

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii

mgr Jeremiasz Pilarz

*Teoretyczne metody przewidywania prędkości ultradźwięków
w warunkach zwiększonego ciśnienia i temperatury w wybranych
cieczach jonowych*

Rozprawa doktorska

Promotor: dr hab. Mirosław Chorążewski, prof. UŚ

Katowice 2024

Słowa podziękowań kieruję do wszystkich członkiń i członków Zespołu Zastosowań Termodynamiki (Thermodynamics in Action) oraz jej lidera i mojego promotora Pana dr hab. Mirosława Chorążewskiego, prof. UŚ.

Dziękuję Zespołowi za przyjazną i twórczo stymulującą atmosferę w pracy, za Wasze wsparcie i pomoc, a do promotora kieruję słowa wdzięczności za okazaną cierpliwość w prowadzeniu mnie do założonego celu. Dzięki Wam rozkwitałem i spełniłem swe marzenia o byciu naukowcem. Dziękuję.

Dedykuję tą pracę:

Pamięci ojca Mirosława Pilarza

- Tato, tak pięknie opisywałeś świat i rozumienie jego prawideł w obrazach, cyklami graficznymi, rysunkowymi i fotograficznymi; ja w tej pracy czynię to, opisując prawa przyrody, słowem i symbolami matematycznymi, wierzę, że nasze wizje świata i zasad w nim rządzących się pokryły i jesteś ze mnie dumny, że znalazłem swoją drogę na wyrażenie siebie i swojego doświadczenia realnego świata.

Pracę dedykuję również najważniejszym kobietom w moim życiu:

Mamie, za to, że byłaś i jesteś przy mnie

Karolinie, za to, że jesteś, ...za wszystko to, co było i to, co będzie

Spis treści

Wykaz skrótów i symboli.....	5
I. Wstęp	7
1.1. Wprowadzenie	7
1.2. Cel i przedmiot badań	11
II. Część literaturowa.....	19
2.1. Budowa i własności cieczy jonowych	19
2.2. Zastosowanie cieczy jonowych	20
2.3. Prędkość dźwięku w ośrodku ciekłym.....	22
2.3.1. Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w ośrodku ciągłym	22
2.3.2. Zjawiska wpływające na prędkość propagacji fali akustycznej	25
2.4. Prędkość dźwięku i gęstość cieczy jonowych w obszarze wysokich ciśnień i temperatur	26
2.5 Wpływ budowy cieczy jonowych na prędkość dźwięku i gęstość.....	33
III. Część obliczeniowa	39
3.1. Metoda spinodalna	39
3.1.1. Opis metody spinodalnej	39
3.1.2. Wyniki uzyskane za pomocą metody spinodalnej.....	41
3.2. Równanie stanu CP-PC-SAFT	45
3.2.1. Opis rodziny równań stanu SAFT oraz opis równania stanu CP-PC-SAFT..	45
3.2.2. Wyniki modelowania otrzymane za pomocą metody CP-PC-SAFT	53
3.3. Sieć neuronowa	62
3.3.1. Omówienie sieci neuronowej typu <i>feed forward</i>	62
3.3.2. Wyniki prędkości dźwięku i gęstości analizowanych cieczy jonowych otrzymane za pomocą sieci neuronowej typu <i>feed-forward</i>	69
3.4. Zastosowanie klasycznego uczenia maszynowego w przewidywaniu prędkości dźwięku oraz gęstości analizowanych cieczy jonowych	78
IV. Pochodne termodynamiczne	87
V. Podsumowanie	100
VI. Bibliografia	104
VII. Podziękowania	118
VIII. Dodatek.....	119
6.1. Kody i skrypty użyte do obliczeń.....	119
6.1.1. Kod w języku Python wykorzystujący sieć neuronową do predykcji gęstości (analogiczna struktura obowiązuje dla prędkości dźwięku).....	119
6.1.2. Przykład kodu wykorzystującego Machine Learning (Python)- XGBoost.....	123

6.1.3. Kod wykorzystany do obliczeń prędkości dźwięku metodą spinodalną (Octave/Matlab).....	127
6.1.4. Kod wykorzystujący metodę akustyczną.	133
6.1.5. Kod użyty do obliczeń CP-PC-SAFT (Mathematica).....	138
6.2. Wykresy izobarycznej rozszerzalności termicznej otrzymane na podstawie przedstawionych w dysertacji metod uczenia maszynowego/ sieci neuronowej.	141
6.3. Wyniki współczynnika współczynnika ściśliwości izotermicznej otrzymane za pomocą metody Taita.	204

Wykaz skrótów i symboli

a). Metody predykcyjne

GB - Metoda wzmacnianego gradientu (ang. Gradient Boost);

GBDT- Metoda gradientowo wzmacnianych drzew decyzyjnych (ang. Gradient Boost Decision Trees);

KNN- Metoda K-Najbliższych sąsiadów (ang. K-Nearest Neighbors);

SVR- Metoda regresji wektorów nośnych (ang. Support Vector Regression);

RF- Metoda lasu losowego (ang. Random Forest);

XGBoost/ XGB – Metoda ekstremalnego wzmacniania gradientowego (ang. Extreme Gradient Boost). W niniejszej pracy stosowany jest również skrót *XB*);

FT-EoS – Równanie stanu teorii fluktuacji (ang. Fluctuation theory equation of state);

EoS – Równanie stanu (ang. Equation of state);

COMO-RS – Model ekranowania imitujący przewodnik dla rzeczywistych rozpuszczalników (ang. Conductor like screening model for real solvents);

NN – Sieć neuronowa (ang. Neural Network);

CNN – Konwolucyjna sieć neuronowa (ang. Convolutional Neural Network);

RNN – Rekurencyjna sieć neuronowa (ang. Recurrent Neural Network);

SAFT- ang. Statistical Association Fluid Theory;

CP-PC-SAFT- ang. Critical Point Perturbed Chain Statistical Association Fluid Theory;

PC-SAFT- ang. Perturbed Chain Statistical Association Fluid Theory;

QSPR – ang. Quantitative Structure and Property Relationship;

GC – Metoda udziałów grupowych (ang. Group Contribution);

ℓ_2 – Regularyzacja typu L_2 ;

ADAM - Adaptacyjna estymacja momentów (ang. Adaptive Moment Estimation)

b). Wielkości fizyczne

T -Temperatura K;

p - Ciśnienie Pa;

ρ – gęstość $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$;

c – Prędkość dźwięku $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$;

κ_s – Współczynnik ściśliwości adiabatycznej Pa⁻¹;

κ_T – Współczynnik ściśliwości izotermicznej Pa⁻¹;

α_p – Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej K⁻¹;

C_p^0 – Izobaryczna właściwa pojemność cieplna gazu doskonałego J·kg⁻¹·K⁻¹;

C_p – Izobaryczna właściwa pojemność cieplna J·kg⁻¹·K⁻¹;

V – Objętość m³;

C_v – Izochoryczna właściwa pojemność cieplna J·kg⁻¹·K⁻¹;

c). Metody statystyczne

AARD% - Średni względny błąd procentowy (Absolute Average Relative Deviation);

ARD% - Względny błąd procentowy (Average Relative Deviation);

d). Metody eksperymentalne

VTD - Densytometria z użyciem rurki wibracyjnej (ang. Vibrating Tube Densitometry);

d). Różne

MIAC – Średni współczynnik aktywności jonowej elektrolitu (ang. Mean Ionic Activity Coefficient);

M_C – Masa molowa kationu (g·mol⁻¹);

M_A – Masa molowa anionu (g·mol⁻¹);

IS_SYM – Parametr symetrii w kationie imidazoliowym przyjmujący wartości 0 lub 1;

DIPPR – ang. Design Institute for Physical Properties;

I. Wstęp

1.1. Wprowadzenie

Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej (dla uproszczenia opisywana dalej w tekście jako prędkość dźwięku) oraz gęstość w zakresie ciekłości związków chemicznych, jakimi są rozważane w niniejszej dysertacji ciecze jonowe, stanowi interesujący temat badań z zakresu fundamentalnych własności dotyczących cieczy i mieszanin ciekłych. Ponadto prędkość dźwięku pozwala na wyznaczenie kluczowych zarówno w technologii, jak i inżynierii chemicznej parametrów fizykochemicznych układów ciekłych. Pomiar prędkości dźwięku i gęstości w cieczach jonowych, które charakteryzują się często wysoką lepkością, jest zadaniem czasochłonnym oraz wymagającym od eksperymentatora precyzji. Ponadto zjawiska absorpcji fali akustycznej, relaksacji ultradźwiękowej oraz dyspersji fal akustycznych utrudniają, lub wręcz uniemożliwiają pozyskanie danych eksperymentalnych dotyczących prędkości dźwięku w tej klasie związków chemicznych, w szczególności w zakresie zwiększonego ciśnienia.

Prędkość dźwięku oraz gęstość w ciekłym medium, jakim są ciecze jonowe, jest jedyną wielkością, która pozwala na wyznaczenie istotnych parametrów termodynamicznych, których nie da się uzyskać w drodze bezpośredniego pomiaru, takich jak: współczynnik ściśliwości adiabatycznej, współczynnik ściśliwości izotermicznej oraz współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej. Prędkość dźwięku jest także kluczową wielkością w procesie walidacji i konstruowania równań stanu [1]. Ponadto, należy wspomnieć, że w inżynierii prędkość dźwięku odgrywa istotną rolę w korelacji pomiędzy prędkością dźwięku w badanej cieczy a szybkością wtrysku paliwa w komorach spalania silników paliwowych [2].

W ostatnich latach ciecze jonowe zyskały popularność ze względu na ich wszechstronne zastosowanie technologiczno-przemysłowe: są używane do zwalczania szkodników i chorób roślin [3], znajdują zastosowanie jako ekologiczne rozpuszczalniki redukujące negatywny wpływ na środowisko w porównaniu z tradycyjnymi rozpuszczalnikami [4] oraz są coraz szerzej stosowane w szeroko pojętym przemyśle, odgrywając m.in. rolę katalizatora w procesie ISOALKY™ [5]. Co więcej, ciecze jonowe mogą być potencjalnymi cieczami hydraulicznymi

oraz smarnymi w zastosowaniach przemysłowych, zwłaszcza w warunkach hydrodynamicznych i elastohydrodynamicznych co sygnalizowano m.in. w pracy [6].

Ciecze jonowe, pomimo rosnącej popularności w przemyśle oraz badaniach naukowych, są związkami chemicznymi, których synteza ze względu na złożoną strukturę chemiczną jest problematyczna, kosztowna oraz wymaga stosowania specjalistycznych reagentów o wysokim stopniu czystości a nierzadko również katalizatorów. Ponadto są to związki chemiczne, które wyróżniają się skomplikowaną budową zawierającą m.in. heterocykliczne pierścienie aromatyczne, kationy organiczne z grupami alkilowymi, aromatycznymi oraz aniony, które mogą być zarówno organiczne jak nieorganiczne. Dodatkowo, ciecze jonowe charakteryzują się dużą lepkością, przez co pomiar tak istotnej wielkości jaką jest prędkość dźwięku jest znacząco utrudniony, w szczególności w obszarze zwiększonego ciśnienia (zwiększone prawdopodobieństwo wystąpienia relaksacji ultradźwiękowej).

Wobec powyższego, zasadne staje się poszukiwanie metod pozwalających na przewidywanie prędkości dźwięku cieczy jonowych w zakresie ich ciekłości. W niniejszej pracy zaproponowano wykorzystanie czterech różnych metod obliczeniowych: metody spinodalnej, metody opartej o równanie stanu typu CP-PC-SAFT, metody polegającej na wykorzystaniu uczenia głębokiego wykorzystującego wielowarstwową sieć neuronową oraz szeregu metod klasycznego uczenia maszynowego.

Metoda spinodalna wykazała się najwyższą precyzją w przewidywaniu prędkości dźwięku. Jednakże, jej wdrożenie wiąże się z pewnymi ograniczeniami. Aby uzyskać dokładne wyniki, konieczne jest posiadanie danych eksperymentalnych dla ciśnienia atmosferycznego oraz dla ciśnień wyższych.

Równanie stanu CP-PC-SAFT [7], jest modyfikacją szeroko stosowanego równania stanu PC-SAFT [8]. CP-PC-SAFT precyzyjnie przewiduje gęstości, charakteryzując się błędem prognozowania poniżej 2% dla rozpatrywanych w niniejszej dysertacji cieczy jonowych. Jednakże, w przypadku prędkości dźwięku, metoda ta wykazuje większy błąd, sięgający 4-7%.

Model sieci neuronowej umożliwił uzyskanie wiarygodnych predykcji prędkości dźwięku zbliżonych do eksperymentalnych wartości literaturowych w przypadku analizowanych cieczy jonowych, dla których błąd prognozowania wyniósł 0.93%. Metoda spinodalna i CP-PC-SAFT opierają się na podstawach fizycznych i termodynamicznych, wyniki otrzymane za pomocą sieci neuronowej są zależne od jakości dostępnych danych

eksperymentalnych podczas procesu uczenia sieci. Sieć neuronowa nie rozróżnia źródła danych uczących bez względu na to czy jest to prędkość dźwięku, gęstość lub inna wielkość termodynamiczna.

W tej pracy wykorzystano sieć neuronową typu *feed-forward*, charakterystyczną dla dziedziny uczenia głębokiego, ale również przeprowadzono analizy prędkości dźwięku i gęstości rozpatrywanych cieczy jonowych w zmiennych warunkach ciśnienia i temperatury uzyskanych za pomocą klasycznych metod uczenia maszynowego [9,10]. Termin “modele klasyczne” odnosi się do algorytmów uczenia maszynowego, które są algorytmicznie różne od sieci neuronowych i głębokiego uczenia [11,12].

W odniesieniu do klasycznego uczenia maszynowego, w pracy wykorzystano takie modele jak: wzmacnianie gradientowe [13] (Gradient Boosting), wzmacnianie gradientowe lasu losowego [14] (Gradient Boost Decision Trees), podejście oparte na K-najbliższych sąsiadach [15] (K-Nearest Neighbours), regresję wektorów nośnych (Support Vector Regression) [16], las losowy [17], (Random Forest) oraz metodę XGBoost [18]. W pracy [19] dokonano przeglądu metod uczenia maszynowego oraz sztucznej inteligencji wykorzystanych w badaniach nad cieczami jonowymi oraz ich wykorzystania w praktyce.

Omówione w pracy metody pozwalające na predykcję prędkości dźwięku oraz gęstości w funkcji ciśnienia i temperatury dla rozważanych cieczy jonowych, stanowią część dostępnych metod obliczeniowych, które mogą być wykorzystane do przewidywania nie tylko prędkości dźwięku, gęstości, ale i innych, kluczowych parametrów termodynamicznych zarówno dla cieczy jonowych, jak i innych związków chemicznych. Wśród dostępnych w literaturze przedmiotu metod niebędących tematem niniejszej dysertacji należy wyróżnić:

- metoda FT-EoS (ang. Fluctuation Theory Equation of State) [20] oparta na teorii fluktuacji, umożliwia precyzyjne modelowanie gęstości dla różnorodnych substancji chemicznych, która korzysta z pochodnych gęstości w celu uzyskania drugiej pochodnej energii swobodnej Gibbsa, kluczowej wielkości termodynamicznej dla obliczeń. FT-EoS wykazuje szczególną skuteczność w przypadku substancji o złożonej strukturze molekularnej. Przykłady zastosowań metody FT-EoS dla różnych związków chemicznych, w tym cieczy jonowych, można znaleźć w literaturze [21,22].
- metoda udziałów grupowych GC Jobacka i Reida [23,24]. Zastosowanie metody GC w analizie cieczy jonowych zostało opisane m.in. w pracy Qiao i in. [25], gdzie użyto metodę udziałów grupowych do oszacowania gęstości. Kolejne badania, przeprowadzone przez Wu i in. [26], skoncentrowały się na wykorzystaniu metody GC do oszacowania

prędkości dźwięku dla tejże klasy związków chemicznych i porównaniu wyników z danymi eksperymentalnymi. Średni błąd dopasowania metody GC oscylował na poziomie 2.34% [26]. Należy podkreślić, że praca dotyczyła badania cieczy jonowych w warunkach ciśnienia atmosferycznego.

- metoda udziałów atomowych, zaproponowana przez zespół Hagdbasha i in. [27], gdzie skupiono się wyłącznie na atomach jako podstawowym budulcu związków chemicznych, w tym także i cieczy jonowych. Podobnie jak w przypadku prac dotyczących metody udziałów grupowych, badania te ograniczyły się do ciśnienia atmosferycznego.
- model QSPR [28], który zastosowano m.in. do przewidywania napięcia powierzchniowego w cieczach jonowych w zależności od temperatury. Przykładem jest praca Paduszyńskiego i in. [29] w której wykorzystano także elementy uczenia maszynowego do modelowania gęstości tychże cieczy, uwzględniając wpływ zarówno temperatury, jak i ciśnienia. W swoich badaniach autorzy skorzystali z sieci neuronowej typu *feed-forward* oraz metody wektorów nośnych. W kontekście uczenia maszynowego, wykorzystano także algorytmy k-średnich, algorytm naiwnego Bayesa [30] oraz metodę QSPR do określenia temperatury topnienia cieczy jonowych.
- COSMO-RSTM (Conductor-like Screening Model for Real Solvents), będący częścią oprogramowania komercyjnego COSMO opartego na metodach chemii kwantowej. Zespół Govinda i in. [31] zastosował metodę COSMO-RS do modelowania wpływu długości łańcucha alkilowego w kationie amoniowym cieczy jonowej na jej właściwości oraz oddziaływanie z rozpuszczalnikiem, którym w tym przypadku była woda. Podobne badania przeprowadzili Chennuri i in. [32], analizując strukturę i właściwości cieczy jonowych.
- metoda akustyczna [33], która pozwala na uzyskanie pełnej charakterystyki termodynamicznej badanych cieczy na podstawie prędkości dźwięku. Należy jednak podkreślić, że w niniejszej dysertacji użyto metody akustycznej w celu uzyskania wartości współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej wyznaczonych za pomocą wymienionych wyżej metod oraz gęstości eksperymentalnych. Wartości te zostały wyznaczone na podstawie danych eksperymentalnych dotyczących gęstości oraz prędkości dźwięku uzyskanych z użytych w pracy metod. W toku obliczeń wykorzystano także wartości gęstości otrzymane za pomocą zaproponowanych w dysertacji metod.

1.2. Cel i przedmiot badań

Celem niniejszej pracy było wykazanie, iż zaproponowane metody obliczeniowe (metoda spinodalna, metoda CP-PC-SAFT, wykorzystanie sieci neuronowej oraz klasycznego uczenia maszynowego) pozwalają w sposób miarodajny przewidywać prędkość dźwięku oraz gęstość dla cieczy jonowych w funkcji ciśnienia i temperatury (tj. $f(p, T) \rightarrow c(p, T)$ oraz $f(p, T) \rightarrow \rho(p, T)$). Każda z zaproponowanych metod charakteryzowała się unikalnymi zaletami oraz wadami:

- metoda spinodalna [34–36] pozwoliła na najdokładniejsze oszacowanie wartości prędkości dźwięku w funkcji ciśnienia i temperatury względem danych literaturowych. Implementacja metody spinodalnej wymaga jednak posiadania danych dla co najmniej dwóch kroków ciśnienia;
- metoda CP-PC-SAFT [37,38], będąca modyfikacją oryginalnej metody PC-SAFT [8] autorstwa zespołu Gross-Sadowski pozwoliła na jednoczesne otrzymanie miarodajnych predykcji prędkości dźwięku oraz gęstości w funkcji ciśnienia i temperatury. W użytej metodzie CP-PC-SAFT wprowadzono dodatkowo modyfikację pozwalającą szacować wartość izobarycznej pojemności cieplnej gazu doskonałego C_p^0 w sposób dokładniejszy niż inne metody, co wpłynęło korzystnie na otrzymanie bardziej miarodajnych wyników modelowania prędkości dźwięku oraz gęstości. Wyniki modelowania prędkości dźwięku w przypadku metody CP-PC-SAFT obarczone były największym błędem spośród zaproponowanych metod obliczeniowych, niemniej warto zaznaczyć, że dane gęstości otrzymane za pomocą CP-PC-SAFT wykazywały bardzo dobrą zgodność z literaturowymi wartościami gęstości cieczy jonowych. Metoda CP-PC-SAFT była również jedyną metodą, która pozwalała na uzyskanie miarodajnych wartości współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej oraz współczynnika ściśliwości izotermicznej.
- wielowarstwowa sieć neuronowa typu *feed-forward* pozwoliła na otrzymanie dokładnych przewidywań zarówno prędkości dźwięku oraz gęstości. W toku prac zmodyfikowano pierwotną architekturę wykorzystaną w pracy [7], wprowadzając metody regularyzacji oraz zastępując funkcję aktywacji ReLU funkcją aktywacji GeLU. Należy podkreślić, że otrzymane wyniki prędkości dźwięku dla architektury opartej na aktywacji GeLU są gorsze niż w przypadku przytoczonej pracy [7], rozwiązanie to jednak pozwoliło na otrzymanie dokładnych predykcji w przypadku gęstości. Pomimo dokładnego

odwzorowania gęstości w funkcji ciśnienia i temperatury nie udało się otrzymać poprawnych z punktu widzenia termodynamiki wartości współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej oraz współczynnika ściśliwości izotermicznej.

- w pracy wykorzystano także sześć metod opartych o klasyczne uczenie maszynowe: metodę lasu losowego, metodę K-najbliższych sąsiadów, metodę regresji wektorów nośnych, metodę wzmacnianego gradientu, metodę wzmacnianych gradientowo drzew decyzyjnych oraz metodę XGBoost (ekstremalne wzmacnianie gradientowe). Wśród wymienionych metod uczenia maszynowego, najlepszymi okazały się trzy wykorzystujące podejście uczenia zespołowego: XGBoost, las losowy oraz gradientowo wzmacniane drzewa decyzyjne. O ile rzeczono metody pozwoliły na otrzymanie predykcji prędkości dźwięku i gęstości niejednokrotnie lepszych niż sieć neuronowa, to należy zaznaczyć, że również za ich pomocą nie udało się otrzymać rzetelnych i zgodnych z faktycznym stanem wartości pochodnych termodynamicznych.

Modelowanie prędkości dźwięku oraz gęstości wymienionymi wyżej metodami przeprowadzono dla tych cieczy jonowych, dla których dostępne były literaturowe dane eksperymentalne w zakresie zwiększonego ciśnienia. W **tablicy 1** przedstawiono struktury wszystkich analizowanych na potrzeby niniejszej dysertacji cieczy jonowych wraz z ich akronimami i pełnymi nazwami. Cel pracy został osiągnięty, chociaż metody wykorzystujące sztuczną inteligencję nie dostarczyły dokładnych i zgodnych z termodynamiką wartości współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej. Jednakże wykazano, że zastosowanie zaproponowanych metod obliczeniowych, szczególnie przy modelowaniu prędkości dźwięku w funkcji ciśnienia i temperatury, jest uzasadnione i powinno stanowić cel dalszych, intensywnych badań.

Tablica 1. Ciecze jonowe wykorzystane w pracy, dla których wyznaczono prędkości dźwięku w zakresach zwiększonego ciśnienia.

Nazwa cieczy jonowej	Struktura	Akronim	Zakres temperatur [K]	Zakres ciśnień [MPa]	Publikacja i metoda pomiaru
Propionian 2-hydroksyetyloamonowy		[2 HEA][Pr]	303.15 - 353.15	0.1-20	[39] Bezpośrednia ^a
Propionian N-etylo-2-hydroksyetyloamonowy		[E2HEA][Pr]	303.15 - 353.15	0.1-20	[40] Bezpośrednia ^a
Octan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy		[C4Mim][Ac]	288.07-318.25	0.1-101.32	[41] Pośrednia ^b
dicyjanoamid 1-butylo-3-metyloimidazoliowy		[C4Mim][N(CN)2]	283.15-393.15	0.1-60	[42] Bezpośrednia ^a
metylosulfonian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy		[C2Mim][C1SO3]	293.15 - 323.15	0.1-60.8	[43] Bezpośrednia ^a
tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy		[C4Mim][BF4]	283.15-323.15	0.1-151	[44] Bezpośrednia ^a
etylosiarczan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy		[C2Mim][C2SO4]	293.15-318.15	0.1-101	[45] Bezpośrednia ^a
etylosiarczan 1,3-dyetyloimidazoliowy		[C2C2im][C2SO4]	293.15-318.15	0.1-101.32	[46] Bezpośrednia ^a
metylosiarczan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy		[C4Mim][C1SO4]	283.15-343.15	0.1-95	[42] Bezpośrednia ^a
heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy		[C4Mim][PF6]	283.16-323.25	0.1-151	[44] Bezpośrednia ^a
trifluorometylosulfonian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy		[C4Mim][TFO]	283.15-343.15	0.1-95	[42] Bezpośrednia ^a
heksafluoran 1-metylo-3-oktyloimidazoliowy		[C8Mim][PF6]	278.15-413.15	0.1-140	[47] Pośrednia ^b
heksafluoroantymonian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy		[C4Mim][SbF6]	283.15-343.15	0.1-95	[42] Bezpośrednia ^a

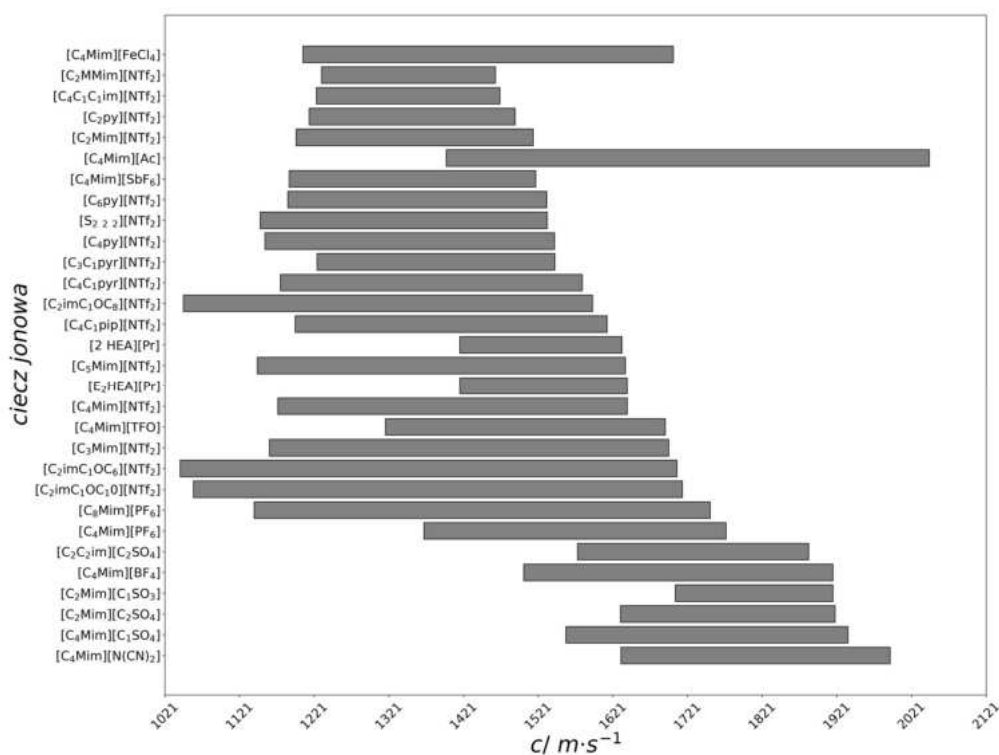
Nazwa cieczy jonowej	Struktura	Akronim	Zakres temperatur [K]	Zakres ciśnienia [MPa]	Publikacja i metoda pomiaru
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek N-etylopirydyniowy		[C ₂ py][NTf ₂]	293.15-323.15	0.1-101.32	[48] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-etylo-2,3-dimetyloimidazoliowy		[C ₂ C ₁ Mim][NTf ₂]	298.15-323.15	0.1-76	[49] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy		[C ₂ Mim][NTf ₂]	288.07-318.25	0.1-101.32	[50] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 3-etylosulfonyowy		[S ₂₂₂][NTf ₂]	283.15-343.15	0.1-95	[42] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-propylo-3-metyloimidazoliowy		[C ₃ Mim][NTf ₂]	298.15-338.15	3.5-200	[51] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-metylo-1-propylopirolidyniowy		[C ₃ C ₁ pyr][NTf ₂]	293.15-318.15	0.1-101	[52] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek N-butylopirydyniowy		[C ₄ py][NTf ₂]	283.15-343.15	0.1-95	[42] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy		[C ₄ Mim][NTf ₂]	283.15-323.15	0.1-151	[44] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-butylo-2,3-dimetyloimidazoliowy		[C ₄ C ₁ Mim][NTf ₂]	303.15-323.15	0.1-76	[49] Bezpośrednia ^a

Nazwa cieczy jonowej	Struktura	Akronim	Zakres temperatur [K]	Zakres ciśnień [MPa]	Publikacja i metoda pomiaru
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-butylo-1-metylopirolidyniowy		[C ₄ C ₁ pyr][NTf ₂]	283.15-343.15	0.1-95	[52] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-pentylo-3-metyloimidazoliowy		[C ₅ Mim][NTf ₂]	288.15-338.15	0.5-150	[51] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-butylo-1-metylopiperdydniowy		[C ₄ C ₁ pip][NTf ₂]	283.15-343.15	0.1-95	[42] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek N-heksylopirydyniowy		[C ₆ py][NTf ₂]	293.15-323.15	0.1-101.32	[53] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 3-etylo-1-oktyloksymetylimidazoliowy		[C ₂ imC ₁ OC ₈][NTf ₂]	295.15-373.15	0.1-147	[54] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 3-etylo-1-heksyloksymetylimidazoliowy		[C ₂ imC ₁ OC ₆][NTf ₂]	293.75-373.25	0.1-196.2	[55] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 3-etylo-1-decyloksymetylimidazoliowy		[C ₂ imC ₁ OC ₁₀][NTf ₂]	293.75-373.25	0.1-196.2	[55] Bezpośrednia ^a
Tetrachlorożelazian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy		[C ₄ Mim][FeCl ₄]	273.15-413.15	0.1-139	[56] Pośrednia ^b

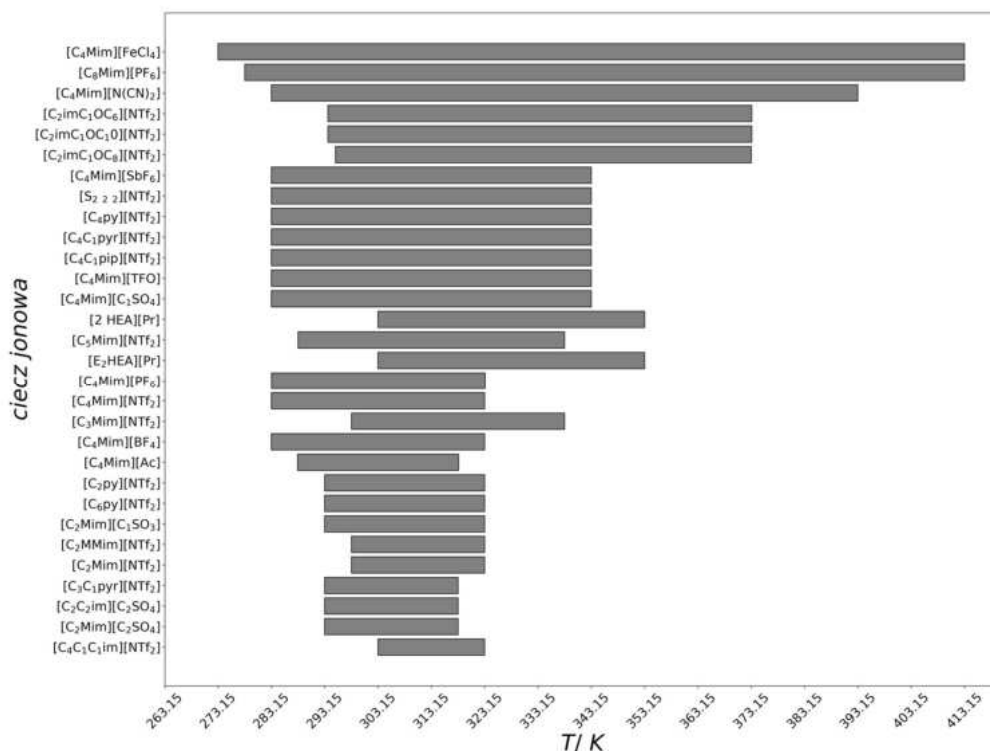
^a Metoda pomiaru bezpośredniego np. pulse-echo-overlap

^b Metoda pomiaru pośredniego z relacji termodynamicznych

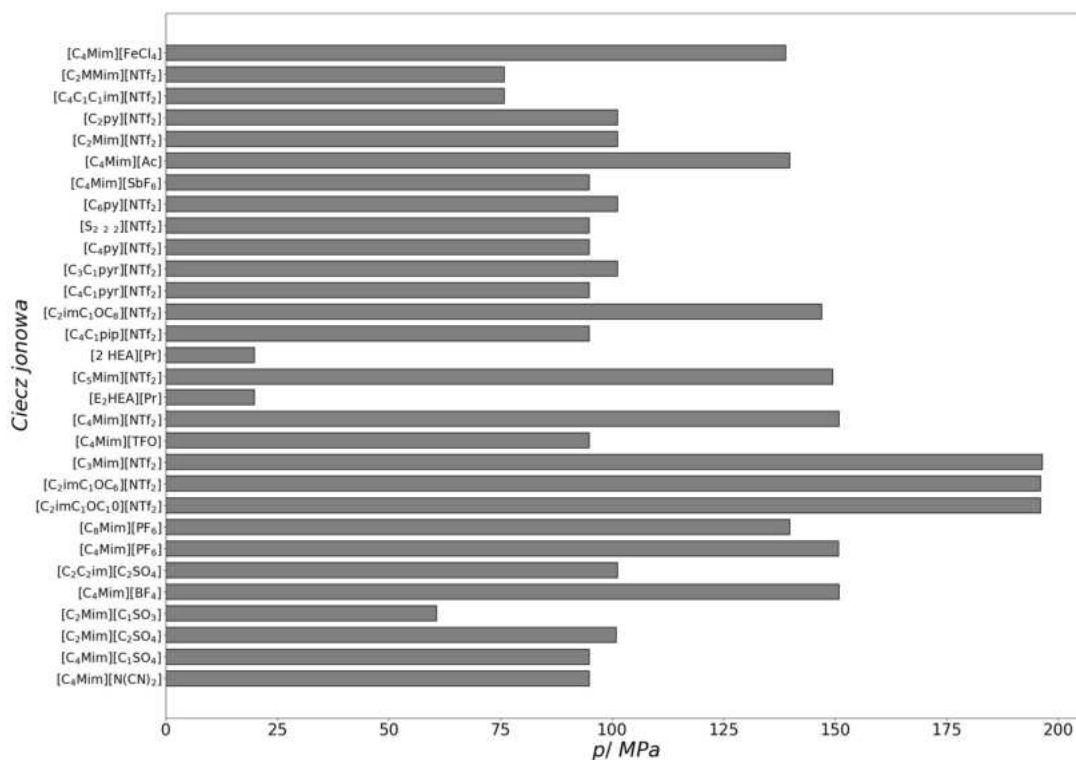
Na **wykresie 1** zaprezentowano literaturowe wartości prędkości dźwięku dla każdej z rozważanych cieczy jonowych, uwzględniając ich zakresy od najmniejszych do największych wartości w obrębie danej substancji. **Wykres 2** ilustruje różnorodne zakresy temperatur, w jakich przeprowadzono eksperymentalne badania prędkości dźwięku dla tychże. Zakresy te obejmują temperatury, w których ciecze jonowe pozostawały w stanie ciekłym. Natomiast na **wykresie 3** przedstawiono zakresy ciśnień dla poszczególnych cieczy jonowych. W większości przypadków analizowanych substancji, pomiary eksperymentalne rozpoczynały się od ciśnienia atmosferycznego wynoszącego 0.1 MPa.



Wykres 1. Zakresy prędkości dźwięku dla analizowanych w pracy cieczy jonowych.



Wykres 2. Zakresy temperatur w jakich zostały zbadane w literaturze rozważane ciecze jonowe.



Wykres 3. Zakresy literaturowych ciśnień analizowanych w pracy cieczy jonowych

Eksperymentalne wartości prędkości dźwięku zaczerpnięte z literatury dla rozważanych cieczy jonowych obejmują różnorodne zakresy prędkości dźwięku jak np. w przypadku $[C_4Mim][Ac]$ zakres ten wyniósł $646.58 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, lub w tak jak dla $[2Hea][Pr]$ oraz $[E_2Hea][Pr]$, dla których obserwowane zakresy prędkości wynosiły zaledwie $217.20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ i $224.40 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Różnice powyższe wynikają z budowy molekularnej cieczy jonowych, istotną rolę odgrywa także sam zakres stosowalności aparatury eksperymentalnej. Wśród analizowanych na potrzeby niniejszej dysertacji cieczy jonowych, najszerszym zakresem prędkości dźwięku wynoszącym $665.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ charakteryzowała się ciecz jonowa $[C_2ImC_1OC_6][NTf_2]$.

Analogiczna sytuacja ma miejsce w przypadku różnych temperatur (**Wykres 2**) w jakich zostały zmierzone literaturowe wartości prędkości dźwięku cieczy jonowych: część z nich może ulegać rozkładowi powyżej pewnych temperatur lub ulegać przemianie fazowej poniżej określonych temperatur.

W przypadku ciśnienia zdecydowana większość analizowanych w dysertacji cieczy jonowych została w literaturze głównie zmierzona w warunkach ciśnienia atmosferycznego, a niewiele pomiarów prowadzono w zakresie większych ciśnień. Należy zaznaczyć, że o ile przeprowadzenie pomiaru dla ciśnienia atmosferycznego zazwyczaj nie jest kłopotliwe i jest możliwe do uzyskania za pomocą aparatury komercyjnej, o tyle w obszarze podwyższonego ciśnienia mogą potencjalnie pojawić się zjawiska relaksacji ultradźwiękowej, absorpcji fali akustycznej, dyspersji fal akustycznych a także przemian fazowych. Wymienione czynniki mogą wpływać na uzyskanie wyników pomiaru, które są niepełne lub wręcz błędne. Przykładem ilustrującym ten problem może być ciecz jonowa $[C_2ImC_1OC_8][NTf_2]$, dla której zmierzono prędkość dźwięku w temperaturze 293.15 K tylko do 88 MPa . Powyżej tego ciśnienia mogły pojawić się wymienione zjawiska, które uniemożliwiły przeprowadzenie dalszych pomiarów w tej temperaturze.

W związku z powyższym istotne staje się takie projektowanie eksperymentu, które uwzględniałoby wymienione zjawiska, w szczególności absorpcji fali akustycznej co zostało m.in. opisane w pracy [6]. Dzięki temu można dostosować procedurę badawczą do odpowiednich warunków ciśnienia i temperatury, co pozwoli uniknąć błędów pomiarowych, które są konsekwencją wymienionych wyżej zjawisk.

II. Część literaturowa

2.1. Budowa i własności cieczy jonowych

Ciecze jonowe, według uproszczonej, choć niekompletnej definicji, składają się z dodatnio naładowanego kationu i ujemnie naładowanego anionu, a ich temperatura topnienia jest niższa niż temperatura wrzenia wody [57]. Taka definicja została jednak zakwestionowana przez m.in. Weltona [58], który wskazał, że klasyfikacja związku chemicznego jako cieczy jonowej wymaga uwzględnienia wielu parametrów, takich jak struktura molekularna, zdolność do tworzenia wiązań wodorowych [59] oraz oddziaływania typu kulombowskiego. Wiązanie wodorowe wydaje się mieć kluczowe znaczenie w tym kontekście [60]: kation może działać jako donor protonu, a anion jako akceptor, choć oddziaływanie to nie zawsze jest dominujące, co wykazano m.in. w pracy Hardacare i in. [61], gdzie wykazano iż np. w $[C_1Mim][Cl]$ przeważają wiązania wodorowe, podczas gdy w $[C_1Mim][PF_6]$ mającym ten sam kation, lecz inny anion oddziaływanie wodorowe były praktycznie nieobecne.

Interesującym aspektem dotyczącym cieczy jonowych jest fakt, że wzrost obszarów niepolarnych jest ściśle skorelowany ze wzrostem długości łańcucha węglowego, co udowodnili Lopes i in. [62]. Ponadto, badania Fumino i Ludwiga [63] wykazały, że właściwości cieczy jonowych związane są z interakcjami między jonami oraz zwrócono uwagę, iż kluczową rolę odgrywają oddziaływania typu π - π oraz siły dyspersyjne wraz z oddziaływaniami elektrostatycznymi.

W warunkach temperatury otoczenia (293.15 K) i ciśnienia atmosferycznego, ciecze jonowe charakteryzują się bardzo niską prężnością par. Niemniej, w publikacji Earle i in. [64] dowiedziono, że związki te mogą być poddawane destylacji w warunkach niskiego ciśnienia.

W kontekście historycznym, pierwsza wzmianka o cieczach jonowych pochodzi z prac Waldena z 1914 roku, gdzie przeprowadzono badania dla $[C_2NH_2][NO_3]$, o temperaturze topnienia wynoszącej 285.15 K. Pomimo tej obserwacji, przez większą część XX wieku ta klasa związków chemicznych nie cieszyła się znaczącym zainteresowaniem w literaturze naukowej. W tamtym okresie większą uwagę badaczy przyciągały inne związki chemiczne, takie jak związki metaloorganiczne. Jednak w miarę rozwoju badań nad związkami o właściwościach nieorganicznych oraz poszukiwaniem alternatywnych rozpuszczalników organicznych, ciecze

jonowe zaczęły stopniowo zdobywać popularność. Obecnie stanowią one istotny i dynamicznie rozwijający się obszar chemii.

Na przestrzeni lat 1920-2000 pojawiały się sporadycznie publikacje dotyczące cieczy jonowych, takich jak prace Fannina i in. [65], Dietera i in. [66], które koncentrowały się na chloro-glinowych cieczach jonowych o strukturze $[C_xMIm][AlCl_3]$. Dopiero prace Wilkesa nad cieczami jonowymi o kationie alkiloimidazoliowym [67] stabilnymi względem powietrza i wilgoci zapoczątkowały szersze zainteresowanie tą klasą związków chemicznych. Istotny wkład w badanie struktury cieczy jonowych oraz ich rozpowszechnieniu ma również wprowadzenie jako anionu $[NTF_2^-]$ [68]. W pracy Navia i in. [69] wykazano ponadto, że ciecze jonowe są związkami chemicznymi charakteryzującymi się wysokim stopniem upakowania, dla których dominujące stają się siły spójności nawet przy niskich ciśnieniach.

2.2. Zastosowanie cieczy jonowych

Ciecze jonowe, dzięki swoim unikalnym właściwościom fizykochemicznym, zdobywają coraz szersze zastosowanie zarówno w przemyśle, jak i w badaniach naukowych. Pomimo wysokiej ceny, związki te znalazły zastosowanie jako skuteczne środki dezynfekcyjne powierzchni i pomieszczeń [3,70]. Ponadto, wykazują zdolność do zwalczania patogenów, w tym lekoopornych szczepów gronkowca złocistego, co czyni je obiecującymi substancjami do walki z groźnymi infekcjami [71].

Kolejnym obszarem zastosowań cieczy jonowych, szczególnie tych o kationie alkiloimidazoliowym, jest ich rola jako substancji o działaniu ogólnie antybakteryjnym oraz zdolność do zwalczania patogenów skóry i tkanek miękkich [72]. Badania sugerują, że są to związki chemiczne mogące stanowić alternatywę dla tradycyjnych antybiotyków, szczególnie wobec opornych szczepów bakterii.

Ciecze jonowe są wykorzystywane w przemyśle jako niepalne rozpuszczalniki w procesach technologicznych oraz przemysłowych [73]. Wśród wartych odnotowania przykładów przemysłowego zastosowania cieczy jonowych jest m.in. wykorzystanie przez Eastman Chemical CompanyTM związku chemicznego $[P_{8,8,8,18}][I]$ do produkcji 2,5-dihydrofuranu, który jest z kolei półproduktem używanym w syntezie powszechnie stosowanego w przemyśle chemicznym tetrahydrofuranu.

W kontekście zastosowań przemysłowych ciecze jonowe wykorzystuje się w procesie ScionixTM [74], gdzie przy użyciu chromo-cholinowych tychże [75] otrzymuje się wolne od pęknięć i odporne na korozję powłoki galwaniczne, z kolei komercyjne ciecze jonowe

rodziny NANOLYTE™ zostały wykorzystane do tworzenia ogniw o zwiększonej stabilności i wydajności, a także zwiększonej pojemności ogniw Li-Ion (patent US [76]), ponadto okazały się bezpiecznymi, efektywnymi i przyjaznymi dla środowiska rozpuszczalnikami organicznymi [77] i katalizatorami w reakcjach chemicznych [78]. Ta klasa związków chemicznych, znalazła zastosowanie również jako medium wymiany ciepła w różnego rodzaju w wymiennikach płaszczowo-rurowych i wymiennikach płytowych [79].

Rozważając wykorzystanie cieczy jonowych na skalę przemysłową należy również wspomnieć o wykorzystaniu tychże związków chemicznych w technologii półprzewodnikowej, gdzie łącząc się z zasadami Lewisa takimi jak toksyczne gazy PH_3 i BF_3 eliminują konieczność niebezpiecznego przechowywania wymienionych gazów w stalowych butlach z porowatym wypełnieniem [80]. Ponadto ciecze jonowe o anionie dicyjanamidowym $[\text{C}_4\text{Mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ oraz $[\text{C}_2\text{Mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ [81,82] charakteryzują się silnymi właściwościami zasady Lewisa dla anionu, w którym to anion jest silnym donorem zasady i posiada również zdolność solwatacji jonów metali przejściowych, które są nierozpuszczalne.

W procesie *Hycapure* [83], wychwytuje się selektywnie rtęć ze strumienia gazu ziemnego za pomocą cieczy jonowych, z kolei $[\text{N}_4\text{C}_5\text{H}_{11}][\text{Al}(\text{NO}_3)_4]$ stanowi bezpieczną alternatywę dla toksycznej hydrazyny wykorzystywanej w technologii raketowej [84].

Wśród zastosowań wysokociśnieniowych tych związków chemicznych należy wymienić proces BASIL™ opracowany przez BASF [85], w którym wykorzystano ciecz jonową do usuwania chloru z mieszaniny poreakcyjnej. DEGUSSA [86] wykorzystwała z kolei ciecz jonową jako środek służący do heterogenizacji katalizatora w procesie hydrosililowania co jest procedurą szeroko stosowaną w produkcji związków krzemoorganicznych (istotnych m.in. w elektronice).

Niska prężność pary cieczy jonowych również ma istotne znaczenie, wraz z faktem, że jest to klasa związków chemicznych charakteryzują się niską ściśliwością. Cechy te naprowadziły firmę LINDE™ do stworzenia kompresora jonowego [5], w którym gaz zostaje w stałej temperaturze sprężony pod wysokim ciśnieniem (sprężanie izotermiczne), w którym ciecz jonowa pełni rolę tłoka, dzięki temu możliwe jest uniknięcie lub zminimalizowanie liczby ruchomych, podatnych na korozję części mechanicznych, co wiąże się ze zwiększeniem niezawodności urządzenia oraz obniżenia kosztów konserwacji i eksploatacji.

Ciecze jonowe znalazły zastosowanie także w wysokociśnieniowych procesach kompresji gazu jako substancje smarne [87]. Skinner i in. [88] zaproponowali wychwytywanie

gazowego CO₂ przez ciecze jonowe, co stanowi istotny wkład w problematykę pozbywania się gazów cieplarnianych powstałych w procesach przemysłowych. W technologii chłodniczej także rozważane jest użycie cieczy jonowych [89,90]. Przykładem są m.in. [DMEA][Ac]+NH₃, [C₂Mim][NTf₂]+NH₃, [C₂Mim][SCN] [91].

Oprócz wyżej przedstawionych, bardzo atrakcyjna pod względem zastosowań wydaje się klasa magnetycznych cieczy jonowych (*magnetic ionic liquids MIL*), które w przeciwieństwie do ferroelektryków są wolne od cząsteczek stałych (Safarov 2022 [56]). Magnetyczne ciecze jonowe potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie m.in. w systemach odzyskiwania, ciecze nośne w silnikach magnetycznych [92], w których przepływ następuje pod wpływem pola magnetycznego, w analizie chemicznej [93]. Przykładem tego typu magnetycznej cieczy jonowej jest np. [C₄Mim][FeCl₄] [94], Innymi przykładami są związki chemiczne zawierające aniony [Co(NCS)₄]²⁻ z podwójnym ładunkiem, które charakteryzują się oprócz własności magnetycznych niską lepkością i wykazują własności paramagnetyczne nawet w niskich temperaturach [95,96].

2.3. Prędkość dźwięku w ośrodku ciekłym

2.3.1. Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w ośrodku ciągłym

Rozchodzenie się fali akustycznej w ośrodku ciekłym następuje w wyniku przekazywania energii pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami, gdzie skutek ruchu fali akustycznej ośrodek ten podlega naprzemiennym procesom kompresji i dekompresji. W wyniku kompresji następuje lokalny wzrost temperatury i ciśnienia, a w przypadku dekompresji zachodzi obniżenie ciśnienia i temperatury. W przypadku ultradźwięków, czyli fal akustycznych o częstotliwości co najmniej 1 MHz, odstępy czasowe pomiędzy fazami kompresji i dekompresji są na tyle krótkie, że proces rozchodzenia się fali akustycznej można traktować jako adiabatyczny.

W kontekście cieczy o niskiej lepkości, gdzie nie występuje zjawisko dyspersji fal akustycznych, prędkość fazowa fali dźwiękowej jest równa prędkości grupowej. Prędkość grupowa odnosi się do prędkości, z jaką pakiet fal harmonicznym, składających się na falę akustyczną, porusza się w ośrodku jakim jest ciało stałe, ciecz lub gaz. Każda składowa fala rozchodzi się w ośrodku z prędkością fazy fali. W przypadku cieczy dyspersyjnych, czyli takich, w których występuje zjawisko dyspersji zależne od długości fali i właściwości ośrodka,

prędkość fazowa i grupowa mogą się różnić. Prędkość fazowa odnosi się do tempa zmiany fazy fali w czasie i przestrzeni, czyli jak szybko punkt o stałej fazie przemieszcza się wzdłuż fali. W cieczech charakteryzujących się dyspersją, prędkość fazowa zależy od długości fali i może różnić się dla różnych częstotliwości.

Prędkość grupowa oraz prędkość fazowa determinują zasięg, na jaki fale dźwiękowe będą się rozchodzić. Przykładowo, prędkość grupowa może różnić się w powietrzu i w wodzie, co wpłynie na prędkość rozchodzenia się dźwięku. Z kolei prędkość fazowa determinuje, na jaką odległość fale dźwiękowe będą się rozchodzić w danym kierunku, wpływając na charakterystykę ich propagacji. W kontekście zastosowań, prędkość fazowa może być wykorzystywana do lokalizacji źródła dźwięku w warunkach hydroakustycznych, natomiast prędkość grupowa może pomóc określić rodzaj i cechy tego źródła.

Badania prędkości dźwięku w cieczech zapoczątkowano od pomiarów w ciekłej wodzie. Prace te sięgały wstecz do 1934 roku, kiedy Swanson [97] prowadził badania prędkości dźwięku w ciekłych węglowodorach przy ciśnieniach sięgających 30 MPa będąca jedną z pierwszych prac, która odnosiła się do badania prędkości dźwięku w warunkach wysokociśnieniowych.

Od tego momentu przeprowadzono wiele badań dotyczących prędkości rozchodzenia się dźwięku w cieczech. Przykładem są m.in. badania Schaafsma i in. [98], których celem była analiza prędkości fali dźwiękowej w wodzie. Greenspan [99], przeprowadził jedno z pierwszych badań prędkości dźwięku w roztworach, które były kluczowe dla zrozumienia właściwości akustycznych cieczy oraz ich wpływu na propagację dźwięku.

Neruchev i Zolotov [100,101] przedstawili jak zmienia się prędkość dźwięku wzdłuż linii nasycenia dla szeregu związków takich jak alkanany, alkohole i etery. Przez lata alkanany były najczęściej badanymi związkami chemicznymi metodami ultradźwiękowymi ze względu na fakt, iż są to związki chemiczne istotne w przemyśle petrochemicznym: Wang i Nur [102] zastosowali aparaturę ultradźwiękową w celu zbadania czystych węglowodorów, ich mieszanin i co najważniejsze-płynów złożowych [103]. Grupa Daridona [104,105] badała prędkości dźwięku ciekłych węglowodorów do ciśnienia 150 MPa, co odpowiada warunkom fizycznym panującym w złożach ropy naftowej. W wyniku badań stwierdzono, że prędkość dźwięku w przypadku alkanów wzrasta wraz ze wzrostem łańcucha alkilowego.

Wśród prac, które skupiały się na badaniach prędkości dźwięku w ciekłych węglowodorach, należy wymienić badania van Daela i in. [106], w których badano prędkość

dźwięku w ciekłym metanie. Tsumura i in. [107] przeprowadzili szereg pomiarów dla ciekłego etanu, podczas gdy Younlowe i jego zespół [108] badali prędkość dźwięku w ciekłym propanie. Istotne prace Niepmanna i in [109], dotyczyły prędkości dźwięku w ciekłym propanie i butanie, z kolei w pracy przeglądowej Boelhouwera i in. [110], celem były badania prędkości dźwięku w ciekłych alkanach w funkcji temperatury i ciśnienia. Kolejnym istotnym elementem badań dotyczących prędkości dźwięku w ciekłych związkach chemicznych jest praca Takagi i in. [111], którzy zajmowali się badaniem prędkości dźwięku w halogenoalkanach.

Badanie prędkości dźwięku w ośrodkach ciekłych wymaga zastosowania różnorodnych metod. W laboratoriach badawczych często używa się komercyjnej aparatury [6]. Rozwiązania komercyjne zazwyczaj uniemożliwiają przeprowadzenia pomiarów prędkości dźwięku w obszarze zwiększonego ciśnienia.

Metody badawcze prędkości dźwięku w ośrodkach ciekłych oparte są o szereg metod pomiarowych. Jedną z popularniejszych jest metoda time-of-flight, polegająca na mierzeniu czasu między emisją sygnału dźwiękowego a jego detekcją [112]. Na podstawie odległości źródła dźwięku od detektora oraz czasu można obliczyć prędkość dźwięku w badanym ośrodku. Inną powszechnie stosowaną techniką jest metoda pulse-echo-overlap [104], w której impuls dźwiękowy jest generowany przez emiter, odbijany przez zwierciadło po przebyciu znanej drogi akustycznej i rejestrowany przez detektor, często pełniący rolę emitera. Impulsy ultradźwiękowe generowane są równomiernie w czasie, a odbite sygnały nakładane są na siebie (overlap), dostarczając szczegółowych danych eksperymentalnych. Metoda pulse-echo jest szczególnie przydatna w pomiarach wysokociśnieniowych [33,112–114]

Metoda sign-around polega na tym, że odbity od detektora impuls jest również rejestrowany przez emiter pozwalając na rejestracje zarówno czasu dotarcia impulsu do rejestratora, jak i czasu odbicia. Należy jednak zaznaczyć, że metoda sign-around wiąże się bardziej złożonym procesem kalibracji [6]. W kontekście badań prędkości dźwięku ciekłych ośrodkach, należy wspomnieć o metodach optycznych, takich jak spektrometria Brillouina [115] opierająca się na rozpraszaniu światła i badaniu zmiany długości fali światła w materiale w zależności od jego właściwości akustycznych.

Należy podkreślić, iż w literaturze dotyczącej badań prędkości dźwięku i gęstości w ośrodkach ciekłych znacznie więcej prac dotyczyło ciekłych węglowodorów, haloalkanów, alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych oraz mieszanin paliw niż cieczy jonowych. Szacunkowo wg. wyszukiwania Google Scholar prac dotyczących węglowodorów było 13 000, dla paliw 18 000, względem 3 500 prac dotyczących cieczy jonowych.

2.3.2. Zjawiska wpływające na prędkość propagacji fali akustycznej

W trakcie pomiarów prędkości fali ultradźwiękowej istnieje wiele negatywnych czynników, które mogą wpłynąć na uzyskane wyniki. Wśród nich kluczowe znaczenie mają zjawiska absorpcji dźwięku, dyspersji oraz relaksacji:

- **absorpcja fali akustycznej w cieczech** [6] to proces, który prowadzi do zmniejszenia amplitudy fali ultradźwiękowej podczas jej propagacji przez ośrodek sprężysty. Wynika to z oddziaływań między falą ultradźwiękową a cząsteczkami cieczy, co powoduje straty energii fali rozchodzącej się w ośrodku. Cechy takie jak: lepkość, gęstość i inne właściwości fizykochemiczne, wpływają na absorpcję ultradźwięków, zwłaszcza w przypadku związków chemicznych jakimi są ciecze jonowe, niemniej ich niskie przewodnictwo cieplne sprawia, że zjawisko absorpcji jest w nich głównie determinowane przez lepkość (tzw. absorpcja Stokesowska). Ponadto, absorpcji relaksacyjnej towarzyszy dyspersja fali ultradźwiękowej.
- **dyspersja prędkości fal akustycznych** jest zjawiskiem, determinowanym przez zależność prędkości fali akustycznej od jej częstotliwości, co często jest wynikiem różnych właściwości fizycznych ośrodka, takich jak gęstość, sprężystość czy temperatura, a nawet geometria ośrodka. W przypadku cieczy, jej fizykochemiczne cechy i struktura mają wpływ na dyspersję fali, szczególnie istotne jest to w przypadku cieczy lepkich.
- **relaksacja ultradźwięków** to wewnętrzny proces dochodzenia ośrodka do nowego stanu równowagi termodynamicznej naruszonej przez propagowaną falę ultradźwiękową. Oznacza to, że po ustaniu oddziaływania fali ultradźwiękowej cząsteczki nie powracają do stanu równowagi natychmiast, lecz stopniowo. W przypadku cieczy wykazujących znaczną lepkość, to zjawisko staje się wyraźnie zauważalne wpływając na prędkość rozchodzenia się fali ultradźwiękowej. Relaksacja jest uzależniona od struktury cieczy, właściwości substancji, takich jak lepkość, gęstość, sprężystość oraz od warunków jej otoczenia chemicznego [116]. W wyniku relaksacji ultradźwiękowej dochodzi do obniżenia energii propagującej fali, a zjawisku temu towarzyszą wyżej wymienione absorpcja i dyspersja fali ultradźwiękowej.

