliq.2008.06.014.
- (235) Huo, Y.; Xia, S.; Ma, P. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 2077–2082, DOI: 10.1021/je700266n.

- (236) *Clean Solvents: Alternative Media for Chemical Reactions and Processing*; Abraham, M. A., Moens, L., red.; ACS Symposium Series, t. 819; American Chemical Society: Washington, DC, 2002, DOI: 10.1021/bk-2002-0819.
- (237) Chaudhary, G. R.; Bansal, S.; Mehta, S.; Ahluwalia, A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *50*, 63–70, DOI: 10.1016/j.jct.2012.01.028.
- (238) Chen, Y.; Sun, Y.; Li, Z.; Wang, R.; Hou, A.; Yang, F. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *123*, 165–173, DOI: 10.1016/j.jct.2018.04.005.
- (239) Reyes, G.; Cartes, M.; Rey-Castro, C.; Segura, H.; Mejía, A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2013**, *58*, 1203–1211, DOI: 10.1021/je3013414.
- (240) Singh, M. P.; Mandal, S. K.; Verma, Y. L.; Gupta, A. K.; Singh, R. K.; Chandra, S. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2014**, *59*, 2349–2359, DOI: 10.1021/je5000617.
- (241) Vaid, Z.; More, U.; Ijardar, S. P.; Malek, N. I. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *86*, 143–153, DOI: 10.1016/j.jct.2015.02.011.
- (242) Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A. *221st National Meeting of the American Chemical Society* **2002**, DOI: 10.1002/1439-7641(20020215)3:2%3C161::aid-cphc161%3E3.0.co;2-3.
- (243) Geng, Y.; Wang, T.; Yu, D.; Peng, C.; Liu, H.; Hu, Y. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2008**, *16*, 256–262, DOI: 10.1016/S1004-9541(08)60072-5.
- (244) Goddu, B.; Tadavarthi, M. M.; Tadekoru, V. K.; Guntupalli, J. N. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2019**, *64*, 2303–2319, DOI: 10.1021/acs.jced.8b01095.
- (245) Krishna, T. S.; Raju, K.; Gowrisankar, M.; Nain, A. K.; Munibhadrayya, B. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *216*, 484–495, DOI: 10.1016/j.molliq.2016.01.085.
- (246) Moosavi, M.; Daneshvar, A. *Journal of Molecular Liquids* **2014**, *190*, 59–67, DOI: 10.1016/j.molliq.2013.10.024.
- (247) Moosavi, M.; Daneshvar, A.; Sedghamiz, E. *Journal of Molecular Liquids* **2015**, *209*, 693–705, DOI: 10.1016/j.molliq.2015.05.029.
- (248) Zec, N.; Bešter-Rogač, M.; Vraneš, M.; Gadžurić, S. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *91*, 327–335, DOI: 10.1016/j.jct.2015.08.014.
- (249) González, E. J.; González, B.; Macedo, E. A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2013**, *58*, 1440–1448, DOI: 10.1021/je300384g.
- (250) Królikowska, M.; Zawadzki, M.; Królikowski, M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *70*, 127–137, DOI: 10.1016/j.jct.2013.10.034.
- (251) Blahut, A.; Dohnal, V. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 4909–4918, DOI: 10.1021/je200822w.
- (252) Cumicheo, M. C.; Nobre, L. C. S.; Santos, A. F.; Lampreia, I. M. S.; Santos, M. S. C. S.; Santos, F. J. V.; Segura, H.; Nieto De Castro, C. A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2015**, *60*, 3766–3775, DOI: 10.1021/acs.jced.5b00944.
- (253) González, B.; Corderí, S. *Fluid Phase Equilibria* **2013**, *354*, 89–94, DOI: 10.1016/j.fluid.2013.06.018.
- (254) Requejo, P. F.; Calvar, N.; Domínguez, Á.; Gómez, E. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2016**, *94*, 197–203, DOI: 10.1016/j.jct.2015.11.016.

- (255) Domańska, U.; Lukoshko, E. V. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, *66*, 144–150, DOI: 10.1016/j.jct.2013.07.004.