Te wszystkie wyżej wymienione zjawiska stanowią potencjalne źródło błędów pomiaru prędkości fali ultradźwiękowej, szczególnie w cieczech jonowych wykazujących znaczną lepkość bądź w warunkach podwyższonego ciśnienia.

2.4. Prędkość dźwięku i gęstość cieczy jonowych w obszarze wysokich ciśnień i temperatur

Badania prędkości dźwięku w cieczach jonowych stanowią stosunkowo niewielki obszar w literaturze naukowej, szczególnie w kontekście warunków zwiększonego ciśnienia i temperatury.

Tablica 1 prezentuje zestawienie prac, w których zmierzono prędkości dźwięku w cieczach jonowych w warunkach zwiększonego ciśnienia. Należy zwrócić uwagę, że liczba publikacji naukowych dotyczących pomiarów prędkości dźwięku i/lub gęstości dotycząca tej klasy związków chemicznych jest znacznie skromniejsza w porównaniu do prac skupiających się na warunkach ciśnienia atmosferycznego.

Przeprowadzenie badań dotyczących prędkości rozchodzenia się fali akustycznej w cieczach jonowych jest zadaniem wymagającym wysokiej precyzji oraz specjalistycznej aparatury, często niekomercyjnej. Dodatkowo synteza cieczy jonowych jest skomplikowana, kosztowna, a wysokociśnieniowe urządzenia badawcze nie są powszechnie dostępne na rynku komercyjnym. W związku z tym, jedynie nieliczne instytuty badawcze na całym świecie dysponują odpowiednią aparaturą badawczą do przeprowadzania pomiarów wysokociśnieniowych w tychże związkach chemicznych.

Wśród istniejących zespołów badawczych, które prowadzą intensywne badania wysokociśnieniowe dotyczące cieczy jonowych należy wymienić m.in. zespoły z Polski [48,50,117,118], zespół badawczy z Rosji [54,119–121], Portugalii [51] oraz Niemiec [47,82,122,123].

Większość cieczy jonowych charakteryzuje się wysoką lepkością w temperaturze pokojowej, która rośnie w miarę wzrostu ciśnienia. To zjawisko może prowadzić do formowania omówionych wcześniej obszarów relaksacji, absorpcji i dyspersji, co stanowi istotną przeszkodę w eksperymentalnym wyznaczeniu prędkości dźwięku. W celu dokładnego zbadania właściwości akustycznych cieczy jonowych, kluczowe jest zidentyfikowanie obszarów, w których zachodzą procesy absorpcji oraz inne efekty, które mogą negatywnie wpłynąć na wyniki pomiarów. Praca przeglądowa [6] poświęcona tematyce absorpcji w cieczach jonowych dostarcza kluczowych informacji na ten temat, stanowiąc istotne źródło podczas planowania badań eksperymentalnych.

Gęstość, obok prędkości dźwięku, jest wielkością często podawaną w pracach badawczych. Przy wyższych ciśnieniach, gęstość jest zazwyczaj wyznaczana za pomocą metod wysokociśnieniowej densytometrii oscylacyjnej. Inną metodą, która pozwala na wyznaczenie gęstości jest równanie Taita (1) [124,125]:

$$\rho(p, T) = \frac{\rho_{\text{atm}}(T, p_{\text{atm}})}{1 - \frac{C \ln(B(T) + p)}{p_{\text{atm}} + B(T)}} \quad (1)$$

gdzie $B(T) = A_1 + A_2 \left(\frac{T}{100}\right) + A_3(T/100)^2$. A_1 , A_2 , A_3 i C są współczynnikami empirycznymi, natomiast p_{atm} jest ciśnieniem atmosferycznym w Pa, T temperaturą w Kelvinach.

Równanie Taita jest jednym z powszechnie stosowanych modeli do korelowania gęstości cieczy pod ciśnieniem. Posiada jednak wady, z których najistotniejsze to:

- równanie Taita jest skuteczne tylko w określonym zakresie ciśnienia i temperatury. W związku z tym może być nieodpowiednie dla cieczy badanych w warunkach wysokich temperatur oraz wysokich ciśnień [126].
- proste założenia empiryczne: równanie Taita opiera się na uproszczonych przesłankach dotyczących fizycznej natury cieczy, co może prowadzić do niedokładnych wyników w przypadku bardziej złożonych substancji ciekłych. Równanie to nie uwzględnia między innymi wpływu składu chemicznego oraz rozmiaru cząsteczek.
- ograniczona liczba parametrów: równanie Taita zawiera tylko kilka parametrów dopasowania, które są używane do opisanie gęstości cieczy. W związku z tym może być niedostateczne w przypadku bardziej skomplikowanych cieczy, wymagają więcej parametrów do opisanie ich gęstości.

Pomimo przedstawionych wad równanie Taita [124] pozostaje jednym z najczęściej stosowanych i efektywnych narzędzi do korelowania gęstości cieczy. Jednakże istnieją znacznie nowocześniejsze metody, o których już wspomniano we wstępie, takie jak rodzina równań stanu typu SAFT czy równanie stanu FT-EoS. [21,123], które pozwalają na bardziej precyzyjne oszacowanie gęstości płynów. Warto jednak zwrócić uwagę, że Postnikov i in. [127] wprowadzili innowacyjne podejście, które łączy półempiryczne równanie Taita z równaniem Murnaghana. To podejście stosowane jest przede wszystkim dla ciśnień przekraczających

1 GPa. Co więcej, autorzy przytoczonej pracy włączają do równania Taita elementy teorii fononowej, która dotychczas była szeroko stosowana głównie w fizyce ciała stałego [128].

Przy omawianiu gęstości jako kluczowej wartości z perspektywy termodynamicznej, warto podkreślić metodologiczne aspekty badań w zakresie ciśnień wyższych niż ciśnienie atmosferyczne. Tradycyjne metody pomiaru gęstości w praktyce nie są dostosowane do badań wysokociśnieniowych. Cennym wkładem w ten obszar są prace Asenbauma i in. [129]. Zaproponowana metoda pośredniego pomiaru gęstości opiera się na korelacji między gęstością a okresem drgań rurki. Vibrating Tube Densitometry (VTD) wypełnionej badaną cieczą to obecnie najpowszechniej stosowana technika pomiaru gęstości, powszechnie dostępna w komercyjnych przyrządach, charakteryzująca się prostotą obsługi aparatury badawczej, zapewniającą wysoką dokładność pomiarów i powtarzalność wyników co przy uwzględnieniu korekcji lepkości przyczynia się do znacznie większej dostępności wiarygodnych danych literaturowych dotyczących gęstości niż prędkości dźwięku.

Prace literaturowe, na podstawie których przewidywano gęstości za pomocą metody CP-PC-SAFT, sieci neuronowej oraz metod klasycznego uczenia maszynowego wykazano w **tablicy 2**.

Tablica 2. Prace, dla których zbadano gęstości dla rozważanych cieczy jonowych w funkcji ciśnienia i temperatury

Nazwa cieczy jonowej	Akronim	Zakres temperatur [K]	Zakres ciśnień [MPa]	Publikacja i metoda pomiaru
Propionian 2-hydroksyetyloamonowy	[2 HEA][Pr]	298.15-343.15	0.1-35	[39] Bezpośrednia ^a
Propionian N-etylo-2-hydroksyetyloamonowy	[E2HEA][Pr]	298.15-343.15	0.1-35	[40] Bezpośrednia ^a
Octan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[C4Mim][Ac]	273.15-413.15	0.1-140	[41] Bezpośrednia ^a
dicyjanoamid 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[C4Mim][N(CN) ₂]	293.15-393.15	0.1-60	[82] Bezpośrednia ^a

Nazwa cieczy jonowej	Akronim	Zakres temperatur [K]	Zakres ciśnień [MPa]	Publikacja i metoda pomiaru
metylosulfonian 1-etylo-3- metyloimidazoliowy	[C ₂ Mim][C ₁ SO ₃]	273.15- 413.15	0.1-59.89	[130] Bezpośrednia ^a
tetrafluoroboran 1-butylo-3- metyloimidazoliowy	[C ₄ Mim][BF ₄]	298-323.73	0.1-59.23	[44] Bezpośrednia ^a
etylosiarczan 1-etylo-3- metyloimidazoliowy	[C ₂ Mim][C ₂ SO ₄]	293.15- 318.15	0.1-100	[45] Bezpośrednia ^a
etylosiarczan 1,3-dietyloimidazoliowy	[C ₂ C ₂ im][C ₂ SO ₄]	293.15- 318.15	0.1-100	[46] Pośrednia ^b
metylosiarczan 1-butylo-3- metyloimidazoliowy	[C ₄ Mim][C ₁ SO ₄]	283.15- 353.15	0.1-35	[131] Bezpośrednia ^a
heksafluorofosforan 1-butylo-3- metyloimidazoliowy	[C ₄ Mim][PF ₆]	298.15- 323.15	0.1-40	[44] Bezpośrednia ^a
trifluorometylosulfonian 1-butylo-3- metyloimidazoliowy	[C ₄ Mim][TFO]	283.15- 413.15	0.1-140	[122] Bezpośrednia ^a
heksafluoran 1-metylo-3- oktyloimidazoliowy	[C ₈ Mim][PF ₆]	278.15- 413.15	0.1-140	[132] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek N-etylopirydyniowy	[C ₂ py][NTf ₂]	303.15- 323.15	0.1-100	[48] Pośrednia ^b
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-etylo-2,3- dimetyloimidazoliowy	[C ₂ C ₁ Mim][NTf ₂]	298.15- 323.15	0.1-76	[49] Pośrednia ^b
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-etylo-3- metyloimidazoliowy	[C ₂ Mim][NTf ₂]	288.15- 318.15	0.1-100	[50] Pośrednia ^b

Nazwa cieczy jonowej	Akronim	Zakres temperatur [K]	Zakres ciśnień [MPa]	Publikacja i metoda pomiaru
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-propylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₃ Mim][NTf ₂]	298-333	0.1-59.59	[51] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-metylo-1-propylopirolidyniowy	[C ₃ C ₁ pyr][NTf ₂]	293.15-318.15	0.1-100	[52] Pośrednia ^b
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek N-butylopirydyniowy	[C ₄ py][NTf ₂]	293.15-323.15	0.1-100	[48] Pośrednia ^b
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₄ Mim][NTf ₂]	298.15-328.2	0.1-59.1	[133] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-butylo-2,3-Dimetyloimidazoliowy	[C ₄ C ₁ C ₁ im][NTf ₂]	303.15-323.15	0.1-75	[49] Pośrednia ^b
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-butylo-1-metylopirolidyniowy	[C ₄ C ₁ pyr][NTf ₂]	293.15-413.15	0.1-60	[52] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-pentylo-3-metyloimidazoliowy	[C ₅ Mim][NTf ₂]	313.15-333.15	0.1-59.59	[51] Bezpośrednia ^a
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek N-heksylopirydyniowy	[C ₆ py][NTf ₂]	293.15-323.15	0.1-100	[53] Pośrednia ^b
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 3-etylo-1-oktyloksymetylimidazoliowy	[C ₂ imC ₁ OC ₈][NTf ₂]	295.15-373.15	0.1-150	[54] Pośrednia ^b

Nazwa cieczy jonowej	Akronim	Zakres temperatur [K]	Zakres ciśnienie [MPa]	Publikacja i metoda pomiaru
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 3-etylo-1- heksyloksymetylimidazoliowy	[C _{2im} C ₁ OC ₆][NTf ₂]	293.75-373.05	0.1-196.2	[55] Pośrednia ^b
bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 3-etylo-1- decyloksymetylimidazoliowy	[C _{2im} C ₁ OC ₁₀][NTf ₂]	293.75-373.25	0.1-196.2	[55] Pośrednia ^b

^a metoda pomiaru bezpośredniego np. wysokociśnieniowa densytometria oscylacyjna

^b metoda pomiaru pośredniego za pomocą metody akustycznej

Dysponując danymi prędkości dźwięku i gęstości, można wyznaczyć wiele istotnych wielkości termodynamicznych jakie charakteryzują ciecze jonowe. Jednym z takich parametrów jest ściśliwość adiabatyczna κ_s (Pa⁻¹), która opisuje zmiany objętości płynu w zależności od ciśnienia i temperatury, zgodnie ze wzorem Newtona-Laplace'a (2):

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

Znajomość współczynnika ściśliwości adiabatycznej jest niezbędna do otrzymania wielu istotnych parametrów termodynamicznych, takich jak współczynnik ściśliwości izotermicznej, z kolei którego znajomość jest nieodzowna w zastosowaniach technologicznych. Współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej nie da się uzyskać na drodze bezpośredniego pomiaru eksperymentalnego, jedyne znane metody pozwalająca na bezpośredni pomiar tej wielkości to metoda tranzycyjometryczna [134] oraz metoda piezometryczna [135], jednakże ze względu na skomplikowaną i niekomercyjną aparaturę są to metody wykorzystywane jedynie przez nieliczne laboratoria badawcze na świecie. W przypadku wymienionych współczynników, stosuje się metody pośrednie, wykorzystując np. wzór Newtona-Laplace'a (2) i relacje Maxwella (3) [136].

Wobec powyższego pomiar prędkości dźwięku jest aktualnie jedyną metodą badawczą (wyłączając wymienioną wyżej metodę tranzycyjometryczną i piezometryczną), która jest

kluczowa do wyznaczenia własności termodynamicznych cieczy, w tym cieczy jonowych [135].

Wychodząc ze wzoru numer (2) na ściśliwość adyabatyczną [137] otrzymuje się relację, z której można otrzymać wszystkie niezbędne współczynniki:

$$\kappa_s = \kappa_T - \frac{\alpha_p^2 \cdot V \cdot T}{C_p} \quad (3)$$

W powyższym równaniu, α_p jest współczynnikiem izobarycznej rozszerzalności termicznej (K^{-1}), C_p jest właściwą pojemnością cieplną pod stałym ciśnieniem ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$). Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej jest definiowany jako:

$$\alpha_p = - \left(\frac{1}{\rho} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

Z kolei z relacji:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\alpha_p}{\kappa_T} \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \kappa_T}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

Można wyznaczyć współczynnik ściśliwości izotermicznej:

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (7)$$

Lub analogicznie korzystając z równania:

$$\kappa_T = \frac{\kappa_s C_p}{C_v} \quad (8)$$

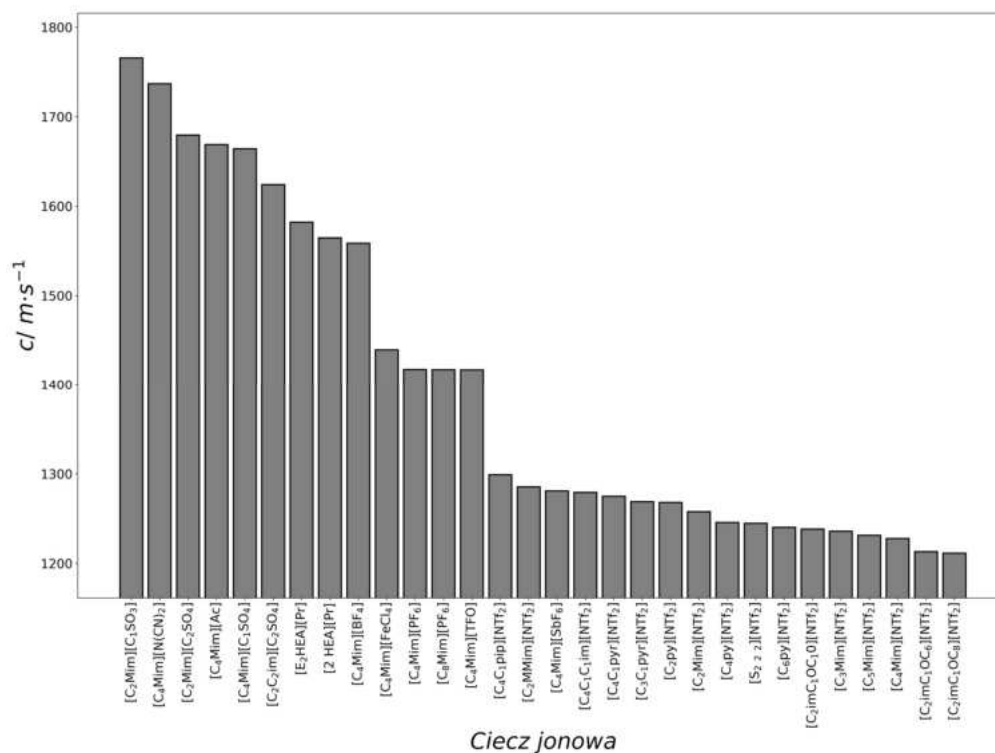
Dzieląc powyższe równanie przez κ_s otrzyma się relację $\frac{\kappa_T}{\kappa_s} = \frac{C_p}{C_v}$, gdzie C_v jest właściwą pojemnością cieplną w stałej objętości ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$), która jest wielkością trudną do otrzymania na drodze eksperymentalnej, dlatego wyznacza się ją min. z relacji numer (3) oraz (8).

Na podstawie powyższych równań Davis [138] zaproponował metodę numerycznego znajdowania pożądaných współczynników termodynamicznych.

2.5 Wpływ budowy cieczy jonowych na prędkość dźwięku i gęstość

W przypadku cieczy jonowych istotne jest rozważenie wpływu zarówno kationu, jak i anionu na prędkość dźwięku. W pracy Seoane i in. [139] wykazano, że wpływ anionu jest przewidywalny, szczególnie w przypadku imidków bis(trifluorometanosulfonylowych) $[NTf_2]$. Zazwyczaj, im większy anion, tym mniejsza prędkość dźwięku. Przykładowo, porównując ciecze jonowe o kationie 1-butylo-3-metyloimidazoliowym, ale różnych anionach, najwyższą prędkość dźwięku odnotowano w przypadku związku chemicznego $[C_4Mim][N(CN)_2]$.

Wyniki dla wszystkich analizowanych cieczy jonowych w warunkach ciśnienia atmosferycznego i w temperatury 298.15 K przedstawiono na **wykresie 4**, w tym najwyższą odnotowaną prędkość dźwięku dla $[C_2Mim][C_1SO_3]$ równą 1765.66 m/s i najniższą dla cieczy jonowej $[C_2imC_1OC_8][NTf_2]$ równą 1211.39 m/s.



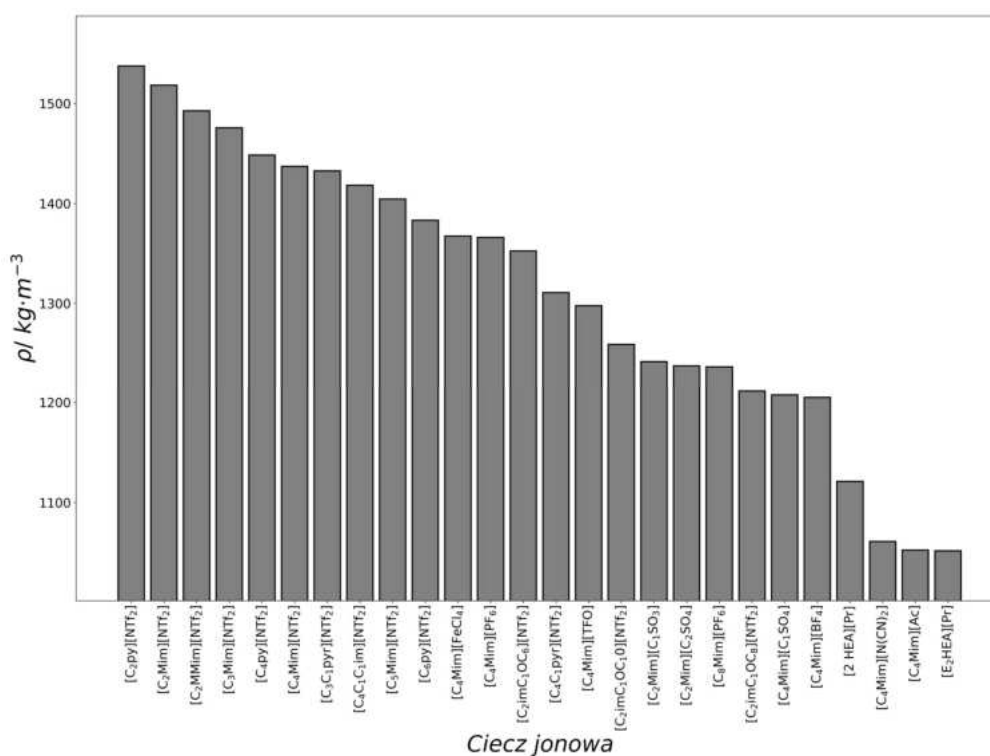
Wykres 4. Zależność prędkości dźwięku analizowanych w pracy cieczy jonowych od ich budowy w warunkach ciśnienia atmosferycznego i temperatury 298.15 K.

W przypadku ciśnienia atmosferycznego i temperatury otoczenia (298.15 K) można wywnioskować, iż dla cieczy jonowych będących kombinacją kationów jak i anionów o małej masie molowej, prędkość dźwięku osiąga największe wartości, z kolei w przypadku dużych kationów i anionów prędkość dźwięku w zadanych warunkach ciśnienia i temperatury jest mniejsza. Na **wykresie 4** uwidoczono także wpływ samego anionu: na przykład w przypadku anionu [NTf₂]⁻ prędkość dźwięku jest zauważalnie niższa w porównaniu do anionów takich jak [C₂SO₃]⁻ lub [Pr]⁻.

W badaniach prowadzonych przez Requiera i Lugo [140], zwrócono uwagę na zależność między długością łańcucha alkilowego a gęstością cieczy jonowych. W szczególności, stwierdzono, że gęstość cieczy jonowych z kationami pirydynowymi i imidazoliowymi maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego, co zostało potwierdzone również przez Kolbecka i in. [141]. W obu publikacjach zwrócono uwagę na fakt, iż zwiększenie długości łańcucha alkilowego prowadzi do pojawienia się domen polarnych

i niepolarnych, co z kolei potwierdza hipotezę postawioną przez Canogię i in. [62]. Dodatkowo, wykazano, że gęstość w tej klasie związków chemicznych zależy również od rodzaju anionu malejąc zgodnie ze schematem: $\text{NTf}_2^- > \text{PF}_6^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{CF}_3\text{CO}_2^- > \text{C}_1\text{SO}_4^- > \text{BF}_4^-$.

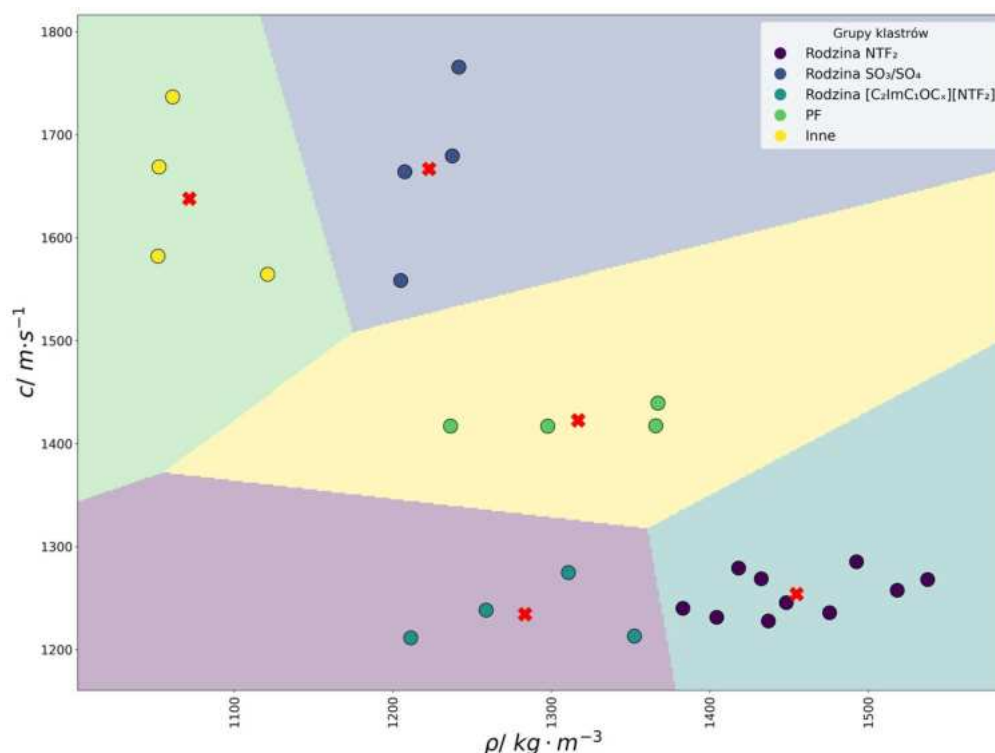
Zależność gęstości analizowanych cieczy jonowych od ich budowy w stałych warunkach ciśnienia i temperatury tj. dla ciśnienia 0.1 MPa i temperatury 298.15 K przedstawiono na **wykresie 5**, gdzie ciecz jonowa $[\text{C}_2\text{Py}][\text{NTf}_2]$ charakteryzowała się największą gęstością (1537.56 kg/m^3) spośród rozpatrywanych w pracy cieczy jonowych, najmniejszą gęstość odnotowano dla cieczy jonowej $[\text{E}_2\text{Hea}][\text{Pr}]$ (1051.9 kg/m^3).



Wykres 5. Zależność gęstości analizowanych w dysertacji cieczy jonowych od ich budowy.

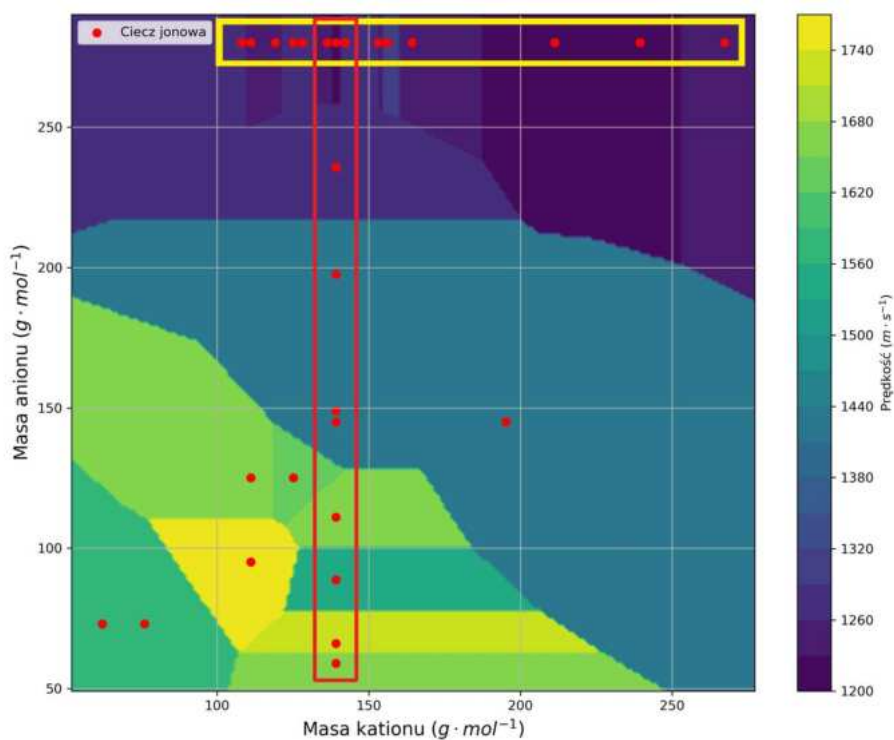
Wyniki przedstawione na **wykresie 5**, ukazują, iż gęstość cieczy jonowych jest silnie skorelowana z ich budową. W przypadku rozważanych w pracy cieczy jonowych najwyższą gęstość odnotowano dla $[\text{C}_2\text{py}][\text{NTf}_2]$, a najniższą dla $[\text{E}_2\text{HEA}][\text{Pr}]$. Różnice te wynikają w szczególności z wpływu anionu: dla tych cieczy jonowych z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ obserwuje się zazwyczaj największe wartości gęstości w warunkach ciśnienia atmosferycznego i temperatury 298.15 K.

Wpływ budowy kationu w cieczech jonowych na prędkość dźwięku jest złożonym i często trudnym do przewidzenia zagadnieniem. Badania pokazują, że wpływ ten zależy nie tylko od długości łańcucha alkilowego, ale również od innych czynników, takich jak konformacja kationu, liczba i rozmieszczenie grup funkcyjnych czy asymetria kationu. O ile wpływ anionów na prędkość dźwięku jest zwykle przewidywalny, o tyle w przypadku kationów często obserwuje się nieliniowe zależności, co wynika ze złożonej struktury tych związków. W celu zilustrowania tego zjawiska zastosowano algorytm K-średnich, aby pokazać jak poszczególne rodziny anionów rozważanych cieczy wpływają na prędkość oraz gęstość badanych cieczy jonowych w warunkach ciśnienia atmosferycznego i temperatury 298.15 K. Algorytm K-średnich należy do grupy metod uczenia nienadzorowanego. Uczenie nienadzorowane to rodzaj uczenia maszynowego, w którym algorytm analizuje dane bez etykiet czy instrukcji, w celu wykrywania wzorców, grupowania lub redukcji wymiarów. Algorytm K-średnich jest używany w zadaniach grupowania danych, który przyporządkowuje punkty danych do k- klastrów w taki sposób aby suma kwadratów odległości pomiędzy punktami a przypisanymi do nich centroidami (środkami klastra) była minimalna i jest to metoda służąca do segmentacji danych na podgrupy podobne do siebie. Na **wykresie 6** zilustrowano pięć takich podgrup ze względu na anion: rodzina NTf_2^- charakteryzuje się dużą gęstością oraz małą prędkością dźwięku w porównaniu do innych rodzin anionów co potwierdza założenie, że im większa masa anionu tym gęstość cieczy jonowej jest większa oraz prędkość dźwięku mniejsza. Pomimo pewnych błędów w grupowaniu metoda algorytmu K-średnich wyraźnie ilustruje wpływ wielkości anionu na gęstość oraz prędkość dźwięku.



Wykres 6. Wpływ budowy anionu na prędkość dźwięku oraz gęstość rozpatrywanych w dysertacji cieczy jonowych

W przypadku jednego z najlepiej zbadanych szeregów cieczy jonowych o strukturze $[C_xMim][NTf_2]$ wykazano, że nie ma liniowej zależności prędkości dźwięku od długości łańcucha alkilowego. Jednakże, jak pokazują badania, wpływ budowy kationu na prędkość dźwięku zależy nie tylko od samego kationu, ale także od innych czynników, takich jak temperatura, ciśnienie, obecność domieszek oraz inne właściwości fizykochemiczne badanej cieczy jonowej jak na przykład przewodnictwo cieplne oraz lepkość. Na **wykresie 7** przedstawiono w jaki sposób masa kationu oraz masa anionu wpływa na prędkość dźwięku w rozpatrywanych cieczech jonowych. Istotnie – widoczne jest, że dla dużego anionu $[NTf_2]^-$ (zaznaczonego na wykresie żółtym prostokątem) prędkości są mniejsze niż w przypadku anionów o mniejszych masach molowych ($g \cdot mol^{-1}$), na wykresie ukazany jest również wpływ wielkości anionu w przypadku cieczy o budowie $[C_4Mim][X]^-$ (czerwony, pionowy prostokąt): im większa masa anionu tym prędkość dźwięku jest mniejsza. Warto zaznaczyć, że wpływ masy kationu na prędkość dźwięku, w przeciwieństwie do wpływu anionu jest relatywnie niewielki.



Wykres 7. Wpływ wielkości kationu i anionu na prędkość dźwięku rozpatrywanych w dysertacji cieczy jonowych.

Analizując powyższe elementy strukturalne, istotne staje się znaczenie relaksacji akustycznej, która może wystąpić jako efekt uboczny podczas pomiaru prędkości dźwięku. Po przejściu przez ciekły ośrodek fali ultradźwiękowej, termodynamiczna zasada ekwipartycji energii nakazuje przekazanie części energii na wewnętrzne stopnie swobody poprzez ruchy rotacyjne, oscylacyjne (atomów, grup, cząsteczek) oraz restrukturyzację ośrodka, przez który przechodzi fala ultradźwiękowa. Należy zaznaczyć, iż budowa cieczy jonowej determinuje występowanie opisanych wyżej procesów relaksacyjnych, na które składają się: akustyczna relaksacja rotacyjna, oscylacyjna i strukturalna relaksacja akustyczna, w związku z tym konieczne staje się uwzględnienie wyżej wymienionych efektów w aspekcie projektowania eksperymentu.

III. Część obliczeniowa

W części obliczeniowej omówiono oraz przedstawiono i porównano wyniki otrzymane dla prędkości dźwięku oraz gęstości w funkcji ciśnienia i temperatury, za pomocą metody spinodalnej, metody CP-PC-SAFT EoS, sieci neuronowej oraz klasycznego uczenia maszynowego. Ponadto przeprowadzono dodatkowe obliczenia prędkości dźwięku i gęstości przy użyciu klasycznego równania PC-SAFT.

3.1. Metoda spinodalna

3.1.1. Opis metody spinodalnej

W kontekście teorii spinodalnej, izotermiczna ściśliwość zostaje zdefiniowana przez Pruzana [36] jako miara zmiany objętości układu w odpowiedzi na zmiany ciśnienia przy stałej temperaturze. Teoria spinodalna wskazuje, że poniżej temperatury krytycznej układ może stać się termodynamicznie niestabilny i podlegać fazowemu rozpadowi. W takiej sytuacji obszary faz metastabilnych są ograniczone nie przez linie granic stabilności termodynamicznej [142], lecz przez krzywe spinodalne, które oddzielają obszary w których zachodzi rozpad fazowy, od tych, w których układ jest stabilny. Metoda spinodalna odgrywa istotną rolę w badaniu procesów dyfuzji, rozpadu fazowego układów ciecz-para oraz definiuje granicę stabilności termodynamicznej układu.

Podczas gdy reprezentacja spinodalna ściśliwości izotermicznej dotyczy punktu krytycznego, w którym różnice między fazami zanikają, wyrażenie na ściśliwość adiabaticzną odnosi się do procesu, w którym energia termiczna jest zachowana, ale nie zachodzi wymiana ciepła z otoczeniem. Wyrażenie na ściśliwość adiabaticzną κ_s jest analogiczne do niżej przedstawionej zależności na ściśliwość izotermiczną κ_T zdefiniowaną jako:

$$\kappa_T \propto (p - p^*)^\gamma \quad (9)$$

W powyższym wzorze p^* (MPa) oznacza ciśnienie spinodalne, czyli najwyższe ciśnienie, przy którym układ może nadal pozostać jednorodny, ale powierzchnia rozdziału między fazami staje się niestabilna termodynamicznie. Ciśnienie to definiowane jest jako $p^* = p_s - \Delta^*p$, gdzie p_s

oznacza krytyczne ciśnienie spinodalne, Δ^*p oznacza odchylenie od krytycznego ciśnienia spinodalnego. Współczynnik γ w powyższym równaniu przyjmuje wartość 0.85.

Krzywe spinodalne zostały wykorzystane przez Baonza i in. [35] do określenia izotermicznej krzywej odniesienia dla gęstości i izobarycznej rozszerzalności termicznej, natomiast Shoitov i in. [34] zastosowali poniższe równanie do badania alkanoli, gdzie c oznacza prędkość dźwięku ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), natomiast p jest ciśnieniem (MPa), p_0 jest ciśnieniem atmosferycznym (0.1 MPa):

$$c^3 = c_0^3 + \beta_1(p - p_0) \quad (10)$$

Jeśli prędkość dźwięku $c/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ wynosi 0, to p^* może być zdefiniowane jako ujemne ciśnienie, określone za pomocą wzoru:

$$p_a^* = p_0 - \frac{c_0^3}{\beta_1} \quad (11)$$

Z powyższej relacji i wzoru (9) uzyskuje się prędkość dźwięku:

$$c = (\beta_1(p - p_a^*))^{1/3} \quad (12)$$

Powyższe równanie okazuje się nieskuteczne dla ciśnień przekraczających 10 MPa ze względu na silną zależność od parametru β_1 . W celu rozwiązania tego problemu, V.V. Melentyev [120] wprowadził modyfikację równania, które zmniejsza wpływ β_1 na ciśnienie oraz ułatwia jego implementację numeryczną.

$$c^3 = c_0^3 + \beta_1(p - p_0) + \beta_2(p - p_0)^2 \quad (13)$$

Ostatecznie, poprzez połączenie równania numer (13) oraz równania numer (12) otrzymuje się wyrażenie:

$$c = c_0 \left((p - p_0)\beta_a \cdot c_0^{-\gamma^a} + 1 \right)^{\gamma^a} \quad (14)$$

Współczynniki β i γ reprezentują adiabatyczne krzywe spinodalne i można je otrzymać poprzez dopasowanie krzywej $p - p_0 = (c^{1/\gamma_a} - c^{1/\gamma}) \cdot \beta_a^{-1}$ metodą najmniejszych kwadratów. Użyte w niniejszej pracy współczynniki β i γ są stałe.

3.1.2. Wyniki uzyskane za pomocą metody spinodalnej

W **tablicy 3** przedstawiono wyniki predykcji otrzymane za pomocą metody spinodalnej, która pozwoliła na otrzymanie najlepszych predykcji prędkości dźwięku spośród przedstawionych w tej pracy metod. W przypadku części cieczy jonowych takich jak [C₂MIm][C₁SO₃], [S₂₂₂][NTf₂], [2Hea][Pr] oraz [C₄MIM][C₁SO₄] błąd jest praktycznie pomijalny, natomiast średni błąd względny dla metody spinodalnej wyniósł 0.05%.

Tablica 3. Dokładność przewidywań metody spinodalnej względem danych literaturowych.

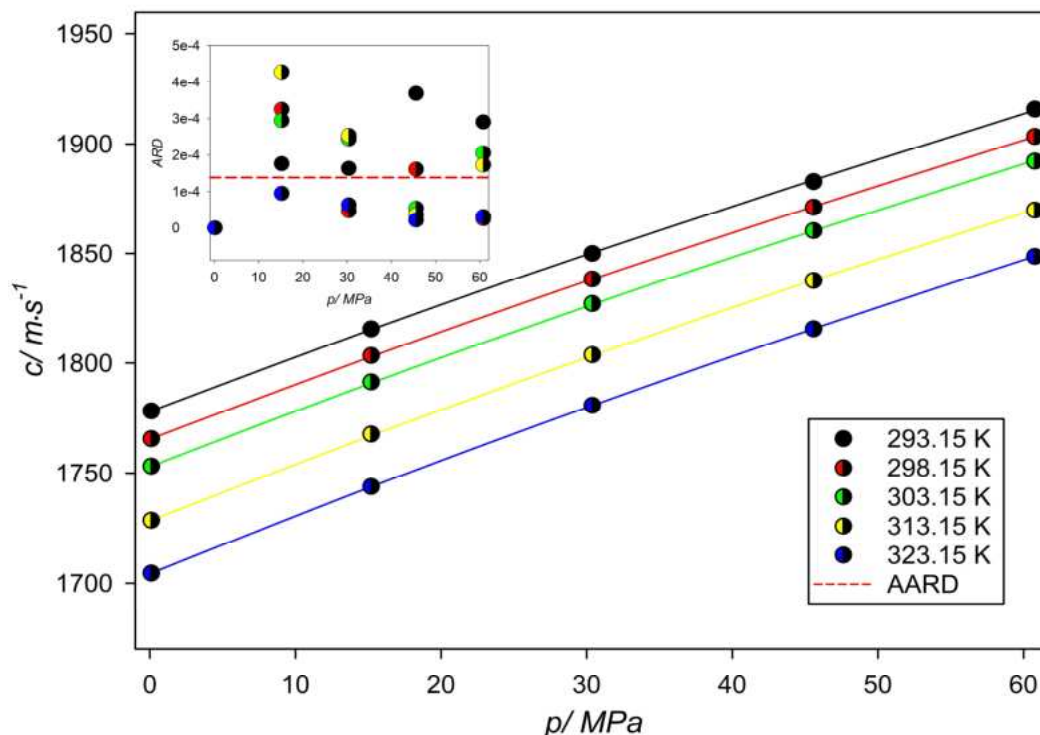
Ciecz jonowa	AARD% metody spinodalnej
[C ₂ MIm][C ₁ SO ₃]	0.00
[S ₂₂₂][NTf ₂]	0.00
[2Hea][Pr]	0.00
[C ₄ MIm][C ₁ SO ₄]	0.00
[C ₄ MIm][N(CN) ₂]	0.01
[C ₂ Py][NTf ₂]	0.01
[C ₅ MIm][NTf ₂]	0.01
[C ₄ C ₁ MIm][NTf ₂]	0.01
[C ₃ C ₁ Pyr][NTf ₂]	0.01
[C ₃ MIm][NTf ₂]	0.01
[C ₂ C ₂ Im][C ₂ SO ₄]	0.02
[C ₄ C ₁ Pyr][NTf ₂]	0.02
[C ₄ C ₁ Pip][NTf ₂]	0.02
[C ₄ Py][NTf ₂]	0.02
[C ₄ MIm][SbF ₆]	0.02
[C ₆ Py][NTf ₂]	0.02
[C ₂ MIm][C ₂ SO ₄]	0.02
[C ₂ MIm][NTf ₂]	0.03
[C ₂ C ₁ MIm][NTf ₂]	0.03

Ciecz jonowa	AARD%* metody spinodalnej
[C ₄ MIm][NTf ₂]	0.03
[E ₂ Hea][Pr]	0.03
[C ₄ MIm][BF ₄]	0.04
[C ₂ -IM-C ₁ OC ₈][NTf ₂]	0.06
[C ₄ MIm][PF ₆]	0.07
[C ₂ -IM-C ₁ OC ₆][NTf ₂]	0.07
[C ₄ MIm][FeCl ₄]	0.09
[C ₄ MIm][Ac]	0.14
[C ₄ MIm][PF ₆]	0.16
[C ₄ MIm][TFO]	0.17
[C ₂ -IM-C ₁ OC ₁₀][NTf ₂]	0.19
[C ₄ Py][NTf ₂]	0.19
[C ₈ MIm][PF ₆]	0.20
Średnie odchylenie względne serii danych:	0.05

*AARD, średnie bezwzględne odchylenie procentowe jest definiowane jako: $AARD =$

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_i \text{ otrzymane} - x_i \text{ literaturowe}}{x_i \text{ otrzymane}} \right| \cdot 100$$

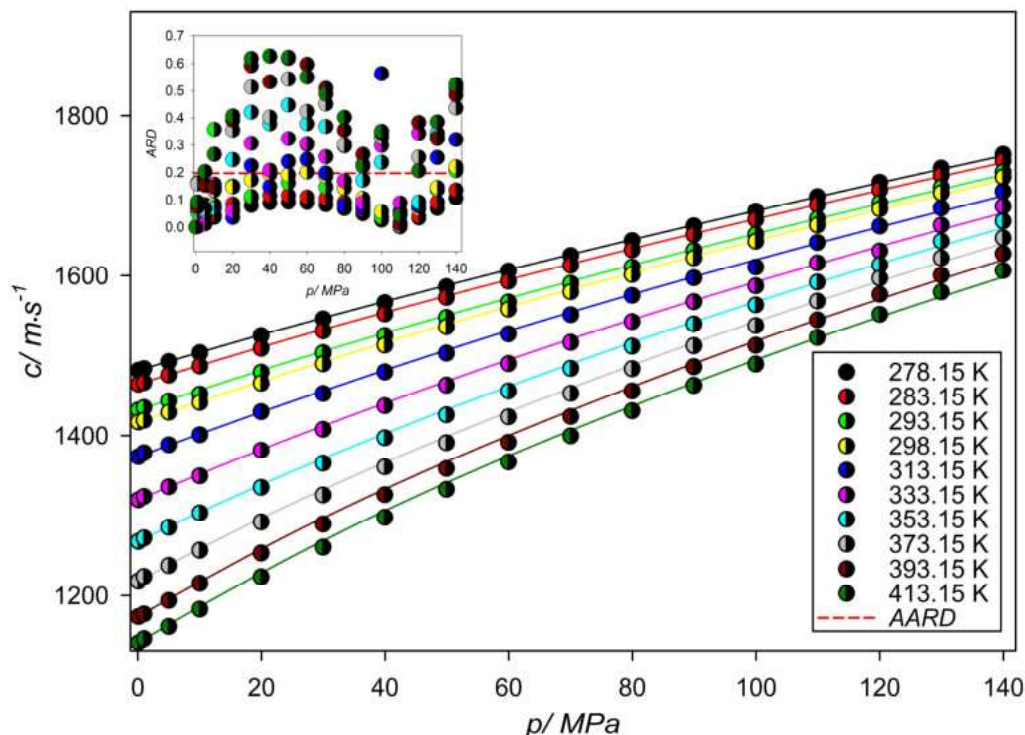
Najdokładniejsze dopasowanie prędkości dźwięku w przypadku metody spinodalnej uzyskano w przypadku cieczy jonowej [C₂MIm][C₁SO₃]. Otrzymane wyniki modelowania zostały przedstawione na **wykresie 8**, na którym punkty reprezentują dane eksperymentalne zaczerpnięte z literatury a linia ciągła przedstawia wyniki modelowania prędkości dźwięku za pomocą metody spinodalnej.



Wykres 8. Wyniki modelowania prędkości dźwięku cieczy jonowej $[C_2MIm][C_1SO_3]$ za pomocą metody spinodalnej.

Średnie względne odchylenie wyniosło $1.38 \cdot 10^{-4}\%$ osiągając największą wartość odchylenia równą $4.28 \cdot 10^{-4}\%$ dla punktu danych o współrzędnych ciśnienia i temperatury odpowiednio 15.2 MPa i 313.15 K. Najlepsze dopasowanie względem danych literaturowych równe $2.16 \cdot 10^{-5}\%$ osiągnięto w przypadku punktu prędkości dźwięku o współrzędnych ciśnienia 45.59 MPa i temperatury 323.15 K.

W przypadku cieczy jonowej $[C_8MIm][PF_6]$ uzyskano najmniejszą zgodność z danymi eksperymentalnymi, jednak wciąż charakteryzującą się znaczącą dokładnością. Wyniki modelowania dla cieczy jonowej $[C_8MIm][PF_6]$ zostały przedstawione na **wykresie 9**. Analogicznie jak miało to miejsce w przypadku **wykresu 8** punktami zaznaczono dane eksperymentalne, natomiast linią ciągłą wyniki modelowania za pomocą metody spinodalnej.



Wykres 9. Wyniki modelowania prędkości dźwięku cieczi jonowej $[C_8MIm][PF_6]$ za pomocą metody spinodalnej.

Średnie względne odchylenie wyniosło $1.97 \cdot 10^{-1}\%$ osiągając największą wartość odchylenia równą $6.26 \cdot 10^{-1}\%$ dla punktu danych o współrzędnych ciśnienia i temperatury odpowiednio 40 MPa i 413.15 K. Najlepsze dopasowanie względem danych eksperymentalnych równe $5.83 \cdot 10^{-4}\%$ osiągnięto w przypadku punktu prędkości dźwięku o współrzędnych ciśnienia 110 MPa i temperatury 283.15 K.

Mimo uzyskania dokładnych predykcji prędkości dźwięku za pomocą metody spinodalnej, warto zauważyć, że ta metoda nie jest pozbawiona wad. Szczególnie istotną kwestią, o której już wspomniano, jest konieczność posiadania danych eksperymentalnych dotyczących prędkości dźwięku nie tylko w warunkach ciśnienia atmosferycznego, ale także przynajmniej w jednej serii danych odnoszącej się do zwiększonego ciśnienia. Metoda spinodalna również nie dostarcza informacji o obszarach ciśnienia i temperatury, w których dana ciecz jonowa wykazywać będzie opisane wcześniej negatywne zjawiska, takie jak relaksacja ultradźwięków, absorpcja fali akustycznej oraz dyspersja prędkości fali ultradźwiękowej.

3.2. Równanie stanu CP-PC-SAFT

3.2.1. Opis rodziny równań stanu SAFT oraz opis równania stanu CP-PC-SAFT

Metody należące do rodziny SAFT (Statistical Association Fluid Theory) wywodzą się z termodynamiki statystycznej i odgrywają kluczową rolę w modelowaniu termodynamicznych właściwości płynów, także tych o skomplikowanej strukturze molekularnej, uwzględniając jednocześnie przejścia fazowe. Metody te oparte są na fundamentach teoretycznych zaproponowanych przez Wertheima w kontekście rachunku zaburzeń drugiego rzędu [143–145] uwzględniając wpływ czynników, wśród których kluczowymi są interakcje między cząsteczkami, struktura cząsteczek oraz ich właściwości termodynamiczne. Dzięki swojej wszechstronności i efektywności, metody SAFT pozwalają między innymi na efektywne modelowanie równowag ciec-z-gaz [146], lepkości [147], przewidywanie prędkości dźwięku w mieszaninach gazów [148] oraz entalpii mieszania cieczy jonowych [149].

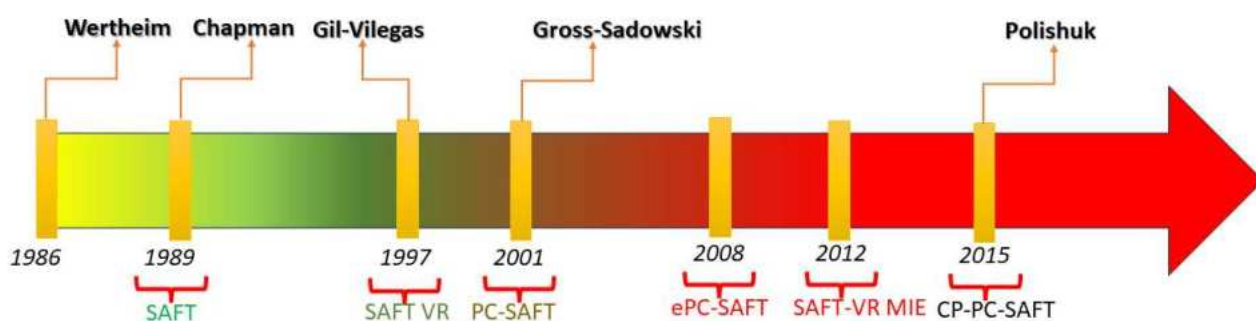
Fundamentem metod SAFT jest założenie, iż cząsteczki płynu są swobodnie poruszającymi się łańcuchami, złożonymi z kulistych segmentów, dzięki czemu nie są uporządkowane w określony sposób, co zostało udowodnione między innymi przez Lianga [150]. To podejście pozwoliło na bardziej realistyczne modelowanie termodynamicznych właściwości różnorodnych związków chemicznych, uwzględniając ich strukturę i dynamikę. Metody SAFT obejmują różnorodne rodzaje interakcji między molekułami, takie jak oddziaływania elektrostatyczne oraz oddziaływania van der Waalsa. Celem SAFT jest pełne opisanie właściwości termodynamicznych płynów poprzez uwzględnienie wpływu tych interakcji.

Metody SAFT, ze względu na ich precyzję i wiarygodność, pozwalają na dokładne odwzorowanie termodynamicznych właściwości złożonych płynów, stanowiąc zaawansowane i skuteczne narzędzia do modelowania właściwości termodynamicznych na potrzeby inżynierii i technologii chemicznej. Geneza metod SAFT, o której wspomniano powyżej, łączy się z teorią zaburzeń pierwszego rzędu zaproponowaną przez Wertheima [143,145], co stanowi fundament dla dalszego rozwoju różnorodnych gałęzi tej metody. Dodatkowo, badania przeprowadzone przez Chapmana i innych [151], odegrały kluczową rolę w rozwoju metod SAFT [151,152] wprowadzając trzy człony do równania stanu (wzór 15), które obecnie stanowią podstawę każdej modyfikacji metody SAFT.

Na przestrzeni lat powstało wiele modyfikacji i ulepszeń metody SAFT. Najbardziej znanymi i najczęściej stosowanymi są w szczególności:

- SAFT VR [144];
- SAFT VR-MIE [153];
- PC-SAFT [8,154];
- CP-PC-SAFT [155];

Każda z wymienionych modyfikacji ma na celu udoskonalenie pierwotnej metody SAFT [144] oraz uwzględnienie dodatkowych czynników wpływających na termodynamiczne właściwości płynów, takich jak interakcje międzycząsteczkowe, heterogeniczność cząsteczek, asymetria, polarność i inne. Na **rysunku 1** przedstawiono w sposób schematyczny linię czasu ewolucji równań stanu rodziny SAFT.



Rysunek 1. Oś czasu przedstawiająca kolejne implementacje równania stanu SAFT na przestrzeni lat.

Przykładowo, w SAFT VR [144] wprowadzono człony uwzględniające oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy cząsteczkami, co pozwoliło na bardziej dokładniejsze modelowanie wpływu tych oddziaływań. Natomiast modyfikacja SAFT VR-MIE [156] rozszerza podstawową metodę, uwzględniając geometrię i rozmiary cząsteczek, co umożliwia z kolei dokładniejszy opis różnic w strukturze molekularnej i oddziaływaniach między nimi, a tym samym przekłada się na bardziej wiarygodne wyniki dotyczące właściwości termodynamicznych. Równanie stanu typu ePC-SAFT [157] pozwala na modelowanie

roztworów soli i elektrolitów, a także odwzorowanie średniego współczynnika aktywności jonowej oraz jest zdolne do opisanie serii średnich współczynników aktywności jonowej elektrolitu (seria MIAC) dla wodorotlenków i fluorków alkalicznych. Wymienione modyfikacje metody SAFT umożliwiają dostosowanie modelu do konkretnych związków chemicznych oraz warunków eksperymentalnych, co z kolei prowadzi do lepszej zgodności między wynikami uzyskanymi na drodze predykcji a danymi eksperymentalnymi zaczerpniętymi z literatury.

Jedną z najbardziej rozpowszechnionych modyfikacji pierwotnego modelu SAFT jest metoda PC-SAFT [8,154]. W ramach tej metody, cząsteczki płynów są modelowane jako segmenty twardych łańcuchów, a nie sferyczne cząsteczki, co umożliwia dokładniejszy opis ich struktury.

Dla związków nieasocjujących i niepolarnych równanie PC-SAFT (tak jak i każdy model SAFT) jest wyrażone poprzez resztkową energię Helmholtza (A^{res}), która jest sumą wkładów sfery twardej (HS), łańcucha i dyspersji (disp):

$$A^{res} = A^{HS} + A^{łańcucha} + A^{disp} \quad (15)$$

Charakterystyka poszczególnych cząsteczek opisana jest za pomocą potencjału kwadratowego, który został zaproponowany przez Chena i in. [158].

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{dla } r < (\sigma - s_1) \\ 3\epsilon & \text{dla } (\sigma - s_1) \leq r \leq \sigma \\ -\epsilon & \text{dla } \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & \text{dla } r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (16)$$

W równaniu (16) $u(r)$ jest potencjałem, r odległością pomiędzy dwoma segmentami, σ [Å] określa średnicę segmentu i jest wielkością niezależną od temperatury, ϵ jest głębokością jamy potencjału (energiją segmentu), m ilością segmentów, natomiast λ szerokością jamy potencjału.

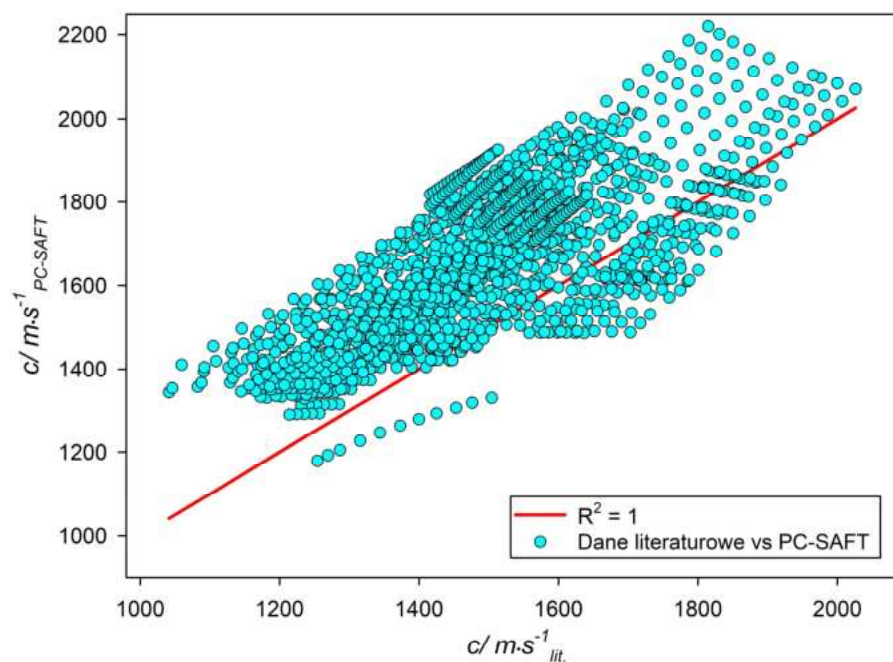
Metoda PC-SAFT, mimo swojej wszechstronności, wykazuje pewne ograniczenia i wady. Przede wszystkim, jej zastosowanie dla punktów krytycznych prowadzi do nierealistycznych wyników, co zostało podkreślone między innymi przez Liu i in. [159].

Polishuk [38,155] wprowadził do metody PC-SAFT szereg modyfikacji polegających na korektach uwzględniających zależność właściwości termodynamicznych płynu od jego

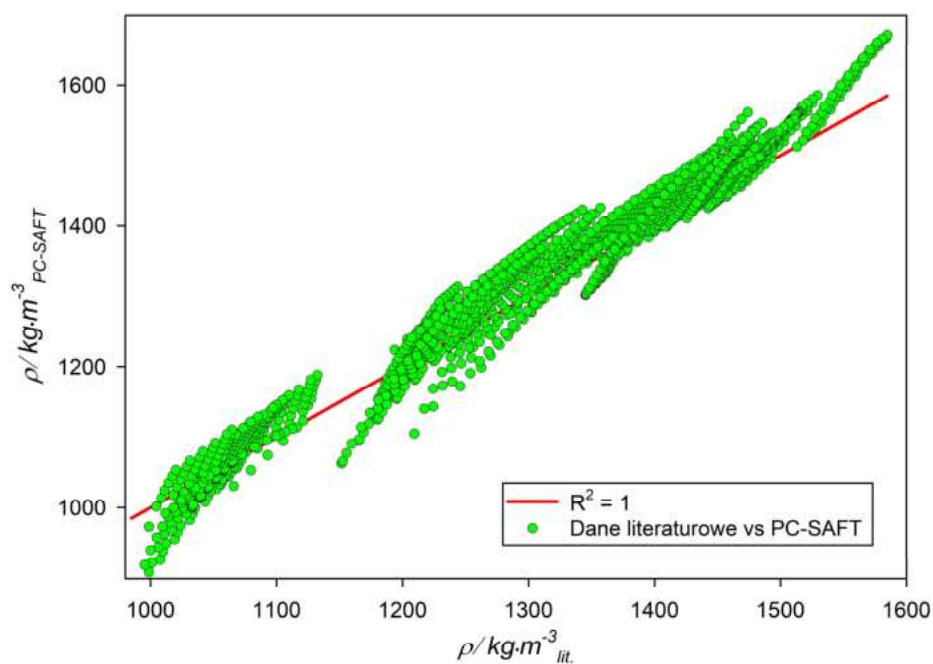
składu chemicznego. Zaproponowana modyfikacja znana jako CP-PC-SAFT redukuje problemy numeryczne występujące w tradycyjnej wersji PC-SAFT i wykorzystuje znormalizowane rozwiązania numeryczne opartych na punktach krytycznych rozważanego związku chemicznego (lub jego mieszaniny). Dzięki temu, złożone i czasochłonne procedury dopasowania są znacznie uproszczone, wymagając jedynie minimalnej ilości danych wejściowych, umożliwiając uzyskanie dokładniejszych wyników bez konieczności posiadania dużej liczby niestandardowych parametrów jak miało to miejsce w przypadku metody PC-SAFT. Ponadto jest bardziej efektywna i łatwiejsza w implementacji niż pierwotna wersja PC-SAFT.

W niniejszej pracy, przeprowadzono dodatkowe obliczenia wykorzystujące pierwotną metodę PC-SAFT EoS. Pomimo satysfakcjonujących wyników otrzymanych w przypadku modelowania gęstości rozważanych cieczy jonowych w obszarze ciśnienia atmosferycznego, przewidywania uzyskane za pomocą PC-SAFT okazały się niewystarczająco dokładne dla zwiększonego ciśnienia. Szczególnie zauważalne i nieakceptowalne były rozbieżności w prędkościach dźwięku cieczy jonowych w różnych zakresach temperatur i ciśnień.

Analizując literaturę, można stwierdzić, że modele oparte na PC-SAFT, mogą wykazywać nierealistyczne zachowania w warunkach wysokiego ciśnienia, jak wykazane zostało to w pracach [160–163]. Wobec powyższych argumentów na potrzeby tej pracy odrzucono metodę PC-SAFT. Rozrzut predykcji zarówno dla prędkości dźwięku, jak i gęstości rozważanych w pracy cieczy jonowych zilustrowano na **wykresach 10 i 11**.



Wykres 10. Rozrzut przewidywań uzyskanych przez PC-SAFT EoS względem linii prostej reprezentującej idealne dopasowanie dla prędkości dźwięku ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).



Wykres 11. Rozrzut przewidywań uzyskanych przez PC-SAFT EoS względem linii prostej reprezentującej idealne dopasowanie dla gęstości ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

W przypadku gęstości analizowanych cieczy jonowych średni procentowy błąd względny wyniósł 2.10%, w przypadku prędkości dźwięku rozbieżności pomiędzy danymi literaturowymi a przewidywaniami metody PC-SAFT okazały się nieakceptowalne. Średni procentowy błąd względny wyniósł aż 11.48%.

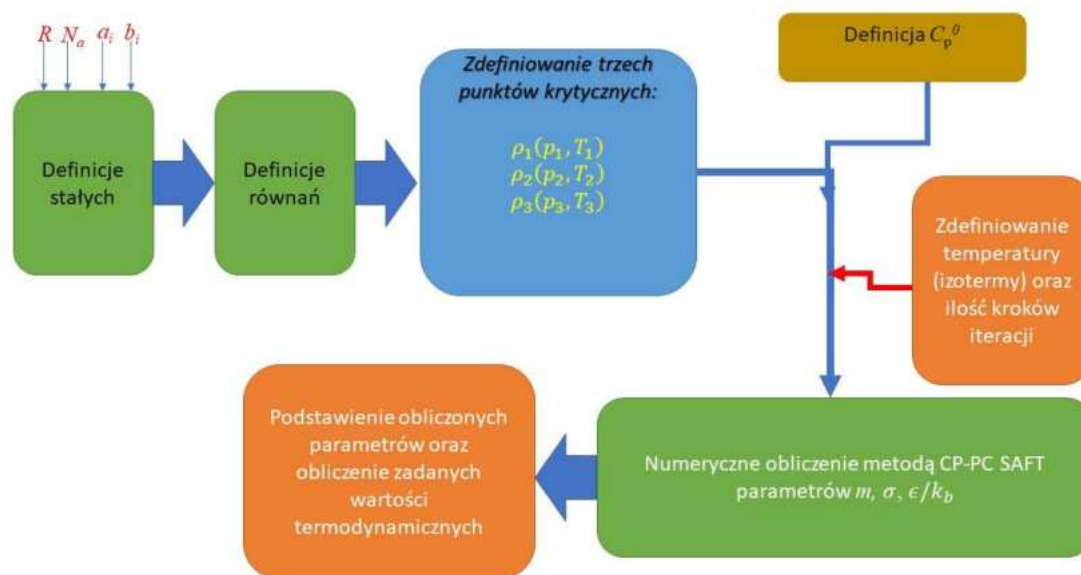
W celu uzyskania bardziej dokładnych i precyzyjnych wyników za pomocą równania stanu typu CP-PC-SAFT, wprowadzono dodatkowe modyfikacje. Jedną z kluczowych zmian jest ponowne dopasowanie macierzy parametrów [147]. W **tablicy 4**, przedstawiono parametry molekularne, które uwzględniają te zmiany. Należy zaznaczyć, że wartości parametrów b_{0-2i} pozostały praktycznie niezmienione w stosunku do pierwotnych wartości. Jednakże, nowe parametry uwzględniają dodatkowe informacje, co pozwala na uzyskanie bardziej dokładnych i precyzyjnych wyników. W efekcie, równanie stanu typu CP-PC-SAFT z modyfikacjami stanowi nowoczesne i skuteczne narzędzie do modelowania termodynamiki cieczy.

Tablica 4. Uniwersalne stałe molekularne.

i	a_{0i}	a_{1i}	a_{2i}	b_{0i}	b_{1i}	b_{2i}
0	0.880823927666	-0.34973189157	-0.0415741940832	0.724094694	-0.575549808	0.097688312
1	1.26235042398	1.06133747189	-0.828880456022	2.238279186	0.699509552	-0.255757498
2	-2.88916037036	-9.92662697237	10.6610090572	-4.002584949	3.892567339	-9.155856153
3	- 0.791682734039	55.1147516007	-42.2676046130	-21.00357682	-17.21547165	20.64207597
4	31.4414035626	-158.619888888	93.3498157944	26.85564136	192.6722645	-38.80443005
5	-67.7739765931	237.469601780	-119.982855050	206.5513384	-161.8264617	93.62677408
6	37.6471023573	-146.917589624	69.3982688833	-355.6023561	-165.2076935	-29.66690559

Rozwiązanie równania stanu typu CP-PC-SAFT polega na otrzymaniu numerycznych wartości parametrów, z których najważniejszymi są: m (wielkość segmentu), σ (średnica segmentu [Å]) oraz ϵ/k_B (energia segmentu podzielona przez stałą Boltzmana [K]) dla trzech

eksperymentalnie dobranych punktów gęstości w funkcji ciśnienia oraz temperatury. Na **rysunku 2** przedstawiono w sposób ideowy schemat procedury obliczeniowej metody CP-PC-SAFT, gdzie R oznacza stałą gazową, N_a liczbę Avogadro, a_i , b_i uniwersalne stałe molekularne.



Rysunek 2. Diagram przedstawiający koncepcję wykonywania procedury CP-PC-SAFT

Obliczenie za pomocą CP-PC-SAFT prędkości dźwięku wymaga znajomości izobarycznej pojemności cieplnej gazu doskonałego C_p^0 . Wielkość ta ze względu na swój wyidealizowany (fikcyjny) charakter nie może być otrzymana na podstawie bezpośredniego pomiaru, szczególnie w przypadku cieczy jonowych, dlatego też jest wyznaczana m.in. z równania zaproponowanego przez Paulechkę i in. [164] opartego o metody chemii obliczeniowej. Rozwiązanie to zostało pominięte ze względu na duże rozbieżności pomiędzy otrzymanymi wartościami prędkości dźwięku a danymi literaturowymi prędkości dźwięku. Należy również dodać, iż wyznaczenie C_p^0 metodą udziałów grupowych Jobacka-Reida [24] wykazywało nie tylko analogicznie duże rozbieżności w przypadku przewidywania prędkości dźwięku, lecz nie uwzględniało niektórych grup funkcyjnych co prowadziło do otrzymania wyników o ograniczonej dokładności.

Polishuk zaproponował empiryczne równanie [155], które pozwoliło na uzyskanie lepszych wartości C_p^0 a tym samym na dokładniejsze przewidywanie prędkości dźwięku w cieczach jonowych:

$$C_p^0 = (-1.56461 \times 10^{-8}T^2 + 3.26126 \times 10^{-5}T + 3.26533 \times 10^{-3})M_w^{1.74} \quad (17)$$

gdzie T jest temperaturą w Kelvinach, M_w masą molową ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) rozważanej cieczy jonowej.

Wprowadzone parametry umożliwiają obliczenie trzech równań, oznaczonych indeksem $i=1,2,3$, które pozwalają na wyznaczenie wartości gęstości:

$$\rho_i(p_i, T_i) \quad (18)$$

Do obliczenia tych równań konieczna jest znajomość gęstości w trzech punktach: krytycznym, potrójnym oraz arbitralnie dodanym [165], jednakże w przypadku związków chemicznych jakimi są ciecze jonowe, dla których niemożliwe jest uzyskanie tychże, trzy punkty $\rho_i(p_i, T_i)$ są typowane empirycznie.

Reasumując, procedurę rozwiązywania równania stanu typu CP-PC-SAFT rozpoczyna się od implementacji zmodyfikowanej macierzy współczynników uniwersalnych, stałej gazowej oraz liczby Avogadro. Następnym etapem obliczeń jest wprowadzenie danych trzech punktów: krytycznego, potrójnego, punktu dodatkowego oraz masy molowej badanej substancji wraz z temperaturą. W przypadku alkanoli i prostych związków organicznych informacje dotyczące punktów krytycznych są dostępne w bazach danych takich jak DIPPR. W przypadku cieczy jonowych właściwości krytyczne nie są znane, dlatego też parametry CP-PC-SAFT nie są obliczane w punktach krytycznych i potrójnych, ale w oparciu o dane dotyczące gęstości cieczy jonowych. Arbitralnie określa się trzy zestawy punktów gęstości, które określone są przez wartości ciśnień i temperatur. Pierwszy punkt jest charakteryzowany przez ciśnienie 0.1 MPa i najniższą dostępną temperaturę eksperymentalną, drugi punkt odpowiada ciśnieniu 0.1 MPa i najwyższej temperaturze eksperymentalnej, trzeci punkt jest dobrany na podstawie najwyższej temperatury i najwyższego ciśnienia (np. $\rho_1(T = 273K, p = 0.1 \text{ MPa}), \rho_2(T = 373K, p = 0.1 \text{ MPa}), \rho_3(T = 373K, p = 90 \text{ MPa})$). Należy jednak podkreślić, że wybór konkretnych punktów może się różnić w zależności od badanej cieczy jonowej.

Metoda CP-PC-SAFT oprócz podania trzech eksperymentalnych parametrów pozwala na otrzymanie wyników w pełni predykcyjnych [7] pod warunkiem, że są dostępne trzy punkty eksperymentalne dla gęstości w funkcji ciśnienia i temperatury o współrzędnych $\rho_1(T_1, p_1)$, $\rho_2(T_2, p_2)$, $\rho_2(T_3, p_3)$. Metoda CP-PC-SAFT jednak jest na tyle uniwersalna, że pozwala nie tylko na otrzymanie wartości prędkości dźwięku, gęstości w funkcji ciśnienia, ale i pochodnych wielkości termodynamicznych dla cieczy jonowych. CP-PC-SAFT EoS charakteryzuje się tylko zestawem parametrów specyficznych dla danej substancji. Wśród tych parametrów należy wymienić liczbę segmentów (m), średnicę segmentów (σ [Å]) oraz energii segmentu (ϵ) dzieloną przez stałą Boltzmana (ϵ/k_b [K]). W celu poprawy własności prognostycznych modelu, parametry powyższe zostały oparte o szereg homologiczny cieczy jonowych o strukturze $[C_xMim][NTf_2]$ i są funkcjami masy molowej tychże związków chemicznych [37]:

$$m = 0.03468 \cdot M_w - 4.08561 \quad (19)$$

$$\sigma = (0.000772286 \cdot M_w + 3.0714) \cdot 10^{-9} \quad (20)$$

$$\epsilon/k_b = 308 - 0.108975 \cdot M_w \quad (21)$$

W niniejszej pracy wykazano, że równanie stanu typu CP-PC-SAFT może stanowić odpowiednie narzędzie w szczególności do modelowania gęstości dla szeregu cieczy jonowych oraz prędkości dźwięku w szerokim zakresie temperatur i ciśnień. Należy zaznaczyć, że otrzymane wyniki są w dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi, co potwierdza przydatność metody CP-PC-SAFT do praktycznych zastosowań.

3.2.2. Wyniki modelowania otrzymane za pomocą metody CP-PC-SAFT

W **tablicy 5** przedstawiono uśrednione wyniki modelowania prędkości dźwięku w funkcji ciśnienia i temperatury za pomocą metody CP-PC-SAFT dla szeregu analizowanych cieczy jonowych. Pomimo, iż wyniki prędkości dźwięku w funkcji ciśnienia i temperatury otrzymane za pomocą metody CP-PC-SAFT są gorsze niż w przypadku sieci neuronowej to należy zaznaczyć, że mieszczą się w tej samej skali błędów: dla sieci neuronowej średni błąd względny wyniósł 0.93%, natomiast dla metody CP-PC-SAFT: 1.98%.

Mając na uwadze przewidywanie prędkości dźwięku w funkcji ciśnienia i temperatury, metoda CP-PC-SAFT wykazuje najniższą skuteczność w porównaniu do trzech pozostałych rozważanych metod. Natomiast, w przypadku przewidywania gęstości analizowanych cieczy jonowych w funkcji ciśnienia i temperatury, metoda ta osiąga najwyższą dokładność ze średnim błędem względnym równym 0.26%, choć wciąż na poziomie błędu porównywalnego do sieci neuronowej (0.33%). W tabelicy 6 przedstawiono precyzję predykcji gęstości za pomocą metody CP-PC-SAFT względem danych eksperymentalnych.

Tablica 5. Ocena trafności przewidywań prędkości dźwięku ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) przy użyciu metody CP-PC-SAFT w przypadku analizowanych cieczy jonowych.

Ciecz jonowa	AARD%* dla CP-PC-SAFT EoS
[C ₂ C ₂ Im][C ₂ SO ₄]	0.36
[C ₄ MIM][BF ₄]	0.59
[C ₂ Py][NTf ₂]	0.68
[C ₄ MIm][TFO]	0.77
[C ₂ MIm][C ₁ SO ₃]	0.79
[C ₄ MIm][SbF ₆]	0.87
[C ₈ MIm][PF ₆]	0.95
[C ₄ MIm][PF ₆]	0.99
[C ₂ MIm][C ₂ SO ₄]	1.04
[C ₂ C ₁ MIM][NTf ₂]	1.05
[2Hea][Pr]	1.10
[C ₂ -IM-C ₁ OC ₈][NTf ₂]	1.27
[E ₂ Hea][Pr]	1.27
[C ₄ C ₁ MIm][NTf ₂]	1.27
[C ₄ MIm][PF ₆]	1.40
[C ₂ -IM-C ₁ OC ₆][NTf ₂]	1.43
[C ₄ C ₁ Pyr][NTf ₂]	1.52

Ciecz jonowa	AARD%* dla CP-PC-SAFT EoS
[C ₃ MIm][NTf ₂]	1.77
[C ₂ -IM-C ₁ OC ₁₀][NTf ₂]	1.97
[C ₄ MIm][NTf ₂]	1.98
[C ₆ Py][NTf ₂]	2.19
[C ₄ Py][NTf ₂]	2.24
[C ₄ Py][NTf ₂]	2.26
[C ₃ MIm][NTf ₂]	2.52
[C ₄ MIM][FeCl ₄]	2.70
[C ₂ MIM][NTf ₂]	2.87
[S ₂₂₂][NTf ₂]	3.17
[C ₄ MIm][Ac]	4.09
[C ₃ C ₁ Pyr][NTf ₂]	4.36
[C ₄ MIm][N(CN) ₂]	5.72
[C ₄ C ₁ Pip][NTf ₂]	6.23
Średnie odchylenie względne serii danych:	1.98

*AARD, średnie bezwzględne odchylenie procentowe jest definiowane jako: $AARD =$

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{i \text{ otrzymane}} - x_{i \text{ literaturowe}}}{x_{i \text{ otrzymane}}} \right| \cdot 100$$

Tablica 6. Dokładność metody CP-PC-SAFT w przewidywaniu gęstości (kg·m⁻³) dla szeregu analizowanych cieczy jonowych.

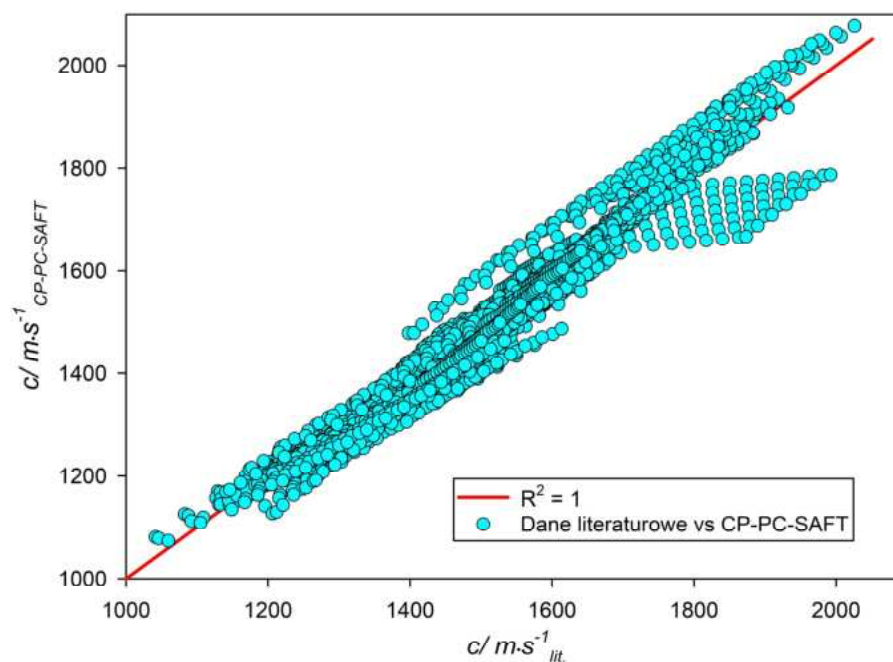
Ciecz jonowa	AARD%* metody CP-PC-SAFT
[C ₂ Py][NTf ₂]	0.02
[C ₃ C ₁ Pyr][NTf ₂]	0.03
[C ₂ -IM-C ₁ OC ₁₀][NTf ₂]	0.06
[C ₂ -IM-C ₁ OC ₈][NTf ₂]	0.08
[C ₂ MIm][C ₁ SO ₃]	0.08

Ciecz jonowa	AARD% CP-PC-SAFT EoS
[C ₄ MIm][N(CN) ₂]	0.11
[C ₄ MIm][NTf ₂]	0.11
[E ₂ Hea][Pr]	0.12
[C ₈ MIm][PF ₆]	0.13
[C ₂ C ₂ Im][C ₂ SO ₄]	0.15
[C ₂ C ₁ MIM][NTf ₂]	0.15
[C ₂ MIm][C ₂ SO ₄]	0.15
[C ₄ MIm][PF ₆]	0.16
[C ₄ MIm][TFO]	0.16
[C ₄ MIM][FeCl ₄]	0.18
[C ₅ MIm][NTf ₂]	0.18
[2Hea][Pr]	0.19
[C ₄ Py][NTf ₂]	0.20
[C ₄ Py][NTf ₂]	0.21
[C ₃ MIm][NTf ₂]	0.23
[C ₄ C ₁ MIm][NTf ₂]	0.25
[C ₂ -IM-C ₁ OC ₆][NTf ₂]	0.26
[C ₂ MIM][NTf ₂]	0.26
[C ₄ MIM][C ₁ SO ₄]	0.34
[C ₆ Py][NTf ₂]	0.45
[C ₄ C ₁ Pyr][NTf ₂]	0.60
[C ₄ MIM][BF ₄]	0.64
[C ₄ MIm][Ac]	0.68
[C ₄ MIm][PF ₆]	1.48
Średnie odchylenie względne serii danych:	0.26

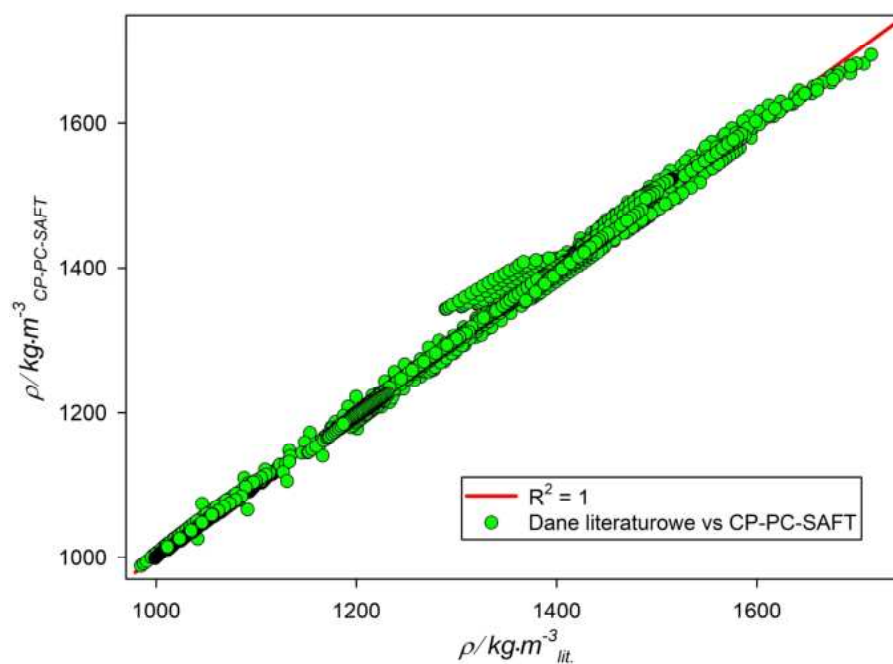
*AARD, średnie bezwzględne odchylenie procentowe jest definiowane jako: $AARD =$

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_i \text{ otrzymane} - x_i \text{ literaturowe}}{x_i \text{ otrzymane}} \right| \cdot 100$$

Wykresy 12 i 13 ilustrują odchylenia przewidywań metody CP-PC-SAFT od idealnego dopasowania, w którym współczynnik determinacji R^2 wynosi 1 (symbolizowany linią prostą) odpowiednio dla prędkości dźwięku oraz gęstości rozpatrywanych w pracy cieczy jonowych.



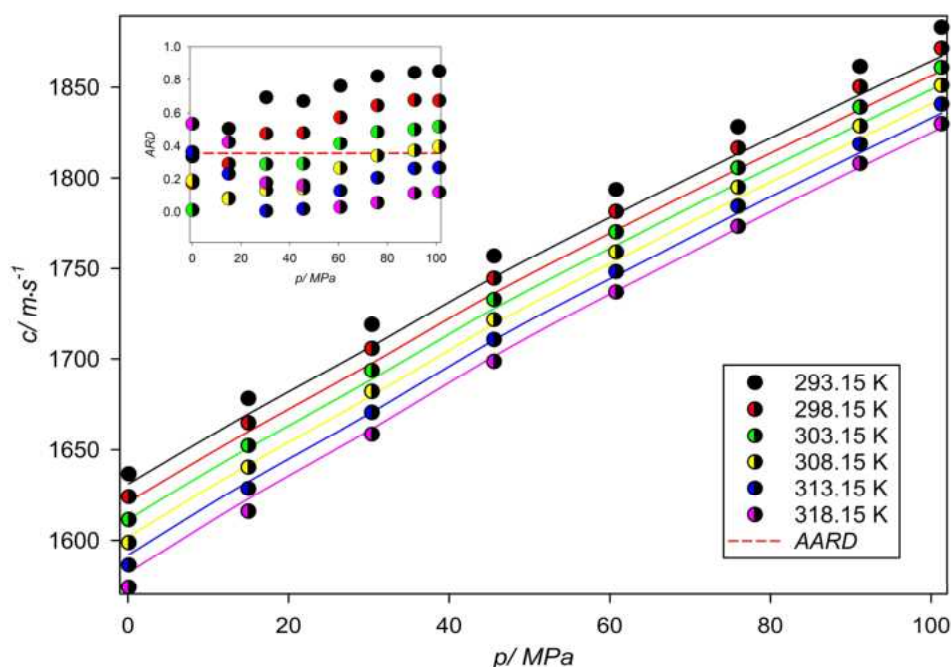
Wykres 12. Rozrzut przewidywań uzyskanych przez CP-PC-SAFT EoS względem linii prostej reprezentującej idealne dopasowanie dla prędkości dźwięku ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).



Wykres 13. Rozrzut przewidywań uzyskanych przez CP-PC-SAFT EoS względem linii prostej reprezentującej idealne dopasowanie dla gęstości ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

Pomimo, iż otrzymane za pomocą metody CP-PC-SAFT wyniki predykcji dla prędkości dźwięku rozważanych cieczy jonowych (**wykres 12**) również wykazują odchylenia względem danych literaturowych, cechują się lepszą dokładnością niż metoda PC-SAFT. W przypadku modelowania gęstości otrzymano dodatkowo wyniki wykazujące wysoki stopień zgodności z analogicznymi danymi literaturowymi (**wykres 13**).

Najdokładniejsze predykcje prędkości dźwięku ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) w funkcji ciśnienia i temperatury otrzymane za pomocą metody CP-PC-SAFT uzyskano analogicznie dla cieczy jonowej $[\text{C}_2\text{C}_2\text{Im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$. Na **wykresie 14** zostały zilustrowane wyniki modelowania prędkości dźwięku metodą CP-PC-SAFT (linia ciągła) względem danych eksperymentalnych (punkty).

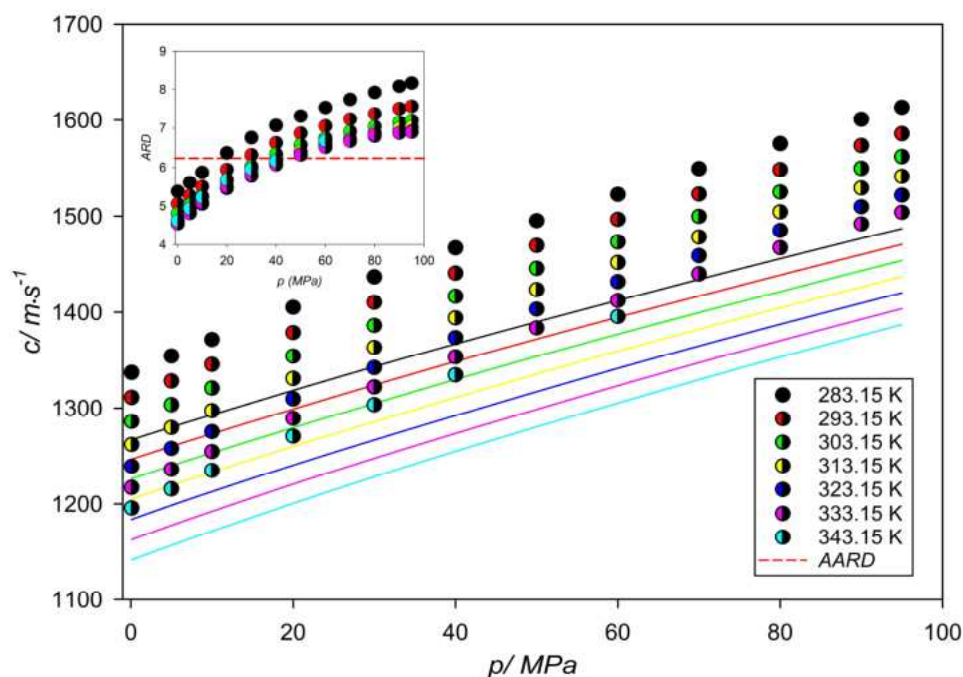


Wykres 14. Wyniki modelowania prędkości dźwięku ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) cieczy jonowej $[\text{C}_2\text{C}_2\text{Im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ za pomocą metody CP-PC-SAFT.

Średni błąd bezwzględny modelowania prędkości dźwięku w przypadku cieczy jonowej $[\text{C}_2\text{C}_2\text{Im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ wyniósł 0.36%. Największy błąd w rozważanej predykcji prędkości dźwięku odniósł się do punktu o współrzędnych ciśnienia i temperatury równych odpowiednio 101 MPa i 293.15 K wynosząc 0.85% co odpowiadało odchyleniu prędkości dźwięku równym $15.98 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Najlepsze w przypadku $[\text{C}_2\text{C}_2\text{Im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ dopasowanie obserwowano dla

punktu o współrzędnej ciśnienia 30 MPa oraz temperatury 313.15 K: błąd wyniósł 0.01% co odpowiada odchyleniu prędkości dźwięku rzędu $0.10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Najgorsze dopasowanie uzyskane na podstawie metody CP-PC-SAFT dla prędkości dźwięku uzyskano dla cieczy jonowej $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pip}][\text{NTf}_2]$, co przedstawiono na **wykresie 15**.

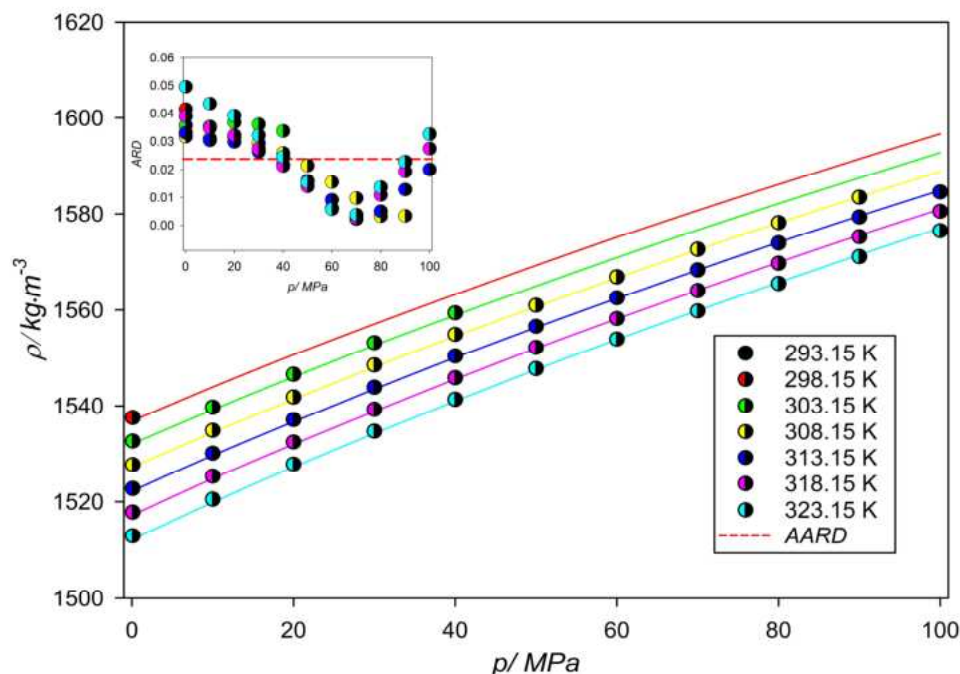


Wykres 15. Wyniki modelowania prędkości dźwięku ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) cieczy jonowej $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pip}][\text{NTf}_2]$ za pomocą metody CP-PC-SAFT.

Średni błąd względny dopasowania względem danych eksperymentalnych dla cieczy jonowej $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pip}][\text{NTf}_2]$ wyniósł 6.23% (co odpowiadało średniemu odchyleniu prędkości rzędu $85.80 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Największy błąd równy 8.16% w stosunku do danych eksperymentalnych uzyskano dla współrzędnych ciśnienia i temperatury odpowiednio 95 MPa i 283.15 K co odpowiada odchyleniu prędkości dźwięku aż $126.60 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. W przypadku $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pip}][\text{NTf}_2]$ najlepiej dopasowany został punkt o współrzędnych ciśnienia 5 MPa i temperatury 331.15 K, gdzie błąd dopasowania wyniósł 4.81%, co odpowiada odchyleniu prędkości dźwięku równym $58.01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Jak już zostało to wykazane w **tablicy 6**, cieczą jonową, dla której gęstość w funkcji ciśnienia i temperatury została dopasowana najlepiej jest $[\text{C}_2\text{Py}][\text{NTf}_2]$ ze średnim błędem względnym dopasowania równym 0.02%. Na **wykresie 16** przedstawiono za pomocą punktów

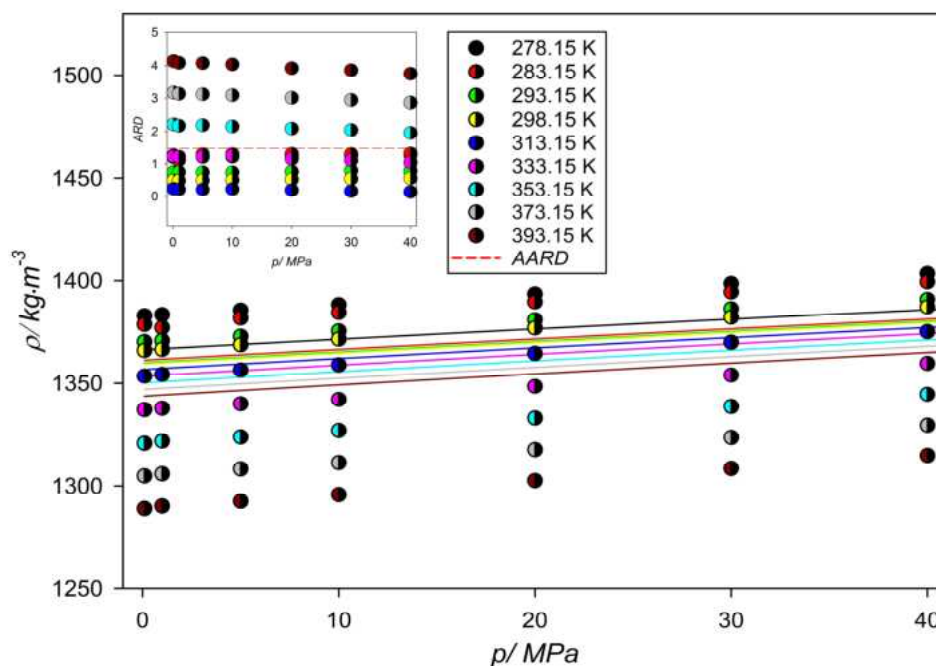
dane literaturowe, linią ciągłą oznaczono wyniki modelowania gęstości dla cieczy jonowej [C₂Py][NTf₂] za pomocą metody CP-PC-SAFT.



Wykres 16. Wyniki modelowania gęstości ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) cieczy jonowej [C₂Py][NTf₂] za pomocą metody CP-PC-SAFT.

W przypadku [C₂Py][NTf₂] największą rozbieżność równą 0.05% względem danych eksperymentalnych (co odpowiada różnicy gęstości $0.75 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) uzyskano dla punktu gęstości o współrzędnych ciśnienia 0.1 MPa i temperatury 323.15 K. Najlepiej dopasowano punkt gęstości o współrzędnych ciśnienia i temperatury odpowiednio 70 MPa i 313.15 K z błędem 0.00% odpowiadającemu różnicy gęstości rzędu $0.04 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Gęstość cieczy jonowej [C₄MIm][PF₆] została odwzorowana za pomocą CP-PC-SAFT najgorzej, co wynika z **wykresu 17**.



Wykres 17. Wyniki modelowania gęstości ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) cieczy jonowej $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{PF}_6]$ za pomocą metody CP-PC-SAFT.

W przypadku cieczy jonowej $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{PF}_6]$ wartość średniego odchylenia względnego wyniosła 1.48%. Najgorsze dopasowanie danych otrzymano dla współrzędnych ciśnienia i temperatury odpowiednio 0.1 MPa i 393.15 K, gdzie błąd względny wyniósł 4.14%, co odpowiadało odchyleniu gęstości równemu $54.45 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

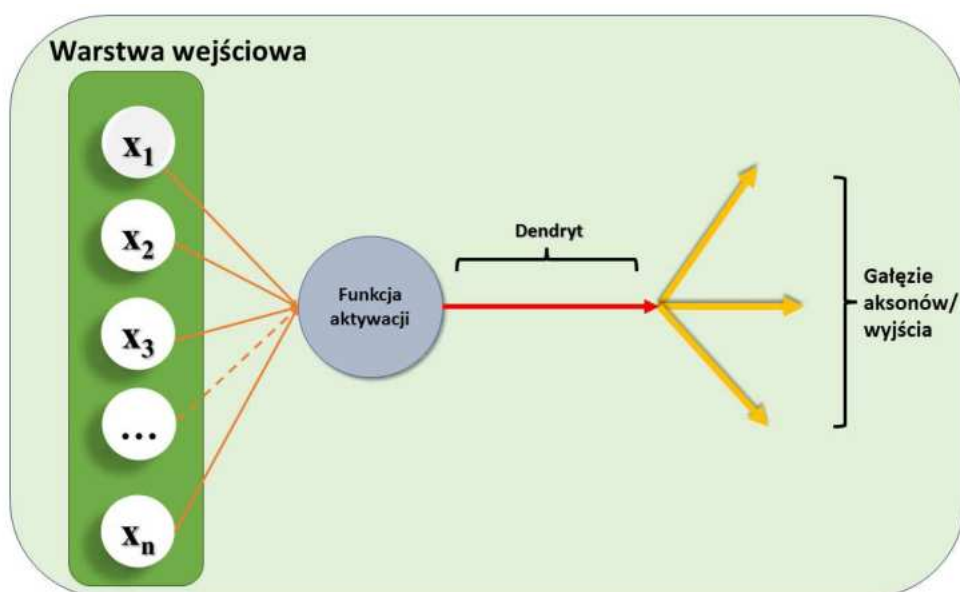
Należy zaznaczyć, że w przypadku równania stanu typu CP-PC-SAFT nie można jednoznacznie stwierdzić, czy istnieje wyraźna korelacja kation-anion a dokładność predykcji otrzymanych za pomocą CP-PC-SAFT.

3.3. Sieć neuronowa

3.3.1. Omówienie sieci neuronowej typu *feed forward*

W trakcie prowadzonych badań zastosowano równanie stanu typu CP-PC-SAFT oraz metodę spinodalną, jak również wykorzystano sztuczną inteligencję w postaci wielowarstwowych sieci neuronowych typu *feed-forward* oraz klasycznego uczenia maszynowego. Użycie sieci neuronowej pozwoliło na efektywne modelowanie prędkości dźwięku oraz gęstości analizowanych w tej pracy cieczy jonowych w funkcji ciśnienia oraz temperatury. W opublikowanej pracy [7] wykazano, że proste strukturalnie i algorytmicznie sieci neuronowe typu *feed-forward* mogą być skuteczne w przewidywaniu prędkości dźwięku w przypadku klasy związków chemicznych jakimi są ciecze jonowe.

Sieci neuronowe są kompleksowymi strukturami algorytmicznymi, które naśladują funkcjonowanie ludzkiego mózgu, wykorzystując strukturę funkcjonalną neuronów. Schemat pojedynczego neuronu w sieci neuronowej przedstawia **rysunek 3**. Neuron składa się z wejść, wag, funkcji aktywacji oraz wyjść.



Rysunek 3. Schemat neuronu sieci neuronowej.

Jak już wspomniano we wstępie, sieci neuronowe stanowią struktury algorytmów, które coraz częściej znajdują zastosowanie w chemii, ze względu na ich bardzo dobrą zdolność predykcyjną. W zasadzie wymagają one dostarczenia do modelu rzetelnych i zwalidowanych

danych wejściowych, na podstawie których sieć neuronowa może się uczyć oraz dobrania odpowiedniego rodzaju sieci neuronowej dla danego problemu.

W kontekście fizykochemii sieci neuronowe zostały wykorzystane między innymi w przewidywaniu równowag fazowych typu ciecz-ciecz dla układów potrójnych benzen-alkan-ciecz jonowa [166], głębokie sieci neuronowe wykorzystano także do przewidywania przejść ciecz-ciecz w przypadku wody [167], przewidywaniu równowag ciecz-para [168]. Splotowe (konwolucyjne) sieci neuronowe zostały wykorzystane w analizie obrazu kropli w układach ciecz-ciecz [169], z kolei rekurencyjne sieci neuronowe zaproponowano między innymi w symulacjach 2-go współczynnika wiralnego [170]. Sieci neuronowe typu rekurencyjnego znajdują jednak szersze zastosowanie w problemach, w których pojawiają się szeregi czasowe, ustrukturyzowane dane cykliczne takie jak dźwięk oraz przetwarzanie języka naturalnego i sekwencji znakowych.

Podobnie jak ma to miejsce w przypadku rzeczywistego neuronu, jednostka obliczeniowa w sieci neuronowej przyjmuje na wejściu zestawy danych o przypisanych im wagach, które zależą od względnej ważności sygnału. W zależności od tej wagi, sygnał może zostać zablokowany lub przepuszczony. Następnie do sygnału dodawane są kolejne wagi oraz funkcje przesunięcia (ang. bias). Matematyczne przedstawienie neuronu sieci neuronowej wyraża poniższe równanie:

$$y = f\left(\sum_{i=1}^n w_i x_i + w_0\right) \quad (22)$$

gdzie f jest funkcją aktywacji, w_i to wagi przypisane do każdego wejścia, a w_0 reprezentuje funkcję przesunięcia. Na wejściu neuronu znajdują się wartości x_i , które są mnożone przez odpowiadające im wagi w_i oraz sumowane z wartością funkcji przesunięcia w_0 . Ostateczny wynik jest przekazywany przez funkcję aktywacji f . Dzięki takiej strukturze, sieć neuronowa jest w stanie nauczyć się dopasowania wag do konkretnych wejść, co pozwala na dokonywanie predykcji na podstawie nowych danych.

Funkcja aktywacji jest jednym z kluczowych elementów sieci neuronowych, odpowiedzialnym za przekształcenie sumy ważonych sygnałów wejściowych w sygnał wyjściowy. Funkcja ta jest niezbędna, ponieważ wprowadza nieliniowość do modelu sieci

neuronowej, co pozwala na skomplikowane reprezentacje danych. Bez funkcji aktywacji, sieć neuronowa byłaby tylko liniowym modelem regresji, co ograniczałoby jej zdolność do uczenia się złożonych wzorców w danych. Funkcja aktywacji odzwierciedla proces aktywacji neuronu w mózgu i decyduje, czy neuron przekaże sygnał dalej czy też nie. W przypadku sieci neuronowych, najczęściej stosowanymi funkcjami aktywacji są ReLU (Rectified Linear Unit) zdefiniowana wzorem (23), a także funkcja aktywacji GeLU (wzór 24) oraz tangens hiperboliczny (wzór 25). Funkcja ReLU jest najczęściej stosowana w warstwach ukrytych sieci neuronowej, natomiast funkcja tangens hiperboliczny w warstwie wyjściowej. Należy zaznaczyć, że o ile funkcje aktywacji ReLU i tangensa hiperbolicznego są najpowszechniej stosowane to istnieją również inne funkcje aktywacji takie jak GeLU, SeLU etc.

$$f_{ReLU}(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x < 0 \\ x & \text{dla } x \geq 0 \end{cases} \quad (23)$$

$$f_{GeLU}(x) = x \cdot 0.5 \cdot [1 + \operatorname{erf}(x\sqrt{2})] \quad (24)$$

$$f(x) = \tanh(x) = \frac{1 - e^{-2x}}{1 + e^{-2x}} \quad (25)$$

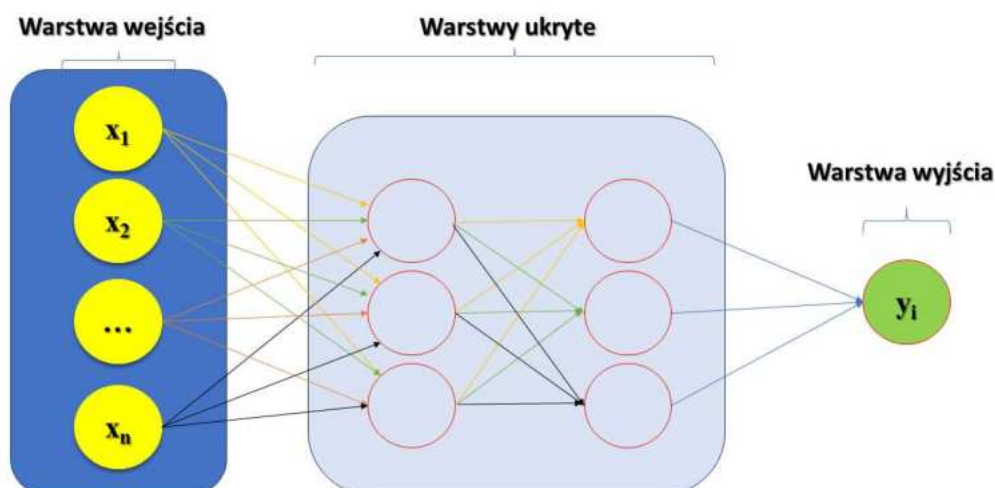
gdzie erf oznacza funkcję błędu.

Sieć neuronowa z funkcją aktywacji GeLU (Gaussian Error Linear Unit) przewyższa funkcję ReLU (Rectified Linear Unit) w przewidywaniu gęstości cieczy jonowych. Funkcja aktywacji GeLU ma gładki profil, co pozwala na elastyczne modelowanie nieliniowych związków między danymi wejściowymi a wyjściami [171,172], szczególnie w przypadku skomplikowanych relacji przewidywanych w prędkości i gęstości. W przeciwieństwie do funkcji aktywacji ReLU, funkcja GeLU minimalizuje ryzyko "martwych neuronów", które nieaktywnie przekazują informacje. GeLU jest również różniczkowalna w całym swoim zakresie, w odróżnieniu od ReLU, który ma zerową pochodną dla ujemnych wartości. To przyczynia się do uniknięcia problemów z gradientem i stabilizuje proces uczenia sieci neuronowej. W publikacji [7] zastosowano jako funkcję aktywacji ReLU, dzięki której otrzymano lepsze wartości przewidywania prędkości dźwięku w cieczach jonowych w stosunku do tych przedstawionych w niniejszej pracy, niemniej w celu zachowania jednolitej i konsystentnej struktury, zdecydowano się na użycie funkcji aktywacji GeLU zarówno w przewidywaniu prędkości dźwięku jak i gęstości rozważanych w pracy cieczach jonowych.

Należy zaznaczyć, że w przypadku zmiennych kategoriowych, binarnych oraz problemach klasyfikacji opartych o tzw. etykiety, najczęściej wykorzystywanymi funkcjami aktywacji są funkcje typu logit. Wszystkie wymienione funkcje są stosowane do tego, aby dokonać transformaty wejść i uzyskać ostatecznie wynik sieci neuronowej na wyjściu. Odpowiednio dobrana funkcja aktywacji ma duży wpływ na efektywność predykcyjną modelu, dlatego odpowiednie dobranie funkcji aktywacji do konkretnego zagadnienia/problemu jest jednym z najważniejszych czynności w procesie projektowania sieci neuronowej.

W przypadku sieci neuronowej, analogicznie jak ma to miejsce w przypadku rzeczywistego neuronu, każdy neuron struktury łączy się z innymi neuronami za pomocą tzw. aksonów. Działanie sieci neuronowej można w bardzo prosty sposób przedstawić jako specyficzny rodzaj odwzorowania postaci $F: D \rightarrow Y$, gdzie D oznacza przestrzeń zmiennych objaśniających x_i , które są następnie odwzorowane na warstwy ukryte D_1, D_n i przyjmują na wyjściu zbiór wartości Y . W niniejszej pracy wartościami Y jest prędkość dźwięku, cieczy jonowych oraz gęstość tychże. Działanie sieci neuronowej opiera się na przetwarzaniu sygnałów wejściowych, które są mnożone przez wagi przypisane do każdego neuronu, a następnie sumowane. Wynik tej sumy jest przetwarzany przez funkcję aktywacji, która decyduje, czy neuron ma zostać aktywowany czy nie. Cały proces jest powtarzany w kolejnych warstwach ukrytych, aż do osiągnięcia warstwy wyjściowej, gdzie otrzymuje się końcowy wynik modelowania w postaci wektora danych.

Poszczególne aksony warstw ukrytych sieci neuronowej łączą się za pomocą dendrytów, które można interpretować jako liczbę połączeń pomiędzy poszczególnymi warstwami, tak jak ma to miejsce w przypadku rzeczywistej struktury neuronowej, polegającej na połączeniu poszczególnych dendrytów ze sobą co przedstawiono w sposób schematyczny na **rysunku 4**. Liczba dendrytów jest zazwyczaj równa liczbie zmiennych wejściowych. Liczba warstw ukrytych jest dobierana arbitralnie i nie ma jednoznacznej reguły, która określałaby ilość tych warstw, niemniej w tej pracy założono, że liczba warstw jest równa $2n$, gdzie n jest liczbą zmiennych wejściowych x_i .



Rysunek 4. Schemat warstw i połączeń w sieci neuronowej.

Przeuczenie (ang. overfitting) jest częstym problemem zarówno w uczeniu głębokim, jak i w uczeniu maszynowym. W przypadku sieci neuronowych wynika to z nadmiernego dopasowania modelu do zbioru treningowego, przez co model jest zbyt skomplikowany i nie potrafi uogólniać wyników predykcji względem nowych danych, co prowadzi do złych wyników predykcyjnych dla nowych, nieznanymi danych. W celu uniknięcia przeuczenia modelu, stosuje się różne techniki, takie jak regularyzacja, uczenie z wczesnym zatrzymywaniem lub zwiększanie zbioru danych treningowych. Regularyzacja polega na wprowadzeniu kary za duże wartości wag i pomaga w zmniejszeniu złożoności modelu. Uczenie z wczesnym zatrzymywaniem polega na przerwaniu procesu uczenia w momencie, gdy model zaczyna osiągać lepsze wyniki na zbiorze treningowym, ale nie poprawia swoich wyników na zbiorze testowym. Natomiast zwiększanie zbioru danych treningowych może pomóc w zmniejszeniu błędu predykcji na zbiorze testowym i ograniczeniu ryzyka przeuczenia. Istotny, wobec tego jest dobór odpowiedniej architektury sieci neuronowej, tak aby uzyskać dobrą wydajność predykcyjną i jednocześnie uniknąć przeuczenia.

W pracy wykorzystano wielowarstwową sieć neuronową, która przyjmowała na wejściu pięć zmiennych x_i : masę molową kationu (M_C), masę molową anionu (M_A), ciśnienie (p), temperaturę (T) oraz dodatkowy parametr IS_SYM , który pozwalał na rozróżnienie kationów mających te same masy molowe, ale będącymi lustrzanymi odbiciami względem azotu

w przypadku cieczy jonowych o kationie imidazolowym. Sieć neuronową zaprojektowano jako odwzorowanie $f(M_C, M_A, p, T, IS_SYM) \rightarrow c(p, T)$, które na podstawie wyżej wymienionych zmiennych pozwalało przewidzieć prędkości dźwięku dla rozpatrywanych w dysertacji cieczy jonowych oraz odpowiednio dla gęstości: $f(M_C, M_A, p, T, IS_SYM) \rightarrow \rho(p, T)$. Warto zaznaczyć, że próba implementacji metody udziałów grupowych nie powiodła się, zdecydowano wobec tego na zastosowanie wspomnianego rozwiązania ze zmienną IS_SYM. Należy podkreślić, iż w pracy [173] zaproponowano nową metodę definiowania związków chemicznych za pomocą zmodyfikowanego kodu SMILES.

Ponadto, należy zwrócić uwagę na fakt, że zbiór danych prędkości dźwięku cieczy jonowych był relatywnie mały i składał się z 29 omawianych cieczy jonowych, opisanych w 17 publikacjach dla których przeprowadzono badania przy zwiększonym ciśnieniu. W zbiorze danych dotyczących prędkości dźwięku było łącznie 2249 punktów, które zostały podzielone na podzbiór uczący (1571 punktów danych) oraz podzbiór testowy (678 punktów danych). W przypadku danych literaturowych dotyczących gęstości zbiór składał się łącznie z 3121 punktów danych. Zbiór testowy stanowił 937 punktów, a zbiór treningowy składał się z 2184 punktów.

Zbiór testowy jest istotnym elementem procesu uczenia maszynowego, który umożliwia walidację i ocenę dokładności predykcyjnej modelu. Jest to niezależny zbiór danych, pobierany z tego samego źródła co zbiór treningowy, ale nie jest wykorzystywany w procesie uczenia. Rolą zbioru testowego jest porównanie wyników otrzymanych za pomocą modelu z rzeczywistymi wartościami, które nie były wykorzystane podczas trenowania. Dzięki temu, można ocenić, jak dobrze model radzi sobie z generalizacją względem danych, które nie zostały wykorzystane we właściwym procesie trenowania sieci neuronowej. Zbiór testowy pozwala także uniknąć zjawiska nadmiernego dopasowania modelu, które może prowadzić do uzyskania praktycznie idealnych wyników dla danych treningowych, ale błędnych wyników dla nowych, nieznanymi danych. Użycie zbioru testowego umożliwia także identyfikację problemów związanych z modelem, takich jak niedouczenie lub nadmierne skomplikowanie. Dlatego ważne jest, aby zbiór testowy był odpowiednio duży i reprezentatywny dla problemu, który model ma rozwiązać. Zastosowanie zbioru testowego pozwala również na wykrycie ewentualnych błędów w modelu i dostarczenie informacji zwrotnej na temat jego jakości. W przypadku gdy otrzymane wyniki przewidywań dla zbioru testowego są niezadowolające,

istnieje konieczność dalszej optymalizacji i dostosowania modelu, aby uzyskać lepszą jakość przewidywań.

Sieć neuronową zbudowano z dziewięciu warstw ukrytych, z których każda zmienna łączyła się z pięcioma węzłami warstwy potomnej. Charakterystykę zaproponowanej sieci neuronowej przedstawia **tablica 7**, zawierająca informacje o liczbie neuronów w każdej warstwie oraz liczbie parametrów.

Tablica 7. Charakterystyka użytej sieci neuronowej

Wejścia	$M_{cation}, M_{anion}, T, P, IS_SYM$
Wyjścia	$c(p, T) / \rho(p, T)$
Funkcje aktywacji	$Tanh, GELu$ dla prędkości, $Tanh, GELu$ dla gęstości.
Liczba warstw ukrytych	(9 na 5)
Liczba punktów treningowych	1571 dla prędkości dźwięku 2184 dla gęstości
Liczba punktów testowych	678 dla prędkości dźwięku 937 dla gęstości

Sieć została opracowana w oparciu o architekturę typu *feed-forward*, w której informacja przetwarzana jest tylko w jednym kierunku - od wejścia do wyjścia. Zastosowanie takiej architektury umożliwia uzyskanie wysokiej dokładności predykcji przy jednoczesnym zachowaniu stosunkowo niskiego kosztu obliczeniowego. Sieć neuronową zbudowano z wykorzystaniem popularnej biblioteki do uczenia maszynowego *Tensorflow 2.0* oraz *Keras*, który jest wysokopoziomowym interfejsem programistycznym dla biblioteki *TensorFlow*, ułatwiającym tworzenie modeli sieci neuronowych. Zastosowanie biblioteki *Tensorflow* umożliwiło wygodną implementację sieci, a także dostęp do zaawansowanych algorytmów optymalizacji, takich jak algorytm ADAM. Dzięki temu udało się skrócić czas uczenia sieci

i poprawić jej dokładność. Warto również zauważyć, że zastosowanie architektury typu *feed-forward* pozwoliło na łatwe skalowanie sieci w przypadku ewentualnego rozszerzenia zbioru danych lub zmiany architektury.