- (256) Domańska, U.; Lukoshko, E. V.; Królikowski, M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, *61*, 126–131, DOI: 10.1016/j.jct.2013.01.033.
- (257) Domańska, U.; Królikowska, M.; Walczak, K. *Journal of Solution Chemistry* **2014**, *43*, 1929–1946, DOI: 10.1007/s10953-014-0257-1.
- (258) Domańska, U.; Walczak, K.; Królikowski, M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *77*, 40–45, DOI: 10.1016/j.jct.2014.04.025.
- (259) Domańska, U.; Lukoshko, E. V.; Szydłowski, J. *Fluid Phase Equilibria* **2015**, *387*, 18–23, DOI: 10.1016/j.fluid.2014.12.003.
- (260) Reinado, C.; Pelegrina, A.; Sánchez-Rubio, M.; Artigas, H.; Lafuente, C. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2022**, *67*, 636–643, DOI: 10.1021/acs.jced.1c00925.
- (261) Musiał, M.; Zorebski, E.; Zorebski, M.; Dzida, M. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *310*, 113188, DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113188.
- (262) Safarov, J.; Nachhu, P.; Hassel, E.; Müller, K. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, *332*, 115552, DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115552.
- (263) Srinivasa Reddy, M.; Raju, K. T.; Md Nayeem, S.; Bala Murali Krishna, K.; Bollikolla, H. B. *Physics and Chemistry of Liquids* **2017**, 1–21, DOI: 10.1080/00319104.2017.1279615.
- (264) González, E. J.; Calvar, N.; Domínguez, Á.; Macedo, E. A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, *61*, 64–73, DOI: 10.1016/j.jct.2013.01.032.
- (265) Arce, A.; Rodríguez, O.; Soto, A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 8323–8327, DOI: 10.1021/ie049621h.
- (266) SrinivasaReddy, M.; Srinivasa Rao, G.; Md Nayeem, S.; Raju, K. T. S. S.; Hari Babu, B. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2018**, *132*, 725–739, DOI: 10.1007/s10973-017-6887-y.
- (267) Warmińska, D.; Cichowska-Kopczyńska, I. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2022**, *171*, 106789, DOI: 10.1016/j.jct.2022.106789.
- (268) Prathipati, S.; Rao Vipparla, S.; Reddy Munnangi, S.; Nayeem Sk, M.; Babu Bollikolla, H. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2021**, *154*, 106330, DOI: 10.1016/j.jct.2020.106330.
- (269) Vaid, Z.; More, U. U.; Gardas, R. L.; Malek, N. I.; Ijardar, S. P. *Journal of Solution Chemistry* **2015**, *44*, 718–741, DOI: 10.1007/s10953-015-0325-1.
- (270) Pal, A.; Gaba, R.; Singh, T.; Kumar, A. *Journal of Molecular Liquids* **2010**, *154*, 41–46, DOI: 10.1016/j.molliq.2010.03.018.
- (271) Pereiro, A.; Rodríguez, A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2007**, *39*, 978–989, DOI: 10.1016/j.jct.2006.10.017.
- (272) Srinivasa Rao, V.; Srinivasa Reddy, M.; Raju, K. T. S. S.; Rani, B. L.; Hari Babu, B. *Journal of Solution Chemistry* **2018**, *47*, 430–448, DOI: 10.1007/s10953-018-0729-9.
- (273) Pereiro, A. B.; Rodríguez, A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 600–608, DOI: 10.1021/je060497d.

- (274) Zafarani-Moattar, M. T.; Majdan-Cegincara, R. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 2359–2364, DOI: 10.1021/je700338t.
- (275) Zafarani-Moattar, M. T.; Shekaari, H. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2006**, *38*, 624–633, DOI: 10.1016/j.jct.2005.07.018.
- (276) Zafarani-Moattar, M. T.; Shekaari, H. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2005**, *50*, 1694–1699, DOI: 10.1021/je050165t.