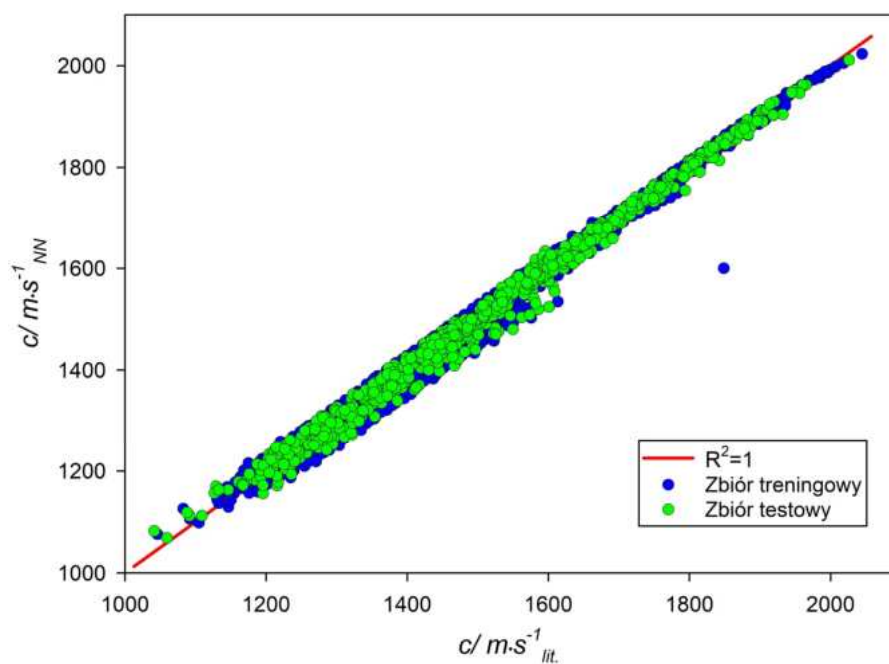
3.3.2. Wyniki prędkości dźwięku i gęstości analizowanych cieczy jonowych otrzymane za pomocą sieci neuronowej typu *feed-forward*

Dla wszystkich rozpatrywanych cieczy jonowych średnie względne odchylenie procentowe modelowania prędkości dźwięku wyniosło 0.93% oraz w przypadku gęstości 0.33%. Wynik ten świadczy o skuteczności wykorzystania sieci neuronowej w kontekście przewidywania prędkości dźwięku oraz gęstości w przypadku rozważanej klasy związków chemicznych jakimi są ciecze jonowe.

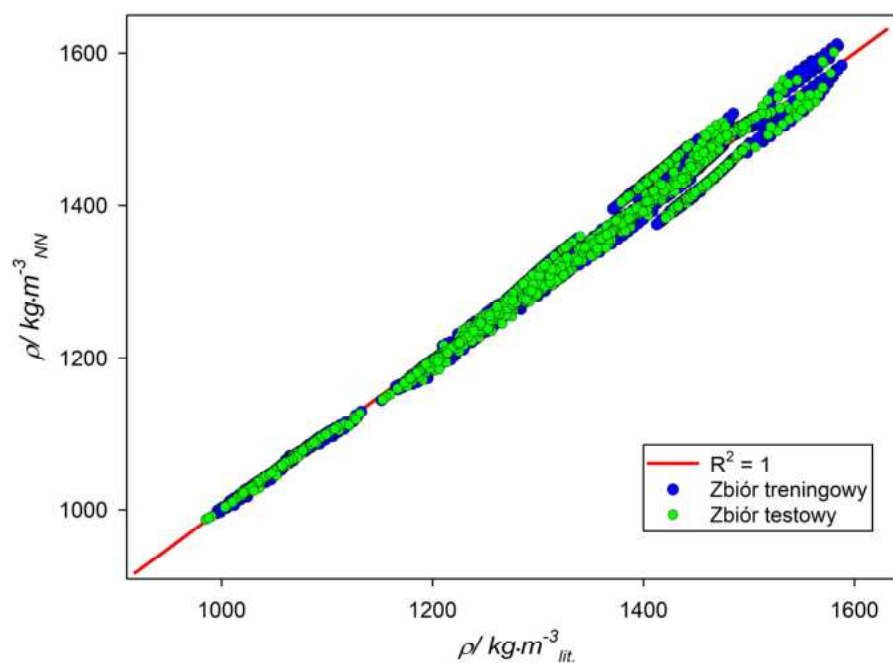
Tablica 8 prezentuje szczegółowo statystyki dotyczące rozpatrywanej sieci neuronowej, na **wykresach 18 i 19** przedstawiono odchylenia predykcji sieci neuronowej od idealnego przypadku, w którym współczynnik determinacji R^2 wynosi 1. Wartości te pozwalają na ocenę dokładności predykcji oraz identyfikację obszarów, w których sieć neuronowa może wymagać dalszej optymalizacji. Analiza wyników uzyskanych przez sieć neuronową wskazuje na jej wysoką skuteczność w przewidywaniu prędkości dźwięku i gęstości cieczy jonowych, co potwierdza jej potencjał w predykcji własności termodynamicznych tychże związków chemicznych.

Tablica 8. Dokładność zaproponowanej sieci neuronowej

Średnie względne odchylenie procentowe całego zestawu danych dla prędkości:	0.93%
Średni błąd procentowy całego zestawu danych dla gęstości:	0.33%
Wartość współczynnika determinacji R^2 dla prędkości dźwięku	0.99
Wartość współczynnika determinacji R^2 dla gęstości:	0.98
Współczynnik ϕ^2 dla prędkości dźwięku:	0.01
Współczynnik ϕ^2 dla gęstości:	0.02



Wykres 18. Rozrzut przewidywań uzyskanych przez sieć neuronową względem linii prostej reprezentującej ich idealne dopasowanie dla prędkości dźwięku.



Wykres 19. Rozrzut przewidywań uzyskanych przez sieć neuronową względem linii prostej reprezentującej ich idealne dopasowanie dla gęstości.

W tablicy 9 przedstawiono uśrednione wyniki predykcji sieci neuronowej dla szeregu analizowanych cieczy jonowych, od najlepiej do najgorzej dopasowanej za pomocą sieci neuronowej.

Tablica 9. Dokładność sieci neuronowej w przewidywaniu prędkości dźwięku ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) dla szeregu analizowanych cieczy jonowych.

Ciecz jonowa	AARD%* sieci neuronowej
[C ₂ C ₂ Im][C ₂ SO ₄]	0.20
[C ₄ MIm][C ₁ SO ₄]	0.20
[C ₄ MIm][N(CN) ₂]	0.27
[E ₂ Hea][Pr]	0.35
[C ₄ MIm][BF ₄]	0.38
[C ₂ -IM-C ₁ OC ₈][NTf ₂]	0.39
[C ₂ MIm][C ₂ SO ₄]	0.46
[2Hea][Pr]	0.47
[C ₂ -IM-C ₁ OC ₁₀][NTf ₂]	0.48
[C ₄ MIm][Ac]	0.50
[S ₂₂₂][NTf ₂]	0.50
[C ₄ Py][NTf ₂]	0.68
[C ₂ -IM-C ₁ OC ₆][NTf ₂]	0.69
[C ₂ MIm][C ₁ SO ₃]	0.72
[C ₄ MIm][TfO]	0.76
[C ₄ MIm][TfO]	0.83
[C ₆ Py][NTf ₂]	0.86
[C ₅ MIm][NTf ₂]	0.89
[C ₄ Mim][FeCl ₄]	0.91
[C ₈ MIm][PF ₆]	0.94
[C ₄ MIm][PF ₆]	1.03
[C ₃ MIm][NTf ₂]	1.07
[C ₄ C ₁ Pyr][NTf ₂]	1.16
[C ₄ Py][NTf ₂]	1.27
[C ₃ C ₁ Pyr][NTf ₂]	1.27
[C ₄ MIm][SbF ₆]	1.39

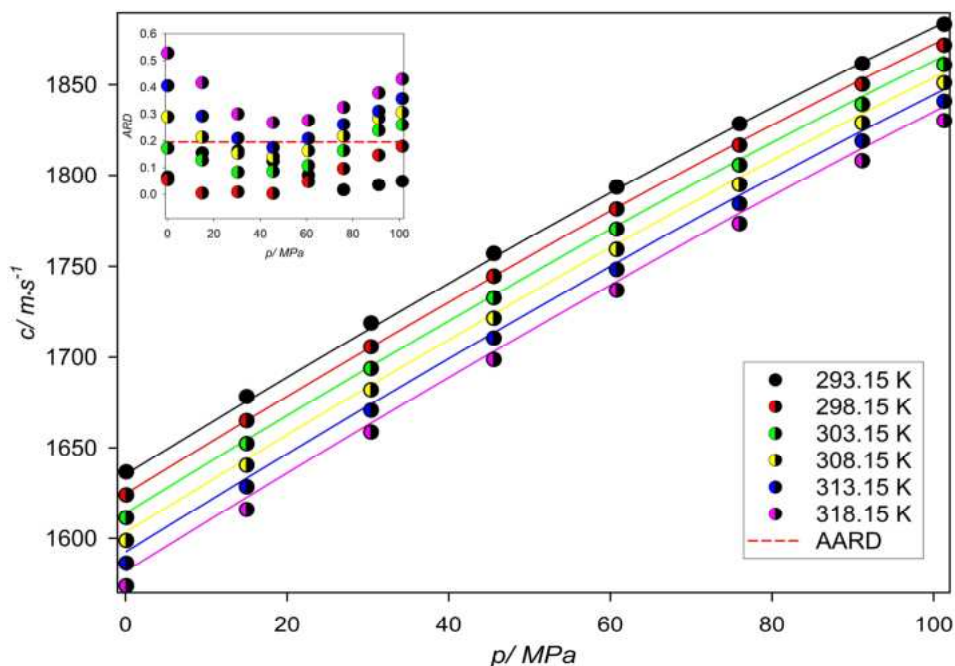
Ciecz jonowa	AARD% sieci neuronowej
[C ₂ MIm][NTf ₂]	1.48
[C ₄ MIm][PF ₆]	1.51
[C ₂ C ₁ MIm][NTf ₂]	1.56
[C ₄ MIm][NTf ₂]	1.66
[C ₄ C ₁ MIm][NTf ₂]	1.74
[C ₂ Py][NTf ₂]	1.90
[C ₄ C ₁ Pip][NTf ₂]	2.10
Średnie odchylenie względne serii danych:	0.93

*AARD, średnie bezwzględne odchylenie procentowe jest definiowane jako: $AARD =$

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{i \text{ otrzymana}} - x_{i \text{ literaturowe}}}{x_{i \text{ otrzymana}}} \right| \cdot 100$$

Największe maksymalne odchylenie w całym zbiorze danych zaobserwowano dla jednego punktu danych w przypadku cieczy jonowej [C₄MIm][BF₄] dla punktów ciśnienia i temperatury równych odpowiednio 30 MPa i 323.15 K. Odchylenie procentowe dla tego punktu danych wyniosło 17.25% . Należy jednak zaznaczyć, iż punkt ten został wprowadzony do bazy danych celowo z błędem, aby symulować sytuację, w której pomiar, lub sama migracja danych do bazy została przeprowadzona błędnie. W rozważanym przypadku sieć neuronowa była w stanie przewidzieć wartość zbliżoną do rzeczywistej, eksperymentalnej wartości prędkości dźwięku.

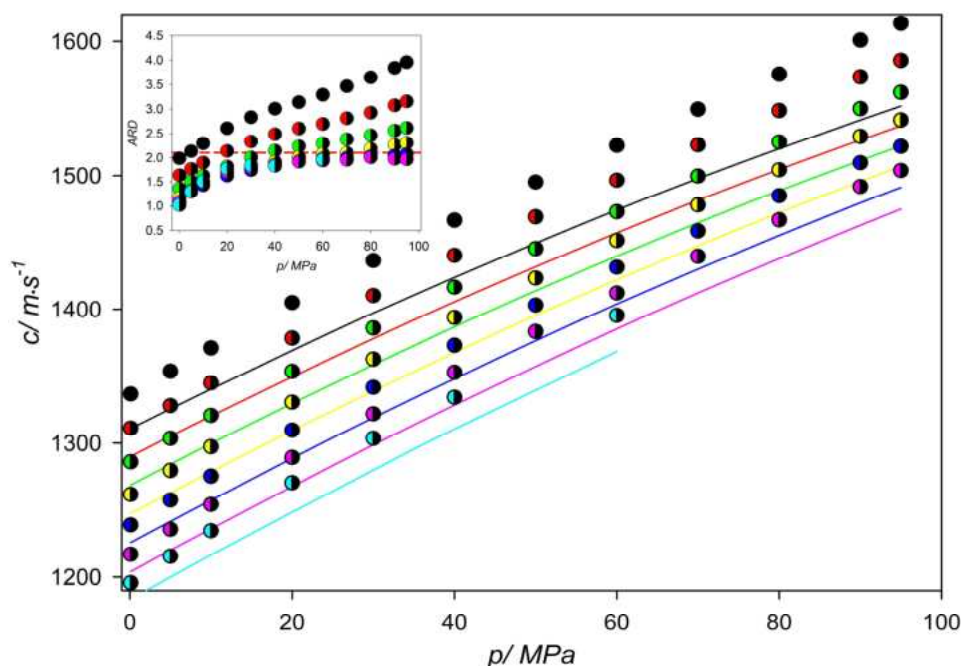
Najlepsze przewidywanie za pomocą sieci neuronowej uzyskano dla cieczy jonowej [C₂C₂Im][C₂SO₄], co ilustruje **wykres 20**. Dane literaturowe oznaczono punktami, linia ciągła przedstawia wyniki modelowania prędkości dźwięku za pomocą sieci neuronowej.



Wykres 20. Wyniki modelowania prędkości dźwięku ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) dla cieczy jonowej $[\text{C}_2\text{C}_2\text{Im}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ za pomocą sieci neuronowej.

Średni błąd bezwzględny wyniósł w rozważanym przypadku 0.19%. Największy błąd dla modelowanych wartości prędkości dźwięku odniósł się do punktu o współrzędnych ciśnienia i temperatury odpowiednio 0.1 MPa i 318 K i wyniósł 0.25%. Najlepsze dopasowanie obserwowano dla punktu o współrzędnej ciśnienia 46 MPa oraz temperatury 298.15 K.

W przypadku cieczy jonowej $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pip}][\text{NTf}_2]$ (**Wykres 21**) wyniki prędkości dźwięku otrzymane za pomocą sieci neuronowej cechowały się najgorszym dopasowaniem, gdzie średni błąd wyniósł 2.10%.



Wykres 21. Wyniki modelowania prędkości dźwięku ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) dla cieczy jonowej $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pip}][\text{NTf}_2]$ za pomocą sieci neuronowej.

Największy błąd szacowania prędkości dźwięku równy 3.37% w przypadku cieczy jonowej $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pip}][\text{NTf}_2]$ został odnotowany dla punktu o współrzędnych ciśnienia i temperatury odpowiednio 95 MPa i 283.15 K co odpowiada różnicy prędkości dźwięku równej $54.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

W przypadku modelowania gęstości cieczy jonowych jako funkcji ciśnienia i temperatury, uzyskano lepsze wyniki w porównaniu z modelowaniem prędkości dźwięku. Zauważalny wzrost jakości prognoz może być rezultatem znacząco większego zbioru danych, na których sieć neuronowa została wytrenowana, ponadto w przypadku przewidywania gęstości zastosowano zmodyfikowaną architekturę sieci neuronowej z funkcjami aktywacji GeLU zamiast ReLU oraz regularyzacją typu ℓ_2 . W **tablicy 10** przedstawiono dokładność sieci neuronowej w przewidywaniu gęstości ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) w funkcji ciśnienia i temperatury dla rozpatrywanych w dysertacji cieczy jonowych. Wyniki zostały przedstawione w sposób analogiczny jak miało to miejsce w przypadku modelowania prędkości dźwięku ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) za pomocą sieci neuronowej.

Tablica 10. Dokładność sieci neuronowej w przewidywaniu gęstości ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) w funkcji ciśnienia i temperatury dla analizowanych cieczy jonowych

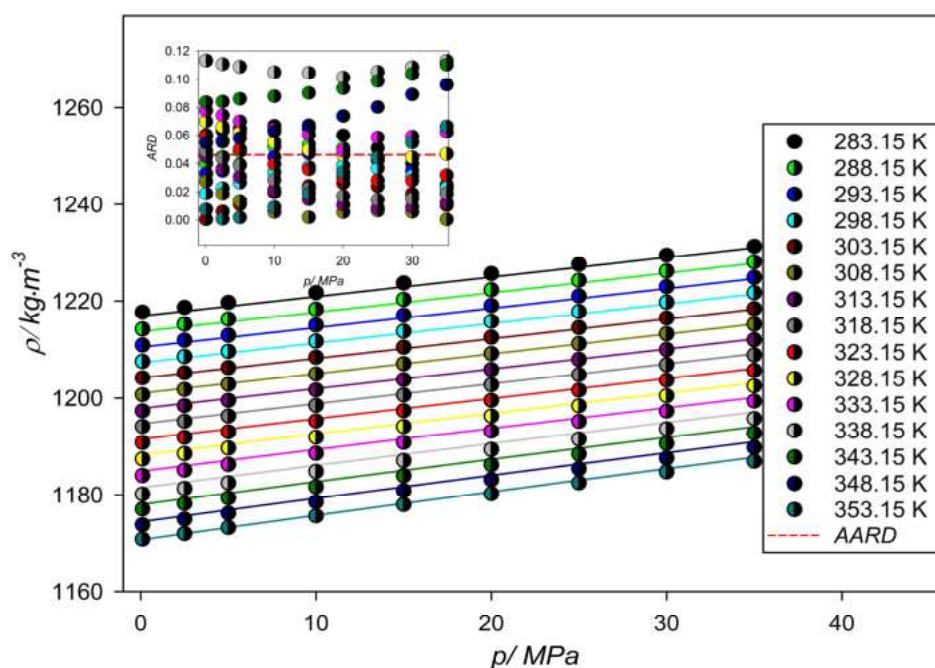
Ciecz jonowa	AARD%* Sieci neuronowej
[C ₄ MIm][C ₁ SO ₄]	0.05
[C ₄ MIm][PF ₆]	0.06
[C ₆ Py][NTf ₂]	0.06
[C ₄ C ₁ MIm][NTf ₂]	0.08
[C ₄ MIm][FeCl ₄]	0.09
[C ₄ MIm][PF ₆]	0.10
[C ₈ MIm][PF ₆]	0.10
[C ₄ C ₁ Pyr][NTf ₂]	0.11
[C ₂ MIm][C ₁ SO ₃]	0.12
[2Hea][Pr]	0.13
[C ₂ -Im-C ₁ OC ₈][NTf ₂]	0.16
[C ₂ -Im-C ₁ OC ₆][NTf ₂]	0.18
[C ₄ MIm][TFO]	0.21
[C ₂ C ₁ Im][C ₂ SO ₄]	0.21
[E ₂ Hea][Pr]	0.25
[C ₃ MIm][NTf ₂]	0.26
[C ₂ MIm][NTf ₂]	0.26
[C ₂ -IM-C ₁ OC ₁₀][NTf ₂]	0.29
[C ₄ Py][NTf ₂]	0.31
[C ₂ Py][NTf ₂]	0.31
[C ₄ Py][NTf ₂]	0.32
[C ₄ MIm][BF ₄]	0.34
[C ₄ MIm][N(CN) ₂]	0.36
[C ₄ MIm][Ac]	0.36
[C ₃ C ₁ Pyr][NTf ₂]	0.41
[C ₂ C ₂ MIm][NTf ₂]	0.72
[C ₅ MIm][NTf ₂]	0.84
[C ₄ MIm][NTf ₂]	1.26

Ciecz jonowa	AARD%* Sieci neuronowej
[C ₂ MIm][C ₂ SO ₄]	1.60
Średnie odchylenie względne serii danych:	0.33

*AARD, średnie bezwzględne odchylenie procentowe jest definiowane jako: $AARD =$

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{i \text{ otrzymane}} - x_{i \text{ literaturowe}}}{x_{i \text{ otrzymane}}} \right| \cdot 100$$

Podobnie jak miało to miejsce w przypadku predykcji prędkości dźwięku w funkcji ciśnienia i temperatury, gęstości dla cieczy jonowej [C₄MIm][C₁SO₄] zostały przez zaproponowany model sieci neuronowej najlepiej odwzorowana dla gęstości. Średnie odchylenie wyniosło 0.05%. Wyniki predykcji dla [C₄MIm][C₁SO₄] za pomocą sieci neuronowej zostały przedstawione na **wykresie 22** za pomocą linii ciągłej, natomiast punkty na reprezentują dane eksperymentalne.

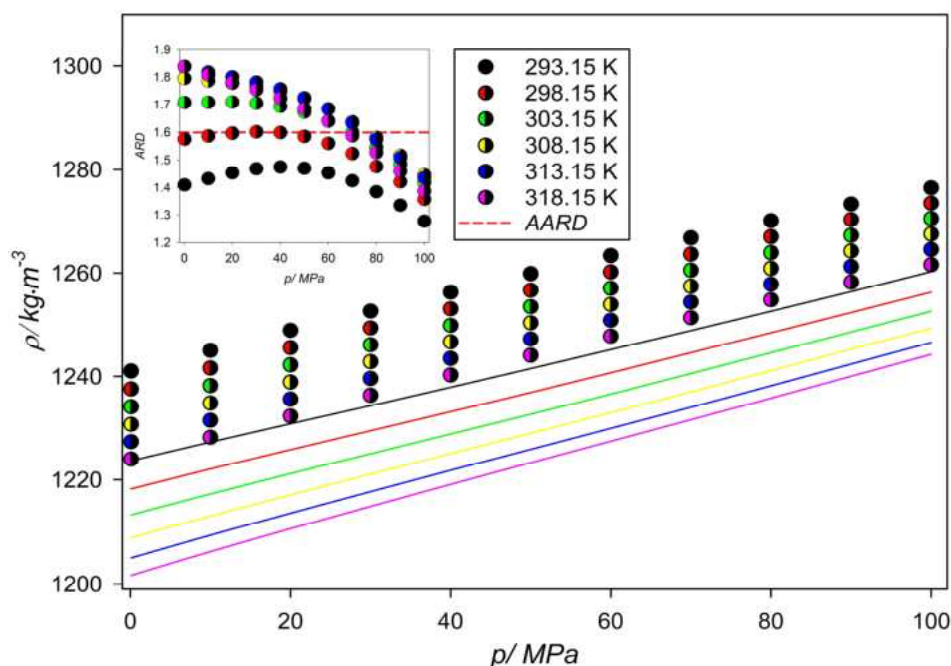


Wykres 22. Wyniki modelowania gęstości ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) dla cieczy jonowej [C₄MIm][C₁SO₄] za pomocą sieci neuronowej.

W przypadku modelowania gęstości dla cieczy jonowej [C₄MIm][C₁SO₄], zaobserwowano największą rozbieżność w stosunku do danych eksperymentalnych, wynoszącą $1.34 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ dla punktu pomiarowego gęstości o współrzędnych temperatury 338.15 K

oraz ciśnienia 0.1 MPa. Najlepsze dopasowanie względem danych eksperymentalnych z odchyleniem $3 \cdot 10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ otrzymano dla współrzędnych ciśnienia i temperatury odpowiednio 35 MPa i 308.15 K.

Gęstości otrzymane dla cieczy jonowej $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{C}_2\text{SO}_4]$, cechowały się najgorszym dopasowaniem wynosząc 1.60% średniego odchylenia względnego dla całej serii danych, co pokazano na **wykresie 23**.



Wykres 23. Wyniki modelowania gęstości ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) dla cieczy jonowej $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ za pomocą sieci neuronowej.

Największa uzyskana rozbieżność wynosiła $22.30 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ dla punktu danych o współrzędnych ciśnienia i temperatury, odpowiednio 0.1 MPa i 318.15 K. Natomiast, najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych, z odchyleniem równym $16.19 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ względem danych eksperymentalnych uzyskano dla współrzędnych ciśnienia i temperatury wynoszących odpowiednio 100 MPa i 293.15 K.

3.4. Zastosowanie klasycznego uczenia maszynowego w przewidywaniu prędkości dźwięku oraz gęstości analizowanych cieczy jonowych

W kontekście metod wykorzystujących sztuczną inteligencję (SI), oprócz sieci neuronowej, wykorzystano dodatkowo sześć metod klasycznego uczenia maszynowego do porównania zdolności predykcyjnej z innymi zaprezentowanymi w niniejszej pracy metodami. Przewidywania prędkości i gęstości cieczy jonowych w zmiennych warunkach ciśnienia i temperatury oparto o następujące metody klasycznego uczenia maszynowego:

- metoda wzmacnianego gradientu (Gradient Boost);
- metoda gradientowo wzmacnianych drzew decyzyjnych (Gradient Boost Decision Trees);
- metoda regresji wektorów nośnych (Support Vector Regression);
- metoda K-Najbliższych sąsiadów (K-Nearest Neighbors);
- metoda lasu losowego (Random Forest);
- metoda XGBoost.

Predykcje oparte na metodach wektorów nośnych (SVR) oraz K-najbliższych sąsiadów wykazywały znaczące rozbieżności w porównaniu z danymi literaturowymi, zwłaszcza w obszarze wysokich ciśnień. Z kolei modele uczenia zespołowego takie jak: XGBoost, las losowy, wzmacniany gradient oraz gradientowo wzmacniane drzewa decyzyjne potrafiły niejednokrotnie dostarczyć porównywalnych a nawet lepszych przewidywań w porównaniu z tymi otrzymanymi za pomocą sieci neuronowej. Należy podkreślić również fakt, iż implementacja algorytmów uczenia maszynowego jest prostsza i szybsza obliczeniowo względem sieci neuronowej. Zwiększone obciążenie wynika z konieczności wykonania wielu kroków podczas treningu sieci neuronowej. Te kroki obejmują: aktywację neuronów, obliczenie wag, propagację wsteczną oraz dostosowywanie parametrów podczas treningu sieci neuronowej. W miarę jak sieć staje się głębsza, ilość operacji rośnie wykładniczo, co może znacząco wpłynąć na czas treningu i predykcji. W przeciwieństwie do tego, algorytmy uczenia maszynowego często opierają się na prostszych matematycznych operacjach, które są bardziej efektywne obliczeniowo oraz wymagają mniejszej ilości czasu.

Jednym z powodów, dla których metody regresji wektorów nośnych (SVR) oraz K- najbliższych sąsiadów okazały się niewystarczające, jest fakt, że metoda regresji wektorów nośnych [9] polega na odnajdywaniu optymalnej hiperpłaszczyzny separującej dane o różnych wartościach wyjściowych. Gdy zależności są bardziej złożone lub nieliniowe, metoda regresji

wektorów nośnych może napotykać trudności w modelowaniu tych wzorców. Dla celów niniejszej pracy przetestowano różne funkcje jądra metody SVR, gdzie najlepsze dopasowanie danych otrzymano dla jądra typu sigmoidalnego. Zastosowanie jądra sigmoidalnego jest szczególnie istotne w przypadkach, gdy dane charakteryzują się nieliniowymi i bardziej skomplikowanymi wzorcami. Jądro typu sigmoidalnego umożliwia modelowanie bardziej nieliniowych relacji między danymi, które mogą być trudne do uchwycenia przez inne funkcje jądra. Należy zaznaczyć, że pomimo zastosowania jądra sigmoidalnego wyniki predykcji zarówno prędkości dźwięku oraz gęstości analizowanych cieczy jonowych cechowały się nieakceptowalną rozbieżnością względem danych literaturowych: średni względny błąd procentowy wyniósł dla predykcji prędkości dźwięku 4.16%, dla gęstości 4.38%.

Algorytm K-najbliższych sąsiadów opiera się na mierzeniu podobieństwa między punktami danych poprzez identyfikację ich najbliższych sąsiadów w przestrzeni cech. Jednakże, w przypadku gdy dane wykazują niewielkie nieliniowości, algorytm K-najbliższych sąsiadów [9] może napotykać na pewne ograniczenia. Ze względu na swoją prostotę, algorytm ten może wykazywać tendencję do nadmiernej reakcji na obecność szumu w danych, co może prowadzić do zakłóceń w wynikach predykcji. Ponadto, istotne jest również wybór odpowiedniej liczby sąsiadów do uwzględnienia w procesie predykcji. Jeśli liczba ta jest niewłaściwie dobrana, istnieje ryzyko, że algorytm będzie wykorzystywał punkty odniesienia, które nie oddają rzeczywistych zależności między danymi. W związku z tym, efektywna i dokładna implementacja algorytmu K-najbliższych sąsiadów wymaga starannego strojenia parametrów oraz uwzględnienia charakterystyki zbioru danych. Dla celów niniejszej pracy przeprowadzono testy z liczbami 2,3,4,5 sąsiadów. Okazało się, że najlepsze predykcje (choć dalej obciążone dużym błędem) uzyskano dla liczby dwóch sąsiadów. Średni względny błąd procentowy wyniósł dla prędkości dźwięku 1.12%, dla gęstości natomiast 0.96%.

Najlepszymi z wymienionych metod okazała się metoda lasu losowego, metoda XGBoost oraz metoda wzmacnianych gradientowo drzew decyzyjnych (GBDT). Wymienione metody należą do klasy metod znanych jako metody zespołowe (ang. ensemble methods), co oznacza, że w ramach jednej metody łączy się wiele słabych modeli w celu osiągnięcia silniejszego i bardziej stabilnego modelu predykcyjnego.

W metodzie lasu losowego tworzona jest seria drzew decyzyjnych, gdzie ostateczna predykcja oparta jest o „głosowanie” (tzn. dla danego zestawu cech wybierana jest taka klasa, do której prowadziło najwięcej pojedynczych drzew decyzyjnych) lub średnią z każdego

drzewa co zwiększa stabilność i redukuje ryzyko przeuczenia modelu jak ma to bardzo często miejsce w przypadku pojedynczego drzewa decyzyjnego [17]. W przypadku metody lasu losowego średni względny błąd procentowy wyniósł 0.91% dla przewidywań prędkości dźwięku, dla gęstości wyniósł 0.28%.

Metoda gradientowo wzmocnianych drzew decyzyjnych [14] (GBDT) to technika, w której kolejne drzewa są budowane w celu korygowania błędów popełnianych przez poprzednie drzewa. Dzięki temu, model staje się coraz lepszy w prognozowaniu trudnych przypadków, a cały proces wzmocnienia skupia się na minimalizacji błędu predykcji. Średni względny błąd procentowy wyniósł w przypadku metody GBDT 0.78% w przypadku przewidywania prędkości dźwięku oraz 0.27% dla gęstości.

Algorytm XGBoost [18], czyli ekstremalne wzmocnianie gradientowe, to zaawansowana metoda oparta na GBDT, która dodatkowo wprowadza regularyzację, pomagając w kontroli nadmiernego dopasowania modelu. Dzięki temu XGBoost osiąga wysoką wydajność predykcyjną, a jednocześnie minimalizuje ryzyko przeniesienia się szumu z danych treningowych na wyniki predykcji. Metoda XGBoost okazała się najlepszą z metod klasycznego uczenia maszynowego: średnie względne błędy procentowe wyniosły 0.57% i 0.25% odpowiednio dla prędkości dźwięku i gęstości rozpatrywanych w pracy cieczy jonowych.

Celem uniknięcia zjawiska przeuczenia modeli uczenia maszynowego zastosowano dla każdego z wymienionych wyżej modeli 25-krotną walidację krzyżową. Ta metoda walidacji, polegająca na podziale danych na 25 równych części i przeprowadzeniu 25 iteracji, umożliwia bardziej obiektywną ocenę wydajności modelu. Poprzez regularne monitorowanie wyników w różnych podzbiorach danych, można łatwiej wykryć tendencje do przeuczenia lub niedouczenia, co pozwala na dostosowanie parametrów modelu w celu uzyskania optymalnej zdolności predykcyjnej.

W **tablicy 11** przedstawiono zdolność predykcyjną każdego z wymienionych modeli, natomiast w **tablicy 12** pokazano średnie względne błędy procentowe dla każdej z rozważanej w pracy cieczy jonowej. Na wykresach **24-29**. przedstawiono odchylenia predykcji poszczególnych modeli uczenia maszynowego od idealnego przypadku, w którym współczynnik determinacji R^2 wynosi 1. Te różnice w predykcji wskazują na istnienie pewnych

stopni korelacji między poszczególnymi modelami a idealnym przypadkiem reprezentowanym przez czerwoną linię prostą.

Tablica 11. Zdolność predykcyjna rozważanych modeli uczenia maszynowego w kontekście przewidywania prędkości dźwięku i gęstości analizowanych cieczy jonowych.

Wielkość przewidywana	Metoda	Średni współczynnik determinacji R^2 po walidacji krzyżowej
$c / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	XGBoost	0.99
	Metoda gradientowo wzmacnianych drzew decyzyjnych	0.99
	K-Najbliższych sąsiadów	0.97
	Wzmacnianie Gradientowe	0.99
	Las losowy	0.98
	SVR	0.74
$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	XGBoost	0.99
	Metoda gradientowo wzmacnianych drzew decyzyjnych	0.99
	K-Najbliższych sąsiadów	0.93
	Wzmacnianie Gradientowe	0.99
	Las losowy	0.99
	SVR	0.71

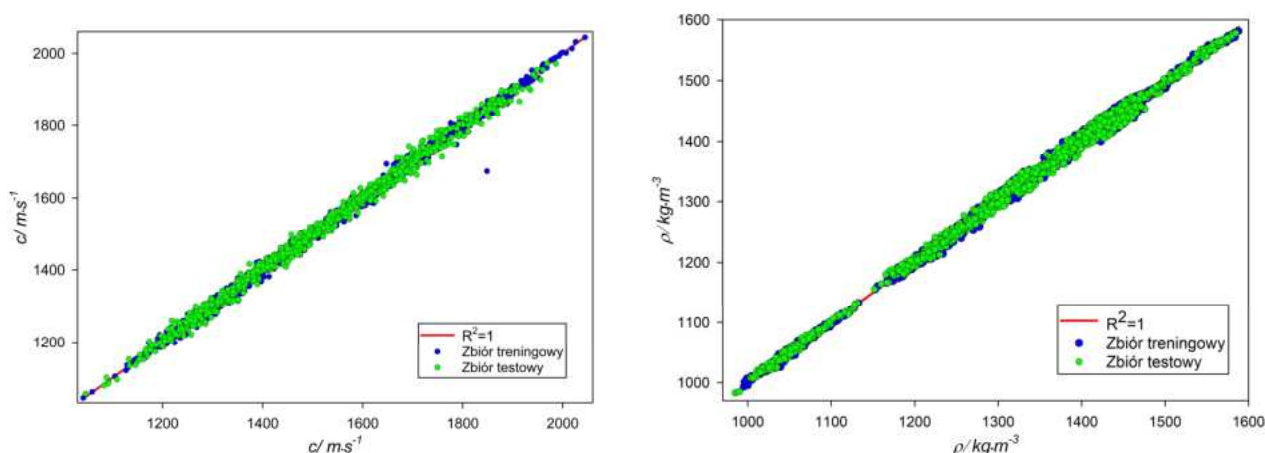
Tablica 12. Zestawienie średnich względnych błędów procentowych dla rozważanych metod uczenia maszynowego.

Metoda Uczenia Maszynowego							
Wielkość	Ciecz jonowa	GB	GBDT	KNN	RF	SVR	XG Boost
c/ m•s ⁻¹	Średni Procentowy Błąd Względny (AARD%*)						
	[2Hea][Pr]	0.43	0.26	0.25	0.31	2.59	0.14
	[C ₂ C ₁ Mim][NTf ₂]	1.34	1.78	1.66	1.21	6.10	1.62
	[C ₂ C ₂ Im][C ₂ SO ₄]	0.88	0.67	0.53	0.80	4.80	0.64
	[C ₂ ImC ₁ OC ₆][NTf ₂]	1.09	0.50	1.18	1.09	4.36	0.27
	[C ₂ ImC ₁ OC ₈][NTf ₂]	0.98	0.72	1.67	1.05	5.26	0.49
	[C ₂ ImC ₁ OC ₁₀][NTf ₂]	0.92	0.62	1.41	0.90	6.52	0.40
	[C ₂ Mim][C ₁ SO ₃]	2.41	0.78	0.78	2.49	15.40	0.73
	[C ₂ Mim][C ₂ SO ₄]	0.68	0.56	0.28	0.26	13.03	0.14
	[C ₂ Mim][NTf ₂]	1.64	0.99	1.23	1.01	1.65	0.79
	[C ₂ Py][NTf ₂]	0.59	0.56	0.67	0.59	1.06	0.59
	[C ₃ C ₁ Pyr][NTf ₂]	0.91	0.84	1.58	1.14	1.66	0.91
	[C ₃ Mim][NTf ₂]	0.54	0.90	0.79	0.51	2.31	0.20
	[C ₄ C ₁ Mim][NTf ₂]	1.08	2.02	1.53	1.06	1.23	1.84
	[C ₄ C ₁ Pip][NTf ₂]	1.31	0.38	2.53	1.51	2.73	0.25
	[C ₄ C ₁ Pyr][NTf ₂]	1.68	1.84	2.54	2.11	1.97	1.58
	[C ₄ Mim][Ac]	0.88	0.79	1.18	1.29	8.27	0.69
	[C ₄ Mim][BF ₄]	1.34	0.69	1.66	0.85	4.17	0.47
	[C ₄ Mim][C ₁ SO ₄]	1.45	0.95	0.89	0.65	11.53	0.39
	[C ₄ Mim][FeCl ₄]	0.77	0.62	0.54	0.67	2.43	0.44
	[C ₄ Mim][[N(CN) ₂]	0.92	0.46	1.68	0.98	12.36	0.34
	[C ₄ Mim][[NTf ₂]	2.21	1.55	1.82	1.34	3.40	0.92
	[C ₄ Mim][PF ₆]	0.69	0.66	0.65	0.46	1.00	0.47
	[C ₄ Mim][PF ₆](2)	1.07	0.94	0.72	0.95	0.87	0.73
	[C ₄ Mim][SbF ₆]	0.99	0.60	0.72	0.85	4.44	0.27
	[C ₄ Mim][TFO]	0.97	0.97	0.66	0.54	0.68	0.55
	[C ₄ Mim][TFO](2)	0.72	0.66	0.95	0.67	2.50	0.64
	[C ₄ Py][NTf ₂]	1.26	0.84	1.01	0.87	1.84	0.70
	[C ₄ Py][NTf ₂](2)	0.68	0.41	0.92	0.47	1.41	0.28
	[C ₅ Mim][NTf ₂]	0.99	0.44	1.41	0.86	2.49	0.19
	[C ₆ Py][NTf ₂]	0.47	0.42	1.70	0.95	1.92	0.30
	[C ₈ Mim][PF ₆]	0.78	0.63	0.92	0.76	3.55	0.45
	[E ₂ Hea][Pr]	0.55	0.27	0.20	0.28	2.42	0.16
[S ₂₂₂][NTf ₂]	0.84	0.36	0.75	0.52	1.44	0.16	
Średni AARD% Metody		1.03	0.78	1.12	0.91	4.16	0.57

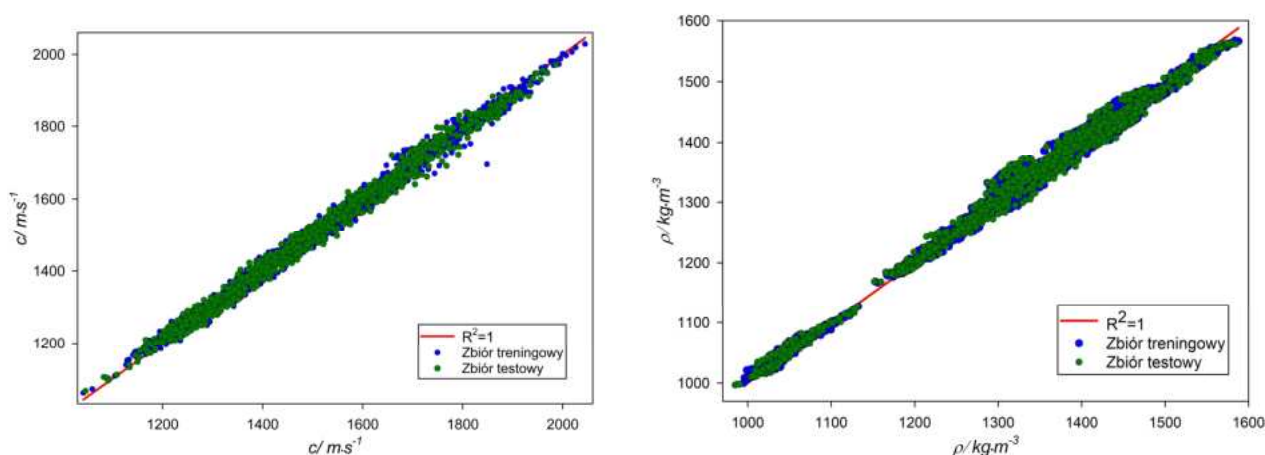
Metoda Uczenia Maszynowego							
	Ciecz jonowa	GB	GBDT	KNN	RF	SVR	XG Boost
		Średni Procentowy Błąd Względny (AARD%*)					
	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	[2Hea][Pr]	0.49	0.13	0.14	0.11	8.03
[C ₂ C ₁ Mim][NTf ₂]		1.29	1.11	3.09	0.83	2.84	1.19
[C ₂ C ₂ Im][C ₂ SO ₄]		0.25	0.12	0.13	0.11	7.98	0.12
[C ₂ ImC ₁ OC ₆][NTf ₂]		0.82	0.59	0.28	1.08	1.45	0.47
[C ₂ ImC ₁ OC ₈][NTf ₂]		0.42	0.19	0.32	0.28	3.63	0.13
[C ₂ ImC ₁ OC ₁₀][NTf ₂]		0.49	0.20	0.26	0.27	8.35	0.17
[C ₂ Mim][C ₁ SO ₃]		0.61	0.18	0.85	0.16	0.78	0.19
[C ₂ Mim][C ₂ SO ₄]		0.22	0.20	0.18	0.13	2.85	0.17
[C ₂ Mim][NTf ₂]		0.43	0.13	1.93	0.19	3.92	0.14
[C ₂ Py][NTf ₂]		0.86	0.13	1.70	0.20	4.69	0.10
[C ₃ C ₁ Py][NTf ₂]		1.33	0.12	3.19	0.20	2.16	0.15
[C ₃ Mim][NTf ₂]		0.33	0.13	1.17	0.10	1.48	0.11
[C ₄ C ₁ Mim][NTf ₂]		0.22	0.22	1.87	0.45	1.02	0.16
[C ₄ C ₁ Py][NTf ₂]		1.37	0.31	2.91	0.18	10.20	0.27
[C ₄ Mim][Ac]		0.49	0.18	0.27	0.28	10.25	0.18
[C ₄ Mim][BF ₄]		0.13	0.20	0.71	0.13	0.33	0.15
[C ₄ Mim][C ₁ SO ₄]		0.25	0.15	0.07	0.06	1.73	0.13
[C ₄ Mim][FeCl ₄]		1.06	0.82	0.81	0.91	3.41	0.81
[C ₄ Mim][[N(CN) ₂]		0.32	0.16	0.22	0.11	11.25	0.17
[C ₄ Mim][[NTf ₂]		1.08	0.37	0.78	0.34	0.73	0.41
[C ₄ Mim][PF ₆]		0.31	0.19	0.20	0.04	7.59	0.14
[C ₄ Mim][PF ₆](2)		1.26	0.30	1.84	0.20	8.17	0.26
[C ₄ Mim][TFO]		0.96	0.30	2.18	0.33	3.09	0.26
[C ₄ Py][NTf ₂]		0.64	0.16	0.54	0.09	1.40	0.14
[C ₄ Py][NTf ₂] ₂		0.54	0.16	0.60	0.08	0.87	0.15
[C ₅ Mim][NTf ₂]		0.94	0.39	1.00	0.59	0.64	0.44
[C ₆ Py][NTf ₂]		0.41	0.16	0.20	0.27	0.50	0.13
[C ₈ Mim][PF ₆]		0.65	0.28	0.20	0.23	3.06	0.32
[E ₂ Hea][Pr]		1.68	0.23	0.32	0.30	14.56	0.17
		Średni AARD% Metody	0.69	0.27	0.96	0.28	4.38

*AARD, średnie bezwzględne odchylenie procentowe jest definiowane jako: $AARD =$

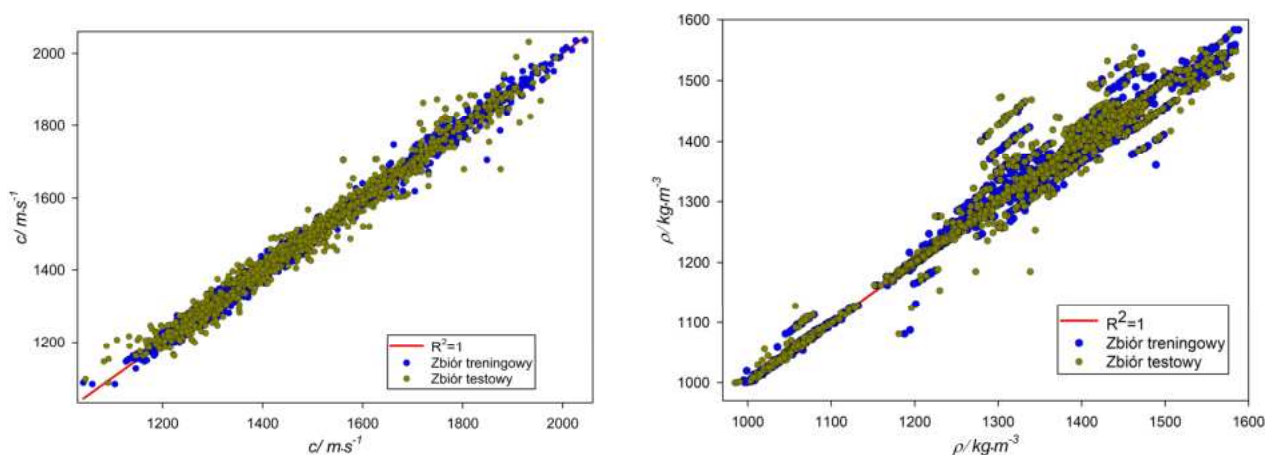
$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{i \text{ otrzymane}} - x_{i \text{ literaturowe}}}{x_{i \text{ otrzymane}}} \right| \cdot 100$$



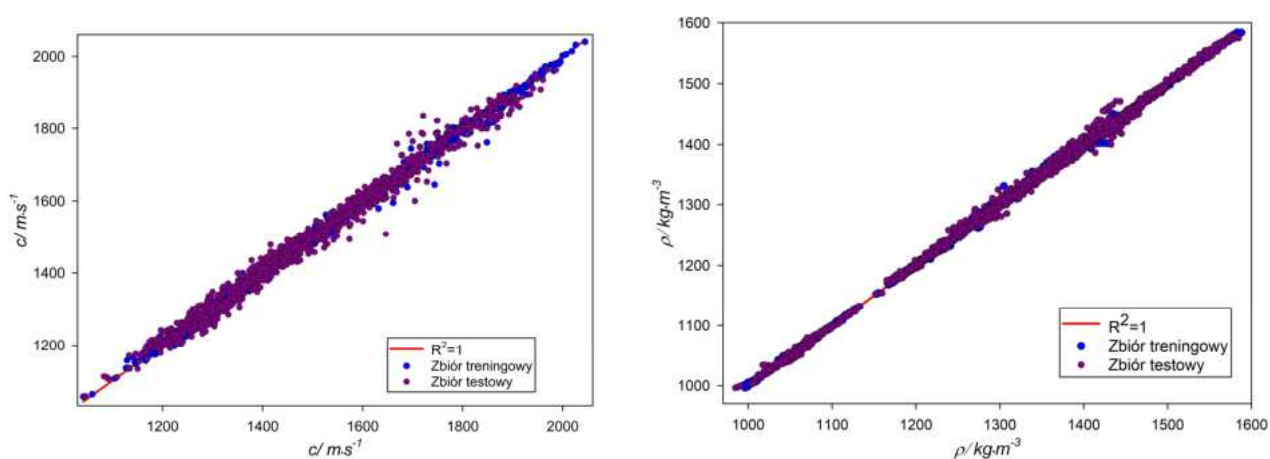
Wykres 24. Rozrzuty przewidywań uzyskanych za pomocą metody wzmocnianych gradientowo drzew decyzyjnych (GBDT) względem linii prostej reprezentującej idealne korelację dla prędkości dźwięku (lewy wykres) i gęstości (prawy wykres) analizowanych cieczy jonowych.



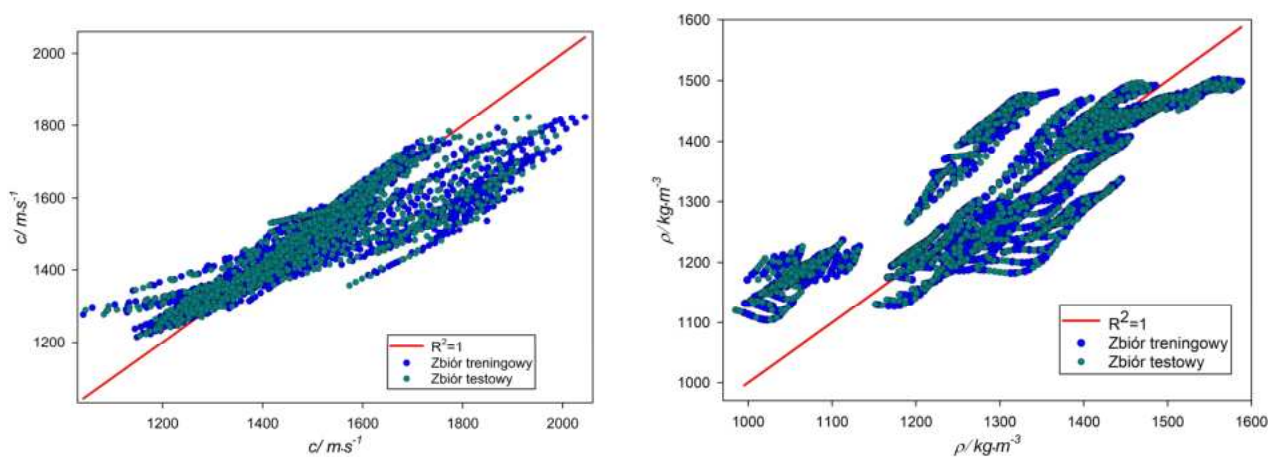
Wykres 25. Rozrzuty przewidywań uzyskanych za pomocą metody wzmocnianego gradientu względem linii prostej reprezentującej idealne korelację dla prędkości dźwięku (lewy wykres) i gęstości (prawy wykres) analizowanych cieczy jonowych.



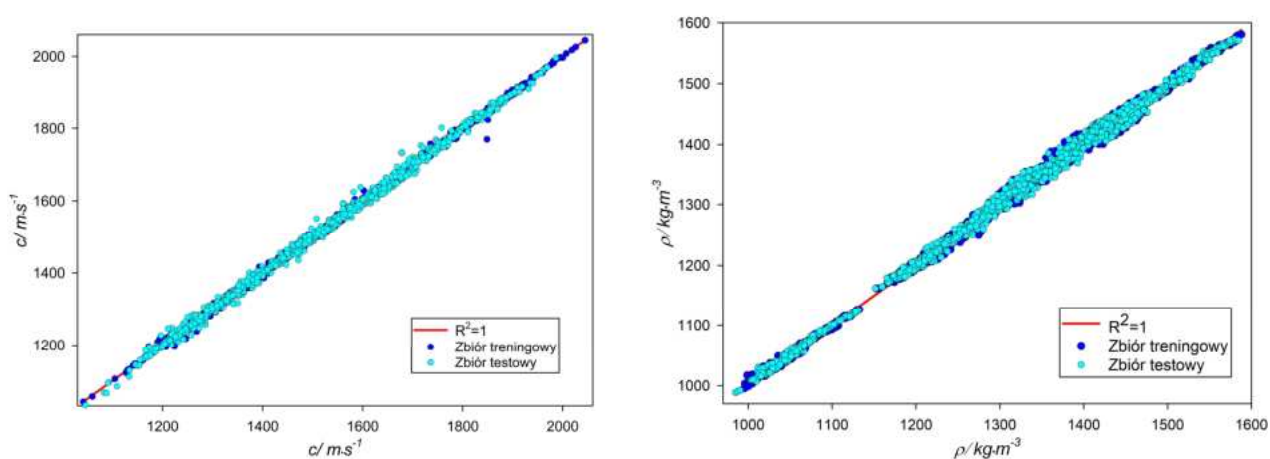
Wykres 26. Rozrzuty przewidywań uzyskanych za pomocą metody K-najbliższych sąsiadów względem linii prostej reprezentującej idealne korelację dla prędkości dźwięku (lewy wykres) i gęstości (prawy wykres) analizowanych cieczy jonowych.



Wykres 27. Rozrzuty przewidywań uzyskanych za pomocą metody lasu losowego względem linii prostej reprezentującej idealne korelację dla prędkości dźwięku (lewy wykres) i gęstości (prawy wykres) analizowanych cieczy jonowych.



Wykres 28. Rozrzuty przewidywań uzyskanych za pomocą metody regresji wektorów nośnych względem linii prostej reprezentującej idealne korelację dla prędkości dźwięku (lewy wykres) i gęstości (prawy wykres) analizowanych cieczy jonowych.



Wykres 29. Rozrzuty przewidywań uzyskanych za pomocą metody XGBoost względem linii prostej reprezentującej idealne korelację dla prędkości dźwięku (lewy wykres) i gęstości (prawy wykres) analizowanych cieczy jonowych.

IV. Pochodne termodynamiczne

Znajomość współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej ma istotne znaczenie nie tylko w chemii, ale i w technologii oraz inżynierii chemicznej, pozwalając na wyznaczenie za pomocą relacji termodynamicznych (równanie 3) innych istotnych parametrów takich jak na przykład współczynnik ściśliwości izotermicznej. Na podstawie uzyskanych predykcji dotyczących zależności gęstości od ciśnienia i temperatury rozważanych cieczy jonowych, przeprowadzono obliczenia współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej, α_p (równanie 4) oraz ściśliwości izotermicznej, κ_T (równanie 7). Ściśliwość izotermiczna ma zazwyczaj gładki, liniowy przebieg, w którym izotermy nie przecinają się tak jak ma to miejsce w przypadku współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej, dlatego też w pracy skupiono się na wyznaczeniu współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej za pomocą trzech podejść: różniczkowania numerycznego, użyciu metody akustycznej oraz różniczkowaniu analitycznemu funkcji gęstości w zależności od temperatury i ciśnienia otrzymanej poprzez korelację metodą Taita (równanie 1). W dodatku 6.3. przedstawiono zdolność predykcyjną poszczególnych modeli rozpatrywanych w tej pracy w kontekście współczynnika ściśliwości izotermicznej, κ_T .

Literaturowe wartości gęstości, jak i te otrzymane z zastosowaniem sieci neuronowej typu *feed-forward*, metod uczenia maszynowego oraz metody CP-PC-SAFT, zostały dopasowane przy użyciu równania typu Taita (równanie 1). Następnie przeprowadzono analityczne różniczkowanie, otrzymując następującą postać pochodnej:

$$\alpha_p(p, T) = \frac{c(0.1 - p)B'(T)}{(0.1 + 1. B(T))(P + B(T))(-1 + c \cdot \ln\left(\frac{p + B(T)}{0.1 + B(T)}\right))} - \frac{\rho_{\text{atm}}'(p_{\text{atm}}, T)}{\rho_{\text{atm}}(p_{\text{atm}}, T)} \quad (26)$$

W ramach zastosowania równania stanu CP-PC-SAFT, uzyskano wiarygodne wyniki dla współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej, α_p .

Jednakże otrzymane wartości współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej za pomocą różniczkowania numerycznego gęstości otrzymanych na drodze predykcji sieci neuronowej oraz sześciu metod uczenia maszynowego okazały się nieakceptowalne, również analityczne różniczkowanie funkcji Taita nie pozwoliło na otrzymanie zgodnych z literaturą

wartości współczynnika α_p . W przypadku metody akustycznej kombinacja: prędkość dźwięku otrzymana za pomocą jednej z metod uczenia maszynowego – gęstość dla ciśnienia atmosferycznego otrzymana z predykcji, także prowadziła do uzyskania niemiernodajnych i nierzeczywistych wyników współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej. Najmniejszy, choć dalej bardzo duży błąd otrzymano dla metody X-GBoost co zostało przedstawione w **tablicy 13**. Należy zaznaczyć, że użycie kombinacji prędkość dźwięku otrzymana za pomocą metody predykcyjnej– gęstość (atmosferyczna) otrzymana za pomocą metody predykcyjnej nie pozwoliła nawet w sposób przybliżony odwzorować literaturowych wartości α_p . Jednakże, obliczenie α_p za pomocą metody akustycznej stosując prędkość dźwięku uzyskaną na drodze predykcji oraz eksperymentalną gęstość literaturową pozwoliło na dokładne i co najważniejsze zgodne ze stanem literaturowym odwzorowanie współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej, co zostało przedstawione w **tablicy 14**.

Powyższe rozważania pozwalają skłaniać się ku tezie, iż dobre wyznaczenie gęstości zarówno na drodze eksperymentalnej, jak i predykcyjnej jest kluczowe i w zasadzie determinuje jakość otrzymanych danych współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej, która stanowi ponadto rodzaj sprawdzianu, czy w rzeczywistości gęstość jest dobrze wyznaczona. Pomimo faktu, iż gęstości dla poszczególnych cieczy jonowych otrzymane za pomocą metod uczenia maszynowego i uczenia głębokiego są dokładne, to współczynniki izobarycznej rozszerzalności termicznej są nieakceptowalne i dopiero wykorzystanie gęstości eksperymentalnych pod ciśnieniem atmosferycznym, które zostały zaczerpnięte z literatury przedmiotu oraz wykorzystanie ich w metodzie akustycznej pozwoliło, jak już wspomniano wyżej na miarodajne odwzorowanie współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej.

Jednym z powodów dla którego metody uczenia maszynowego i głębokiego okazały się zawodne jest to, że są to metody zazwyczaj nieliniowe, wprowadzające rodzaj szumu, oscylacji pomiędzy poszczególnymi punktami danych. W szczególności jest to widoczne w przypadku sieci neuronowej oraz metod uczenia zespołowego takich jak X-GBoost, czy gradientowo wzmocnione drzewa decyzyjne.

Wyniki przedstawione na **wykresach 30-34** ilustrują dokładność metody CP-PC-SAFT względem danych eksperymentalnych dla współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej w przypadku przykładowych cieczy jonowych takich jak: [2Hea][Pr], [C₂ImC₁OC₆][NTf₂], [C₆Py][NTf₂], [C₂C₁Im][NTf₂] oraz [C₃C₁Pyr][NTf₂]. Wybór tych powyższych jako przykładów jest podyktowany ich reprezentatywnością w kontekście różnej

budowy cieczy jonowych. Na prezentowanych wykresach punkty symbolizują dane eksperymentalne, linia przerywana dane uzyskane za pomocą CP-PC-SAFT EoS.

Tablica 13. Wyniki współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej otrzymane za pomocą metody akustycznej, przy wykorzystaniu prędkości dźwięku otrzymanej na drodze predykcji oraz gęstości otrzymanych za pomocą metod uczenia maszynowego.

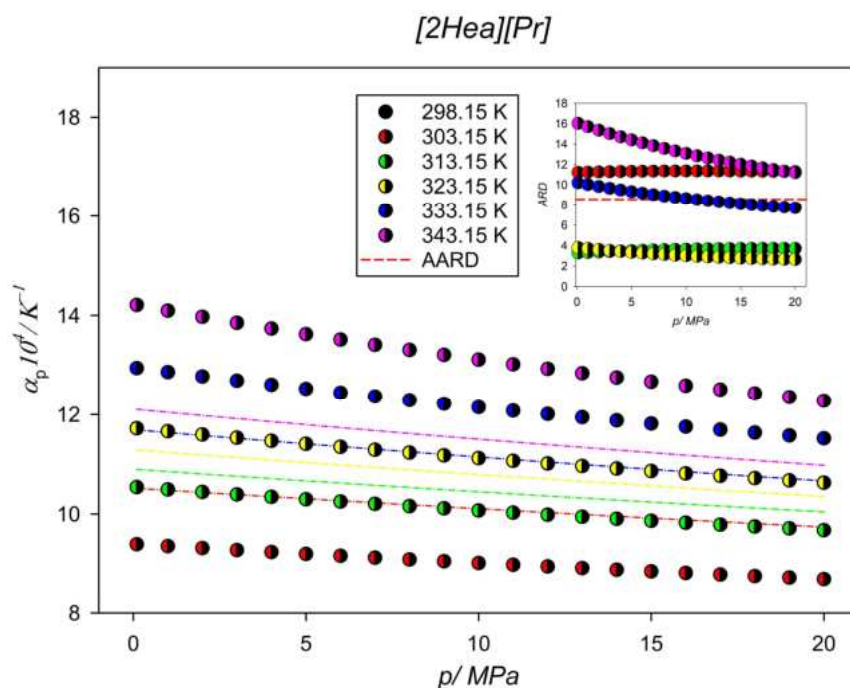
Metoda Uczenia Maszynowego (gęstości otrzymane za pomocą danej metody uczenia maszynowego)								
Wielkość	Ciecz jonowa	Sieć neuronowa	Gradient Boost	Gradient Boost Decision Trees	K-Nearest Neighbors	Random Forest	Support Vector Regression	XG Boost
		Średni Procentowy Błąd Względny (AARD%)						
$\alpha_p(K^{-1})$	[2Hea][Pr]	2.62	10.76	7.69	7.00	8.45	143.03	6.68
	[C ₂ C ₁ Mim][NTf ₂]	16.30	67.11	29.35	5.99	5.31	6.11	8.01
	[C ₂ C ₂ Im][C ₂ SO ₄]	24.21	77.60	45.10	32.45	32.45	16.54	64.24
	[C ₂ ImC ₁ OC ₆][NTf ₂]	5.27	27.10	38.39	65.89	102.01	15.83	55.07
	[C ₂ Mim][C ₁ SO ₃]	7.61	5.19	9.56	19.54	14.71	18.66	9.67
	[C ₂ Mim][C ₂ SO ₄]	87.98	43.04	68.35	46.39	7.29	54.32	15.38
	[C ₂ Mim][NTf ₂]	15.33	338.03	52.27	227.51	36.80	11.84	30.61
	[C ₂ Py][NTf ₂]	13.14	33.87	56.71	1100.03	575.44	19.81	29.03
	[C ₃ C ₁ Pyr][NTf ₂]	55.79	114.28	27.78	219.84	58.95	9.97	30.17
	[C ₃ Mim][NTf ₂]	34.20	62.52	13.04	12.33	62.11	33.87	6.44
	[C ₄ C ₁ Mim][NTf ₂]	4.22	103.31	13.48	41.58	259.63	17.66	22.87
	[C ₄ C ₁ Pyr][NTf ₂]	21.48	69.29	6.26	6.26	5.12	21.13	13.73
	[C ₄ Mim][Ac]	11.71	13.61	1.98	10.40	4.53	45.59	6.12
	[C ₄ Mim][BF ₄]	104.13	109.08	88.01	161.28	76.32	52.77	12.83
	[C ₄ Mim][C ₁ SO ₄]	5.92	83.61	28.38	5.92	4.11	53.10	25.59
	[C ₄ Mim][FeCl ₄]	4.90	32.78	14.14	3.55	16.47	20.72	16.04
	[C ₄ Mim][N(CN) ₂]	8.61	28.94	5.74	4.80	2.58	80.54	8.74
	[C ₄ Mim][NTf ₂]	460.26	117.66	49.77	14.18	117.33	28.29	64.82
	[C ₄ Mim][PF ₆]	34.73	110.69	100.15	153.03	64.49	42.91	40.74
	[C ₄ Mim][TFO]	9.40	7.48	23.39	56.37	26.49	11.59	18.69
	[C ₄ Py][NTf ₂]	46.91	648.45	55.41	50.45	19.16	8.32	27.65
	[C ₅ Mim][NTf ₂]	48.01	5007.15	100.07	20.57	93.22	23.30	139.51
	[C ₆ Py][NTf ₂]	29.68	128.66	48.37	45.83	49.36	32.35	17.83
	[C ₈ Mim][PF ₆]	7.72	21.62	8.41	8.11	5.89	46.02	17.22
	[C ₂ ImC ₁ OC ₁₀][NTf ₂]	10.94	27.83	48.64	12.66	57.20	12.45	34.40
	[E ₂ Hea][Pr]	7.00	10.76	9.08	13.42	21.13	149.20	0.85
	[C ₂ ImC ₁ OC ₈][NTf ₂]	23.35	10.37	16.50	78.48	11.92	12.38	29.71
Średni AARD% Metody		40.79	270.77	35.78	89.77	64.39	36.60	27.88

*AARD, średnie bezwzględne odchylenie procentowe jest definiowane jako: $AARD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_i \text{ otrzymane} - x_i \text{ literaturowe}}{x_i \text{ otrzymane}} \right| \cdot 100$

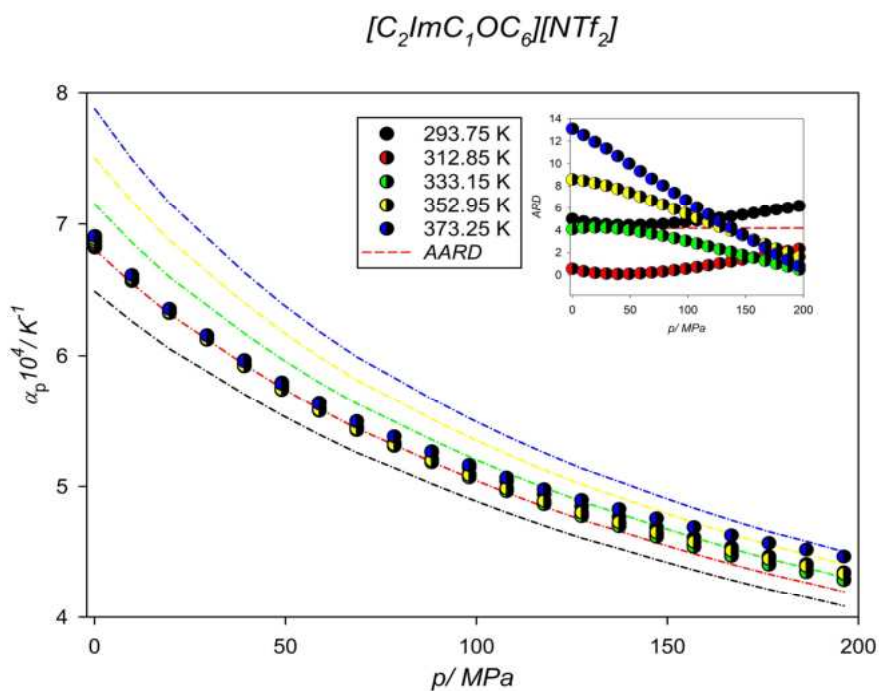
Tablica 14. Wyniki współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej otrzymane za pomocą metody akustycznej, przy wykorzystaniu prędkości dźwięku otrzymanej na drodze predykcji oraz gęstości eksperymentalnych.

Metoda Uczenia Maszynowego (gęstości eksperymentalne) oraz CP-PC SAFT									
Wielkość	Ciecz jonowa	CP-PC-SAFT	NN	GB	GBDT	K-NN	RF	SVR	XGB
		Średni Procentowy Błąd Względny (AARD%)							
$\alpha_p(K^{-1})$	[2Hea][Pr]	7.47	0.07	0.10	0.09	0.05	0.10	0.87	0.03
	[C ₂ C ₁ Mim][NTf ₂]	7.66	0.98	1.15	1.43	5.97	5.96	6.08	6.01
	[C ₂ C ₂ Im][C ₂ SO ₄]	57.47	1.15	1.94	1.71	4.31	4.31	1.56	3.10
	[C ₂ ImC ₁ OC ₆][NTf ₂]	3.74	0.91	3.16	0.84	1.01	1.49	12.06	1.10
	[C ₂ Mim][C ₁ SO ₃]	4.94	0.57	1.27	2.17	0.40	3.19	0.88	1.49
	[C ₂ Mim][C ₂ SO ₄]	9.01	2.35	2.64	1.78	5.78	1.30	1.70	1.49
	[C ₂ Mim][NTf ₂]	12.09	2.73	5.27	8.24	6.45	4.25	0.88	1.56
	[C ₂ Py][NTf ₂]	5.57	3.44	0.62	1.18	3.12	1.95	0.47	1.23
	[C ₃ C ₁ Pyr][NTf ₂]	4.96	3.44	3.50	4.15	4.12	4.56	0.28	6.49
	[C ₃ Mim][NTf ₂]	12.50	0.58	0.72	2.05	2.69	0.78	2.68	0.40
	[C ₄ C ₁ Mim][NTf ₂]	31.67	1.00	3.74	2.07	3.00	2.82	0.94	2.29
	[C ₄ C ₁ Pip][NTf ₂]	Bd	1.15	0.56	0.63	0.86	1.07	2.06	0.34
	[C ₄ C ₁ Pyr][NTf ₂]	42.42	0.84	0.63	0.74	6.26	0.20	0.92	0.61
	[C ₄ Mim][Ac]	10.91	0.57	1.71	1.77	2.48	1.75	3.22	1.62
	[C ₄ Mim][BF ₄]	35.25	0.00	95.36	97.35	100.22	97.13	97.07	97.91
	[C ₄ Mim][C ₁ SO ₄]	6.93	0.38	1.59	1.73	1.33	0.85	0.67	0.55
	[C ₄ Mim][FeCl ₄]	13.83	0.27	1.61	1.04	0.26	0.43	2.94	0.37
	[C ₄ Mim][N(CN) ₂]	12.33	0.09	0.43	0.25	1.60	1.76	0.80	0.23
	[C ₄ Mim][NTf ₂]	10.23	0.75	3.64	2.62	0.49	2.50	2.80	3.46
	[C ₄ Mim][PF ₆]	124.61	10.61	7.78	8.17	10.17	8.00	7.52	8.64
	[C ₄ Mim][TFO]	10.25	0.74	0.98	0.35	0.58	0.20	2.25	0.36
	[C ₄ Py][NTf ₂]	5.57	0.32	1.14	0.68	1.11	0.69	1.43	0.72
	[C ₅ Mim][NTf ₂]	6.17	0.49	0.73	0.48	1.48	0.68	1.42	0.20
	[C ₆ Py][NTf ₂]	23.25	0.70	1.92	2.51	3.19	1.80	1.88	1.26
	[C ₈ Mim][PF ₆]	8.62	0.26	0.78	0.53	0.62	1.03	5.16	0.52
	[C ₂ ImC ₁ OC ₁₀][NTf ₂]	4.11	0.65	2.01	1.68	4.97	0.78	12.17	0.13
	[E ₂ Hea][Pr]	5.80	0.11	0.22	0.09	0.05	0.14	1.01	0.01
[C ₂ ImC ₁ OC ₈][NTf ₂]	5.52	1.90	3.05	0.48	5.16	1.16	10.15	0.23	
[S ₂₂₂][NTf ₂]	Bd*	0.90	1.13	0.52	0.73	0.63	1.07	0.20	
Średni AARD% Metody		17.88	1.31	5.15	5.08	6.15	5.22	6.31	4.91

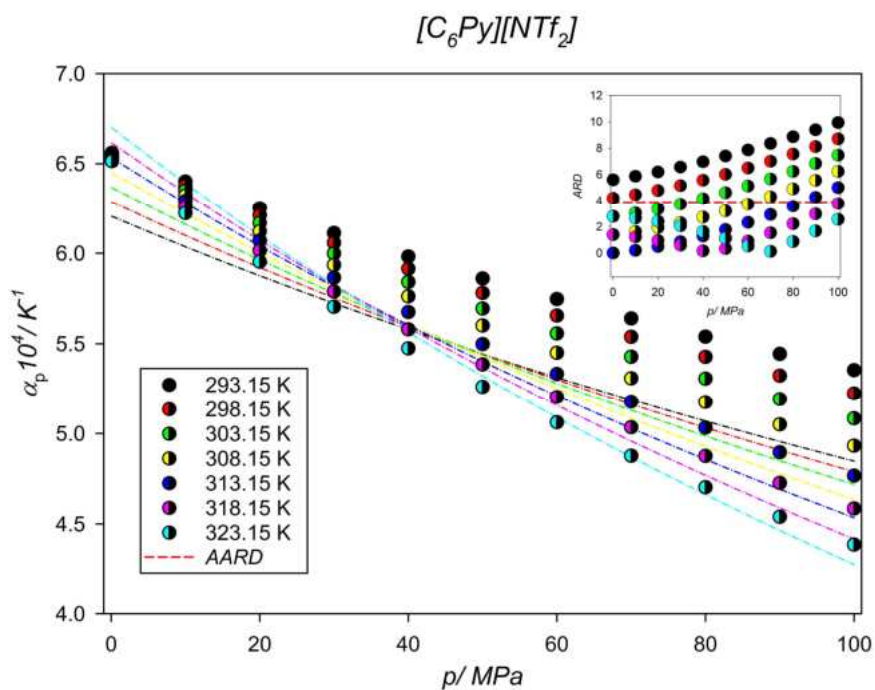
*AARD, średnie bezwzględne odchylenie procentowe jest definiowane jako: $AARD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_i \text{ otrzymane} - x_i \text{ literaturowe}}{x_i \text{ otrzymane}} \right| \cdot 100$



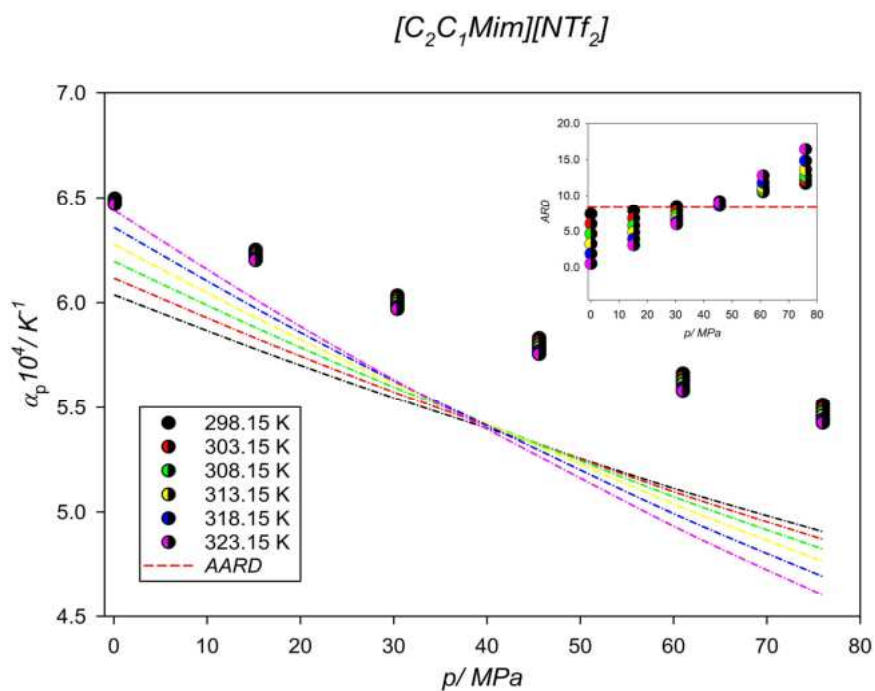
Wykres 30. Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej dla cieczy jonowej [2Hea][Pr] w przypadku metody CP-PC-SAFT.



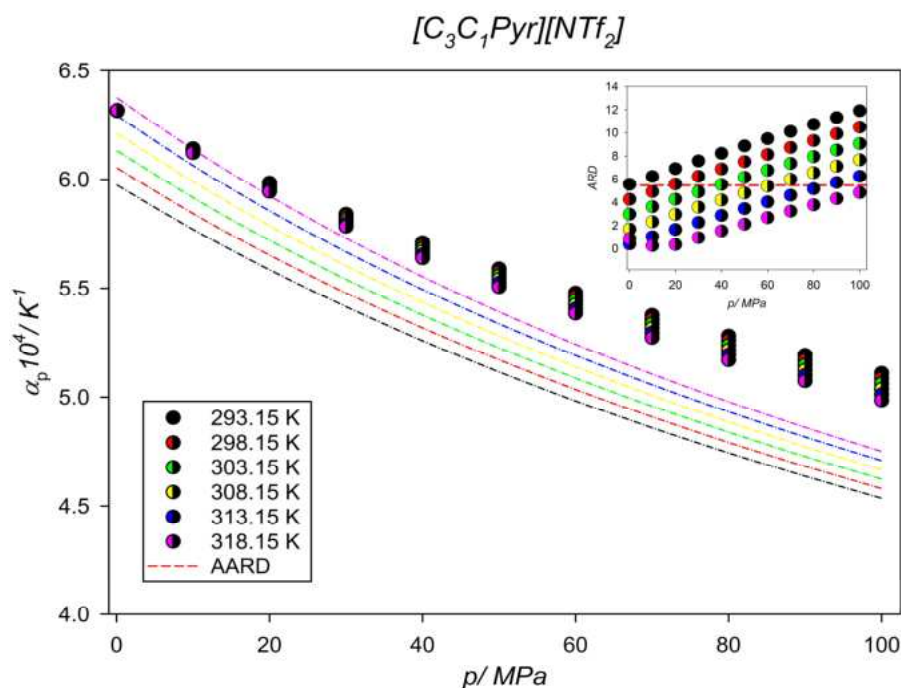
Wykres 31. Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej dla cieczy jonowej [C₂ImC₁OC₆][NTf₂] w przypadku metody CP-PC-SAFT.



Wykres 32. Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej dla cieczy jonowej $[C_6Py][NTf_2]$ w przypadku metody CP-PC-SAFT.



Wykres 33. Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej dla cieczy jonowej $[C_2C_1Mim][NTf_2]$ w przypadku metody CP-PC-SAFT.



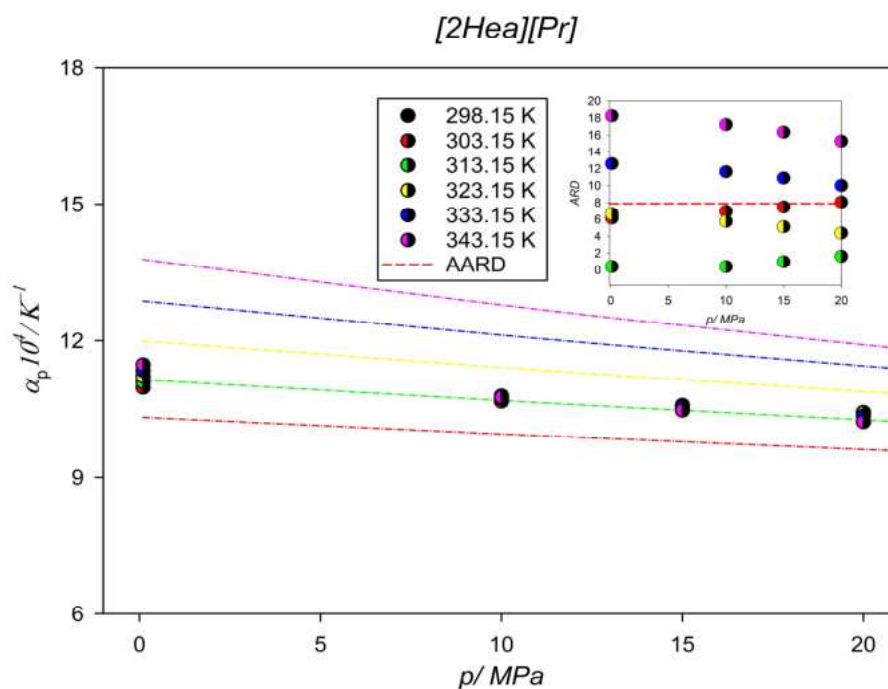
Wykres 34. Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej dla cieczy jonowej $[C_3C_1Pyr][NTf_2]$ w przypadku metody CP-PC-SAFT.

Pomimo znaczących rozbieżności względem wartości współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej α_p otrzymanym na podstawie gęstości eksperymentalnych a współczynnikiem izobarycznej rozszerzalności termicznej otrzymanym z metody CP-PC-SAFT uzyskano odwzorowanie izoterm zgodne z fizycznym zachowaniem się α_p .

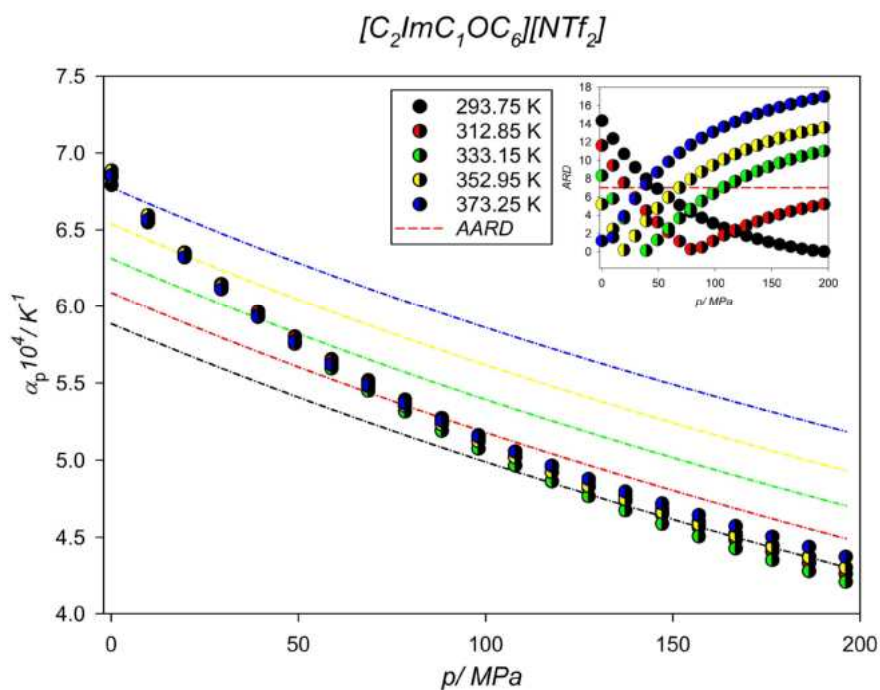
W przypadku sieci neuronowej typu *feed-forward*, pomimo precyzyjnych predykcji gęstości, uzyskane na jej podstawie pochodne termodynamiczne nie spełniają oczekiwanych kryteriów. **Wykresy 35-39** przedstawiają krzywe α_p dla analogicznych cieczy jonowych, co w metodzie CP-PC-SAFT czyli $[2Hea][Pr]$, $[C_2ImC_1OC_6][NTf_2]$, $[C_6Py][NTf_2]$, $[C_2C_1Im][NTf_2]$ oraz $[C_3C_1Pyr][NTf_2]$. Na przedstawionych wykresach punkty symbolizują dane eksperymentalne, przerywana linia ciągła: wyniki otrzymane za pomocą sieci neuronowej.

Jednym z potencjalnych czynników wpływających na nieakceptowalne ciśnieniowe zależności pochodnych termodynamicznych otrzymanych z predykcji sieci neuronowej jest występowanie eksplodującego gradientu [174]. To zjawisko polega na nagłym wzroście wartości gradientów w trakcie propagacji sieci neuronowej typu *feed-forward*. Choć zrozumienie tego zjawiska jest złożone, istnieją istotne czynniki, które trzeba uwzględnić.

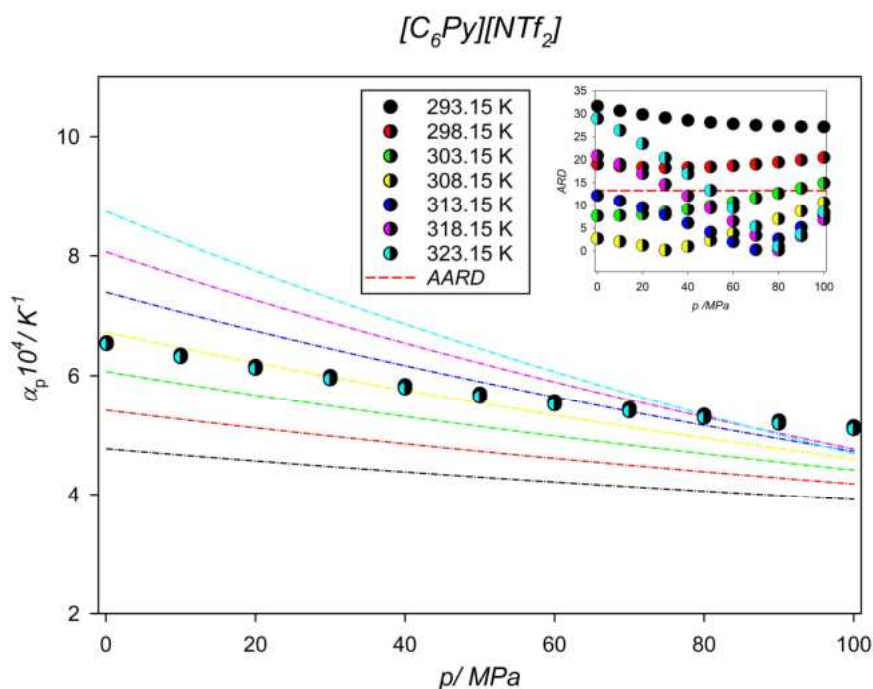
Jednym z nich jest stosunkowo niewielki rozmiar zestawu danych treningowych, co może wpływać na tę sytuację. W celu poprawienia działania sieci neuronowej, zastosowano regularyzację typu ℓ_2 [175]. Dodatkowo przeprowadzono eksperymenty z różnymi metodami inicjalizacji wag, takimi jak inicjalizacja He i Xaviera [176]. Niestety, mimo wprowadzenia do architektury sieci neuronowej tych technik, nie zaobserwowano istotnej poprawy wyników obliczeń pochodnych termodynamicznych.



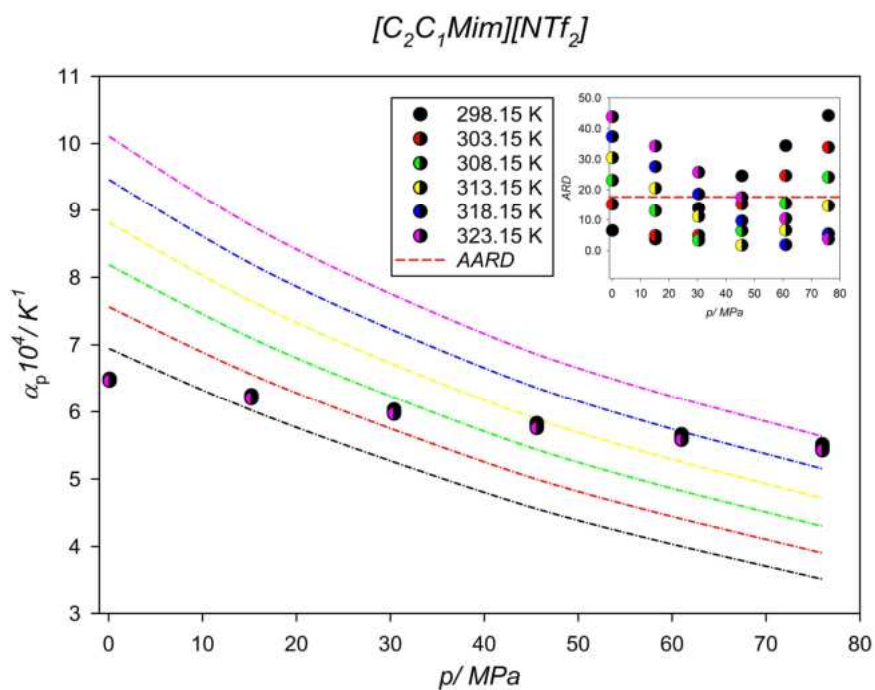
Wykres 35. Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej dla cieczy jonowej $[2Hea][Pr]$ w przypadku sieci neuronowej.



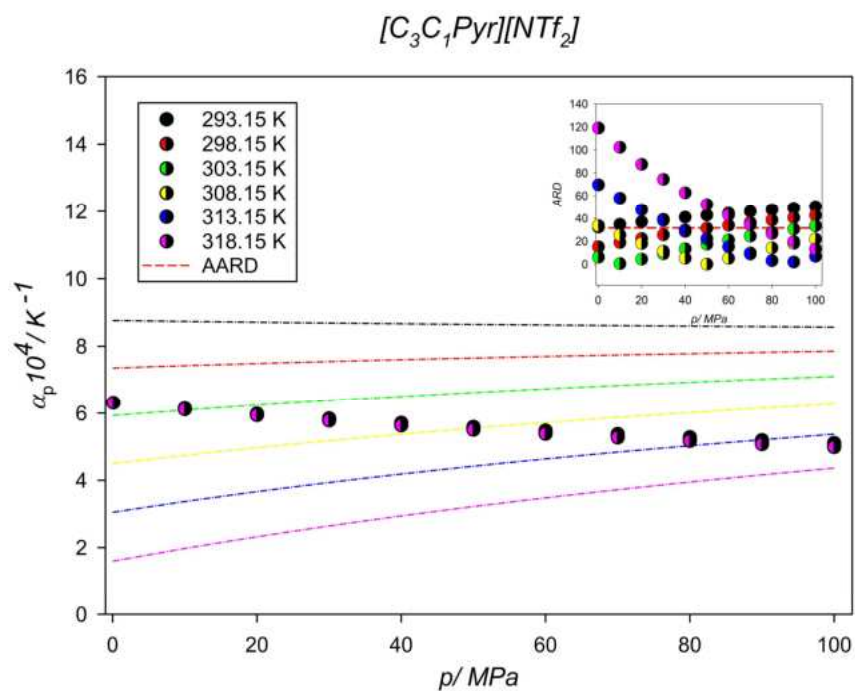
Wykres 36. Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej dla cieczy jonowej $[C_2ImC_1OC_6][NTf_2]$ w przypadku sieci neuronowej.



Wykres 37. Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej dla cieczy jonowej $[C_6Py][NTf_2]$ w przypadku sieci neuronowej.



Wykres 38. Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej dla cieczy jonowej $[C_2C_1Im][NTf_2]$ w przypadku sieci neuronowej.



Wykres 39. Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej dla cieczy jonowej $[C_3C_1Pyr][NTf_2]$ w przypadku sieci neuronowej.

Należy podkreślić, że proces treningu i walidacji sieci neuronowej opierał się na ograniczonym zbiorze danych. Użycie tylko 3125 punktów treningowych w przypadku sieci *feed-forward* może skutkować pewnymi niedoskonałościami, takimi jak wrażliwość sieci na rozkład tych danych treningowych. Ponadto, niewielki rozmiar zbioru treningowego wprowadza deterministyczny szum. Chociaż wpływ tego szumu na samą gęstość jest minimalny, to analityczne pochodne stają się bardziej podatne na fluktuacje i szum, co prowadzi do uzyskiwania wyników pozbawionych fizycznej interpretacji dla istotnej wielkości jaką jest współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej. Na wykresach zamieszczonych w **dodatku 6.2.** zilustrowano wartości współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej uzyskanych za pomocą metody akustycznej dla analizowanych cieczy jonowych w dwóch przypadkach: gęstość eksperymentalna - prędkość dźwięku uzyskana na podstawie metody uczenia maszynowego oraz kombinacja gęstość otrzymana z metody uczenia maszynowego - prędkość otrzymana z metody uczenia maszynowego. W celu zachowania przejrzystości wykresów zaprezentowano dla każdej z cieczy jonowej tylko dwie skrajne izotermy.

Niedostateczna ilość danych treningowych stanowi istotne wyzwanie dla precyzyjnego modelowania rozkładu prawdopodobieństwa. W analizowanych danych obserwuje się wyraźne uprzywilejowanie kationu $[C_4Mim]^+$ oraz anionu $[NTf_2]^-$, co jest istotne z punktu widzenia analizy danych i wymaga uwagi w kontekście modelowania rozkładów prawdopodobieństwa. Dostępne dane literaturowe jednoznacznie wskazują, że kation $[C_4Mim]^+$ oraz anion $[NTf_2]^-$ wykazują wyższą częstotliwość występowania w analizowanym kontekście. Niestety, taka dominacja kationu $[C_4Mim]^+$ i anionu $[NTf_2]^-$ w przypadku danych literaturowych prowadzi do pewnej nieproporcjonalności w zestawie danych uczących. Jest to istotne z punktu widzenia jakości danych treningowych, a może wpływać na rezultaty i reprezentatywność modeli opracowanych na ich podstawie.

Chociaż literatura dotycząca prędkości dźwięku i gęstości w ciekłych węglowodorach oraz cieczach jonowych jest stosunkowo bogata, to należy zauważyć, że istnieje podejrzenie celowego pomijania w pracach badawczych wartości pochodnych obliczonych na podstawie gęstości, w szczególności w przypadku współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej α_p . W rozpatrywanych w tej dysertacji tylko nieliczne grupy badawcze, oprócz prezentowania danych dotyczących gęstości, przedstawiają również wartości współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej. Ponadto, należy zaznaczyć, że w literaturze dotyczącej

przewidywania gęstości przy użyciu różnych metod uczenia maszynowego, w tym sieci neuronowych, nie odnotowano prób obliczania wspomnianych współczynników termodynamicznych na podstawie gęstości oszacowanych za pomocą sztucznej inteligencji, jak to miało miejsce w pracach takich jak [177], gdzie analizowano ciecze jonowe oraz w przypadku ciekłych węglowodorów [178,179].

W związku z powyższym zasadne staje się:

- badanie i rozwijanie istniejących technik uczenia maszynowego w celu zoptymalizowania obliczeń numerycznych lub wykorzystania równań, takich jak równanie Taita, w celu uzyskania spójności uzyskanych pochodnych termodynamicznych z ich zachowaniem fizycznym;
- obliczenie współczynnika α_p bezpośrednio przy użyciu sieci neuronowej lub innego modelu uczenia maszynowego, który zostanie wytrenowany na podstawie wartości pochodnych obliczonych bezpośrednio z literaturowych danych gęstości (tj. współczynniki termodynamiczne same w sobie traktowane jako dane uczące i treningowe).

Zidentyfikowane błędy, zwłaszcza dotyczące pochodnych, wymagają szczególnej uwagi i opracowania odpowiednich strategii korekcyjnych. Jednakże, analiza dotychczasowych wyników potwierdza, że sieć typu *feed-forward* stanowi użyteczne narzędzie w predykcji istotnych termodynamicznych własności charakteryzujących ciecze jonowe takich jak prędkość dźwięku oraz gęstość. Pomimo pewnych błędów generowanych przez sieć neuronową przy ograniczonej ilości danych, prezentuje ona obiecujący kierunek rozwoju. Szczególnie istotne jest zauważenie, że prostota architektury zaproponowanej sieci neuronowej, składającej się z warstw jednokierunkowych, przyczynia się do jej efektywności numerycznej, zwłaszcza w przypadku dużej ilości danych treningowych.

Podsumowując, wśród opisanych w tej dysertacji metod, żadna nie potrafiła odwzorować w sposób poprawny przecinania się izoterm w wąskim zakresie ciśnień, co jest cechą charakteryzującą współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej. O ile równanie stanu typu CP-PC-SAFT pozwoliło na akceptowalne odwzorowanie współczynnika ściśliwości izotermicznej, o tyle CP-PC-SAFT nie był w stanie poprawnie odwzorować wymienionego wyżej zjawiska przecinania się izoterm współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej. W przypadku metod uczenia maszynowego i głębokiego, sytuacja wyglądała gorzej - metody te nie potrafiły na podstawie różniczkowania gęstości otrzymanych za pomocą metod

uczenia maszynowego i sieci neuronowych w sposób poprawny odwzorować współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej. Dopiero użycie metody akustycznej w kombinacji: dane prędkości dźwięku uzyskane na drodze predykcji – gęstości eksperymentalne pozwoliły na poprawne odwzorowanie izoterm.

V. Podsumowanie

W niniejszej dysertacji wykazano, że cztery różne metody obliczeniowe, tj. równanie stanu typu CP-PC-SAFT, metoda spinodalna, wielowarstwowe sieci neuronowe oraz klasyczne uczenie maszynowe, mogą być skutecznie wykorzystywane do prognozowania prędkości dźwięku w przypadku związków chemicznych jakimi są ciecze jonowe. Ponadto, omówiono przewidywania dotyczące gęstości cieczy jonowych w zależności od ciśnienia i temperatury, wykazując, że metoda CP-PC-SAFT nie tylko umożliwiła uzyskanie dokładnych prognoz gęstości, ale również doprowadziła do uzyskania wartości współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej, α_p zgodnej z jej fizycznym zachowaniem. W pracy wprowadzono również nową, ulepszoną metodę znajdowania współczynnika izobarycznej pojemności cieplnej gazu doskonałego C_p^0 , którego dobre wyznaczenie warunkuje jakość otrzymywanych za pomocą CP-PC-SAFT danych.

W przypadku zastosowanej sieci neuronowej uzyskano po raz pierwszy precyzyjne przewidywania prędkości dźwięku oraz gęstości w szerokim zakresie zmienności ciśnienia i temperatury. Niemniej jednak wykazano, że niepowodzeniem zakończyła się próba uzyskania pochodnych termodynamicznych wywodzących się z danych uzyskanych za pomocą sieci neuronowej oraz metod uczenia maszynowego. W pracy zaproponowano także ulepszoną o regularyzację typu ℓ_2 oraz 25-krotny sprawdzian krzyżowy metodę implementacji sieci neuronowych. Warto zauważyć, że w dalszym badaniu tego zagadnienia uniknięto zjawiska przeuczenia modelu, który mógł być jednym z powodów uzyskania нефизycznych przebiegów izoterm α_p . Ponadto, wykazano, że w kontekście prognozowania gęstości zasadne byłoby skorzystanie z obszerniejszego zbioru danych, na których model mógłby się uczyć. Głównym celem niniejszej pracy było jednak osiągnięcie jak najwyższej jakości prognoz prędkości dźwięku w zależności od temperatury i ciśnienia.

W analizowanym kontekście, strategia adaptacji istniejącej architektury sieci neuronowej w celu prognozowania gęstości w zależności od ciśnienia i temperatury stanowiła dodatkowy aspekt badawczy. Należy zaznaczyć, że omawiane gęstości odnosiły się do tych cieczy jonowych, dla których dostępne były w literaturze przedmiotu dane prędkości dźwięku. Ponadto, kluczowym aspektem jest zauważenie, że w przeciwieństwie do względnie

ograniczonej liczby prac dotyczących prędkości dźwięku dla cieczy jonowych, zagadnienie przewidywań gęstości w zależności od ciśnienia i temperatury w tej klasie związków chemicznych zostało dotąd eksplorowane w literaturze przedmiotu w znacznie większym stopniu, jedynie pod ciśnieniem atmosferycznym.

Szczególnie interesujące jest to, że każda z tych metod ma odmienne podłoże teoretyczne, co pozwala na wyciąganie bardziej wszechstronnych wniosków dotyczących prędkości dźwięku cieczy jonowych w zakresie wysokich ciśnień oraz temperatur. Dzięki temu uzyskane wyniki poszerzają perspektywy analiz w tej dziedzinie, a także otwierają drzwi do dalszych eksploracji i integracji różnorodnych podejść modelowania.

Jak zostało to opisane w części dotyczącej pochodnych termodynamicznych, ze szczególnym uwzględnieniem współczynnika rozszerzalności izobarycznej metody uczenia maszynowego oraz sieć neuronowa są modelami najczęściej nieliniowymi, które generują szum a tym samym determinują błędne i nieakceptowalne zależności ciśnieniowe współczynnika rozszerzalności izobarycznej. Dodatkowo, jednym z potencjalnych powodów takiego stanu rzeczy może być niestabilność numeryczna użytych metod i ich podatność na szum. Jak na przykład w przypadku metody lasu losowego, która jest znana z podatności na przypadkowe fluktuacje danych oraz nieregularności w predykcjach. Z kolei model wzmacniany gradientowo drzew decyzyjnych (GBDT) może wykazywać wrażliwość na odstające dane. Modele KNN i SVR są wrażliwe na występowanie nawet subtelnych nieliniowości w danych wejściowych, co również może mieć wpływ na uzyskanie błędnych i nieakceptowalnych ciśnieniowych zależności współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej, α_p .

Kontynuując badania wykorzystujące modele oparte na uczeniu maszynowym i głębokim uczeniu, należy skoncentrować się na dokładnym odwzorowaniu danych eksperymentalnych, przy wykorzystaniu bardziej zaawansowanych podejść, takich jak sieci neuronowe o strukturze splotowej. Warto podkreślić, że chociaż w niniejszym opracowaniu zastosowano stosunkowo prostą architekturę sieci neuronowej, to głównym celem badawczym było wykazanie potencjału metod opartych na technikach uczenia maszynowego i uczenia głębokiego w obszarze termodynamicznych właściwości fazy skondensowanej.

Metoda spinodalna oraz równanie stanu CP-PC-SAFT nie umożliwiają identyfikacji obszarów, w których mają miejsce niepożądane zjawiska absorpcji fali akustycznej w cieczach, relaksacji ultradźwięków oraz dyspersji prędkości fal akustycznych. W przeciwieństwie do tych

metod, sieci neuronowe oraz metody uczenia maszynowego, po odpowiednim wytrenowaniu na dokładnie udokumentowanych i zweryfikowanych danych eksperymentalnych, mogą precyzyjnie rozróżnić obszary ciśnienia i temperatury, w których te niepożądane zjawiska występują. Kolejnym istotnym krokiem będzie zastosowanie metod opartych na sztucznej inteligencji do detekcji tych obszarów, zwłaszcza w przypadku cieczy organicznych, dla których dostępna jest obfita literatura badawcza.

Należy zwrócić uwagę na ogromny potencjał tych metod w kontekście analizy i przewidywania właściwości fizykochemicznych różnorodnych związków chemicznych (w tym cieczy jonowych) oraz ich mieszanin. Z tego względu istotne stają się dalsze, intensywne badania w tym kierunku, dążące do doskonalenia technik uczenia maszynowego oraz ich zastosowania w szerszym zakresie niż tylko predykcja danej wielkości termodynamicznej. Osiągnięcie lepszego zrozumienia i wykorzystania tych zaawansowanych narzędzi otworzy nowe możliwości w eksploracji skomplikowanych aspektów zachowania się cieczy jonowych oraz innych ciekłych układów w warunkach zmiennego ciśnienia i temperatury.

Reasumując, w niniejszej dysertacji:

- celem przewidywania prędkości dźwięku oraz gęstości w zakresie zmiennej temperatury i ciśnienia wykorzystano cztery modele teoretyczne w celu przewidywania zarówno prędkości dźwięku jak i gęstości analizowanych w pracy cieczy jonowych w funkcji ciśnienia oraz temperatury. Wykorzystano następujące modele: metodę spinodalną, równanie stanu CP-PC-SAFT, wielowarstwową sieć neuronową typu *feed-forward* oraz w ramach czwartej metody klasyczne uczenie maszynowe;
- wyznaczono za pomocą wyżej wymienionych modeli prędkość dźwięku oraz gęstość szeregu cieczy jonowych w funkcji ciśnienia i temperatury;
- w niniejszej dysertacji wykazano, że zaproponowane metody pozwalają na uzyskanie dokładnych predykcji prędkości dźwięku oraz gęstości.
- wykazano słabe strony modeli opartych o sieci neuronowe i uczenie maszynowe, które szczególnie w obszarze przewidywania wielkości termodynamicznych cieczy są często pomijane w literaturze przedmiotu. Dopiero użycie metody akustycznej dla danych prędkości dźwięku uzyskanych na podstawie metod uczenia maszynowego/głębokiego oraz gęstości eksperymentalnej pozwoliły na odwzorowanie przebiegu izoterm

rozszerzalności termicznej w funkcji ciśnienia dla opisanych w niniejszej dysertacji cieczy jonowych.

- postawiono hipotezę, iż poprawne wyznaczenie gęstości zarówno na drodze eksperymentu, jak i predykcji wydaje się kluczowe w kontekście wyznaczania pochodnych termodynamicznych, w szczególności współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej, który staje się tym samym parametrem warunkującym w istocie poprawność wyznaczonych danych. W pracy wykazano, że hipoteza ta jest poprawna w kontekście metod uczenia maszynowego, które pomimo dokładnych predykcji gęstości, nie były w stanie poprawnie odwzorować wartości współczynników izobarycznej rozszerzalności termicznej rozpatrywanych cieczy jonowych.

VI. Bibliografia

- [1] M.R. Riazi, G.A. Mansoori, *Use of the velocity of sound in predicting the PVT relations* Fluid Phase Equilibria 90(2) (1993) 251–64. 10.1016/0378-3812(93)85067-V.
- [2] M.E. Tat, J.H. Van Gerpen, *Speed of sound and isentropic bulk modulus of alkyl monoesters at elevated temperatures and pressures*, Journal of the American Oil Chemists' Society 80(12) (2003) 1249–56. 10.1007/s11746-003-0850-6.
- [3] J. Suchodolski, J. Feder-Kubis, A. Krasowska, *Antifungal activity of ionic liquids based on (-)-menthol: a mechanism study* Microbiological Research 197 (2017) 56–64. 10.1016/j.micres.2016.12.008.
- [4] J.L. Anthony, S. Aki, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, *Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture* International Journal of Environmental Technology and Management 4(1–2) (2004) 105–15. 10.1504/ijetm.2004.004624.
- [5] A.J. Greer, J. Jacquemin, C. Hardacre, *Industrial Applications of Ionic Liquids*, Molecules, Vol. 25, 2020. 10.3390/molecules25215207
- [6] M. Dzida, E. Zorębski, M. Zorębski, M. Żarska, M. Geppert-Rybczyńska, M. Chorążewski, J. Jacquemin, I. Cibulka, *Speed of Sound and Ultrasound Absorption in Ionic Liquids*, Chemical Reviews 117(5) (2017) 3883–929. 10.1021/acs.chemrev.5b00733.
- [7] J. Pilarz, I. Polishuk, M. Chorążewski, *Prediction of sound velocity for selected ionic liquids using a multilayer feed-forward neural network*, Journal of Molecular Liquids 347 (2022). 10.1016/j.molliq.2021.118376.
- [8] J. Gross, G. Sadowski, *Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules*, Industrial and Engineering Chemistry Research 40(4) (2001) 1244–60. 10.1021/ie0003887.
- [9] G. Aurelien, *Hands-on machine learning with Scikit-Learn, Keras and TensorFlow: concepts, tools, and techniques to build intelligent systems*, 2 nd, O'Reilly, CA 95472, 2020.
- [10] J. Koronacki, J. Ćwik, *Statystyczne systemy uczące się*, wydanie 2, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa, 2015.
- [11] D.P. Russo, K.M. Zorn, A.M. Clark, H. Zhu, S. Ekins, *Comparing Multiple Machine Learning Algorithms and Metrics for Estrogen Receptor Binding Prediction*, Molecular Pharmaceutics 15(10) (2018) 4361–70. 10.1021/acs.molpharmaceut.8b00546.
- [12] M. I. Jordan, T. M. Mitchell, *Machine learning: Trends, perspectives, and prospects* Science 349(6245) (2015) 255–60. DOI: 10.1126/science.aaa8415.
- [13] D.A. Otchere, T.O.A. Ganat, J.O. Ojero, B.N. Tackie-Otoo, M.Y. Taki, *Application of gradient boosting regression model for the evaluation of feature selection techniques in*

- improving reservoir characterisation predictions*, Journal of Petroleum Science and Engineering 208(December 2020) (2022) 109244. 10.1016/j.petrol.2021.109244.
- [14] S. Dabiri, M. Abbas, *Evaluation of the Gradient Boosting of Regression Trees Method on Estimating the Car Following Behavior Transportation Research*, Record 2672(45)(1) (2018) 136–146. 10.1177/0361198118772689.
- [15] K. Taunk, 2019 *A Brief Review of Nearest Neighbor Algorithm for Learning and Classification*, International Conference on Intelligent Computing and Control Systems, ICCS 2019 (Iciccs) (2019) 1255–60. 10.1109/ICCS45141.2019.9065747.
- [16] A. Baghban, M.N. Kardani, S. Habibzadeh, *Prediction viscosity of ionic liquids using a hybrid LSSVM and group contribution method*, Journal of Molecular Liquids 236 (2017) 452–64. 10.1016/j.molliq.2017.04.019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.019>.
- [17] G. Biau, E. Scornet, *A random forest guided tour* Test 25(2) (2016) 197–227. 10.1007/s11749-016-0481-7.
- [18] Z. Arif Ali, Z. H. Abduljabbar, H. A. Tahir, A. Bibo Sallow, S.M. Almufti, *Exploring the Power of eXtreme Gradient Boosting Algorithm in Machine Learning: a Review* Academic Journal of Nawroz University 12(2) (2023) 320–34. 10.25007/ajnu.v12n2a1612.
- [19] S. Koutsoukos, F. Philippi, F. Malaret, T. Welton, *A review on machine learning algorithms for the ionic liquid chemical space*, Chemical Science 12(20) (2021) 6820–43. 10.1039/d1sc01000j.
- [20] B. Jasiok, E.B. Postnikov, I.Y. Pikalov, M. Chorążewski, *Prediction of the speed of sound in ionic liquids as a function of pressure*, Journal of Molecular Liquids 363 (2022). 10.1016/j.molliq.2022.119792.
- [21] M. Chorążewski, E.B. Postnikov, B. Jasiok, Y. V. Nedyalkov, J. Jacquemin, *A Fluctuation Equation of State for Prediction of High-Pressure Densities of Ionic Liquids* Scientific Reports 7(1) (2017) 1–9. 10.1038/s41598-017-06225-9.
- [22] B. Jasiok, E.B. Postnikov, M. Chorążewski, *The prediction of high-pressure densities of different fuels using fluctuation theory-based Tait-like equation of state* Fuel 219 (2018) 176–81. 10.1016/j.fuel.2018.01.091.
- [23] K.G. Joback, G. Stephanopoulos, *Designing Molecules Possessing Desired Physical Property Values Volume I* Proceedings of FOCAPD'89, Austin, Texas 11 (1989) 631–6.
- [24] K.G. Joback, R.C. Reid, *Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions* Chemical Engineering Communications 57(1–6) (1987) 233–43. 10.1080/00986448708960487.
- [25] Y. Qiao, Y. Ma, Y. Huo, P. Ma, S. Xia, *A group contribution method to estimate the densities of ionic liquids*, Journal of Chemical Thermodynamics 42(7) (2010) 852–5. 10.1016/j.jct.2010.02.007.
- [26] C.H.H. Ke-Jun Wu, Qiao-Li Chen, *Speed of Sound of Ionic Liquids: Database, Estimation, and its Application for Thermal Conductivity Prediction*, AIChE Journal

- 60(3) (2014) 1120–31. 10.1002/aic.
- [27] R. Haghbakhsh, S. Keshtkari, S. Raeissi, *Simple estimations of the speed of sound in ionic liquids, with and without any physical property data available* Fluid Phase Equilibria 503 (2020) 112291. 10.1016/j.fluid.2019.112291.
- [28] Katritzky, A. R., Lobanov, V. S., & Karelson, M. (1995). *QSPR: the correlation and quantitative prediction of chemical and physical properties from structure*. Chemical Society Reviews, 24(4), 279-287. 10.1039/CS9952400279
- [29] K. Padászyński, *Extensive Databases and Group Contribution QSPRs of Ionic Liquid Properties. 3: Surface Tension* Industrial and Engineering Chemistry Research 60(15) (2021) 5705–20. 10.1021/acs.iecr.1c00783.
- [30] K. Padászyński, K. Kłębowski, M. Królikowska, *Predicting melting point of ionic liquids using QSPR approach: Literature review and new models*, Journal of Molecular Liquids 344 (2021). 10.1016/j.molliq.2021.117631.
- [31] V. Govinda, T. Vasantha, I. Khan, P. Venkatesu, *Effect of the Alkyl Chain Length of the Cation on the Interactions between Water and Ammonium-Based Ionic Liquids: Experimental and COSMO-RS*, Studies Industrial and Engineering Chemistry Research 54(36) (2015) 9013–26. 10.1021/acs.iecr.5b01796.
- [32] B.K. Chennuri, V. LoSETTY, C.D. Wilfred, R.L. Gardas, *Thermophysical properties of N-phenyl-N-ethanol ammonium carboxylate based ionic liquids: Measurements, correlations and COSMO-RS study*, Journal of Molecular Liquids 241 (2017) 246–54. 10.1016/j.molliq.2017.06.010.
- [33] T.F. Sun, C.A. Ten Seldam, P.J. Kortbeek, N.J. Trappeniers, S.N. Biswas, *Acoustic and Thermodynamic Properties of Ethanol from 273.15 to 333.15 K and up to 280 MPa*, Physics and Chemistry of Liquids 18(2) (1988) 107–16. 10.1080/00319108808078584.
- [34] Y.S. Shoitov, N.F. Otpushchennikov, *Pressure dependence of the speed of sound in liquids*, Soviet Physics Journal 11 (1968) 129–30. 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [35] V. García Baonza, M. Cáceres, J. Núñez, *The spinodal as a reference curve for the high-pressure volumetric behavior of liquids*, Chemical Physics Letters 216(3–6) (1993) 579–84. 10.1016/0009-2614(93)90146-R.
- [36] P. Pruzan, *Pressure dependence of expansivity in the liquid hexane as a model for liquids* Journal de Physique Lettres 45(6) (1984) 273–8. 10.1051/jphyslet:01984004506027300.
- [37] I. Polishuk, *Implementation of CP-PC-SAFT for Predicting Thermodynamic Properties and Gas Solubility in 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids without Fitting Binary Parameters*, Industrial and Engineering Chemistry Research 56(27) (2017) 7845–57. 10.1021/acs.iecr.7b01846.
- [38] H. Lubarsky, I. Polishuk, *Implementation of the critical point-based revised PC-SAFT for modelling thermodynamic properties of aromatic and haloaromatic compounds*, Journal of Supercritical Fluids 97 (2015) 133–44. 10.1016/j.supflu.2014.10.016.
- [39] J.A. Sarabando, P.J.M. Magano, A.G.M. Ferreira, J.B. Santos, P.J. Carvalho, S. Mattedi, I.M.A. Fonseca, *Influence of temperature and pressure on the density and speed of sound*

- of 2-hydroxyethylammonium propionate ionic liquid*, The Journal of Chemical Thermodynamics 122 (2018) 183–93. 10.1016/j.jct.2018.03.016.
- [40] J.A. Sarabando, P.J.M. Magano, A.G.M. Ferreira, J.B. Santos, P.J. Carvalho, S. Mattedi, I.M.A. Fonseca, M. Santos, *Influence of temperature and pressure on the density and speed of sound of N-ethyl-2-hydroxyethylammonium propionate ionic liquid*, The Journal of Chemical Thermodynamics 131 (2019) 303–13. 10.1016/j.jct.2018.11.005.
- [41] J. Safarov, M. Geppert-Rybczyńska, I. Kul, E. Hassel, *Thermophysical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate over a wide range of temperatures and pressures*, Fluid Phase Equilibria 383 (2014) 144–55. 10.1016/j.fluid.2014.10.015.
- [42] F. Yebra, K. Zemánková, J. Troncoso, *Speed of sound in ionic liquids with a common ion as a function of pressure and temperature*, Journal of Chemical Thermodynamics 116 (2018) 235–40. 10.1016/j.jct.2017.09.009.
- [43] M. Musiał, M. Zorębski, M. Dzida, J. Safarov, E. Zorębski, E. Hassel, *High pressure speed of sound and related properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate*, Journal of Molecular Liquids 276 (2019) 885–96. 10.1016/j.molliq.2018.12.005.
- [44] R.G. De Azevedo, J.M.S.S. Esperança, V. Najdanovic-Visak, Z.P. Visak, H.J.R. Guedes, M.N. Da Ponte, L.P.N. Rebelo, *Thermophysical and Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate over an Extended Pressure Range*, Journal of Chemical and Engineering Data 50(3) (2005) 997–1008. 10.1021/jc049534w.
- [45] H. Schmidt, M. Stephan, J. Safarov, I. Kul, J. Nocke, I.M. Abdulagatov, E. Hassel, *Experimental study of the density and viscosity of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate*, Journal of Chemical Thermodynamics 47 (2012) 68–75. 10.1016/j.jct.2011.09.027.
- [46] M. Dzida, M. Musiał, E. Zorębski, S. Jęzak, J. Skowronek, K. Malarz, A. Mrozek-Wilczkiewicz, R. Musiol, A. Cyranka, M. Świątek, *Comparative Study of the High Pressure Thermophysical Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium and 1,3-Diethylimidazolium Ethyl Sulfates for Use as Sustainable and Efficient Hydraulic Fluids* ACS Sustainable Chemistry and Engineering 6(8) (2018) 10934–43. 10.1021/acssuschemeng.8b02318.
- [47] J. Safarov, C. Bussemer, A. Aliyev, *High-temperature and high-pressure (p , ρ , T) measurements and derived thermodynamic properties of 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate*, Journal of the Serbian Chemical Society, 85(2) (2020) 237–50. 10.2298/JSC190528076S.
- [48] M. Musiał, E. Zorębski, M. Zorębski, M. Dzida, *High-pressure speed of sound and related thermodynamic properties of N-alkylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides*, Journal of Molecular Liquids 310 (2020) H 0–7. 10.1016/j.molliq.2020.113188.
- [49] M. Musiał, M. Kuczak, A. Mrozek-Wilczkiewicz, R. Musiol, E. Zorębski, M. Dzida, *Trisubstituted Imidazolium-Based Ionic Liquids as Innovative Heat Transfer Media in Sustainable Energy Systems*, ACS Sustainable Chemistry and Engineering 6(6) (2018) 7960–8. 10.1021/acssuschemeng.8b01317.