- (277) Masilo, K.; Singh, S. K.; Bahadur, I. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2021**, *617*, 126376, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126376.
- (278) Frez, C.; Diebold, G. J.; Tran, C. D.; Yu, S. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, *51*, 1250–1255, DOI: 10.1021/je0600092.
- (279) Gomes de Azevedo, R.; Esperança, J. M. S. S.; Najdanovic-Visak, V.; Visak, Z. P.; Guedes, H. J. R.; Nunes da Ponte, M.; Rebelo, L. P. N. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2005**, *50*, 997–1008, DOI: 10.1021/je049534w.
- (280) Ahmad Sajid, T.; Jamal, M. A.; Saeed, M.; Atta-ul-Haq; Muneer, M. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, *335*, 116513, DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116513.
- (281) Domańska, U.; Królikowska, M.; Walczak, K. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *436*, 504–511, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.07.011.
- (282) Crosthwaite, J. M.; Muldoon, M. J.; Dixon, J. K.; Anderson, J. L.; Brennecke, J. F. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2005**, *37*, 559–568, DOI: 10.1016/j.jct.2005.03.013.
- (283) Kakinuma, S.; Ishida, T.; Shirota, H. *The Journal of Physical Chemistry B* **2017**, *121*, 250–264, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11009.
- (284) Fendt, S.; Padmanabhan, S.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 31–34, DOI: 10.1021/je1007235.
- (285) Yuan, W.-L.; Yang, X.; He, L.; Xue, Y.; Qin, S.; Tao, G.-H. *Frontiers in Chemistry* **2018**, *6*, 59, DOI: 10.3389/fchem.2018.00059.
- (286) Bi, S.; Koller, T. M.; Rausch, M. H.; Wasserscheid, P.; Fröba, A. P. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *54*, 3071–3081, DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00086.
- (287) Qing-Shan, L.; Pei-Fang, Y.; Miao, Y.; Zhi-Cheng, T.; Chang-Ping, L.; Urs, W.-B. *Acta Physico-Chimica Sinica* **2011**, *27*, 2762–2766, DOI: 10.3866/PKU.WHXB20112762.
- (288) Yamaguchi, T.; Kikuzawa, T. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *284*, 252–257, DOI: 10.1016/j.molliq.2019.04.015.
- (289) Pamies, R.; Avilés, M.; Arias-Pardilla, J.; Carrión, F.; Sanes, J.; Bermúdez, M. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *278*, 368–375, DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.074.
- (290) Fortin, T. J.; Laesecke, A.; Freund, M.; Outcalt, S. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, *57*, 276–285, DOI: 10.1016/j.jct.2012.09.009.
- (291) Aranowski, R.; Cichowska-Kopczyńska, I.; Dębski, B.; Jasiński, P. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *221*, 541–546, DOI: 10.1016/j.molliq.2016.06.010.

- (292) Morgan, D.; Ferguson, L.; Scovazzo, P. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 4815–4823, DOI: 10.1021/ie048825v.
- (293) Tomé, L. C.; Florindo, C.; Freire, C. S. R.; Rebelo, L. P. N.; Marrucho, I. M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 17172, DOI: 10.1039/C4CP01434K.
- (294) Jin, H.; O'Hare, B.; Dong, J.; Arzhantsev, S.; Baker, G. A.; Wishart, J. F.; Benesi, A. J.; Maroncelli, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 81–92, DOI: 10.1021/jp076462h.
- (295) Kodama, D.; Sato, K.; Watanabe, M.; Sugawara, T.; Makino, T.; Kanakubo, M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2018**, *63*, 1036–1043, DOI: 10.1021/acs.jced.7b00786.
- (296) Wang, J.; Zhu, A.; Zhao, Y.; Zhuo, K. *Journal of Solution Chemistry* **2005**, *34*, 585–596, DOI: 10.1007/s10953-005-5594-7.
- (297) Bennett, V.; Dikio, C.; Angaye, S.; Wankasi, D.; Dikio, E.; Bahadur, I.; Ebenso, E. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *219*, 661–666, DOI: 10.1016/j.molliq.2016.03.072.