- [50] M. Dzida, M. Chorążewski, M. Geppert-Rybczyńska, E. Zorębski, M. Zorębski, M. Żarska, B. Czech, *Speed of Sound and Adiabatic Compressibility of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide under Pressures up to 100 MPa*, Journal of Chemical and Engineering Data 58(6) (2013) 1571–6. 10.1021/je301192s.
- [51] J.M.S.S. Esperança, Z.P. Visak, N. V. Plechkova, K.R. Seddon, H.J.R. Guedes, L.P.N. Rebelo, *Density, Speed of Sound, and Derived Thermodynamic Properties of Ionic Liquids over an Extended Pressure Range. 4. [C₃mim][NTf₂] and [C₅mim][NTf₂]*, Journal of Chemical and Engineering Data 51(6) (2006) 2009–15. 10.1021/je060203o.
- [52] M. Musiał, K. Malarz, A. Mrozek-Wilczkiewicz, R. Musioł, E. Zorębski, M. Dzida (2017). *Pyrrrolidinium-based ionic liquids as sustainable media in heat-transfer processes*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5(11), 11024-11033.
- [53] M. Dzida, M. Musiał, E. Zorębski, M. Zorębski, J. Jacquemin, P. Z. Goodrich, M. Wojnarowska, M. Paluch, *Comparative study of effect of alkyl chain length on thermophysical characteristics of five N-alkylpyridinium bis (trifluoromethylsulfonyl) imides with selected imidazolium-based ionic liquids*. Journal of Molecular Liquids, 278, 401-412 10.1016/j.molliq.2019.01.022.
- [54] J. Pilarz, J. Feder-Kubis, V. V. Melent'ev, O.S. Ryshkova, V.I. Korotkovskii, A.K. Radchenko, E.B. Postnikov, M. Chorążewski, I. Polishuk, *Speeds of sound in ionic liquids under elevated pressures. New experimental data and CP-PC-SAFT modelling* Journal of Molecular Liquids 303 (2020) 112669. 10.1016/j.molliq.2020.112669.
- [55] J. Pilarz, J. Feder-Kubis, E. Postnikov, V. V. Melent'ev, O.S. Ryshkova, V.I. Korotkovskii, A.K. Radchenko, M. Wasiak, I. Polishuk, M. Chorążewski, (2023). *Speeds of sound and densities in imidazolium-based ionic liquids under elevated pressures: New experimental data and modelling by spinodal method and CP-PC-SAFT*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 176, 106905. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106905>.
- [56] J. Safarov, D. Tuma, K. Müller, *Thermophysical properties of the paramagnetic ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate over an extended range of temperature and pressure*, Journal of Molecular Liquids 346 (2022) 117939. 10.1016/j.molliq.2021.117939.
- [57] P. Walden *Über die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze*. Bull Acad Imper Sci (St Petersburg) (1914) 8: 405–422.
- [58] T. Welton, *Ionic liquids: a brief history*, Biophysical Reviews 10(3) (2018) 691–706. 10.1007/s12551-018-0419-2.
- [59] R. Hayes, G.G. Warr, R. Atkin, *Structure and Nanostructure in Ionic Liquids*, Chemical Reviews 115(13) (2015) 6357–426. 10.1021/cr500411q.
- [60] K. Fumino, S. Reimann, R. Ludwig, *Probing molecular interaction in ionic liquids by low frequency spectroscopy: Coulomb energy, hydrogen bonding and dispersion forces*, Physical Chemistry Chemical Physics 16(40) (2014) 21903–29. 10.1039/c4cp01476f.
- [61] C. Hardacre, J.D. Holbrey, S.E.J. McMath, D.T. Bowron, A.K. Soper, *Structure of molten 1,3-dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction*, Journal of Chemical Physics 118(1) (2003) 273–8. 10.1063/1.1523917.

- [62] J.N. Canongia Lopes, M.F. Costa Gomes, A.A.H. Pádua, *Nonpolar, Polar, and Associating Solutes in Ionic Liquids*, Journal of Physical Chemistry B 110(34) (2006) 16816–8. 10.1021/jp063603r.
- [63] K. Fumino, R. Ludwig, *Analyzing the interaction energies between cation and anion in ionic liquids: The subtle balance between Coulomb forces and hydrogen bonding*, Journal of Molecular Liquids 192 (2014) 94–102. 10.1016/j.molliq.2013.07.009.
- [64] M.J. Earle, J.M.S.S. Esperança, M.A. Gilea, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, *The distillation and volatility of ionic liquids*, Nature 439(7078) (2006) 831–4. 10.1038/nature04451.
- [65] A.A. Fannin, D.A. Floreani, L.A. King, J.S. Landers, B.J. Piersma, D.J. Stech, R.L. Vaughn, J.S. Wilkes, J.L. Williams, *Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities*, Journal of Physical Chemistry 88(12) (1984) 2614–21. 10.1021/j150656a038.
- [66] K.M. Dieter, C.J. Dymek, N.E. Heimer, J.W. Rovang, J.S. Wilkes, *Ionic structure and interactions in 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride-aluminum chloride molten salts*, Journal of the American Chemical Society 110(9) (1988) 2722–6. 10.1021/ja00217a004.
- [67] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, *Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (13) (1992) 965–7. 10.1039/C39920000965.
- [68] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhomme, H. Pettersson, A. Azam, M. Grätzel, *The Performance and Stability of Ambient Temperature Molten Salts for Solar Cell Applications*, Journal of The Electrochemical Society 143(10) (1996) 3099–108. 10.1149/1.1837171.
- [69] P. Navia, J. Troncoso, L. Romani, *Isobaric Thermal Expansivity for Ionic Liquids with a Common Cation as a Function of Temperature and Pressure*, Journal of Chemical and Engineering Data 55(2) (2010) 590–4. 10.1021/jc900407u.
- [70] J. Pernak, I. Goc, *Protic ionic liquids with organic anion as wood preservative* 59 (2005) 473–5. 10.1515/HF.2005.078.
- [71] D. Hodyna, V. Kovalishyn, I. Semenyuta, V. Blagodatnyi, S. Rogalsky, L. Metelytsia, *Imidazolium ionic liquids as effective antiseptics and disinfectants against drug resistant S. aureus: In silico and in vitro studies*, Computational Biology and Chemistry 73 (2018) 127–38. 10.1016/j.compbiolchem.2018.01.012.
- [72] Ł. Pałkowski, M. Karolak, A. Skrzypczak, M. Wojcieszaj, *Antimicrobial and Cytotoxic Activity of Novel Imidazolium-Based Ionic Liquids*, Molecules 27(6) (2022) 1974. <https://doi.org/10.3390/molecules27061974>.
- [73] F. Kubota, M. Goto, *Application of ionic liquids to solvent extraction Solvent Extraction Research and Development* 13(September) (2006) 23–36.
- [74] N. V. Plechkova, K.R. Seddon, *Applications of ionic liquids in the chemical industry*, Chemical Society Reviews 37(1) (2008) 123–50. 10.1039/b006677j.

- [75] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, J. Archer, C. John, *Electrodeposition of Chromium Black from Ionic Liquids*, Transactions of the Institute of Metal Finishing 82(1–2) (2004) 14–7. 10.1080/00202967.2004.11871547.
- [76] S. Moganty, J. Lee, *Hybrid ionic liquid electrolytes*, 2016. US PATENT.
- [77] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation*, Green Chemistry 3(4) (2001) 156–64. 10.1039/b103275p.
- [78] J.P. Hallett, T. Welton, *Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2*, Chemical Reviews 111(5) (2011) 3508–76. 10.1021/cr1003248.
- [79] V.V. Wadekar, *Ionic liquids as heat transfer fluids – An assessment using industrial exchanger geometries*, Applied Thermal Engineering 111 (2017) 1581–7. 10.1016/j.applthermaleng.2016.04.156.
- [80] M. Freemantle, *Ionic liquids make splash in industry*, Chemical and Engineering News 83(31) (2005) 33–8. 10.1021/cen-v083n031.p033.
- [81] J. Safarov, P. Nachhu, E. Hassel, K. Müller, *Thermophysical properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide in a wide range of temperatures and pressures*, Journal of Molecular Liquids 332 (2021). 10.1016/j.molliq.2021.115552.
- [82] M. Engelmann, H. Schmidt, J. Safarov, J. Nocke, E. Hassel, *Thermal properties of 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide at high pressures and temperatures*, Acta Chimica Slovaca 5(1) (2012) 86–94. 10.2478/v10188-012-0014-2.
- [83] A. Soto, *Ionic Liquids for Extraction Processes in Refinery-Related Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg 2016.
- [84] F. Kamal, B. Yann, B. Rachid, K. Charles, *Application of Ionic Liquids to Space Propulsion*, Applications of Ionic Liquids in Science and Technology (2011). 10.5772/23807.
- [85] K.R. Seddon, *A taste of the future*, Nature Materials 2(6) (2003) 363–5. 10.1038/nmat907.
- [86] B. Weyershausen, K. Hell, U. Hesse, *Ionic Liquids at Degussa: Catalyst Heterogenization in an Industrial Process* ACS Symposium Series 902 (2005) 133–43. 10.1021/bk-2005-0902.ch011.
- [87] R. S. Kalb (2020). *Toward industrialization of ionic liquids. In Commercial applications of ionic liquids* (pp. 261-282). Cham: Springer International Publishing.
- [88] E. Torralba-Calleja, J. Skinner, D. Gutiérrez-Tauste, *CO₂ Capture in Ionic Liquids: A Review of Solubilities and Experimental Methods*, Journal of Chemistry 2013 (2013). 10.1155/2013/473584.
- [89] A. Yokozeki, M.B. Shiflett, *Water Solubility in Ionic Liquids and Application to Absorption Cycles* Industrial and Engineering Chemistry Research 49(19) (2010) 9496–503. 10.1021/ie1011432.

- [90] S. Lago, P.A.G. Albo, S. Brignolo, *Speed of Sound Results in 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (R-1234yf) and trans-1,3,3,3-Tetrafluoropropene (R-1234ze(E)) in the Temperature Range of (260 to 360) K*, Journal of Chemical and Engineering Data 56(1) (2011) 161–3. 10.1021/je100896n.
- [91] A. Yokozeki, M.B. Shiflett, *Vapor–liquid equilibria of ammonia+ionic liquid mixtures*, Applied Energy 84(12) (2007) 1258–73. 10.1016/j.apenergy.2007.02.005.
- [92] A. Joseph, G. Żyła, V.I. Thomas, P.R. Nair, A.S. Padmanabhan, S. Mathew, *Paramagnetic ionic liquids for advanced applications: A review*, Journal of Molecular Liquids 218 (2016) 319–31. 10.1016/j.molliq.2016.02.086.
- [93] K.D. Clark, O. Nacham, J.A. Purslow, S.A. Pierson, J.L. Anderson, *Magnetic ionic liquids in analytical chemistry: A review*, Analytica Chimica Acta 934 (2016) 9–21. 10.1016/j.aca.2016.06.011.
- [94] S.H. Lee, S.H. Ha, C.Y. You, Y.M. Koo, *Recovery of magnetic ionic liquid [bmim]FeCl₄ using electromagnet*. Korean J. Chem. Eng. 24, 436–437 (2007). 10.1007/s11814-007-0075-x.
- [95] T. Peppel, M. Köckerling, M. Geppert-Rybczyńska, R. V. Ralys, J.K. Lehmann, S.P. Verevkin, A. Heintz, *Low-Viscosity Paramagnetic Ionic Liquids with Doubly Charged [Co(NCS)₄]₂₋ Ions*, Angewandte Chemie - International Edition 49(39) (2010) 7116–9. 10.1002/anie.201000709.
- [96] S.A. Kozlova, S.P. Verevkin, A. Heintz, T. Peppel, M. Köckerling, *Paramagnetic Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrabromidocobaltate(II): Activity Coefficients at Infinite Dilution of Organic Solutes and Crystal Structure*, Journal of Chemical and Engineering Data 54(5) (2009) 1524–8. 10.1021/je800846j.
- [97] J. Chester Swanson, *Pressure Coefficients of Acoustic Velocity for Nine Organic Liquids*, The Journal of Chemical Physics 2(10) (1934) 689–93. 10.1063/1.1749375.
- [98] W. Schaaffs, *Die Schallgeschwindigkeit in binären Flüssigkeitsgemischen und in Wasser. Molekularakustik: Eine Einführung in die Zusammenhänge Zwischen Ultraschall und Molekülstruktur in Flüssigkeiten und Gasen*, 284-312, 1963.
- [99] M. Greenspan, C.E. Tschiegg, *Speed of sound in water by a direct method*, Journal of Research of the National Bureau of Standards 59(4) (1957) 249. 10.6028/jres.059.028.
- [100] V.V. Zotov, Y.A. Neruchev, N.F. Otpushchennikov, *Some thermodynamic properties of n-heptane on the saturation line*, Journal of Engineering Physics 15 (1968) 1098–1099. doi.org/10.1007/BF00830017.
- [101] Y.A. Neruchev, M.F. Bolotnikov, V. V. Zotov, *Investigation of ultrasonic velocity in organic liquids on the saturation curve. High Temperature*, 43(2), 266–309. https://doi.org/10.1007/s10740-005-0067-7.
- [102] Z. Wang, A. Nur, *Ultrasonic velocities in pure hydrocarbons and mixtures*, The Journal of the Acoustical Society of America 89(6) (1991) 2725–30. 10.1121/1.400711.
- [103] Z. Wang, A.M. Nur, M.L. Batzle, *Acoustic Velocities in Petroleum Oils*, Journal of Petroleum Technology 42(2) (1990). 10.2118/18163-pa.

- [104] J.L. Daridon, B. Lagourette, J.P.E. Grolier, Daridon, J. L., B. Lagourette, and J-PE Grolier. *Experimental measurements of the speed of sound in n-hexane from 293 to 373 K and up to 150 MPa.*, International journal of thermophysics 19.1 (1998): 145-160. <https://doi.org/10.1023/A:1021403219658>.
- [105] J.L. Daridon, B. Lagourette, *Ultrasonic velocity of liquid tridecane and tetradecane as a function of temperature and pressure*, High Temperatures - High Pressures 32(1) (2000) 83–7. 10.1068/htwu396.
- [106] J.W. van Dael, A. van Itterbek, *Sound velocity measurements in liquid methane* Textile Research Journal 14(9) (1944) 282–92. 10.1177/004051754401400902.
- [107] R. Tsumura, G.C. Straty, *Speed of sound in saturated and compressed fluid ethane*, Cryogenics 17(4) (1977) 195–200. 10.1016/0011-2275(77)90165-5.
- [108] B. Younglowe, Journal of Research of the National Bureau of Standards 86(2) (1980) 165–70. 10.1139/v67-175.
- [109] R. Niepmann, *Thermodynamic properties of propane and n-butane 2. Speeds of sound in the liquid up to 60 MPa.*, The Journal of Chemical Thermodynamics, 16(9), 851-860. 10.1016/0021-9614(84)90032-6.
- [110] J.W.M. Boelhouwer, *Sound velocities in and adiabatic compressibilities of liquid alkanes at various temperatures and pressures*, Physica 34(3) (1967) 484–92. 10.1016/0031-8914(67)90016-X.
- [111] K. Takagi, P.K. Choi, K. Negishi, *Ultrasonic studies of relaxation in dichloromethane and dibromomethane with high-resolution Bragg reflection method*, Journal of the Acoustical Society of America 62(2) (1977) 354–60. 10.1121/1.381532.
- [112] J.R. Pellam, J.K. Galt, *Ultrasonic Propagation in Liquids: I. Application of Pulse Technique to Velocity and Absorption Measurements at 15 Megacycles*, The Journal of Chemical Physics 14(10) (1946) 608–14. 10.1063/1.1724072.
- [113] M. Chorążewski, M. Dzida, E. Zorębski, M. Zorębski, *Density, speed of sound, heat capacity, and related properties of 1-hexanol and 2-ethyl-1-butanol as function of temperature and pressure*, Journal of Chemical Thermodynamics 58 (2013) 389–97. 10.1016/j.jct.2012.09.027.
- [114] S. Dutour, B. Lagourette, J.L. Daridon, *High-pressure speed of sound, density and compressibility of heavy normal paraffins: C₂₈H₅₈ and C₃₆H₇₄*, Journal of Chemical Thermodynamics 34(4) (2002) 475–84. 10.1006/jcht.2001.0922.
- [115] Recio, José Manuel, José Manuel Menéndez, and Alberto Otero De la Roza, eds. *An introduction to high-pressure science and technology*. CRC Press, 2016.
- [116] D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, (2009). *Typology of polymers*. Properties of Polymers, 7-8.
- [117] M. Chorążewski, M. Skrzypek, *Thermodynamic and Acoustic Properties of 1, 3-Dibromopropane and 1, 5-Dibromopentane within the Temperature Range From 293K to 313K at Pressures up to 100MPa*. International Journal of Thermophysics 31 (2010): 26-41.

- [118] J. Skowronek, M. Dzida, E. Zorebski, M. Chorążewski, S. Jeżak, M. Żarska, M. Zorębski, P. Goodrich, J. Jacquemin, *High Pressure Speed of Sound and Related Thermodynamic Properties of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imides (from 1-Propyl- to 1-Hexyl-)*, *Journal of Chemical and Engineering Data* 61(11) (2016) 3794–805. 10.1021/acs.jced.6b00413.
- [119] M. Chorążewski, E.B. Postnikov, K. Oster, I. Polishuk, *Thermodynamic Properties of 1,2-Dichloroethane and 1,2-Dibromoethane under Elevated Pressures: Experimental Results and Predictions of a Novel DIPPR-Based Version of FT-EoS, PC-SAFT, and CP-PC-SAFT*, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 54(39) (2015) 9645–56. 10.1021/acs.iecr.5b02626.
- [120] V. V. Melent'ev, E.B. Postnikov, *Density and speed of sound of 3-chloroheptane in the range of temperatures 233.15–393.15 K and pressures up to 196.2 MPa*, *Chemical Data Collections* 28 (2020) 100451. 10.1016/j.cdc.2020.100451.
- [121] V. V. Melent'Ev, E.B. Postnikov, I. Polishuk, *Experimental Determination and Modeling Thermophysical Properties of 1-Chlorononane in a Wide Range of Conditions: Is It Possible To Predict a Contribution of Chlorine Atom?* *Industrial and Engineering Chemistry Research* 57(14) (2018) 5142–50. 10.1021/acs.iecr.8b00174.
- [122] J. Safarov, A. Guluzade, E. Hassel, *Thermophysical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate in a Wide Range of Temperatures and Pressures*, *Journal of Chemical and Engineering Data* (2019). 10.1021/acs.jced.8b00837.
- [123] A.R. Lowe, B. Jasiok, V. V. Melent'ev, O.S. Ryshkova, V.I. Korotkovskii, A.K. Radchenko, E.B. Postnikov, M. Spinnler, U. Ashurova, J. Safarov, E. Hassel, M. Chorążewski, *High-temperature and high-pressure thermophysical property measurements and thermodynamic modelling of an international oil standard: RAVENOL diesel rail injector calibration fluid*, *Fuel Processing Technology* 199(June 2019) (2020) 106220. 10.1016/j.fuproc.2019.106220.
- [124] J.H. Dymond, R. Malhotra, *The Tait equation: 100 years on*, *International Journal of Thermophysics* 9(6) (1988) 941–51. 10.1007/BF01133262.
- [125] V.S. Nanda, R. Simha, *Theoretical Interpretation of Tait Equation Parameters*, *The Journal of Chemical Physics* 41(6) (1964) 1884–5. 10.1063/1.1726176.
- [126] E., Wilhelm, (1975). *Pressure dependence of the isothermal compressibility and a modified form of the Tait equation*. *The Journal of Chemical Physics*, 63(8), 3379–3381. <https://doi.org/10.1063/1.431774>.
- [127] E.B. Postnikov, R.N. Belenkov, M. Chorążewski, *Combining the Tait equation with the phonon theory allows predicting the density of liquids up to the Gigapascal range*, *Scientific Reports* 13(1) (2023) 3766. 10.1038/s41598-023-30917-0.
- [128] C. Kittel, (2005). *Introduction to solid state physics*. John Wiley & sons, inc.
- [129] A. Asenbaum, C. Pruner, E. Wilhelm, (2014). *Ultrasonics 1: speed of ultrasound, isentropic compressibility and related properties of liquids*. Volume Properties: Liquids, Solutions and Vapours, 345-394.

- [130] J. Safarov, G. Huseynova, M. Bashirov, E. Hassel, I. Abdulagatov, *High temperatures and high pressures density measurements of 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate and Tait-type equation of state*, Journal of Molecular Liquids 238 (2017) 347–58. 10.1016/j.molliq.2017.05.013.
- [131] D. Matkowska, T. Hofman, *High-pressure volumetric properties of ionic liquids: 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [C₄mim][BF₄], 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate [C₄mim][MeSO₄] and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate, [C₂mim][EtSO₄]*, Journal of Molecular Liquids 165 (2012) 161–7. 10.1016/j.molliq.2011.11.004.
- [132] J. Safarov, C. Bussemer, A. Aliyev, (2020). *High-temperature and high-pressure (p, rho, T) measurements and derived thermodynamic properties of 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate*. Journal of the Serbian Chemical Society, 85(2), 237-250. 10.2298/JSC190528076S.
- [133] R. Gomes De Azevedo, J.M.S.S. Esperança, J. Szydłowski, Z.P. Visak, P.F. Pires, H.J.R. Guedes, L.P.N. Rebelo, (2005). *Thermophysical and thermodynamic properties of ionic liquids over an extended pressure range: [bmim][NTf₂] and [hmim][NTf₂]*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 37(9), 888–899. 10.1016/j.jct.2005.04.018.
- [134] M. Chorążewski, F. Dergal, T. Sawaya, I. Mokbel, J.P.E. Grolier, J. Jose, *Thermophysical properties of Normafluid (ISO 4113) over wide pressure and temperature ranges*, Fuel 105 (2013) 440–50. 10.1016/j.fuel.2012.05.059.
- [135] L. Ter Minassian, P. Pruzan, (1977). *High-pressure expansivity of materials determined by piezo-thermal analysis*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 9(4), 375–390. 10.1016/0021-9614(77)90059-3.
- [136] S.L. Randzio, J.P.E. Grolier, M. Chorążewski, *High-Pressure “Maxwell Relations” Measurements, Volume Properties: Liquids, Solutions and Vapours*, E. Wilhelm and TM Letcher. (2015): 414-438.
- [137] J.R. McNabb III, S. Fujita, A. Suzuki, *On Nernst’s Theorem and Compressibilities* Journal of Modern Physics 08(05) (2017) 839–43. 10.4236/jmp.2017.85052.
- [138] L.A. Davis, R.B. Gordon, *Compression of Mercury at High Pressure*, The Journal of Chemical Physics 46(7) (1967) 2650–60. 10.1063/1.1841095.
- [139] R.G. Seoane, S. Corderí, E. Gómez, N. Calvar, E.J. González, E.A. MacEdo, Á. Domínguez, *Temperature Dependence and Structural Influence on the Thermophysical Properties of Eleven Commercial Ionic Liquids*, Industrial and Engineering Chemistry Research 51(5) (2012) 2492–504. 10.1021/ie2029255.
- [140] T. Regueira, L. Lugo, J. Fernández, *Influence of the pressure, temperature, cation and anion on the volumetric properties of ionic liquids: New experimental values for two salts*, Journal of Chemical Thermodynamics 58 (2013) 440–8. 10.1016/j.jct.2012.10.004.
- [141] C. Kolbeck, J. Lehmann, K.R.J. Lovelock, T. Cremer, N. Paape, P. Wasserscheid, A.P. Fröba, F. Maier, H.P. Steinrück, *Density and Surface Tension of Ionic Liquids*, Journal of Physical Chemistry B 114(51) (2010) 17025–36. 10.1021/jp1068413.

- [142] R.J. Speedy, *Stability-limit conjecture. An interpretation of the properties of water*, Journal of Physical Chemistry 86(6) (1982) 982–91. 10.1021/j100395a030.
- [143] M.S. Wertheim, *Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics*, Journal of Statistical Physics 35(1–2) (1984) 19–34. 10.1007/BF01017362.
- [144] A. Gil-Villegas, A. Galindo, P.J. Whitehead, S.J. Mills, G. Jackson, A.N. Burgess, *Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range*, Journal of Chemical Physics 106(10) (1997) 4168–86. 10.1063/1.473101.
- [145] M.S. Wertheim, *Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization*, Journal of Statistical Physics 42(3–4) (1986) 477–92. 10.1007/BF01127722.
- [146] M. Chorążewski, K. Aim, I. Wichterle, J. Jacquemin, I. Polishuk, *High-pressure phase equilibrium in the {carbon dioxide (1) + 1-chloropropane (2)} binary system*, Journal of Chemical Thermodynamics 91 (2015) 165–71. 10.1016/j.jct.2015.07.039.
- [147] I. Polishuk, *A Modeling Framework for Predicting and Correlating Viscosities of Liquids in Wide Range of Conditions*, Industrial and Engineering Chemistry Research 54(27) (2015) 6999–7003. 10.1021/acs.iecr.5b01468.
- [148] I. V. Prikhod'ko, A.A. Samarov, A.M. Toikka, M. Farzaneh-Gord, *Prediction of Sound Speed in Natural-Gas Mixtures Using the CP-PC-SAFT Equation of State*, Theoretical Foundations of Chemical Engineering 54(6) (2020) 1267–75. 10.1134/S004057952006010X.
- [149] K. Padászyński, M. Królikowski, U. Domańska (2013). *Excess enthalpies of mixing of piperidinium ionic liquids with short-chain alcohols: measurements and PC-SAFT modeling*. The Journal of Physical Chemistry B, 117(14), 3884-3891.
- [150] X. Liang, B. Maribo-Mogensen, K. Thomsen, W. Yan, G.M. Kontogeorgis, *Approach to Improve Speed of Sound Calculation within PC-SAFT Framework*, Industrial and Engineering Chemistry Research 51(45) (2012) 14903–14. 10.1021/ie3018127.
- [151] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, *SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids*, Fluid Phase Equilibria 52(C) (1989) 31–8. 10.1016/0378-3812(89)80308-5.
- [152] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, *New reference equation of state for associating liquids*, Industrial and Engineering Chemistry Research 29(8) (1990) 1709–21. 10.1021/ie00104a021.
- [153] A. Mejía, C. Herdes, E.A. Müller, *Force Fields for Coarse-Grained Molecular Simulations from a Corresponding States Correlation*, Industrial and Engineering Chemistry Research 53(10) (2014) 4131–41. 10.1021/ie404247e.
- [154] J. Gross, G. Sadowski, *Application of the perturbed-chain SAFT equation of state to associating systems*. Industrial & engineering chemistry research, 41(22), 5510-5515.
- [155] I. Polishuk, *Standardized critical point-based numerical solution of statistical association*

- fluid theory parameters: The perturbed chain-statistical association fluid theory equation of state revisited*, Industrial and Engineering Chemistry Research Vol. 53, 2014. [dx.doi.org/10.1021/ie502633e](https://doi.org/10.1021/ie502633e).
- [156] M. Chorążewski, J. Troncoso, J. Jacquemin, *Thermodynamic Properties of Dichloromethane, Bromochloromethane, and Dibromomethane under Elevated Pressure: Experimental Results and SAFT-VR Mie Predictions*, Industrial and Engineering Chemistry Research 54(2) (2015) 720–30. [10.1021/ie5038903](https://doi.org/10.1021/ie5038903).
- [157] C. Held, L.F. Cameretti, G. Sadowski, *Modeling aqueous electrolyte solutions*, Fluid Phase Equilibria 270(1–2) (2008) 87–96. [10.1016/j.fluid.2008.06.010](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.06.010).
- [158] S.S. Chen, A. Kręglewski, *Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids.: I. Pure Fluids*, Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie 81(10) (1977) 1048–52. [10.1002/bbpc.19770811037](https://doi.org/10.1002/bbpc.19770811037).
- [159] K. Liu, Y. Wu, M.A. McHugh, H. Baled, R.M. Enick, B.D. Morreale, *Equation of state modeling of high-pressure, high-temperature hydrocarbon density data*, Journal of Supercritical Fluids 55(2) (2010) 701–11. [10.1016/j.supflu.2010.10.004](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.004).
- [160] I. Polishuk, R. Privat, J.N. Jaubert, *Novel methodology for analysis and evaluation of SAFT-type equations of state*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(38), 13875-13885.
- [161] Y. Sun, A. Laaksonen, X. Lu, X. Ji, *How to Detect Possible Pitfalls in ePC-SAFT Modeling. 2. Extension to Binary Mixtures of 96 Ionic Liquids with CO₂, H₂S, CO, O₂, CH₄, N₂, and H₂*, Industrial and Engineering Chemistry Research 59(49) (2020) 21579–91. [10.1021/acs.iecr.0c04485](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04485).
- [162] Y. Sun, Z. Zuo, A. Laaksonen, X. Lu, X. Ji, *How to detect possible pitfalls in ePC-SAFT modelling: Extension to ionic liquids*, Fluid Phase Equilibria 519 (2020) 112641. [10.1016/j.fluid.2020.112641](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112641).
- [163] W. Chen, L. Qiu, S. Liang, X. Zheng, D. Tang, *Measurement of thermal conductivities of [mmim]DMP/CH₃OH and [mmim]DMP/H₂O by freestanding sensor-based 3 ω technique*, Thermochimica Acta 560(654058) (2013) 1–6. [10.1016/j.tca.2013.02.020](https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.02.020).
- [164] Y.U. Paulechka, A.G. Kabo, A. V. Blokhin, G.J. Kabo, M.P. Shevelyova, *Heat Capacity of Ionic Liquids: Experimental Determination and Correlations with Molar Volume*, Journal of Chemical and Engineering Data 55(8) (2010) 2719–24. [10.1021/je900974u](https://doi.org/10.1021/je900974u).
- [165] M. Chorążewski, E.B. Postnikov, K. Oster, I. Polishuk, (2015). *Thermodynamic Properties of 1,2-Dichloroethane and 1,2-Dibromoethane under Elevated Pressures: Experimental Results and Predictions of a Novel DIPPR-Based Version of FT-EoS, PC-SAFT, and CP-PC-SAFT*. Industrial Engineering Chemistry Research, 54(39), 9645–9656. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02626>.
- [166] F. Shaahmadi, M.A. Anbaz, (2017). *The prediction of liquid-liquid equilibria for benzene/alkane/ionic liquids mixtures using intelligent models*. Journal of Molecular Liquids, 232, 396–407. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.108>.
- [167] T.E. Gartner, L. Zhang, P.M. Piaggi, R. Car, A.Z. Panagiotopoulo, P.G. Debenedet, (2020). *Signatures of a liquid–liquid transition in an ab initio deep neural network model*

- for water*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 117(42), 26040–26046. <https://doi.org/10.1073/pnas.2015440117>.
- [168] B.C. Ryu, S.Y. Hwang, S.S. Kang, J.W. Kang, D. Yang, (2023). *Group Contribution Based Graph Convolution Network: Predicting Vapor–Liquid Equilibrium with COSMO-SAC-ML*. International Journal of Thermophysics, 44(4). <https://doi.org/10.1007/s10765-022-03141-7>.
- [169] L. Neuendorf, P. Müller, K. Lammers, N. Kockmann, (2023). *Convolutional Neural Network (CNN)-Based Measurement of Properties in Liquid–Liquid Systems*. Processes, 11(5), 1521. <https://doi.org/10.3390/pr11051521>.
- [170] J.L. Neves, J.P. Braga, A.P. Braga, M.B. de Almeida, (2002). *Recurrent Neural Network Model to Retrieve the Long Range Spherical Potential Energy Function from Second Virial Coefficient*. Inverse Problems in Engineering, 10(2), 153–162. <https://doi.org/10.1080/10682760290004302>.
- [171] D. Hendrycks, K. Gimpel, *Gaussian error linear units (gelus)*. (2016) arXiv preprint arXiv:1606.08415.
- [172] I. Goodfellow, J. Bengio Yoshua, Courvil, *Deep Learning*, MIT Press, Cambridge, 2016.
- [173] D. Nowak, R.A. Bachorz, M. Hoffmann, *Neural Networks in the Design of Molecules with Affinity to Selected Protein Domains*, International Journal of Molecular Sciences 24(2) (2023). 10.3390/ijms24021762.
- [174] G. Philipp, D. Song, J.G. Carbonell, *The exploding gradient problem demystified-definition, prevalence, impact, origin, tradeoffs, and solutions*. arXiv preprint arXiv:1712.05577 (2017).
- [175] J. Bilmes, (2012). *Proceedings of the Twenty-Fifth Conference on Uncertainty in Artificial Intelligence* (2009). arXiv preprint arXiv:1206.3959.
- [176] L. Datta, (2020). *A survey on activation functions and their relation with xavier and he normal initialization*. arXiv preprint arXiv:2004.06632.
- [177] R. Haghbakhsh, H. Adib, P. Keshavarz, M. Koolivand, S. Keshtkari, *Development of an artificial neural network model for the prediction of hydrocarbon density at high-pressure, high-temperature conditions* Thermochemica Acta 551 (2013) 124–30. 10.1016/j.tca.2012.10.022.
- [178] M. Moosavi, N. Soltani, *Prediction of hydrocarbon densities using an artificial neural network–group contribution method up to high temperatures and pressures*, Thermochemica Acta 556 (2013) 89–96. 10.1016/j.tca.2013.01.038.
- [179] A. Mohebbi, M. Taheri, A. Soltani, *A neural network for predicting saturated liquid density using genetic algorithm for pure and mixed refrigerants* International Journal of Refrigeration 31(8) (2008) 1317–27. 10.1016/j.ijrefrig.2008.04.008.

VII. Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować następującym osobom:

- Sznupekowi za znaczący wkład i cenne uwagi podczas pisania dysertacji;
- Wszystkim osobom z zespołu Zastosowań Termodynamiki, w szczególności dr hab. Monice Geppert-Rybczyńskiej prof. UŚ oraz dr Alexandrowi Lowe za cenne uwagi i wskazówki dotyczące drogi naukowej;
- Pani dr hab. Joannie Feder-Kubis prof. PWr za możliwość współpracy, cenne uwagi oraz znaczącą pomoc przy opracowywaniu wspólnych publikacji;
- Karolinie, za cierpliwość;
- Mamie, za zrozumienie, cierpliwość oraz edycję tekstu;

VIII. Dodatek

Materiały dodatkowe

6.1. Kody i skrypty użyte do obliczeń.

Pod adresem [ThermodynamicsInAction \(github.com\)](https://github.com/ThermodynamicsInAction) udostępniono przykładowe implementacje skryptów i kodów metod predykcyjnych.

6.1.1. Kod w języku Python wykorzystujący sieć neuronową do predykcji gęstości (analogiczna struktura obowiązuje dla prędkości dźwięku).

```
#Załadowanie odpowiednich bibliotek

import numpy as np
import keras
from scikeras.wrappers import KerasRegressor
import pandas as pd
import seaborn as sns
from sklearn.metrics import r2_score
from sklearn.model_selection import cross_val_score
from sklearn.model_selection import train_test_split
from sklearn.model_selection import cross_val_predict
from sklearn.model_selection import KFold
from sklearn.metrics import mean_squared_error

#wczytanie I zapis pliku csv do formatu pandas dataframe

df = pd.read_csv('merged_data1.csv',encoding = 'utf8',sep=';')

#Zdefiniowanie zbioru X składającego się z 5 zmiennych wejścia oraz
Y będącego zbiorem wyjścia (gęstość/prędkość)

X = df[['M_C', 'M_A', 'IS_SYM', 'P', 'T']].values
y = df[['Rho']].values

#Przygotowanie danych - podzielenie danych na zbiór treningowy
i testowy

X_train, X_test, y_train, y_test = train_test_split(
```

```
X,y,test_size = 0.3, random_state = 42)

#Załadowanie odpowiednich bibliotek
import numpy as np
import keras
from scikeras.wrappers import KerasRegressor
import pandas as pd
import seaborn as sns
from sklearn.metrics import r2_score
from sklearn.model_selection import cross_val_score
from sklearn.model_selection import train_test_split
from sklearn.model_selection import cross_val_predict
from sklearn.model_selection import KFold
from sklearn.metrics import mean_squared_error

#wczytanie i zapis pliku csv do formatu pandas dataframe

df = pd.read_csv('merged_data1.csv',encoding = 'utf8',sep=';')

#Zdefiniowanie zbioru X składającego się z 5 zmiennych wejścia oraz
Y będącego zbiorem wyjścia (gęstość/prędkość)

X = df[['M_C', 'M_A', 'IS_SYM', 'P', 'T']].values
y = df[['Rho']].values

#Przygotowanie danych - podzielenie danych na zbiór treningowy
i testowy

X_train, X_test, y_train, y_test = train_test_split(
X,y,test_size = 0.3, random_state = 42)

from sklearn.preprocessing import MinMaxScaler
#Metoda służąca do skalowania danych i normalizacji.

scaler = MinMaxScaler()
scaler.fit(X_train)

X_train = scaler.transform(X_train)
X_test = scaler.transform(X_test)
```



```
#Załadowanie bibliotek służących do budowy modelu sieci.

from tensorflow.keras.models import Sequential
from tensorflow.keras.layers import Dense
from keras.layers import Dense, Dropout
from keras.regularizers import l2

#Warstwy sieci przykład

model = Sequential()
#Tutaj następuje budowa sieci
model.add(Dense(5, activation='tanh', kernel_regularizer=l2(0.1)))

#Ostatnia, wyjściowa warstwa

model.add(Dense(1))

#Kompilacja i trenowanie modelu

model.compile(optimizer='adam', loss='mse', metrics=['mae'])
history = model.fit(x=X_train, y=y_train, epochs=liczba)

#Generowanie predykcji dla zbioru testowego i treningowego:

y_test_m=model.predict(X_test)
y_train_m= model.predict(X_train)
# Metryki dla zbioru testowego
r2 = r2_score(y_test_m, y_test)

print(f"Współczynnik determinacji R^2: {r2}")
mse = mean_squared_error(y_test_m, y_test)
print(f"Błąd średniokwadratowy MSE: {mse}")
#Metryki dla zbioru treningowego

r2_train = r2_score(y_train_m, y_train)
print(f"Współczynnik determinacji R^2: {r2_train}")
mse_train = mean_squared_error(y_train, y_train)
print(f"Błąd średniokwadratowy MSE: {mse_train}")

#Walidacja krzyżowa:

keras_regressor = KerasRegressor(build_fn=create_model, epochs=2000,
batch_size= 64)# Ustaw odpowiednie parametry
```

```

cv_scores = cross_val_score(keras_regressor, X_test, y_test, cv=5,
scoring='r2')

mean_r2 = cv_scores.mean()
print("Średni R^2 po walidacji krzyżowej:", mean_r2)

'''Sprawdzenie modelu na danych treningowych i testowych
oraz stworzenie dwóch dataframe'ów Pandas '''

model.evaluate(X_test,y_test)
test_predictions = model.predict(X_test)
train_predictions = model.predict(X_train)

test_predictions = pd.Series(test_predictions.reshape(dim_test_set,))
train_predictions1 =
pd.Series(train_predictions.reshape(dim_train_set,))

pred_df = pd.DataFrame(y_test,columns = ['Test TRUE Y'])
pred_df = pd.concat([pred_df,test_predictions],axis = 1)
pred_df.columns = ['Test true y', 'Pred']
train_df = pd.DataFrame(y_train,columns = ['Test TRUE Y'])
train_df = pd.concat([train_df,train_predictions1],axis = 1)
train_df.columns = ['Test true y', 'Pred']

#Wykres korelacji

sns.scatterplot(x = 'Test true y', y = 'Pred', data = train_df)
sns.scatterplot(x = 'Test true y', y = 'Pred', data = pred_df, alpha =
0.2)

#Zapis zbiorów do CSV

train_df.to_csv('train_set_GESTOSC_GELU_ALPHA.csv', sep=';',
encoding='utf-8')
pred_df.to_csv('test_set_GESTOSC_GELU_ALPHA.csv', sep=';',
encoding='utf-8')

'''Zapis modelu (do późniejszego wykorzystania bez konieczności
trenowania sieci ponownie)'''

model.save("Model_Rho_ALPHA_G1.h5")

#Pętla licząca rho/u dla konkretnego przykładu:
def predictions3(MC,MA,SYM,P,T):
    res = []
    for i in P:
        for j in T:
            new_geom = [[MC,MA,SYM,i,j]]
            new_geom = scaler.transform(new_geom)
            res.append(model.predict(new_geom,verbose=0))
            #print(model.predict(new_geom))
    return res

res_flat = np.array(result).flatten()# przekształcenie do
jednowymiarowej tablicy numpy

```

```
res_numerical = [val.item() for val in res_flat]# wyodrębnienie
wartości liczbowych
#Pętla do sprawdzenia „ad hoc”

for element in res_numerical:
    print(element)

#Stworzenie tablicy o wymiarze P x T oraz jej zapis do pliku excela

tablica_danych = np.array(res_numerical).reshape(len(P), len(T))
cisnienie = pd.DataFrame(P, columns=['P'])
nowe_naglowki = {'P': 'P'}
nowe_nazwy_kolumn = T
for i, temperature in enumerate(nowe_nazwy_kolumn):
    nowe_naglowki[i] = temperature
dane = pd.concat([cisnienie, pd.DataFrame(tablica_danych)], axis=1)
dane.rename(columns=nowe_naglowki, inplace=True)

dane.to_excel(nazwa+'_PURE_R_DATA.xlsx', index=False)
```

6.1.2. Przykład kodu wykorzystującego Machine Learning (Python)- XGBoost

```
#Import bibliotek - początkowa struktura jest analogiczna jak w
#przypadku sieci neuronowej.

import numpy as np
import pandas as pd
import seaborn as sns

from sklearn.model_selection import train_test_split
from sklearn.preprocessing import StandardScaler
from sklearn.metrics import mean_squared_error
import xgboost as xgb #Załadowanie biblioteki xgboost
from sklearn.metrics import r2_score
from sklearn.model_selection import cross_val_score

df = pd.read_csv('merged_data1.csv',encoding = 'utf8',sep=';')
X = df[['M_C', 'M_A', 'IS_SYM', 'P', 'T']].values
y = df[['Rho']].values
```

```
'''Przygotowanie danych - podzielenie danych na zbiór trenujący i
testowy'''

X_train, X_test, y_train, y_test = train_test_split(
X,y,test_size = 0.4, random_state = 42)

print(X_train.shape)
print(y_train.shape)
print('Test shapes')
print(X_test.shape)
print(y_test.shape)

# Skalowanie cech dla lepszej wydajności modelu

scaler = StandardScaler()

X_train = scaler.fit_transform(X_train)
X_test = scaler.transform(X_test)
y_train = y_train.ravel()
y_test = y_test.ravel()

#Przygotowanie modelu XGBoost

dtrain = xgb.DMatrix(X_train, label=y_train)
dtest = xgb.DMatrix(X_test, label=y_test)

params = {

'objective': 'reg:squarederror',# Typ zadania: regresja

'max_depth': 4, # Maksymalna głębokość drzewa

'learning_rate': 0.1, ,# Współczynnik uczenia

'num_boost_rounds': 100 # Liczba drzew w modelu

'random_state': 42 # Ziarno losowości dla reprodukowalności wyników

}

xgb_model = xgb.train(params, dtrain, num_boost_round=100)

y_test_xgb = xgb_model.predict(dtest)
y_train_xgb = xgb_model.predict(dtrain)

### Metryki dla zbioru testowego

r2 = r2_score(y_test, y_test_xgb)
```

```

print(f"Współczynnik determinacji R^2: {r2}")

mse = mean_squared_error(y_test, y_test_xgb)

print(f"Błąd średniokwadratowy MSE: {mse}")

###Metryki dla zbioru treningowego

r2_train = r2_score(y_train, y_train_xgb)

print(f"Współczynnik determinacji R^2: {r2_train}")

mse_train = mean_squared_error(y_train, y_train_xgb)

print(f"Błąd średniokwadratowy MSE: {mse_train}")

cv_scores = cross_val_score(xgb.XGBRegressor(**params), X_train,
y_train, cv=25, scoring='r2')

# Oblicz średnią wartość R^2 po wszystkich foldach

mean_r2 = cv_scores.mean()

print(f"Średni R^2 po walidacji krzyżowej:", mean_r2)

cv_scores = cross_val_score(xgb.XGBRegressor(**params), X_test, y_test,
cv=25, scoring='r2')

# Oblicz średnią wartość R^2 po wszystkich foldach

mean_r2 = cv_scores.mean()

print(f"Średni R^2 po walidacji krzyżowej:", mean_r2)

test_predictions_xgb = pd.Series(y_test_xgb.reshape(dim_test,))

pred_df = pd.DataFrame(y_test, columns = ['Test TRUE Y'])

pred_df = pd.concat([pred_df, test_predictions_xgb], axis = 1)

pred_df.columns = ['Test true y', 'Pred']

train_predictions_xgb=pd.Series(y_train_xgb.reshape
(X_train.shape[0],))

train_df = pd.DataFrame(y_train, columns = ['Test TRUE Y'])

train_df = pd.concat([train_df, train_predictions_xgb], axis = 1)

train_df.columns = ['Test true y', 'Pred']

import os

directory_path = 'D:/PhD/ML/XBOOST/RHO/'

if not os.path.exists(directory_path):

    os.makedirs(directory_path)

```

```

#Analogicznie jak w NN oblicz wartości dla konkretnych danych p, T

def predictions3(MC,MA,SYM,P,T):

    res = []

    for j in T:

        for i in P:

            new_geom = [[MC,MA,SYM,i,j]]

            new_geom = scaler.transform(new_geom)

                                new_geom_dmatrix = xgb.DMatrix(new_geom) # Konwersja
                                na DMatrix

            res.append(xgb_model.predict(new_geom_dmatrix))

    return res

res_flat = np.array(result).flatten()

res_numerical = [val.item() for val in res_flat] # wyodrębnienie wartości
liczbowych

directory_path = 'D:/PhD/ML/XBOOST/Rho/'

if not os.path.exists(directory_path):

    os.makedirs(directory_path)

    directory_path + nazwa

    tablica_danych = np.array(res_numerical).reshape(len(T), len(P))

if not os.path.exists(directory_path):

    os.makedirs(directory_path)

dane = pd.DataFrame(tablica_danych)

dane = dane.T

dane.to_excel(directory_path+nazwa+'_Rho_DATA_XB.xlsx', index=False)

raw = pd.DataFrame(res_numerical)

raw.to_excel(directory_path+nazwa+'_Rho_RAW_XB.xlsx', index=False)

try:

    dane.to_excel(os.path.join(directory_path, nazwa+'_Rho_DATA_XB.xlsx'),
index=False)

    raw = pd.DataFrame(res_numerical)

    raw.to_excel(os.path.join(directory_path, nazwa+'_Rho_RAW_XB.xlsx'),
index=False)

    print("Pliki zostały zapisane poprawnie.")

```

```
except Exception as e:

    print("Wystąpił błąd podczas zapisywania plików:", e)

Dla innych metod ML analogicznie, np.:

# Tworzenie i trenowanie modelu Lasu Losowego

random_forest_model = RandomForestRegressor(n_estimators=10,
random_state=42)

random_forest_model.fit(X_train, y_train)
```

6.1.3. Kod wykorzystany do obliczeń prędkości dźwięku metodą spinodalną (Octave/Matlab).

```
%Inicjalizacja stałych i dostosowanie katalogu
```

```
clear;close all;clc; clear AADcsp1;
```

```
FS=14;
```

```
R=8.314;
```

```
pkg load windows
```

```
pkg load io
```

```
%Wczytaj tablicę prędkości dźwięku
```

```
tablece = xlsread ('data.xlsx');
```

```
%% Wyciągnij ciśnienia, temperatury i same u
```

```
[rows,cols]=size(tablece)
```

```
rows=rows-1
```

```
cols=cols-1
```

```
ce(1,2:cols+1)=tablece(1,2:cols+1)
```

```
P=tablece(2:rows+1,1)
```

```
%P(1)=P(1)/10
```

```
P(1)=P(1)/1
```

```
P(2:end)=P(2:end)*1.0/1
```

```
%P(2:end)=P(2:end)*0.981/10
```

```
ce=tablece(2:rows+1,2:cols+1)
```

```
T=tablece(1,2:cols+1)
```

```

J=101;

bet=linspace(3,4,J);

%Procedura obliczania u metodą spinodalną

for n=1:cols;

indx{n} = find(ce(:,n)>0);

pSun{n}=[(ce(indx{n},n)-ce(1,n)) (ce(indx{n},n)-ce(1,n)).^2
(ce(indx{n},n)-ce(1,n)).^3)\(P(indx{n})-P(1));

for j=1:J;

pspin(j)=[ce(indx{n},n).^bet(j)-ce(1,n)^bet(j)]\[P(indx{n})-P(1)];

Pspin=pspin(j)*(ce(indx{n},n).^bet(j)-ce(1,n)^bet(j));

mSpin(j)=mean(P(indx{n})-Pspin);

vSpin(j)=std(P(indx{n})-Pspin);

end

[minv(n),indmin]=min(vSpin);

minm(n)=mSpin(indmin);

minbet(n)=bet(indmin);

minpspin(n)=pspin(indmin);

Pspin=minpspin(n)*(ce(indx{n},n).^minbet(n)-ce(1,n)^minbet(n));

end

% Tutaj uśredniono konkatencję do wektora minbeth.

% Dzięki temu możemy wykonać dowolną operację matematyczną na
minbetach, a program wrzuci ją do

wektor o długości n kolumn plus k dodatkowych funkcji (np. średnia,
mediana, jakaś metryka itp.).mean_minbet = mean(minbet)

minbet = [minbet mean_minbet] #Concatenate

for n=1:cols;

for k = 1:length(minbet);

mpspin(n,k)=[ce(indx{n},n).^minbet(k)-ce(1,n)^minbet(k)]\[P(indx{n})-
P(1)];

end

```



```

end

for n=1:cols

for k = 1:length(minbet);

csp(indx{n},n,k)=ce(1,n).*(1+(P(indx{n})-
P(1))/mpspin(n,k)/ce(1,n)^minbet(n)).^(1/minbet(n));

end

Psndl(n)=minspin(n)*ce(1,n)^minbet(n)-P(1);

end

xlabel('P, MPa')

ylabel('c, m/s')

title('Spinodal representation')

set(gca,'FontSize',FS)

subplot(3,1,3)

ylim([-0.5 0.75])

xlabel('P, MPa')

ylabel('\epsilon_c, %')

set(gca,'FontSize',FS)

print -dpng soundspinodal

for k = 1:length(minbet);

csp1(:,n,k)=ce(1,n).*(1+(P(:)-
P(1))/mpspin(n,k)/ce(1,n)^minbet(k)).^(1/minbet(k));Psdll1(n,k)=mpspin(
n,k)*ce(1,n)^minbet(k)-P(1);

end

end

ADcsp1=100*(ce-csp1)./ce;

for k = 1:length(minbet)

AADcsp1(k)=mean(abs(ADcsp1(:, :, k) (~isnan(ADcsp1(:, :, k)))));

end

[Minimum, Index] = min(AADcsp1); #Return smallest value

```

```

# Ta część generuje tylko dane wyjściowe i zapisuje csp1 do pliku

for k = 1:length(minbet)

    printf('AAD number: %i. is equal: %f. for power factor: %f.\n', k,
AADcsp1(k), minbet(k))

end

printf('Smallest AAD value is: %f.\n', min(AADcsp1))

printf('\n\n')

printf('Best spinodal result is for power factor: %f. and Index equal:
%i.\n',minbet(Index),Index)

printf('And best result is: \n')

printf('-----')

best_spin = csp1(:, :, Index)

for k = 1:length(minbet);

[ maxval(k), row_max(k) ] = max(max(abs(ADCsp1(:, :, k)), [], 2));

end

###Oblicz minimalną rozbieżność dla każdego wyniku ADCsp1
###i oblicz, który wiersz (ciśnienie) ma minimalne odchylenie
### Rozpoczynam procedurę od 2 rzędu do końca

for k = 1:length(minbet);

[ minval(k), row_min(k) ] = min(min(abs(ADCsp1(2:length(P), :, k)), [], 2));

end

printf('\n\n')

printf('*****\n')

printf('**MD- max diecrepancy**MBT - power factor*****P -
pressure*****\n')

for k = 1:length(minbet)

printf('MD: %f \t | MBT: %f. \t | P: %f\n', maxval(k), minbet(k),
P(row_max(k)))

end

```

```

printf('*****\n')
printf('\n\n')

printf('\n\n')

printf('*****\n')

printf('**MnD- min diecrepancy**MBT - power factor*****P -
pressure*****\n')

for k = 1:length(minbet)

    printf('MnD: %f \t | MBT: %f. \t | P: %f\n', minval(k), minbet(k),
P(row_min(k)+1))

end

printf('*****\n')

printf('\n\n')

#Zapis surowych danych otrzymanych metodą spinodalną do pliku txt

fid = fopen('best_cspin_data.txt', 'w+');%Save output to txt
for i=1:size(best_spin, 1)
fprintf(fid, '%f ', best_spin(i,:));
fprintf(fid, '\n');
end

fclose(fid);%Close

#-----#

for k = 1:length(minbet)

figure

    subplot(3,1,[1 2])

    for n=1:cols

        pl=plot(P,ce(:,n), 'o');

        clr{n}=get(pl, 'color');

        hold on

        plot(P,csp1(:,n,k), '-.', 'color', clr{n});

    end
end

```

```

xlim([0 max(P)+0.03*(max(P))])

xlabel('P, MPa')

ylabel('c, m/s')

title(sprintf('Spinodal representation (unified \gamma_a) minbet =#%d',
minbet(k)))

set(gca,'FontSize',FS)

subplot(3,1,3)

for n=1:cols
plot(P,abs(ADcsp1(:,n,k)),'o--','color',clr{n});

hold on

end

end

#Poniższa część kodu dotyczy obliczeń maksymalnego i minimalnego odchylenia.

MAXIMUM = max(max(ADcsp1(:, :, Index)));
Range_Y1 = MAXIMUM+(MAXIMUM*0.2);

MINIMUM = min(min(ADcsp1(:, :, Index)));
Range_Y2 = MINIMUM+(MINIMUM*0.2);

xlim([0 max(P)+0.03*(max(P))])

ylim([Range_Y2 Range_Y1])

xlabel('P, MPa')

ylabel('\epsilon_c, %')

set(gca,'FontSize',FS)

```

6.1.4. Kod wykorzystujący metodę akustyczną.

```

#Załaduj biblioteki I/O i zdefiniuj stałe

clear;close all;clc

pkg load windows

pkg load io

FS=14;

R=8.314;

% Wybierz plik Excel z okna dialogowego

[filename, filepath] = uigetfile('results.xls', 'Wybierz plik Excel');

% Sprawdź, czy użytkownik wybrał plik

if isequal(filename, 0)

disp('Anulowano wybór pliku. Skrypt zostanie zakończony.');

return;

end

% Skomponuj pełną ścieżkę do pliku

fullpath = fullfile(filepath, filename);

% Załaduj pojemność cieplną

TCp = xlsread(fullpath, 'ATMNN', 'D2:D22');

Cp = xlsread(fullpath, 'ATMNN', 'E2:E22') * 1e0;

[coefcp{1}, ~, coefcp{2}] = polyfit(TCp, Cp, 2);

Cps = @(T) polyval(coefcp{1}, T, [], coefcp{2});

#Załaduj gęstość pod p=atm.

#W zależności od podejścia załaduj gęstości eksperymentalne

#lub otrzymane za pomocą metody uczenia m.

Td = xlsread (fullpath, 'ATMNN', 'A2:A22');

d = xlsread(fullpath, 'ATMNN', 'B2:B22');

[coefrho{1}, ~, coefrho{2}] = polyfit(Td, d, 2);
    
```

```

rhos=@(T) polyval(coefrho{1},T,[],coefrho{2});

#Załaduj tabelę prędkości dźwięku.
#W zależności od testowanej metody załaduj odpowiednią zakładkę
#np. UNN- prędkość dźwięku uzyskana za pomocą NN
#U -prędkość dźwięku literaturowa

tablece = xlsread (fullpath, 'UNN');

[rows,cols]=size(tablece);

rows=rows-1;

cols=cols-1;

T=tablece(1,2:cols+1);

P=tablece(2:rows+1,1);

P(1)=P(1)/1;

P(2:end)=P(2:end)*1;#TODO

ce=tablece(2:rows+1,2:cols+1);

[coefc{1},~,coefc{2}]=polyfit(T,ce(1,:),2);

cs=@(T) polyval(coefc{1},T,[],coefc{2});

%Oblicz alphaP

alphaPs=@(T)
(polyval(polyder(coefrho{1}),T,[],coefrho{2})/coefrho{2}(2))./rhos(T);

kappaTs=@(T) (1./(cs(T).^2)+T.*alphaPs(T).^2./Cps(T))./rhos(T);

[coeflogkT{1},~,coeflogkT{2}]=polyfit(T,log(kappaTs(T)),3);

% Wygładź i dopasuj f. prędkości dźwięku

for j=1:cols

ind=find(ce(:,j)>0);

pc=polyfit(P(ind),ce(ind,j).^3,2);

cef(:,j)=(polyval(pc,P)).^(1/3);

end

```

```

% dane początkowe
rhoa(1,:) = rhos(T);
Cpf(1,:) = Cps(T);
alpha(1,:) = alphaPs(T);
pa = polyfit(T, alpha(1,:), 2);
dalpa(1,:) = polyval(polyder(pa), T);

% Metoda Heuna rozwiązywania ODE
for j=2:rows;
ind=1:cols;

% Krok ciśnienia
h = (P(j) - P(j-1)) * 1e6;

% Pierwszy krok- predyktor
dCpf(j, ind) = -(T(ind) ./ rhoa(j-1, ind)) .* (alpha(j-1, ind) .^2 + dalpa(j-1, ind));
Cpf(j, ind) = Cpf(j-1, ind) + dCpf(j, ind);

drhoa(j, ind) = (T(ind) .* alpha(j-1, ind) .^2 ./ Cpf(j-1, ind) + 1 ./ (cef(j-1, ind) .^2));
rhoa(j, ind) = rhoa(j-1, ind) + drhoa(j, ind) .* h;
pr = polyfit(T(ind), rhoa(j, ind), 2);
alpha(j, ind) = -polyval(polyder(pr), T(ind)) ./ rhoa(j, ind);
pa = polyfit(T(ind), alpha(j, ind), 1);
dalpa(j, ind) = polyval(polyder(pa), T(ind));

% Drugi krok: korektor
dCpfe(j, ind) = -(T(ind) ./ rhoa(j, ind)) .* (alpha(j, ind) .^2 + dalpa(j, ind));
Cpf(j, ind) = Cpf(j-1, ind) + (dCpf(j, ind) + dCpfe(j, ind)) * h/2;
drhoae(j, ind) = (T(ind) .* alpha(j, ind) .^2 ./ Cpf(j, ind) + 1 ./ (cef(j, ind) .^2));
rhoa(j, ind) = rhoa(j-1, ind) + (drhoa(j, ind) + drhoae(j, ind)) * h/2;
pr = polyfit(T(ind), rhoa(j, ind), 2);
alpha(j, ind) = -polyval(polyder(pr), T(ind)) ./ rhoa(j, ind);
pa = polyfit(T(ind), alpha(j, ind), 1);
dalpa(j, ind) = polyval(polyder(pa), T(ind));
end

```

```

% Wybierz nazwę pliku Excel

[filename, filepath] = uinputfile('*.xlsx', 'Podaj nazwę pliku Excel do
zapisu');

if isequal(filename, 0)

disp('Anulowano wybór pliku. Zapis do pliku Excel został przerwany.');
```

else

```

fullpath = fullfile(filepath, filename);

% Zapisz tablice 'ce' na arkuszu 'U_exp'

xlswrite(fullpath, ce, 'U_exp');
```

% Zapisz tablice 'cef' na arkuszu 'U_acc'

```

xlswrite(fullpath, cef, 'U_acc');
```

% Zapisz tablice 'rhoe' na arkuszu 'RHO_exp'

```

#xlswrite(fullpath, rhoe, 'RHO_exp');
```

% Zapisz tablice 'rhoa' na arkuszu 'RHO_acc'

```

xlswrite(fullpath, rhoa, 'RHO_acc');
```

% Zapisz tablice 'Cpf' na arkuszu 'Cp'

```

xlswrite(fullpath, Cpf, 'Cp');
```

% Zapisz tablice 'alpha' na arkuszu 'Alpha_P'

```

xlswrite(fullpath, alpha*1e4, 'Alpha_P');
```

disp(['Dane zostały zapisane do pliku Excel: ' fullpath]);

```

end

#Stwórz wykresy do wglądu

figure

subplot(3,1,1)

plot(Td,d,'s')
```



```

hold on

#plot(T,rhoe(1,:), 'o')

plot(Td,rhos(Td))

xlabel('T, K')

ylabel('\rho, kg/m^3')

set(gca,'FontSize',FS)

subplot(3,1,2)

plot(TCp,Cp, 's')

hold on

plot(T,Cps(T), '-.')

xlabel('T, K')

ylabel('C_p, J/(kg K)')

set(gca,'FontSize',FS)

subplot(3,1,3)

plot(T,ce(1,:), 's')

hold on

plot(T,cs(T), '-.')

xlabel('T, K')

ylabel('c, m/s')

set(gca,'FontSize',FS)

figure

xlabel('P, MPa')

ylabel('C_p, J/(kg K)')

set(gca,'FontSize',FS)

figure

plot(P,alpha, '*-')

xlabel('P, MPa')

ylabel('\alpha_P, kg/m^3')

set(gca,'FontSize',FS)

figure

plot(P,Cpf, '*-')

xlabel('P, MPa')

ylabel('C_P, kg/m^3')

```

```
t(gca, 'FontSize', FS)
```

6.1.5. Kod użyty do obliczeń CP-PC-SAFT (Mathematica)

```
(*---Utwórz katalog I zapisz dane w Lokalnym katalogu ---*)
SetDirectory[NotebookDirectory[]]
dir=CreateDirectory["Outputs/413.15_DERIV"];
SetDirectory[dir];
(*---Ustaw stałe I parametry CP-PC SAFT ---*)
R=SetPrecision[0.08314472, 60];
Na=SetPrecision[6.0221415*1023, 60];
W1=SetPrecision[0.2977, 60];
W2=SetPrecision[0.33163, 60];
W3=SetPrecision[0.0010477, 60];
a0=SetPrecision[{0.880823927666, 1.26235042398, -2.88916037036, -
0.791682734039, 31.4414035626, -67.7739765931, 37.6471023573}, 60];
a1=SetPrecision[{-0.349731891574, 1.06133747189, -
9.92662697237, 55.1147516007, -158.619888888, 237.469601780, -
146.917589624}, 60];
a2=SetPrecision[{-0.0415741940832, -0.828880456022, 10.6610090572, -
42.2676046130, 93.3498157944, -119.982855050, 69.3982688833}, 60];
b0=SetPrecision[{0.724094694, 2.238279186, -4.002584949, -
21.00357682, 26.85564136, 206.5513384, -355.6023561}, 60];
b1=SetPrecision[{-0.575549808, 0.699509552, 3.892567339, -
17.21547165, 192.6722645, -161.8264617, -165.2076935}, 60];
b2=SetPrecision[{0.097688312, -0.255757498, -9.155856153, 20.64207597, -
38.80443005, 93.62677408, -29.66690559}, 60];
(*---Zdefiniuj parametry SAFT ---*)

$$\eta = \frac{\pi N a m}{6V} (d)^3; \eta_2 = \frac{\pi * N a m d^2}{6V}; d = \sigma \frac{1 + W1 T / \epsilon k}{1 + W2 T / \epsilon k + W3 (T / \epsilon k)^2};$$


$$a = a_0 + \frac{m-1}{m} a_1 + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} a_2;$$


$$b = b_0 + \frac{m-1}{m} b_1 + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} b_2;$$


$$ghs = \frac{1}{1-\eta} + \frac{3d\eta_2}{2(1-\eta)^2} + 2\left(\frac{d}{2}\right)^2 \frac{\eta^2}{(1-\eta)^3};$$


```

(*---Zdefiniuj składowe równania saft AHS etc ---*)

$$Ahs = RTm \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \frac{\eta\sigma^3}{d^3})^{1/2}(1 - \eta)^{3/2}};$$

$$Achain = (1 - m)RT \text{Log}[\frac{1 - \frac{\eta}{2}}{(1 - \eta)^3}];$$

$$Adisp = RTNa(-\frac{2\pi}{V} \text{Sum}[a[[j]] * \eta^{(j-1)}, \{j, 1, 7\}](\frac{\epsilon km^2 \sigma^3}{T}) - \frac{\pi}{V(1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - m) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{((1 - \eta)(2 - \eta))^2})} m \text{Sum}[b[[j]] * \eta^{(j-1)}, \{j, 1, 7\}](\frac{\epsilon k^2 m^2 \sigma^3}{T^2}));$$

$$Ares = Ahs + Achain + Adisp;$$

$$P = (R T) / V - D[Ares, V];$$

(*---Zdefiniuj masę molową cieczy jonowej i dobierz trzy punkty gęstości ---*)

$$Mw = 336810/1000;$$

$$rexp1 = 138843/100; rexp2 = 145240/100; rexp3 = 132040/100;$$

(*---Ustaw dla trzech punktów gęstości temperaturę i ciśnienie w tych punktach ---*)

$$Ptrial1 = (P /. \{V \rightarrow Mw / \rho exp1\}) /. \{T \rightarrow 27315/100\};$$

$$Ptrial2 = (P /. \{V \rightarrow Mw / \rho exp2\}) /. \{T \rightarrow 27315/100\};$$

$$Ptrial3 = (P /. \{V \rightarrow Mw / \rho exp3\}) /. \{T \rightarrow 41315/100\};$$

(*---Zdefiniuj procedurę rozwiązywania równania CP PC SAFT szukając pierwiastków w otoczeniu zdefiniowanych punktów ----*)

$$res = \text{FindRoot}[\{Ptrial1 == 100/100, Ptrial2 == 139081/100, Ptrial3 == 69993/100\}, \{\epsilon k, 280\}, \{\sigma, 3.5 * 10^{-9}\}, \{m, 7\}, \text{MaxIterations} \rightarrow 1500, \text{WorkingPrecision} \rightarrow 58]$$

$$m = m /. res; \sigma = \sigma /. res; \epsilon k = \epsilon k /. res;$$

(*---Zdefiniuj odpowiednie wielkości termodynamiczne ---*)

$$Cpo = (0.00326533 + 0.0000326126 * T - 1.56461 * 10^{-8} * T^2) * Mw^{1.74} / 100;$$

$$Cvo = (Cpo - R);$$

$$Cvr = -T * D[Ares, \{T, 2\}];$$

```

Cv=(Cvo+Cvr)*100;
Cpr=Cvr-R-T*D[P,T]^2/D[P,V];
Cp=(Cpo+Cpr)*100;
W=Sqrt[-Cp/Cv*V^2*D[P,V]/Mw*100000];
Ks=V/W^2*1000000000/Mw;
alphaP=D[P,T]*Kt*100;
Kt=-1/(V D[P,V])*10000;
GAMMA=alphaP/Kt/1000;
r=1/V*Mw;

(*---Ustaw temperaturę oraz stop jako granicę iteracji dla
ciśnienia ---*)

T = 413.15; stop = 1420; v = 2ηV; p = 1;

(*---Uruchom pętlę iterującą po ciśnieniu do p= stop i zapisz wyniki
gęstości, prędkości dźwięku, alpha_p i kappa_T do plików tekstowych
*.VLE ---*)

(Label[begin];

V = V/.FindRoot[P == p,{V,v},MaxIterations -> 1000,WorkingPrecision -> 55];

Print[{(P-p),p*1.,r*1.,W*1.}];
PutAppend[p,"P.VLE"];

PutAppend[ρ * 1., "Ro.VLE"];

PutAppend[W * 1., "W.VLE"];

PutAppend[Kt * 1., "Kt.VLE"];

PutAppend[alphaP/1000, "alphaP.VLE"];

If[p < 100, step = 10, step = 10];

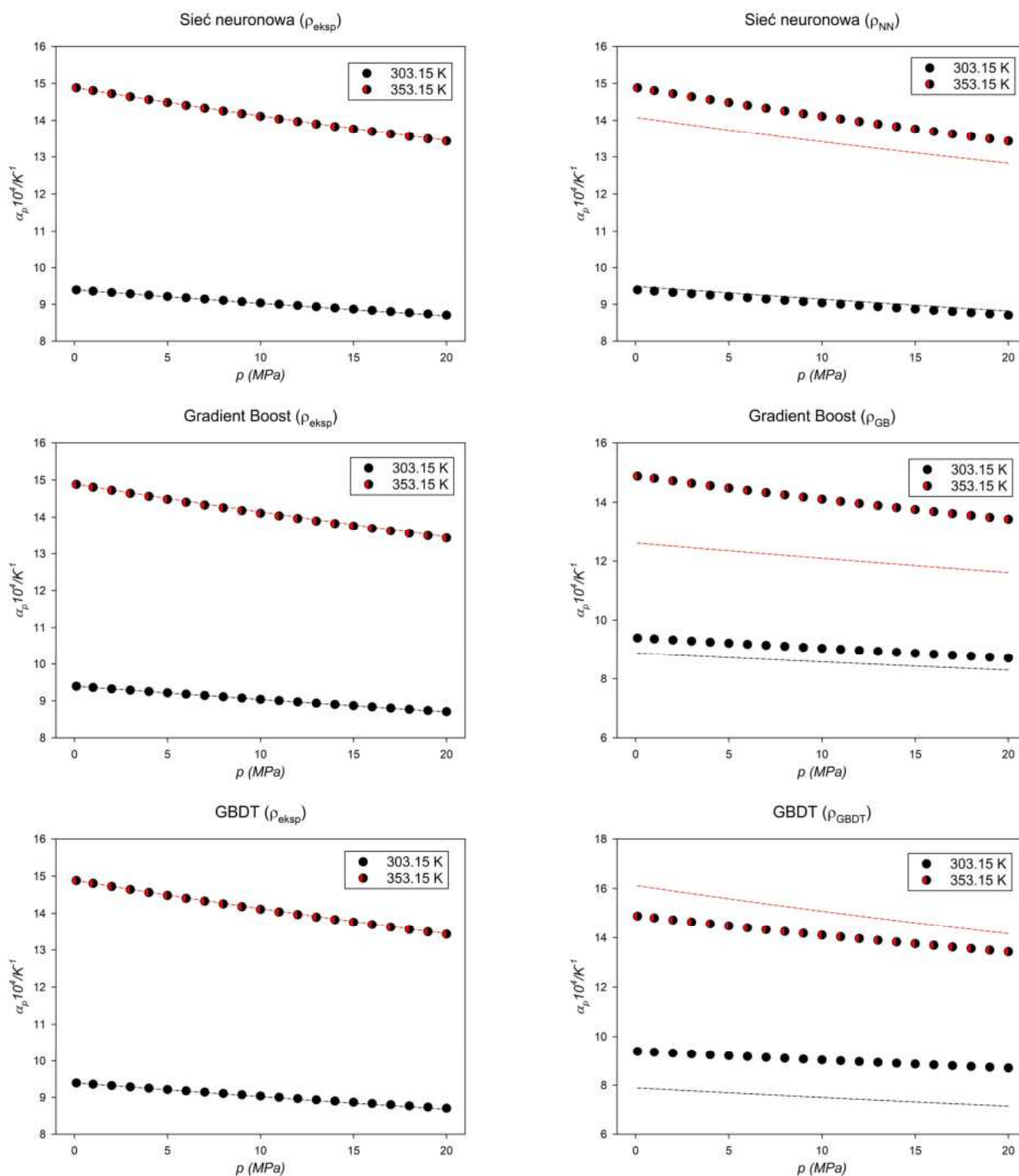
p += step; Clear[V];

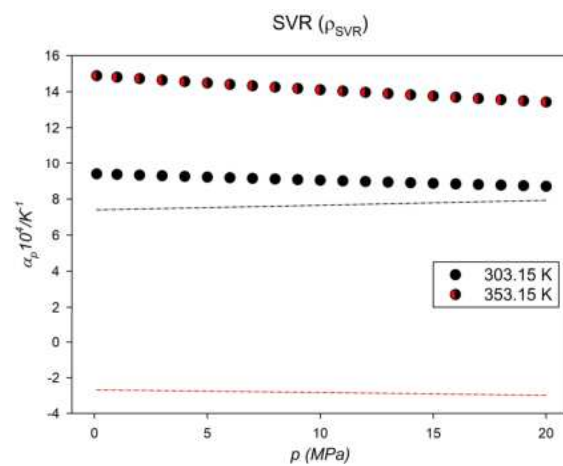
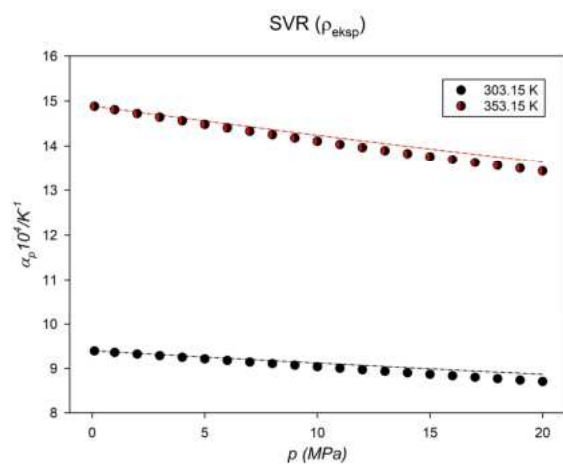
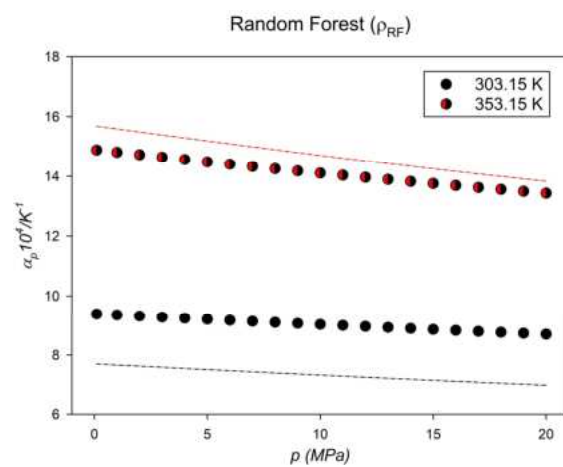
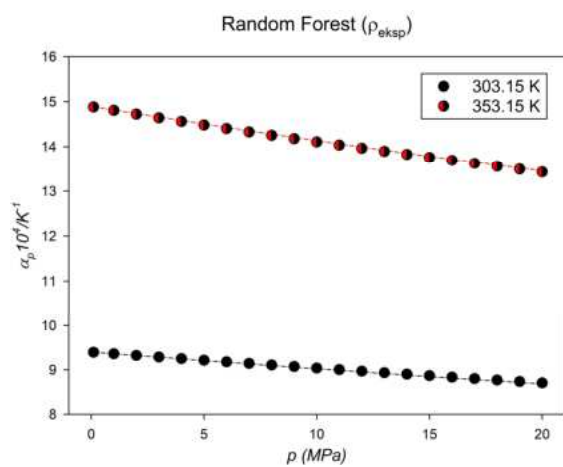
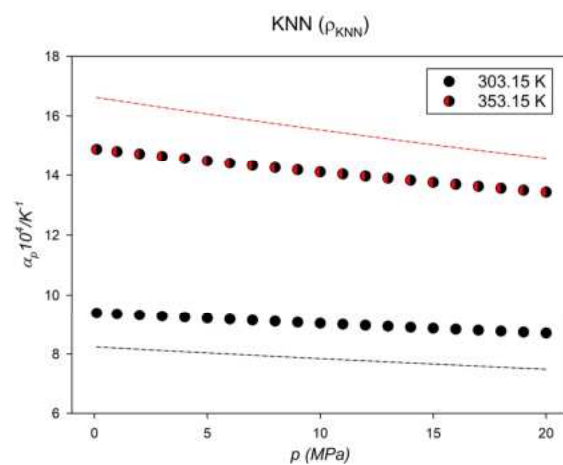
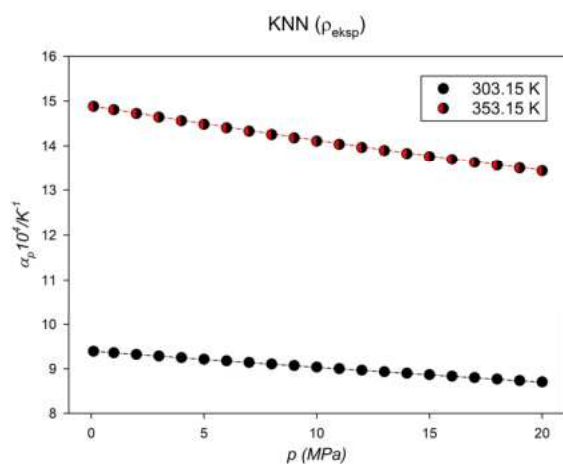
If[p < stop, Goto[begin]]);

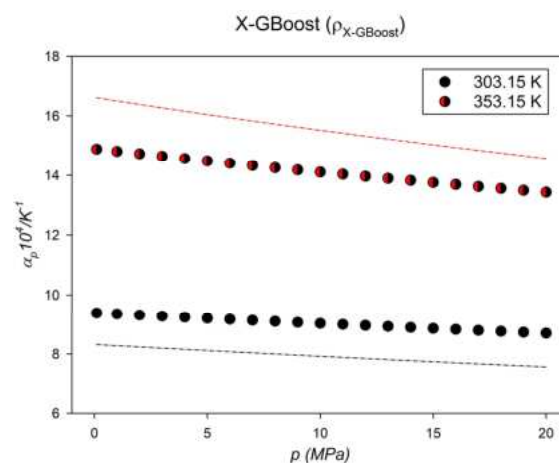
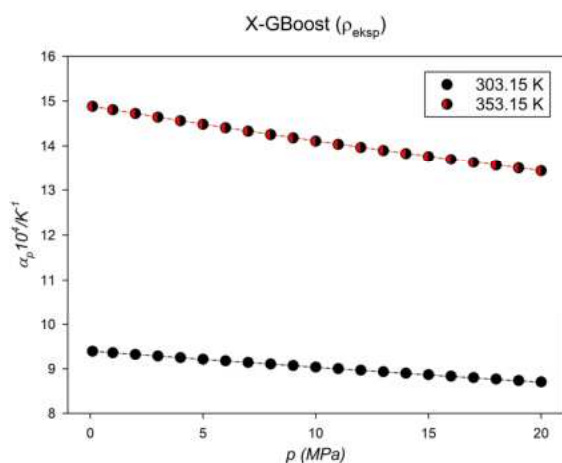
```

6.2. Wykresy izobarycznej rozszerzalności termicznej otrzymane na podstawie przedstawionych w dysertacji metod uczenia maszynowego/ sieci neuronowej.

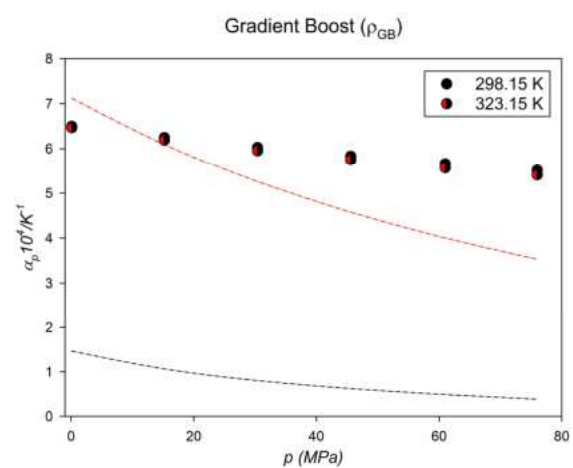
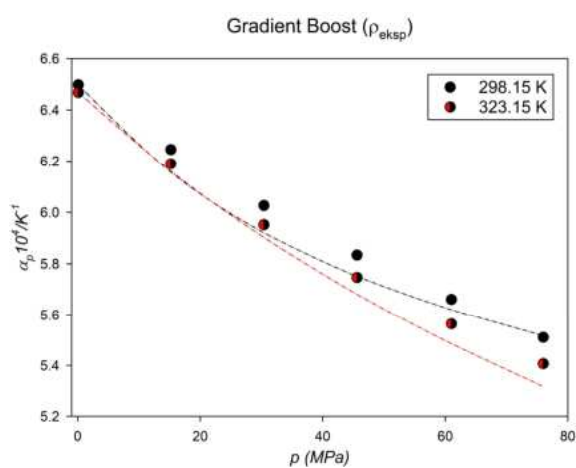
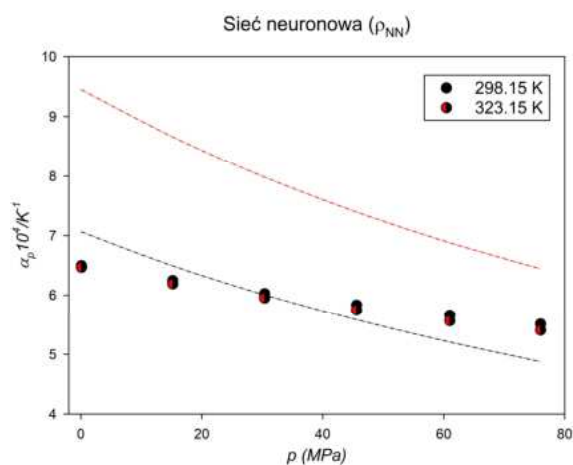
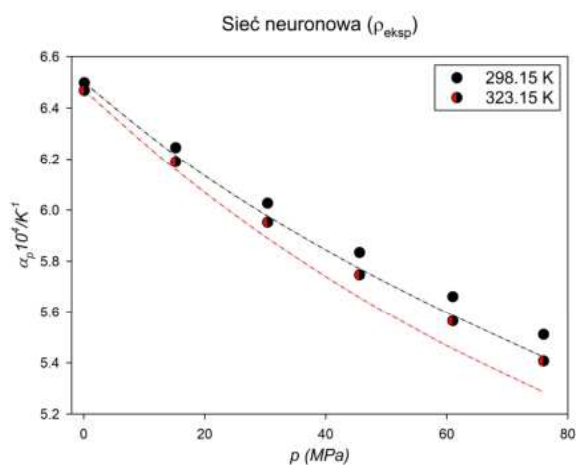
[2Hea][Pr]

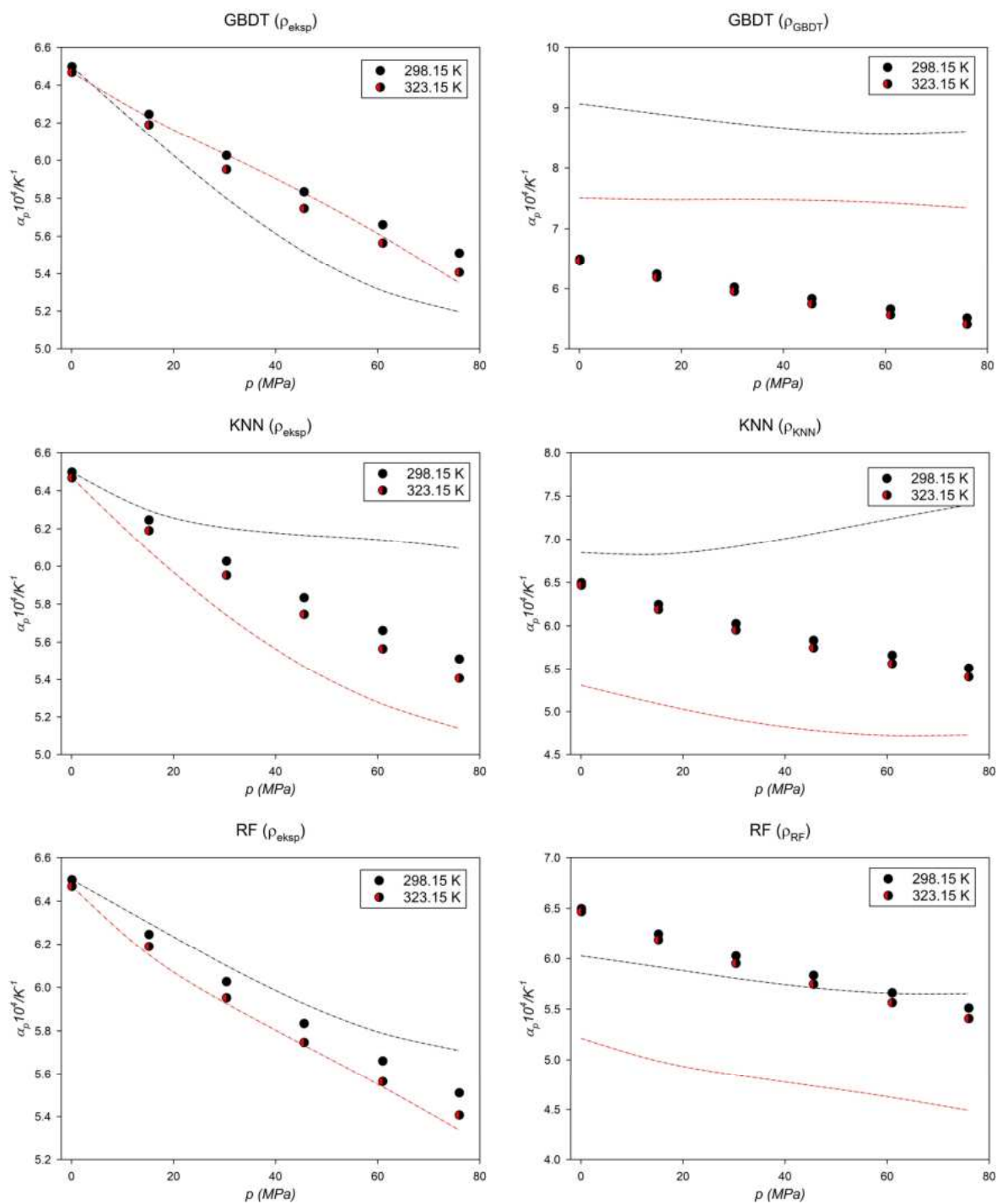


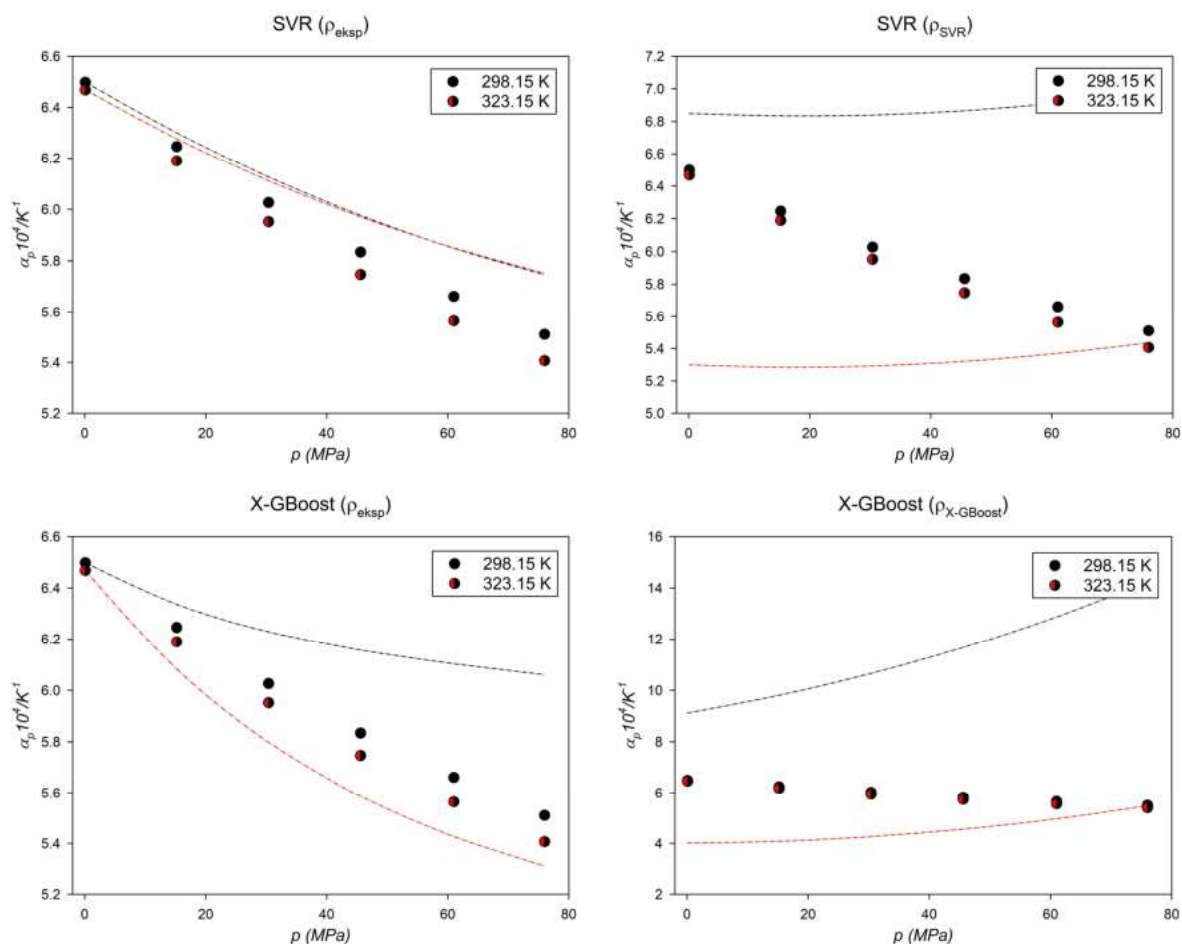




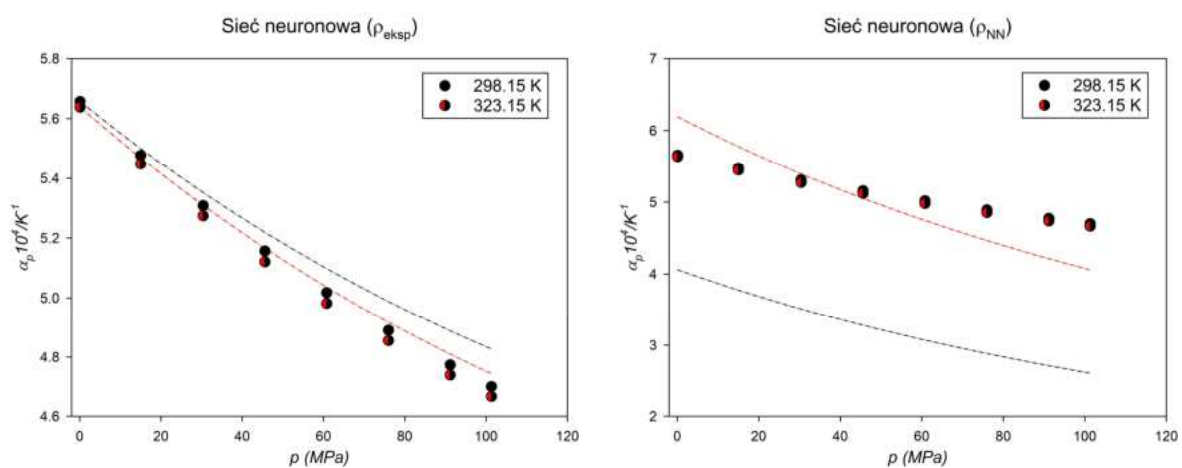
[C₂C₁Mim][NTf₂]

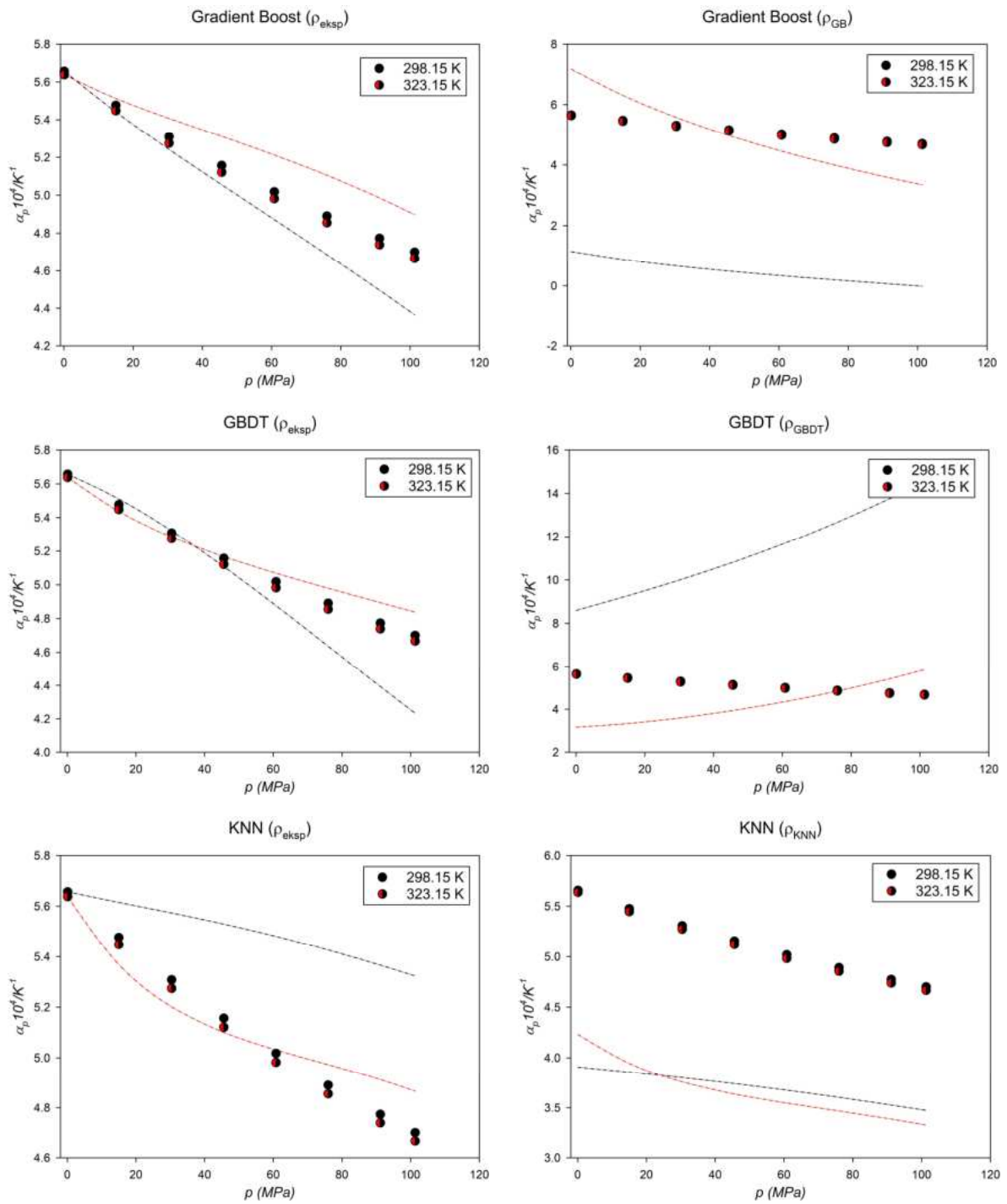


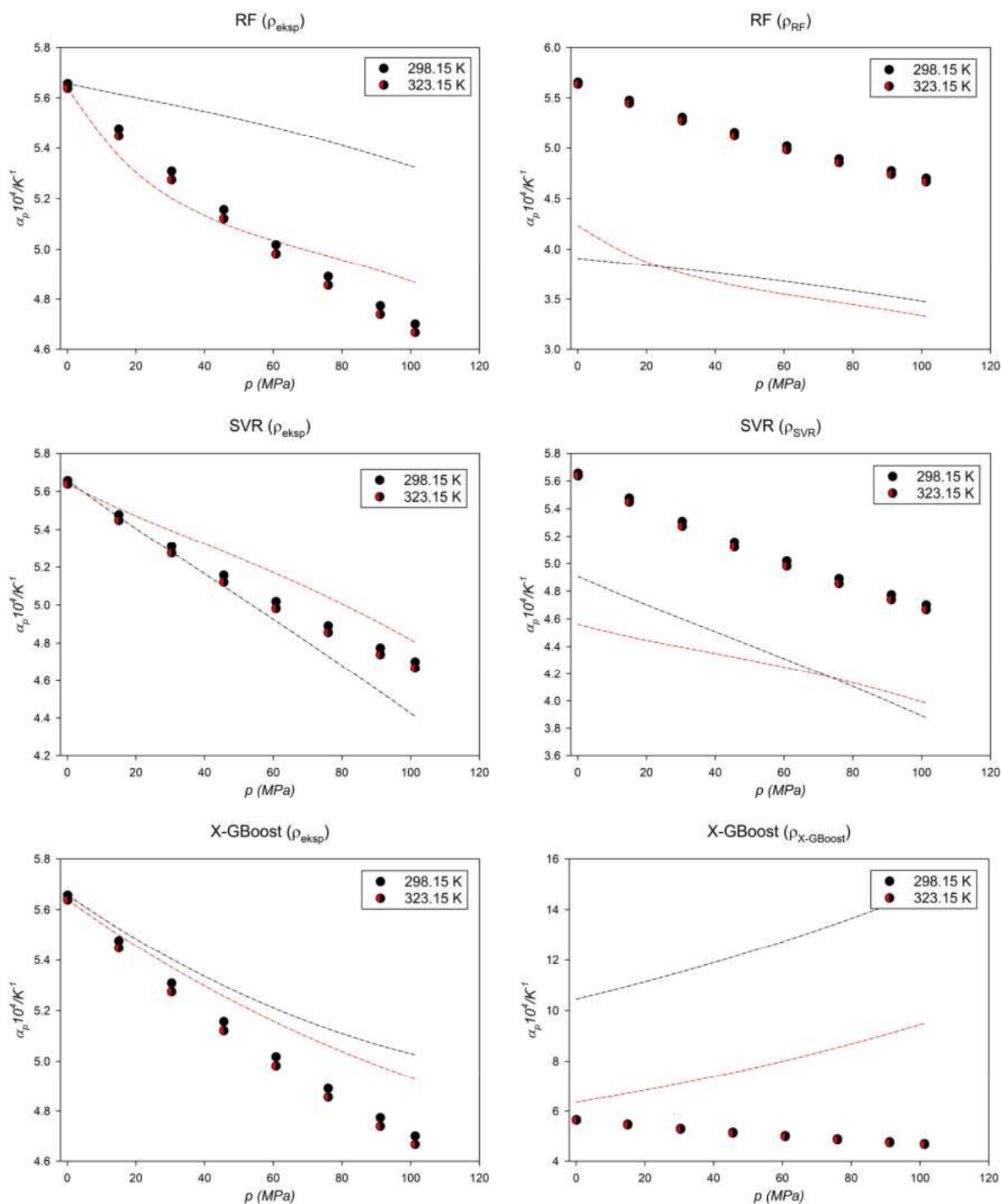




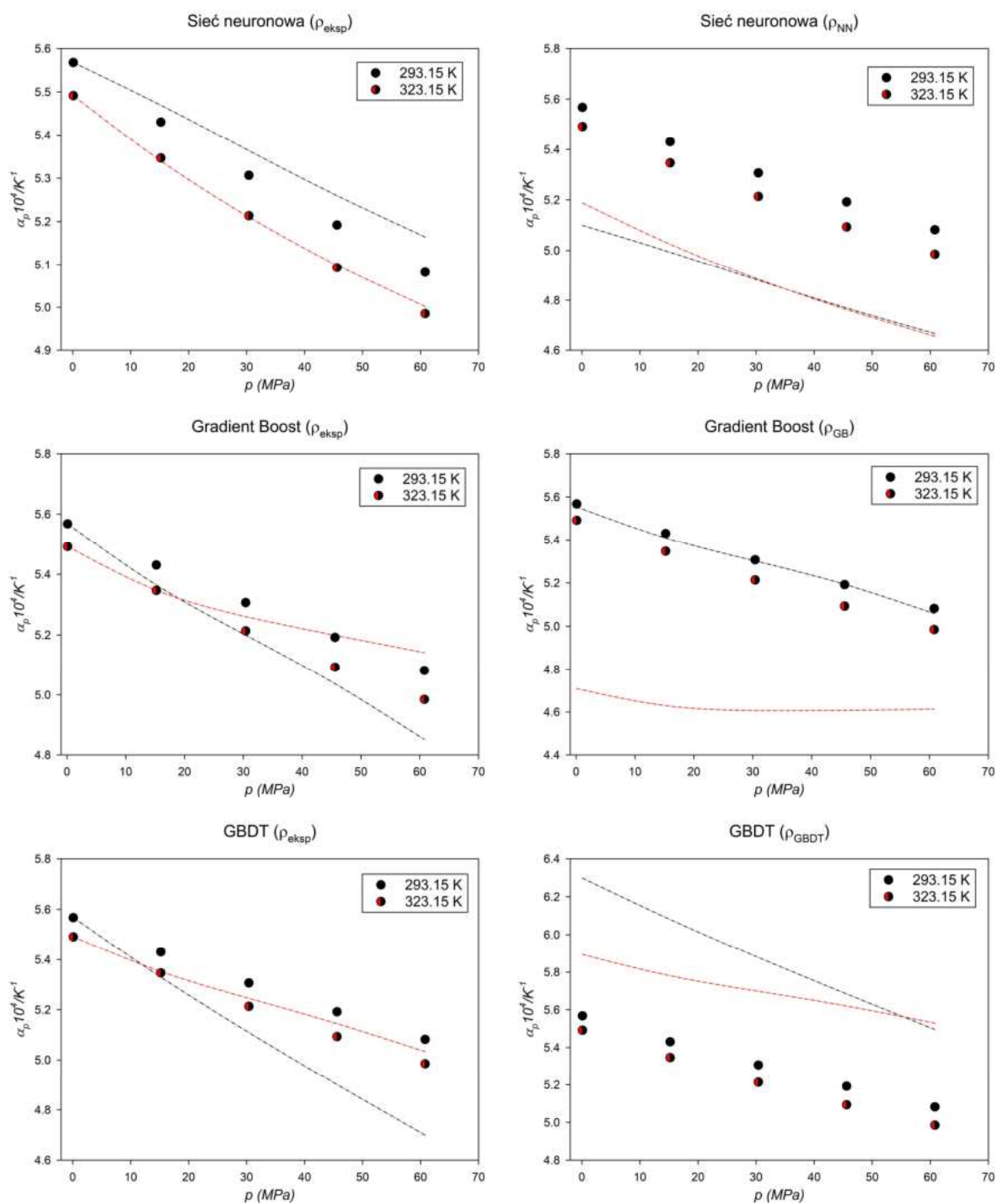
[C₂C₂Im][C₂SO₄]

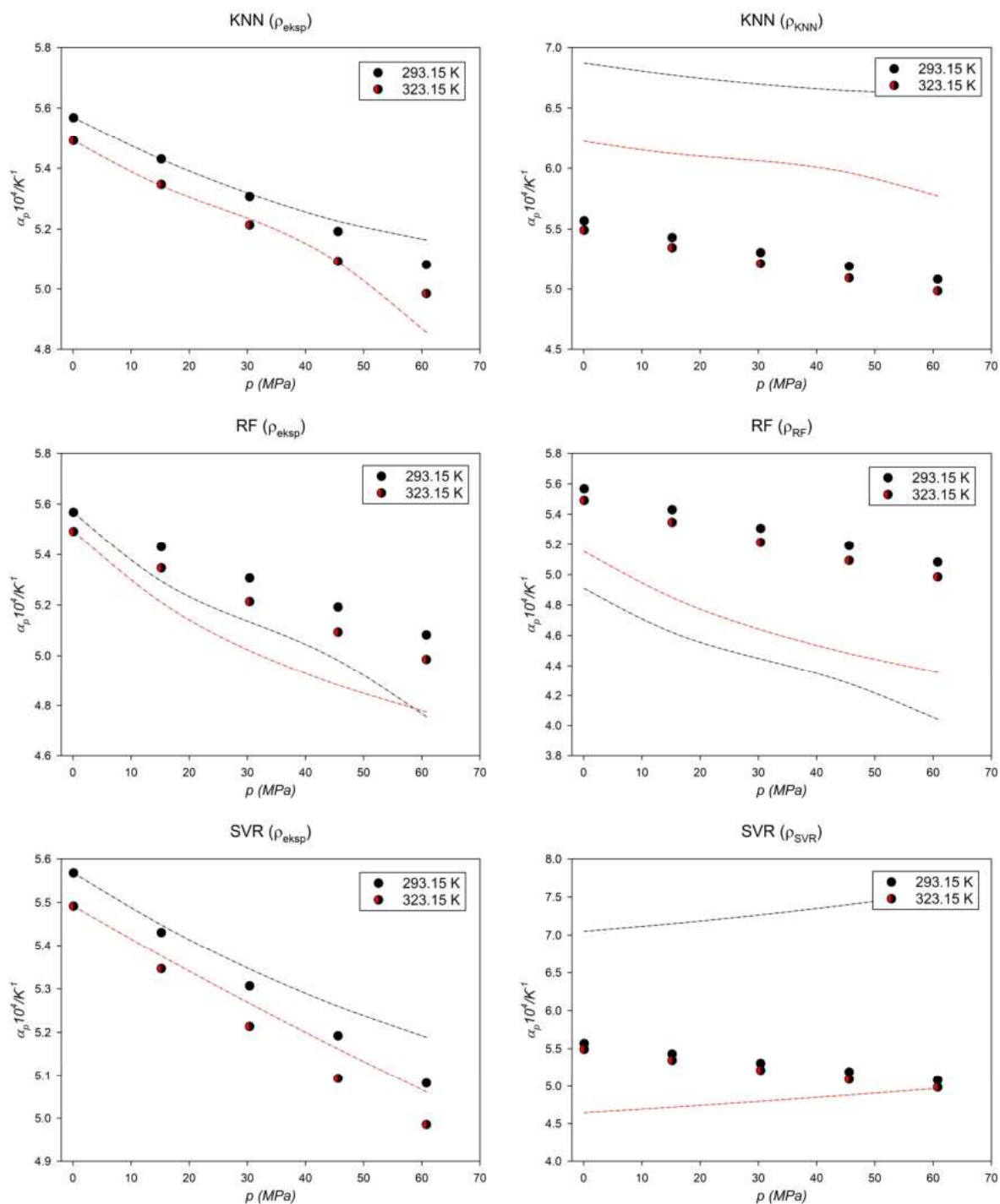


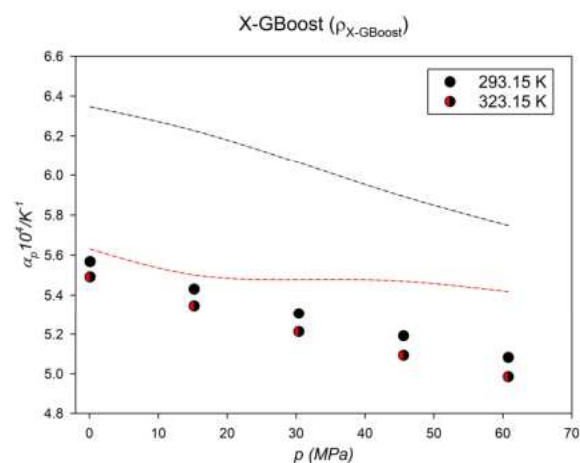
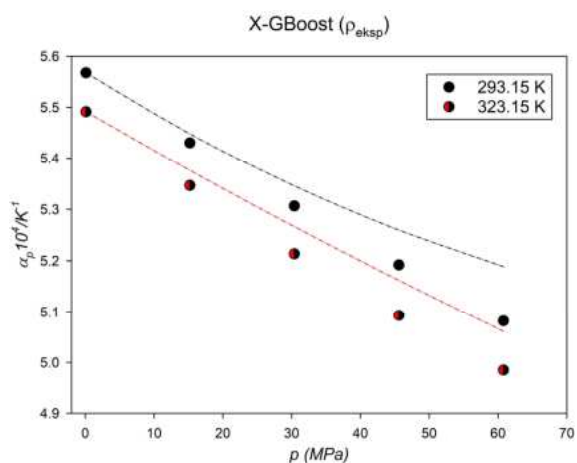




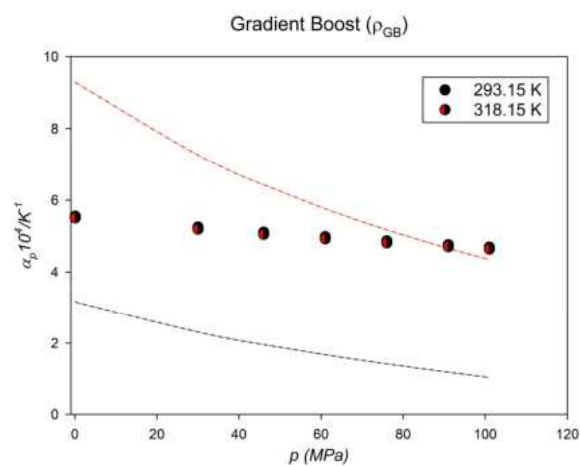
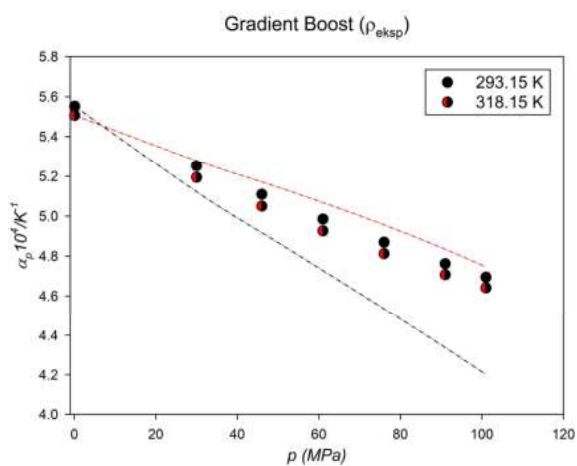
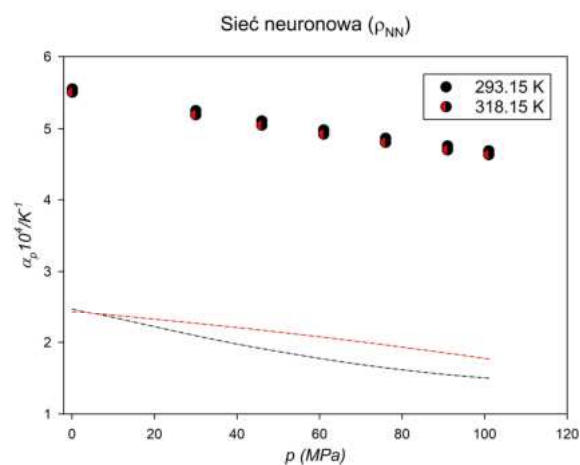
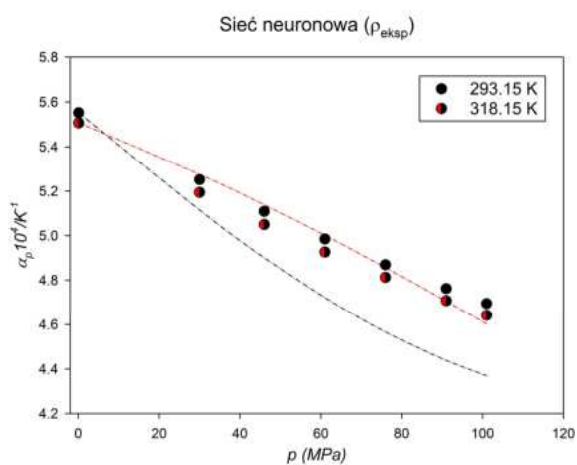
[C₂MI_m][C₁SO₃]