- (298) Trenzado, J.; Alcalde, R.; Atilhan, M.; Aparicio, S. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *271*, 65–73, DOI: 10.1016/j.molliq.2018.08.031.
- (299) Zhang, Q.; Li, Z.; Zhang, J.; Zhang, S.; Zhu, L.; Yang, J.; Zhang, X.; Deng, Y. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 2864–2872, DOI: 10.1021/jp067327s.
- (300) Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Moura, R.; Afonso, C. A. M. *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 0947–6539, DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20020816\)8:16<3671::AID-CHEM3671>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020816)8:16<3671::AID-CHEM3671>3.0.CO;2-9).
- (301) McFarlane, J.; Ridenour, W. B.; Luo, H.; Hunt, R. D.; DePaoli, D. W.; Ren, R. X. *Separation Science and Technology* **2005**, *40*, 1245–1265, DOI: 10.1081/SS-200052807.
- (302) Nakamura, K.; Shikata, T. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 285–294, DOI: 10.1002/cphc.200900642.
- (303) Baker, S. N.; Baker, G. A.; Kane, M. A.; Bright, F. V. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 9663–9668, DOI: 10.1021/jp0103528.
- (304) Jiqin, Z.; Jian, C.; Chengyue, L.; Weiyang, F. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 812–816, DOI: 10.1021/je0604277.
- (305) Tomida, D.; Kumagai, A.; Qiao, K.; Yokoyama, C. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 1638–1640, DOI: 10.1021/je700022b.
- (306) Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D. *Green Chemistry* **2001**, *3*, 156–164, DOI: 10.1039/b103275p.
- (307) Atilhan, M.; Jacquemin, J.; Rooney, D.; Khraisheh, M.; Aparicio, S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*, 16774–16785, DOI: 10.1021/ie403065u.
- (308) Parsi, E.; Salabat, A. *Journal of Solution Chemistry* **2020**, *49*, 68–82, DOI: 10.1007/s10953-019-00940-9.
- (309) Cwynar, K., Komunikat prywatny, 2023.
- (310) Zorębski, E.; Gancarz, P.; Cwynar, K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2023**, 107116, DOI: 10.1016/j.jct.2023.107116.

- (311) Calvar, N.; Gómez, E.; Macedo, E. A.; Domínguez, Á. *Thermochimica Acta* **2013**, *565*, 178–182, DOI: 10.1016/j.tca.2013.05.007.
- (312) Serra, P. B.; Ribeiro, F. M.; Rocha, M. A.; Fulem, M.; Růžička, K.; Coutinho, J. A.; Santos, L. M. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *248*, 678–687, DOI: 10.1016/j.molliq.2017.10.042.
- (313) Zorębski, M.; Zorębski, E.; Dzida, M.; Skowronek, J.; Jeżak, S.; Goodrich, P.; Jacquemin, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120*, 3569–3581, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12635.
- (314) Zorębski, E.; Geppert-Rybczyńska, M.; Zorębski, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 3867–3876, DOI: 10.1021/jp400662w.
- (315) Zorębski, E.; Zorębski, M.; Dzida, M.; Goodrich, P.; Jacquemin, J. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, *56*, 2592–2606, DOI: 10.1021/acs.iecr.6b04780.
- (316) Zorębski, E.; Zorębski, M.; Dzida, M.; Lodowski, P.; Kowalska-Szojda, K.; Mirzaev, S. Z.; Kaatze, U. *The Journal of Chemical Physics* **2017**, *146*, 134505, DOI: 10.1063/1.4979287.
- (317) Harris, K. R.; Kanakubo, M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2021**, *66*, 4618–4628, DOI: 10.1021/acs.jced.1c00628.
- (318) Geppert-Rybczyńska, M.; Lehmann, J. K.; Peppel, T.; Köckerling, M.; Heintz, A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 5534–5538, DOI: 10.1021/je100563b.
- (319) Yamaguchi, T.; Nakahara, E.; Koda, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*, 5752–5759, DOI: 10.1021/jp502631q.