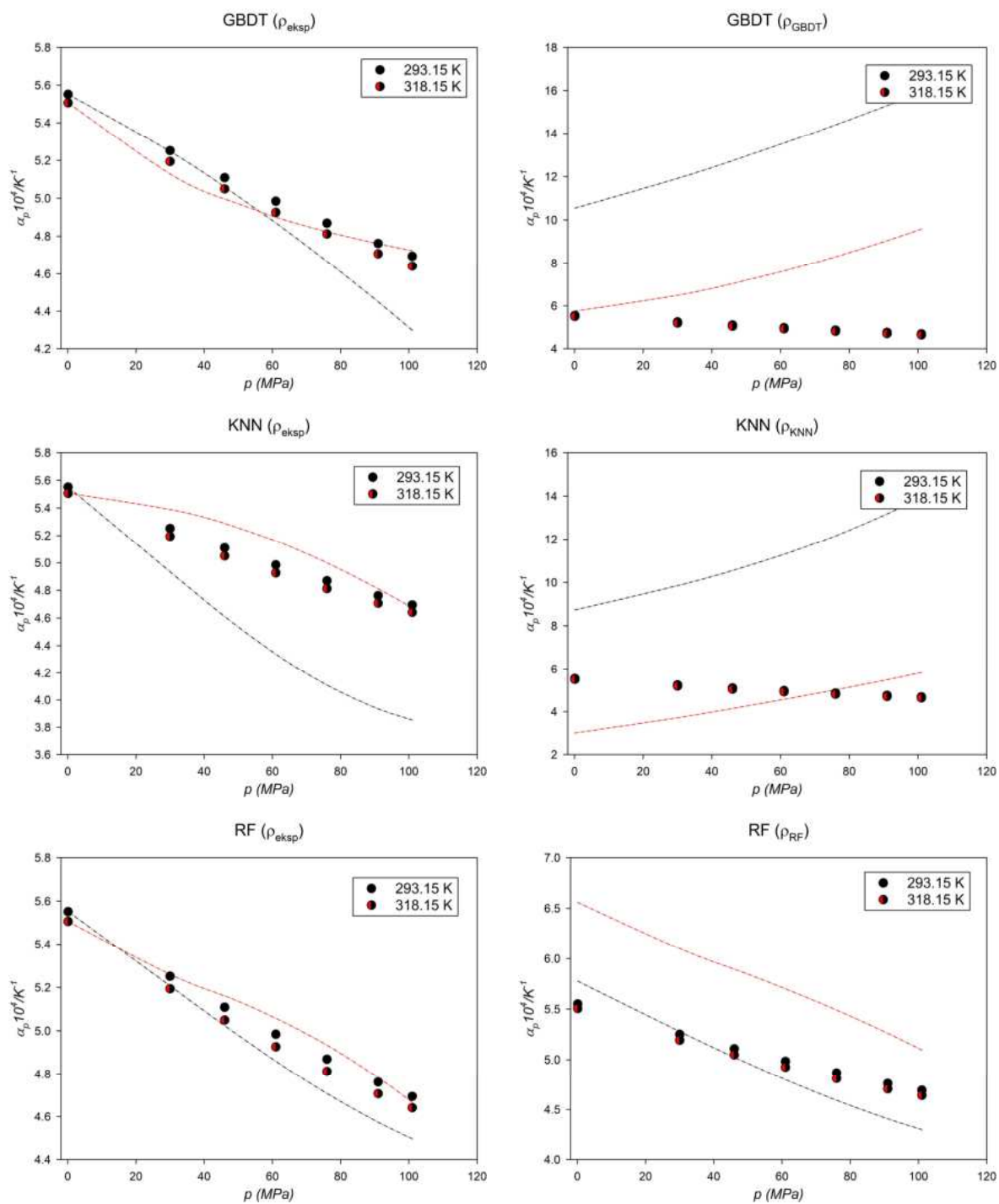


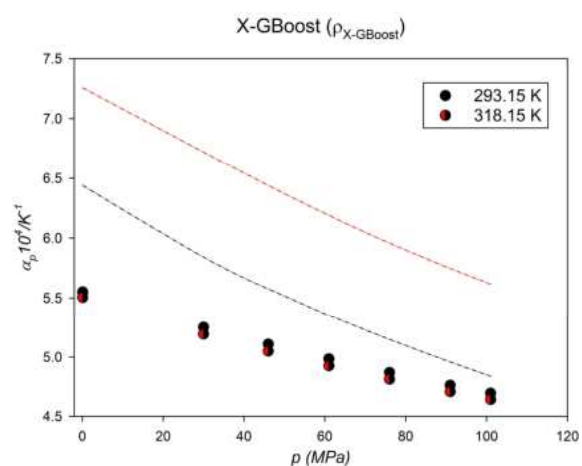
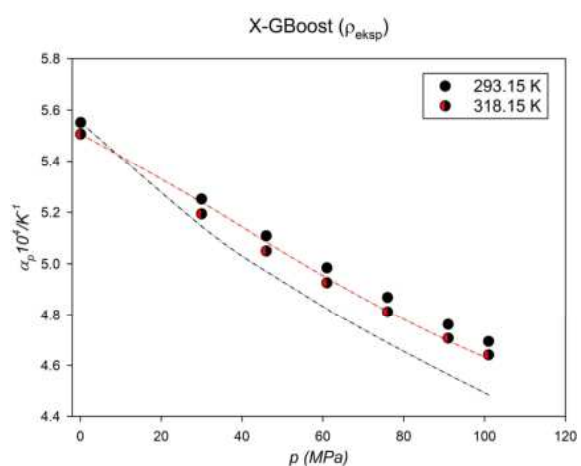
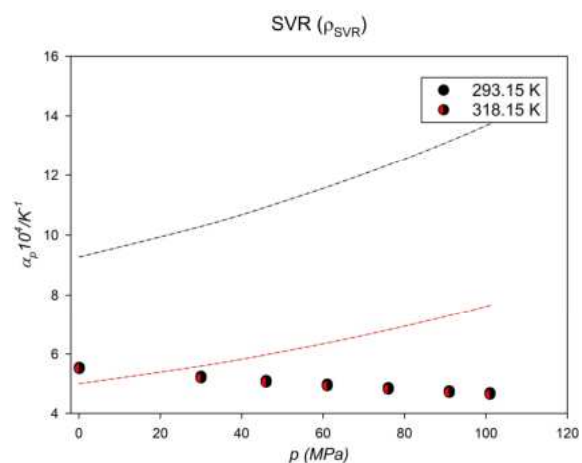
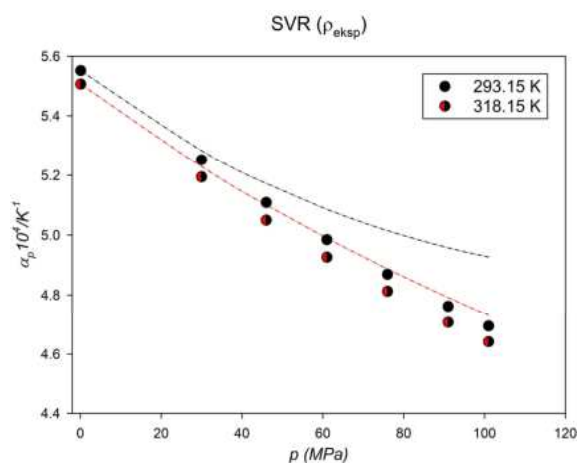




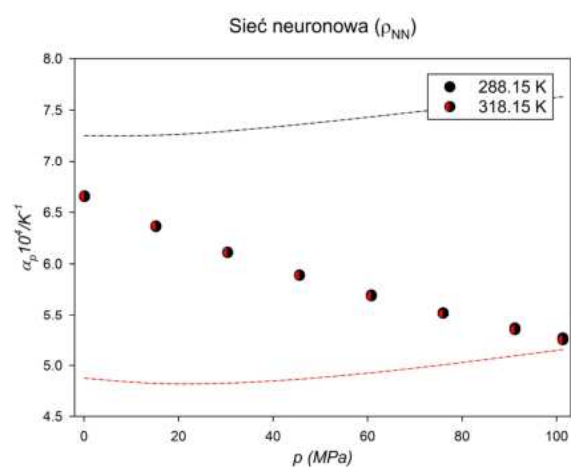
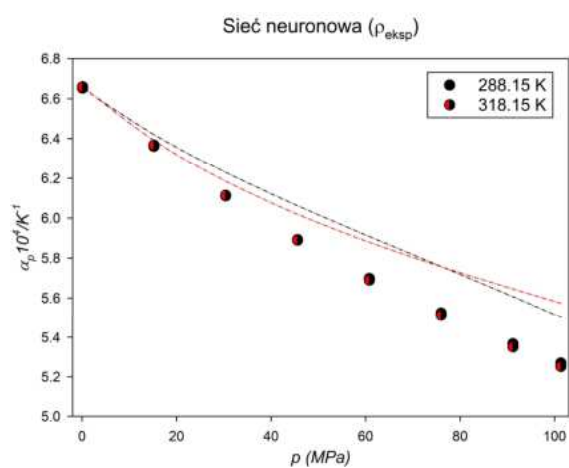
[C₂MIm][C₂SO₄]

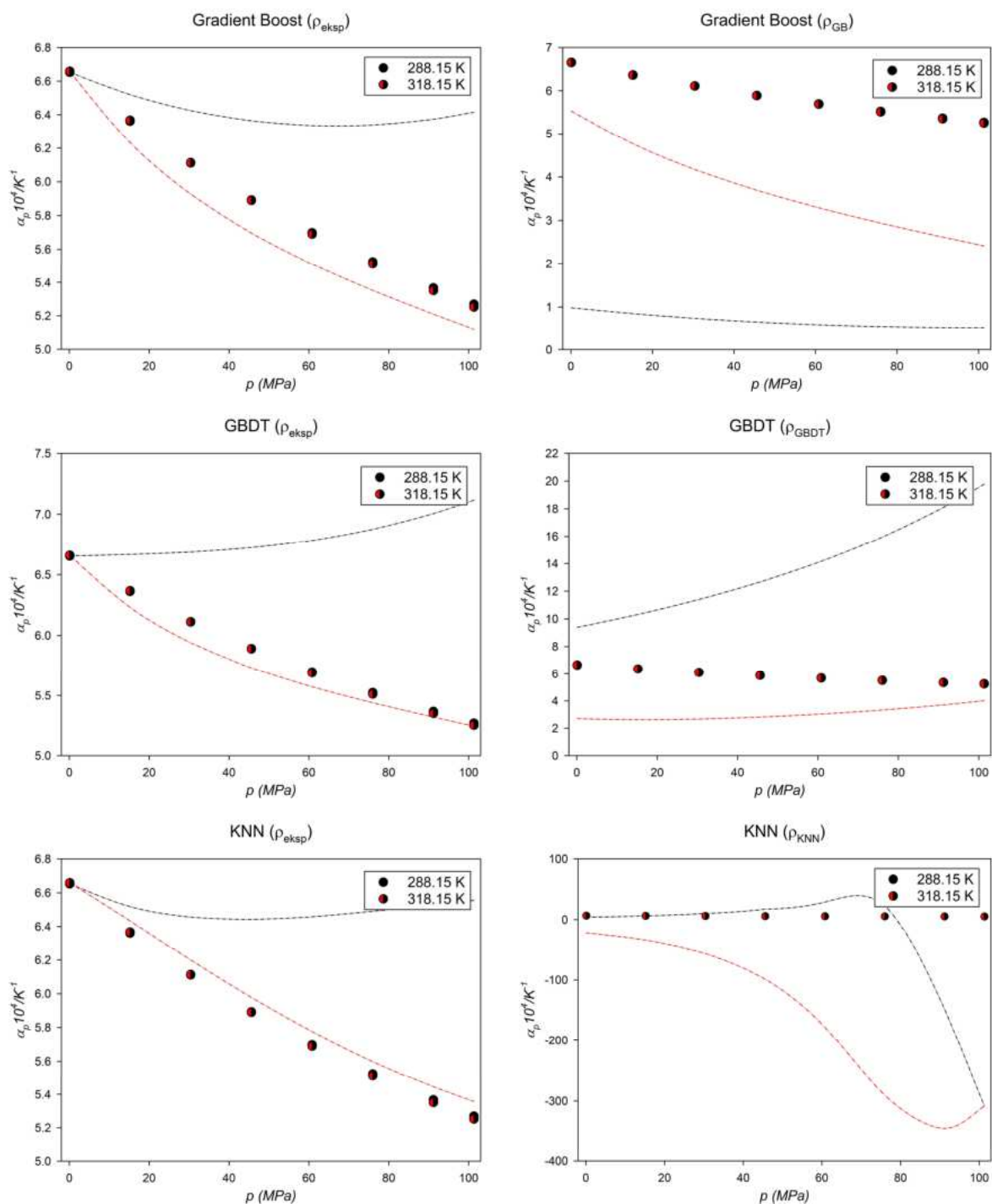


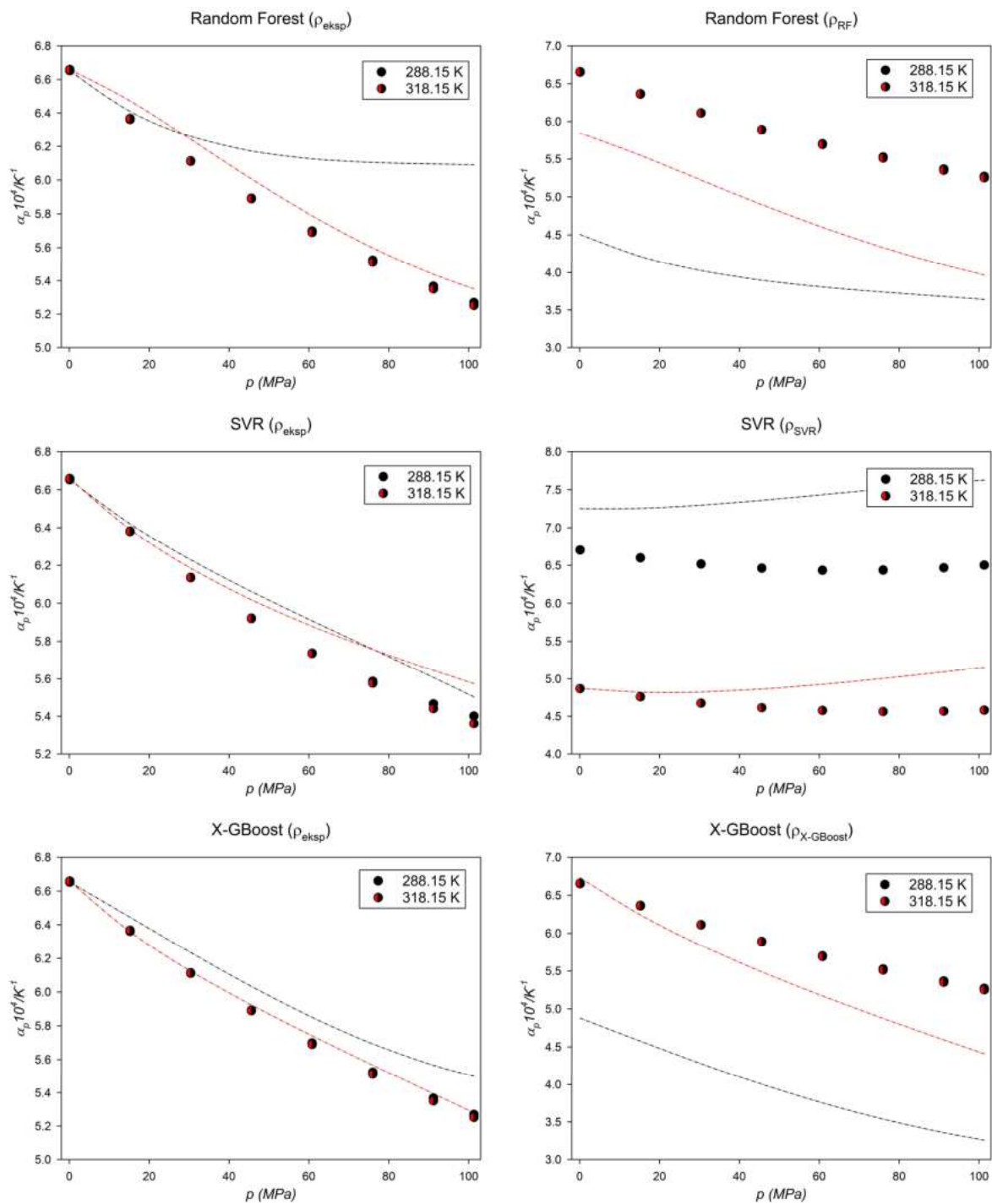




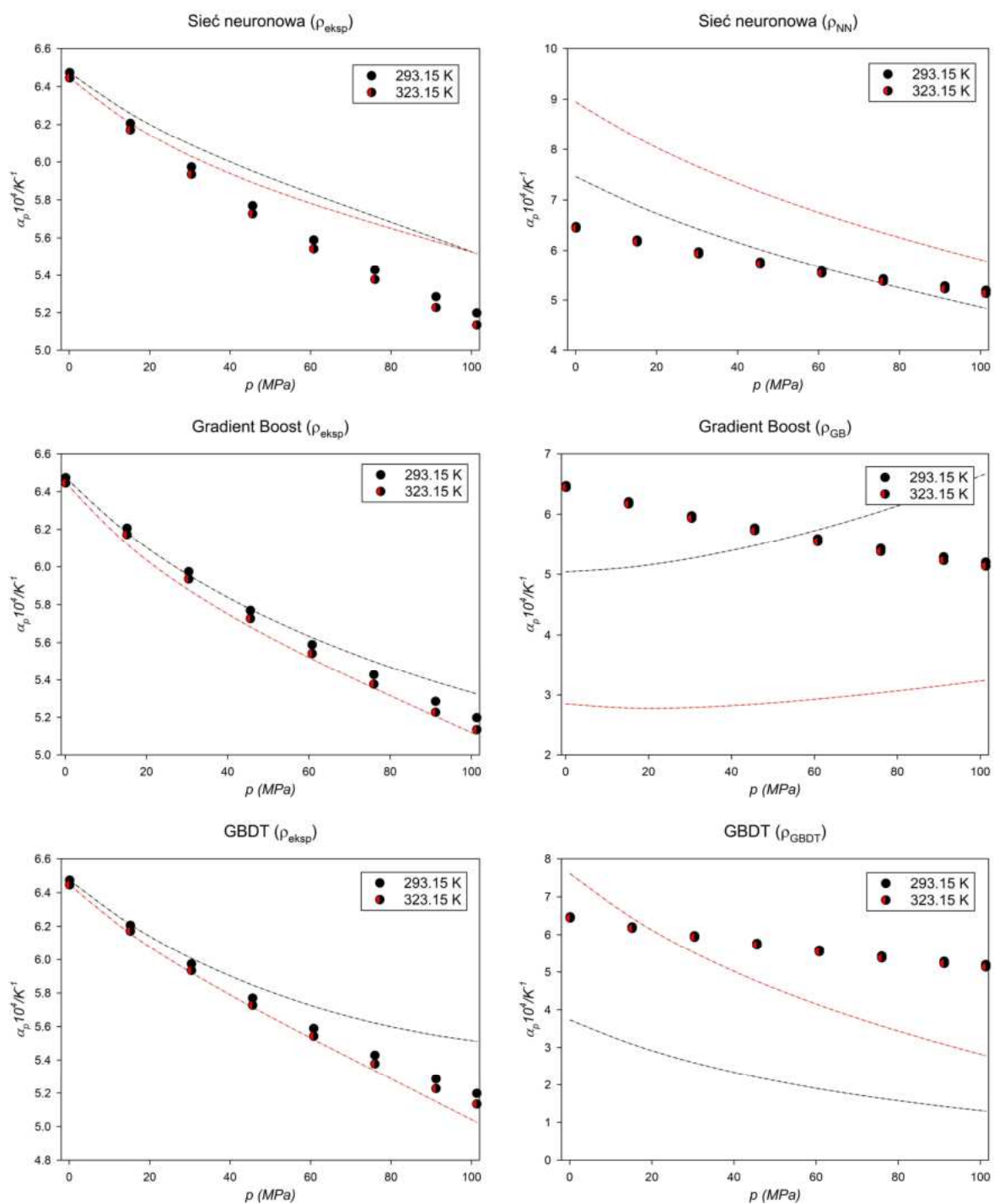
[C₂MIm][NTf₂]

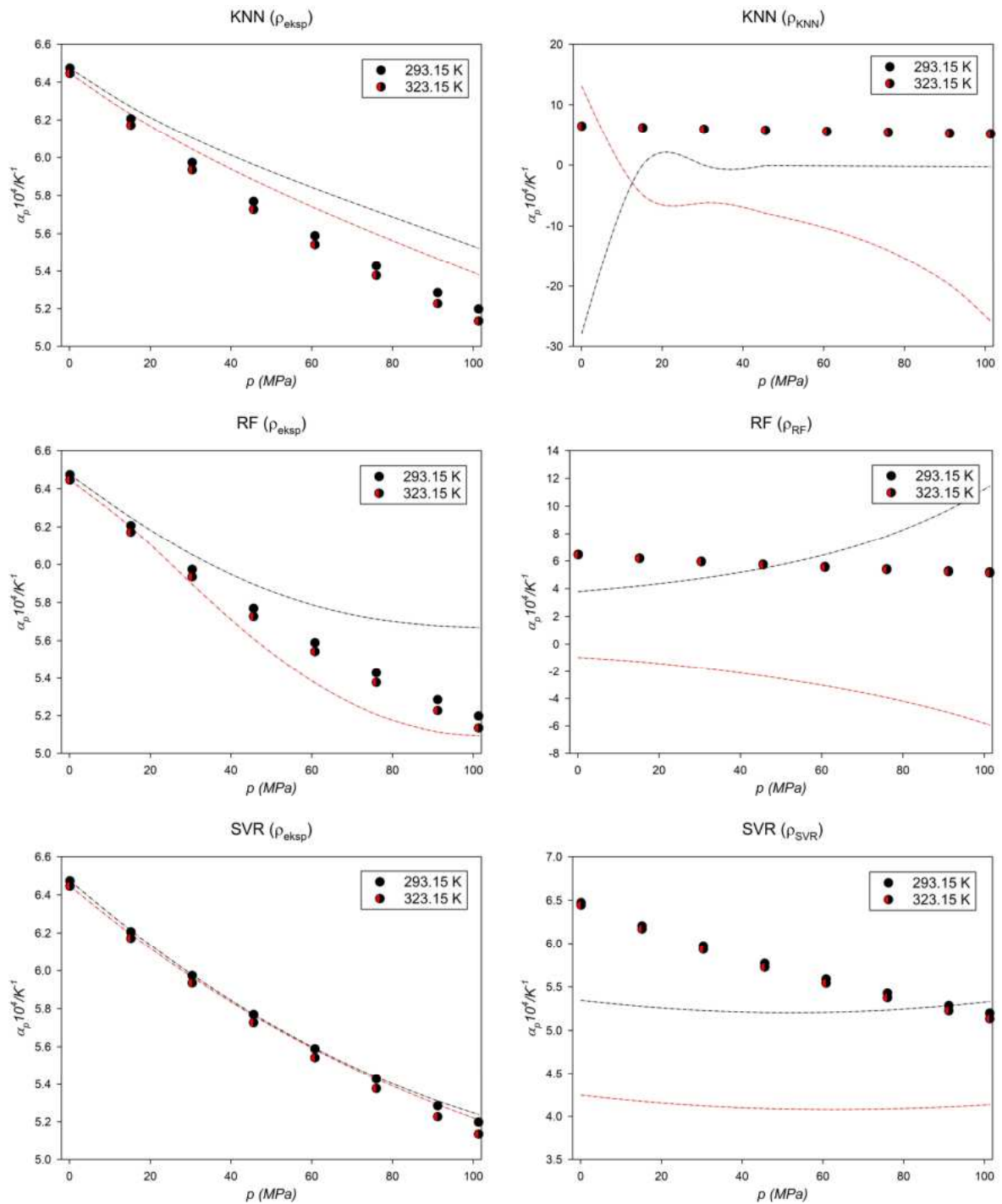


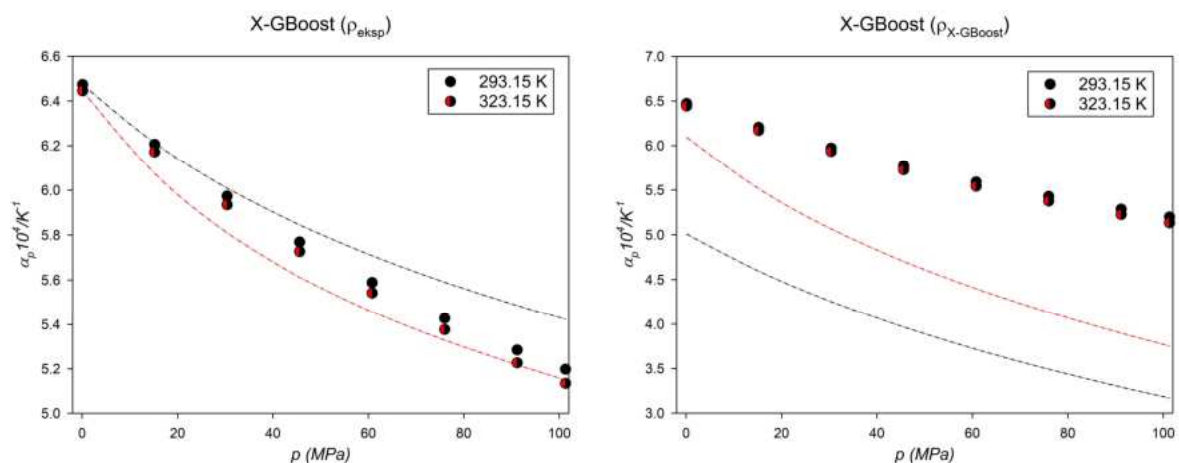




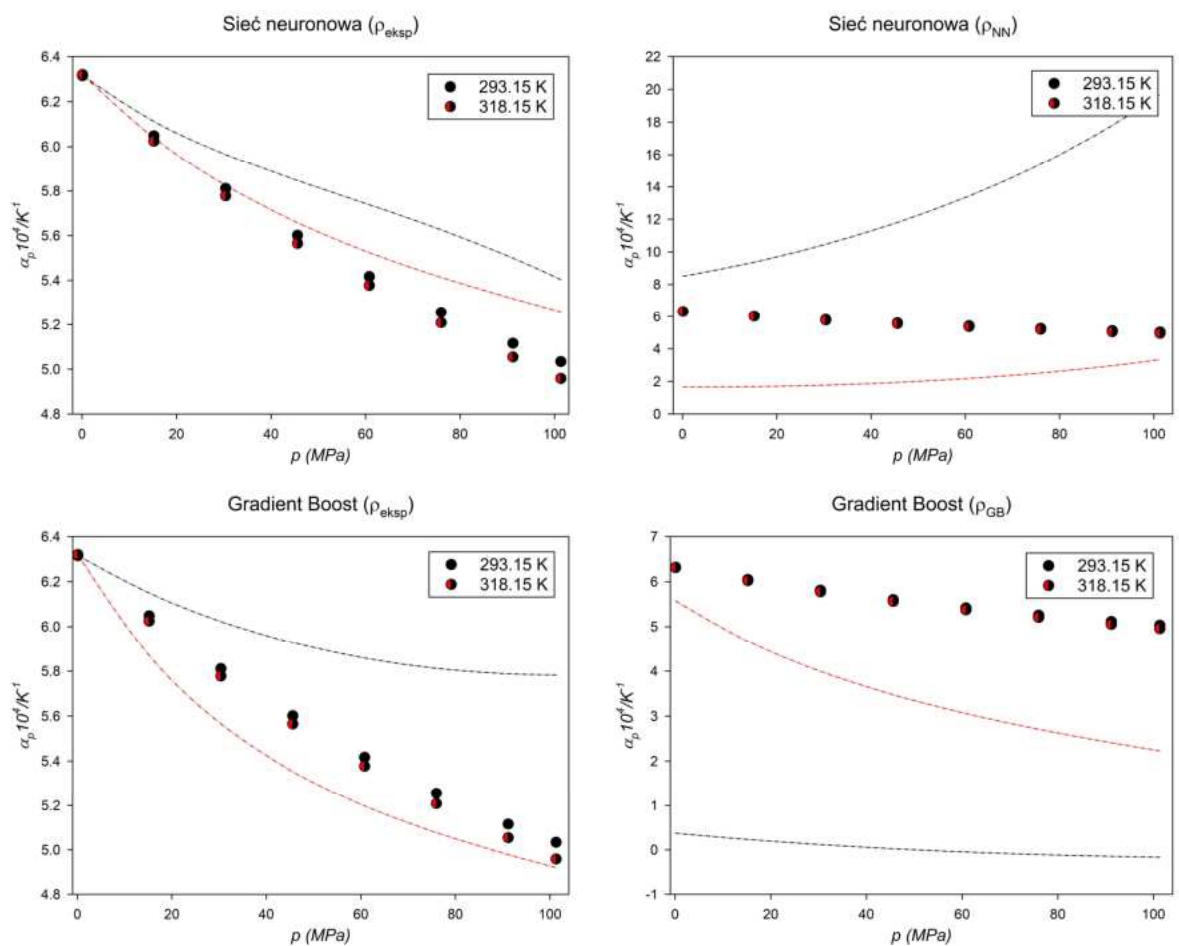
[C₂Py][NTf₂]

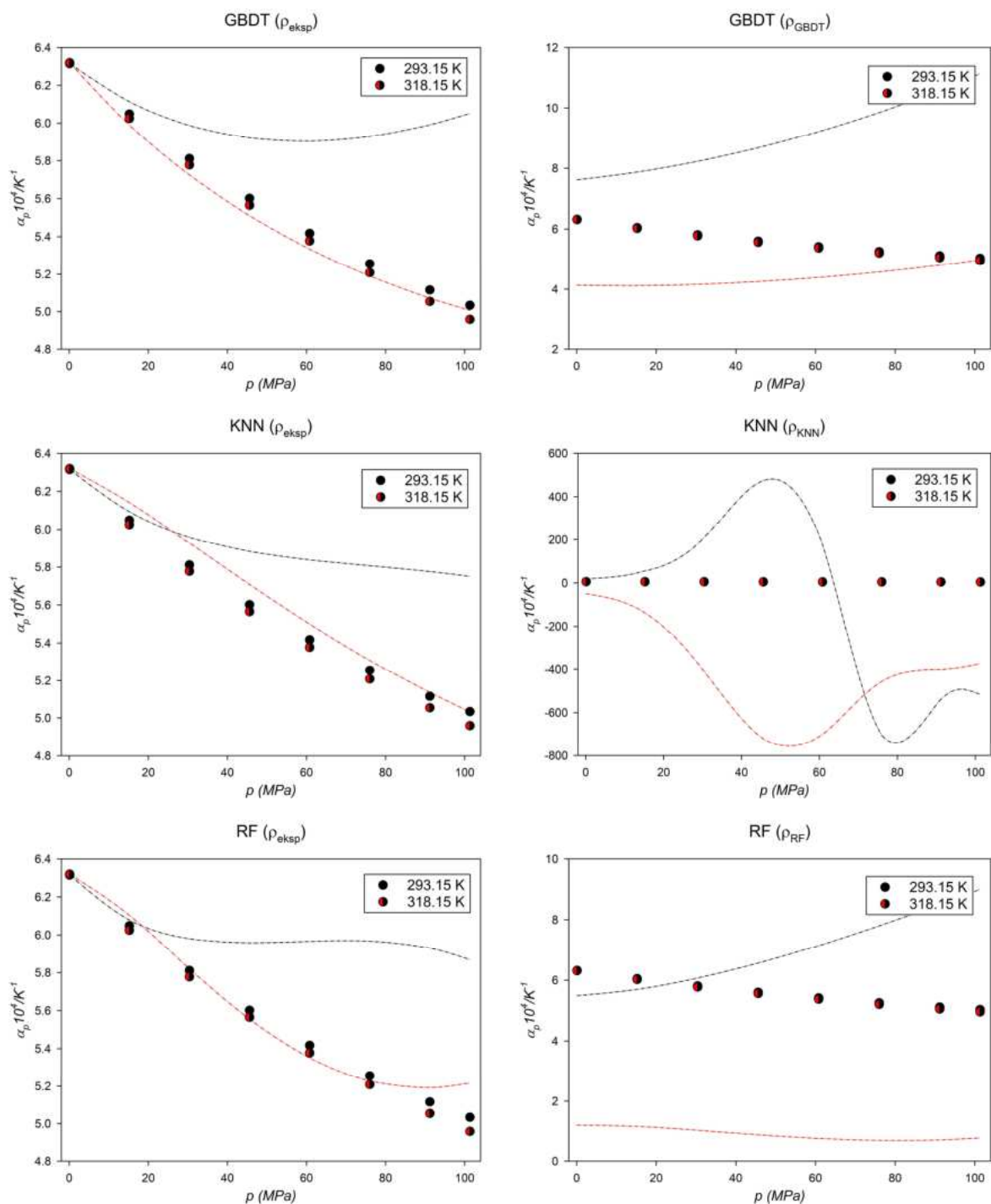


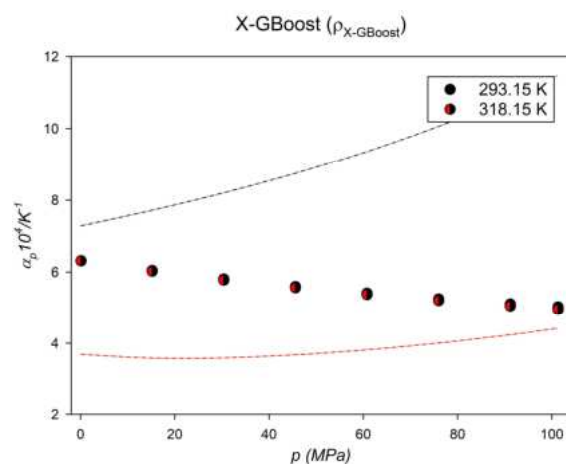
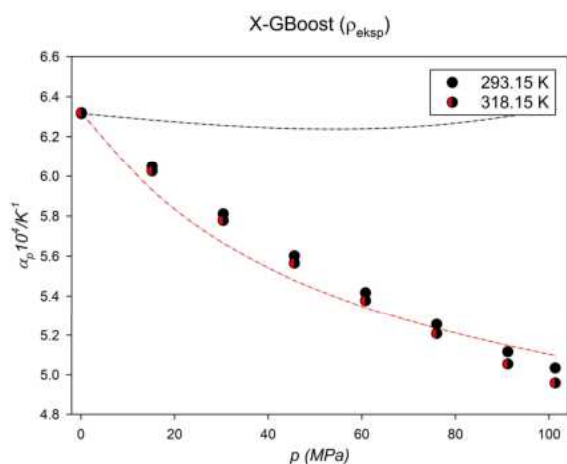
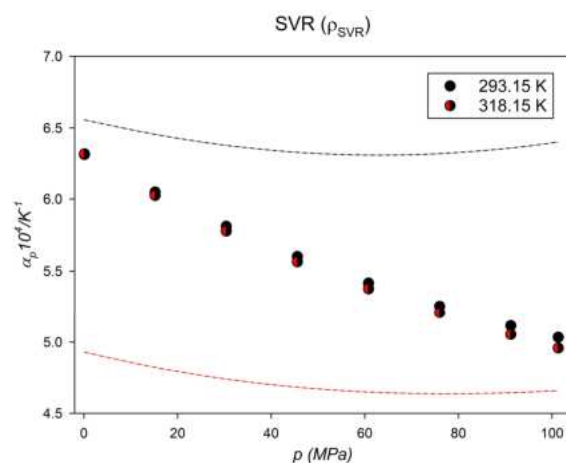
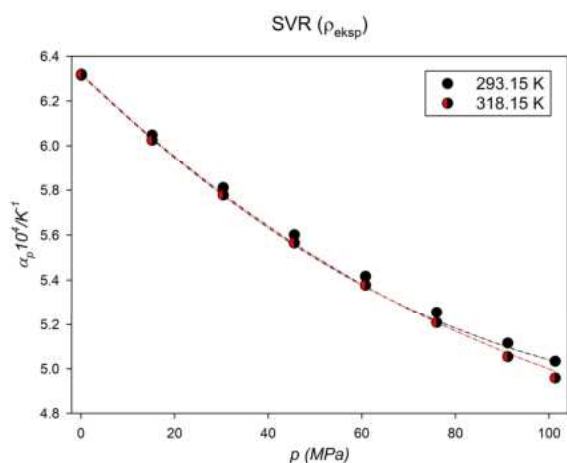




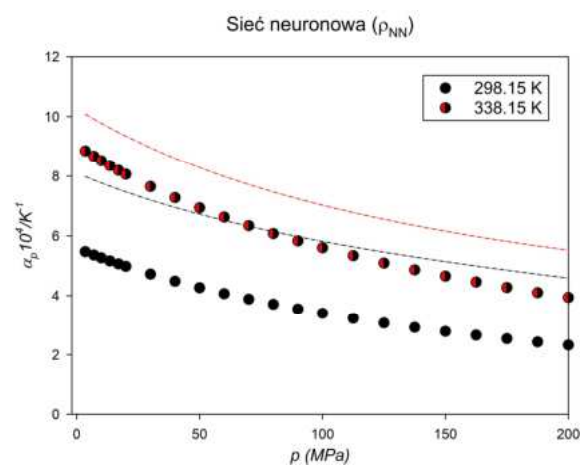
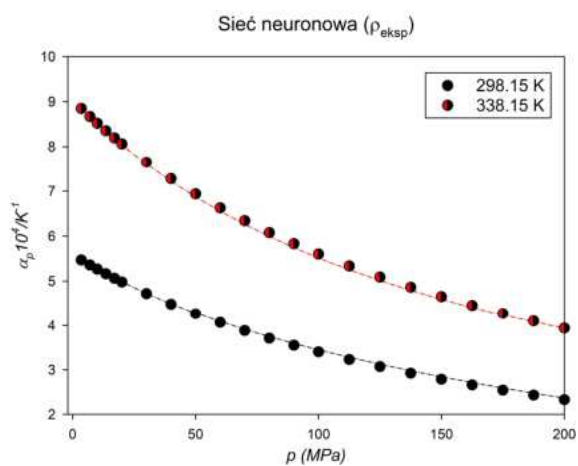
[C₃C₁Pyr][NTf₂]

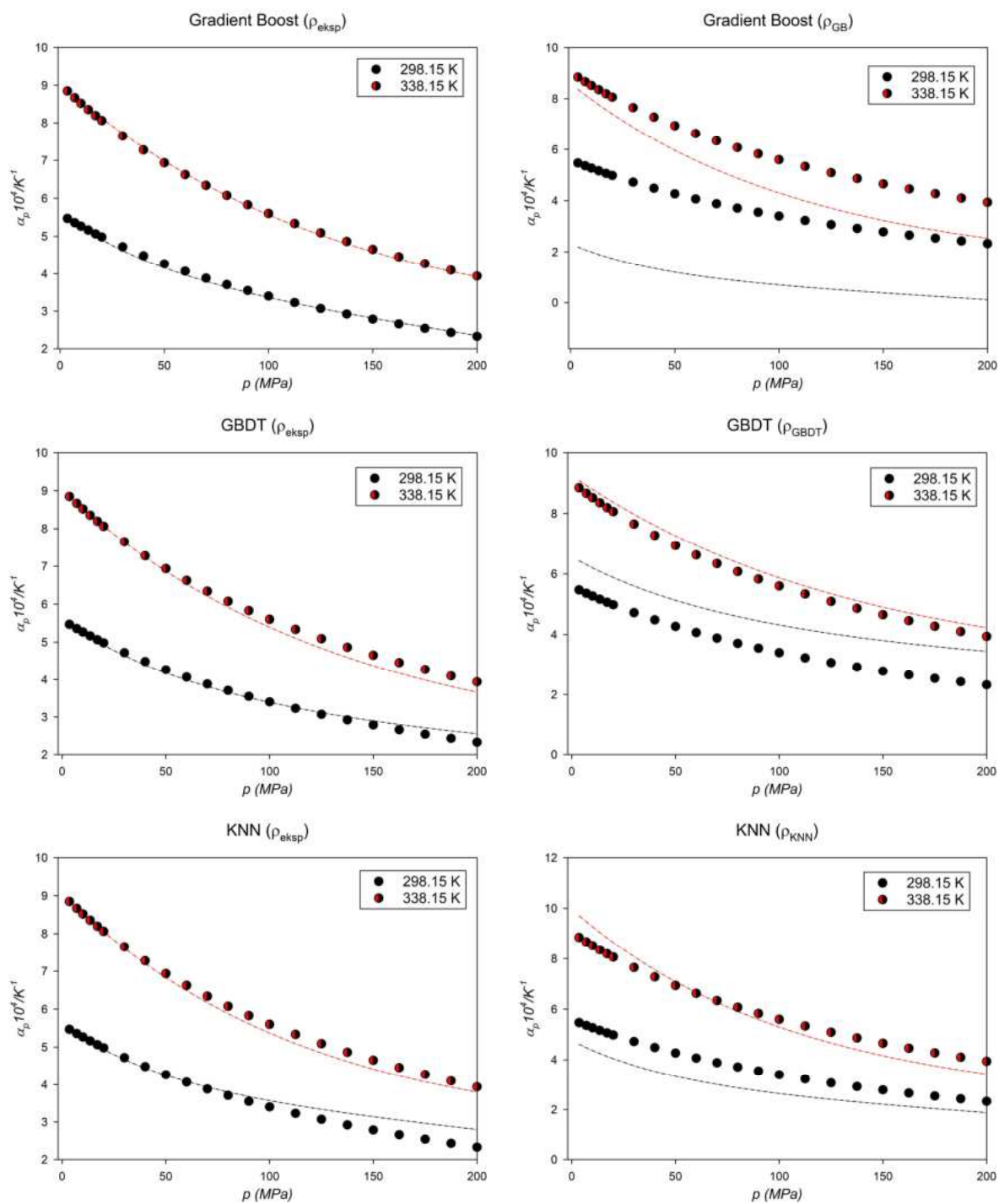


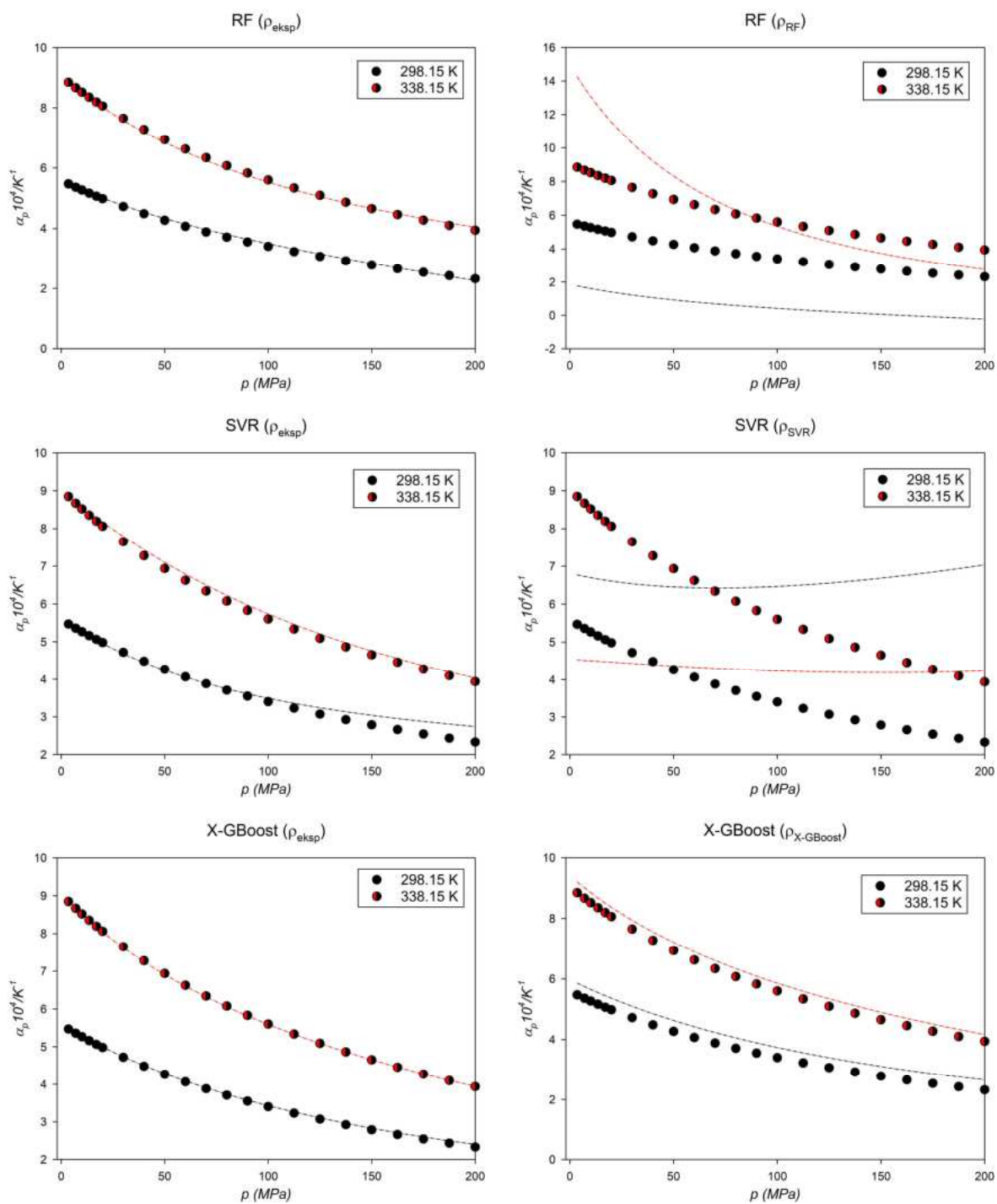




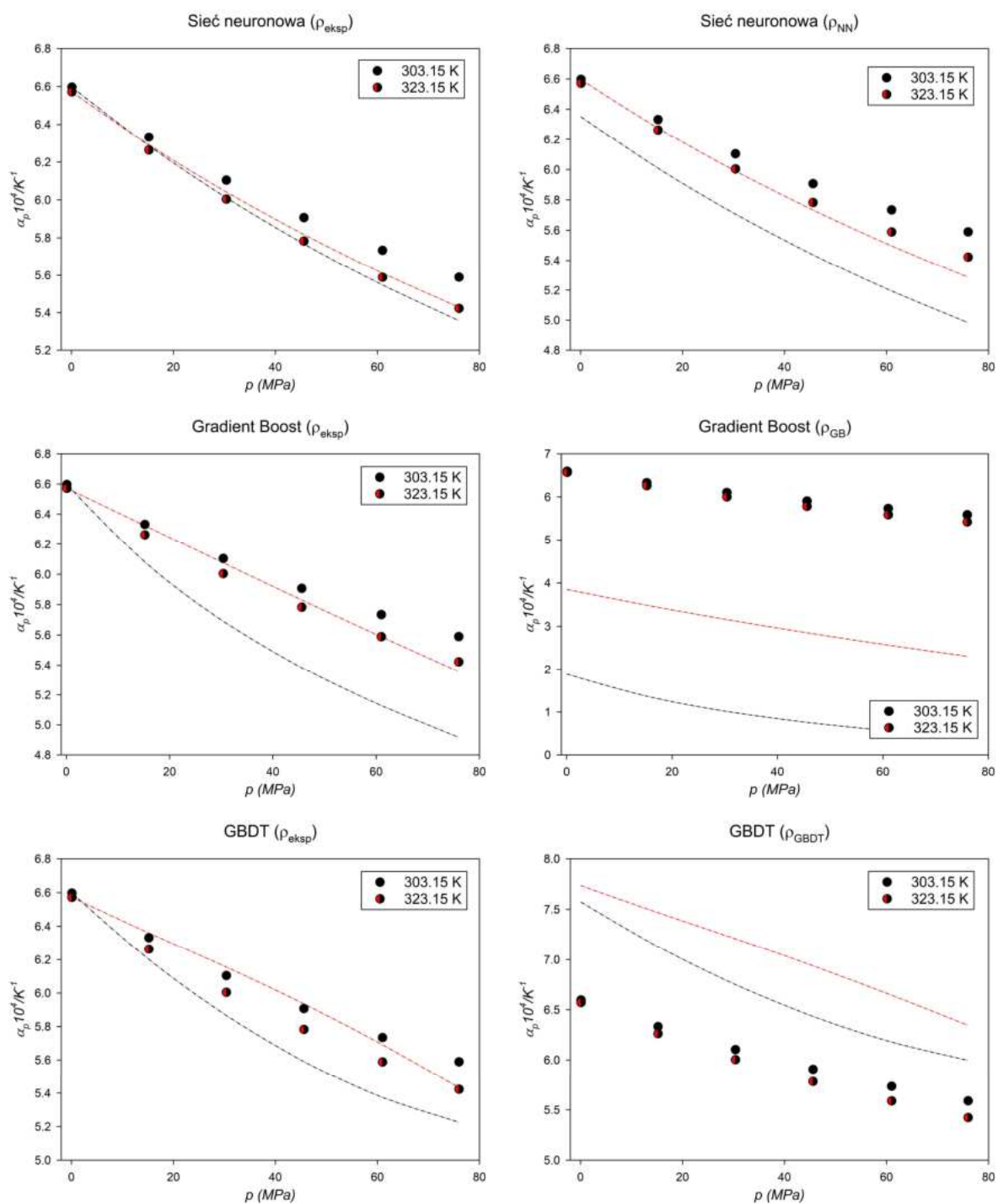
[C₃Mim][NTf₂]

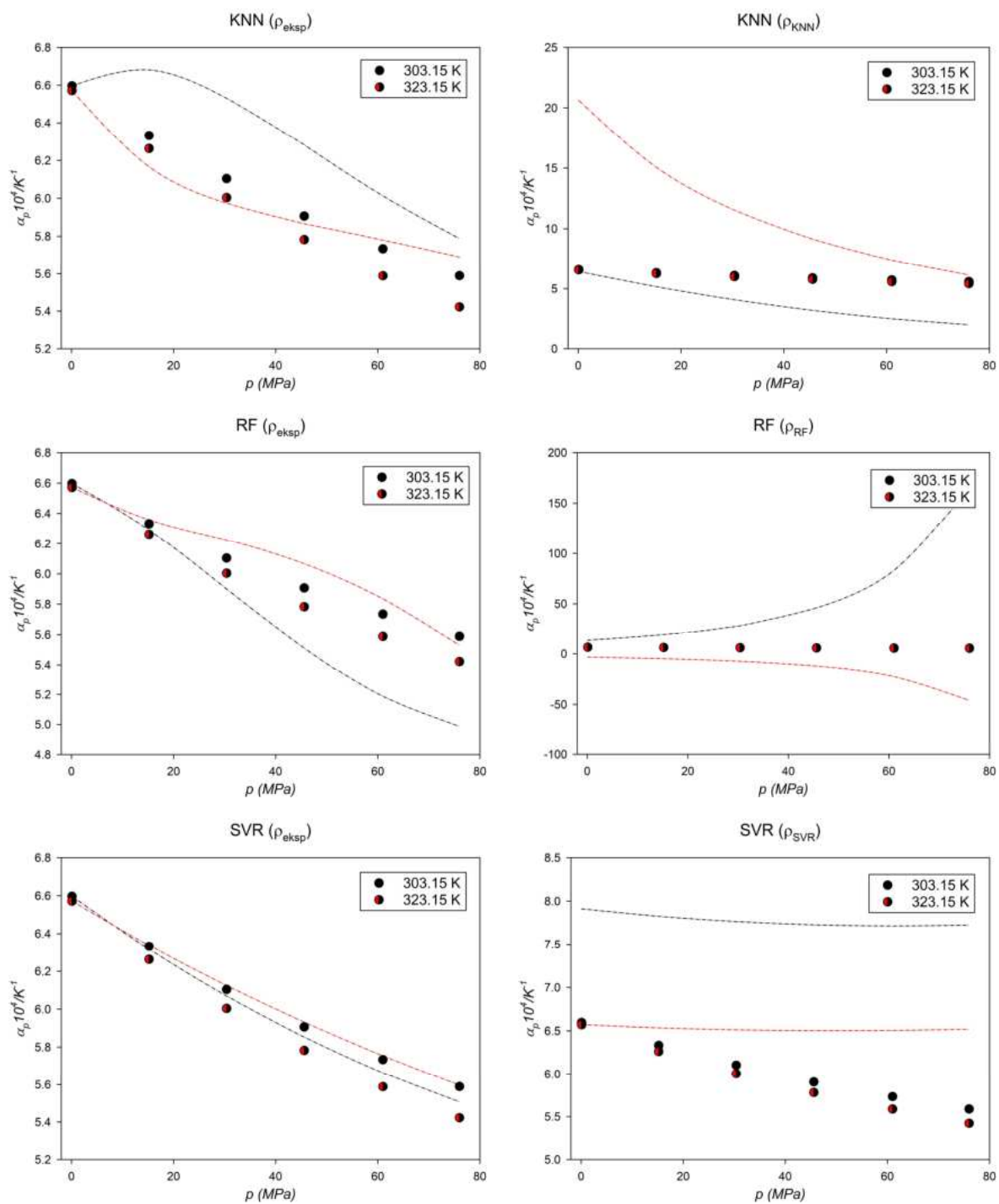


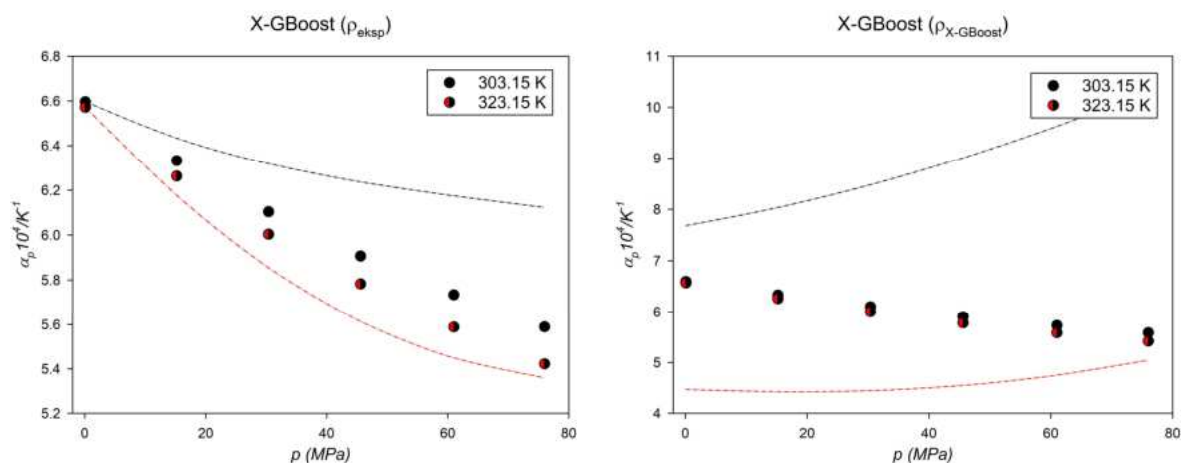




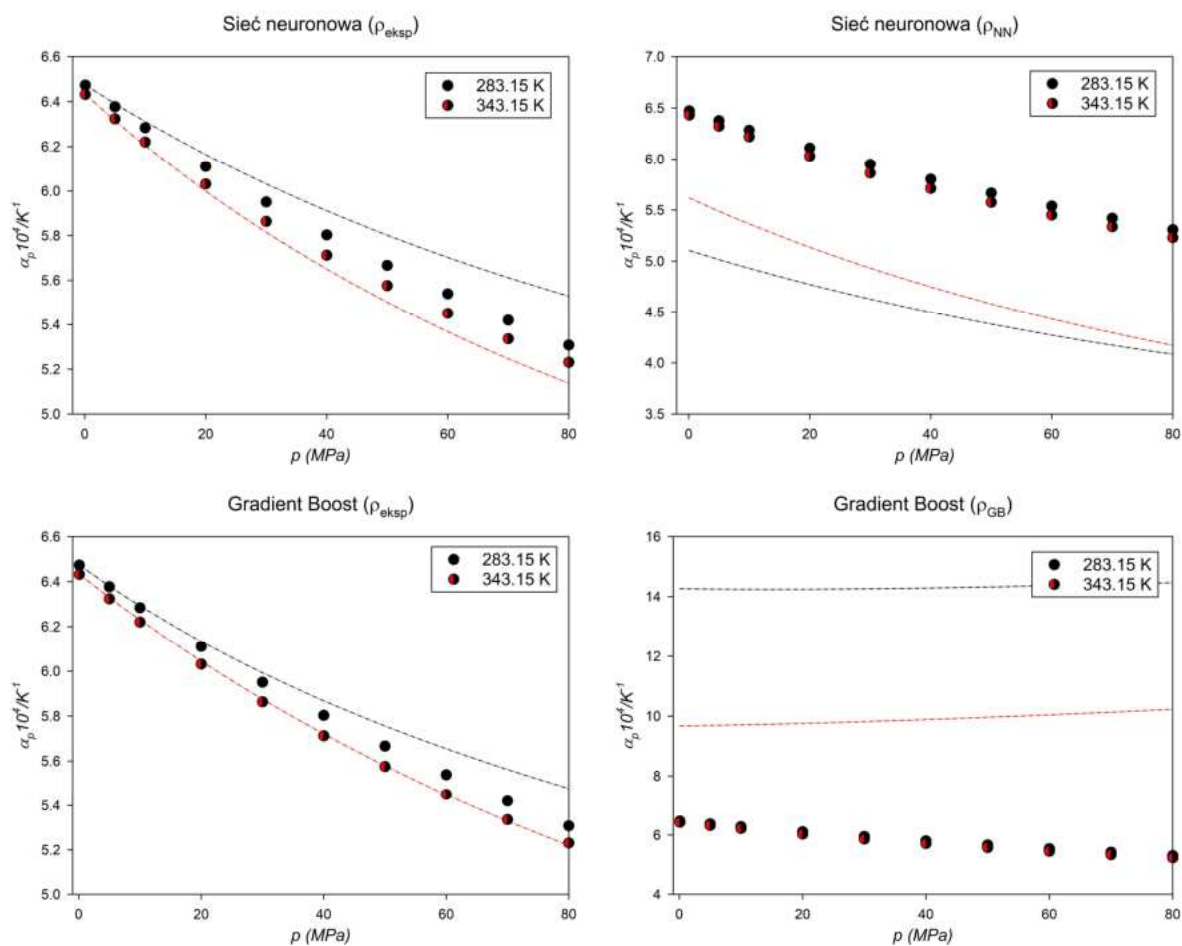
[C₄C₁Mim][NTf₂]

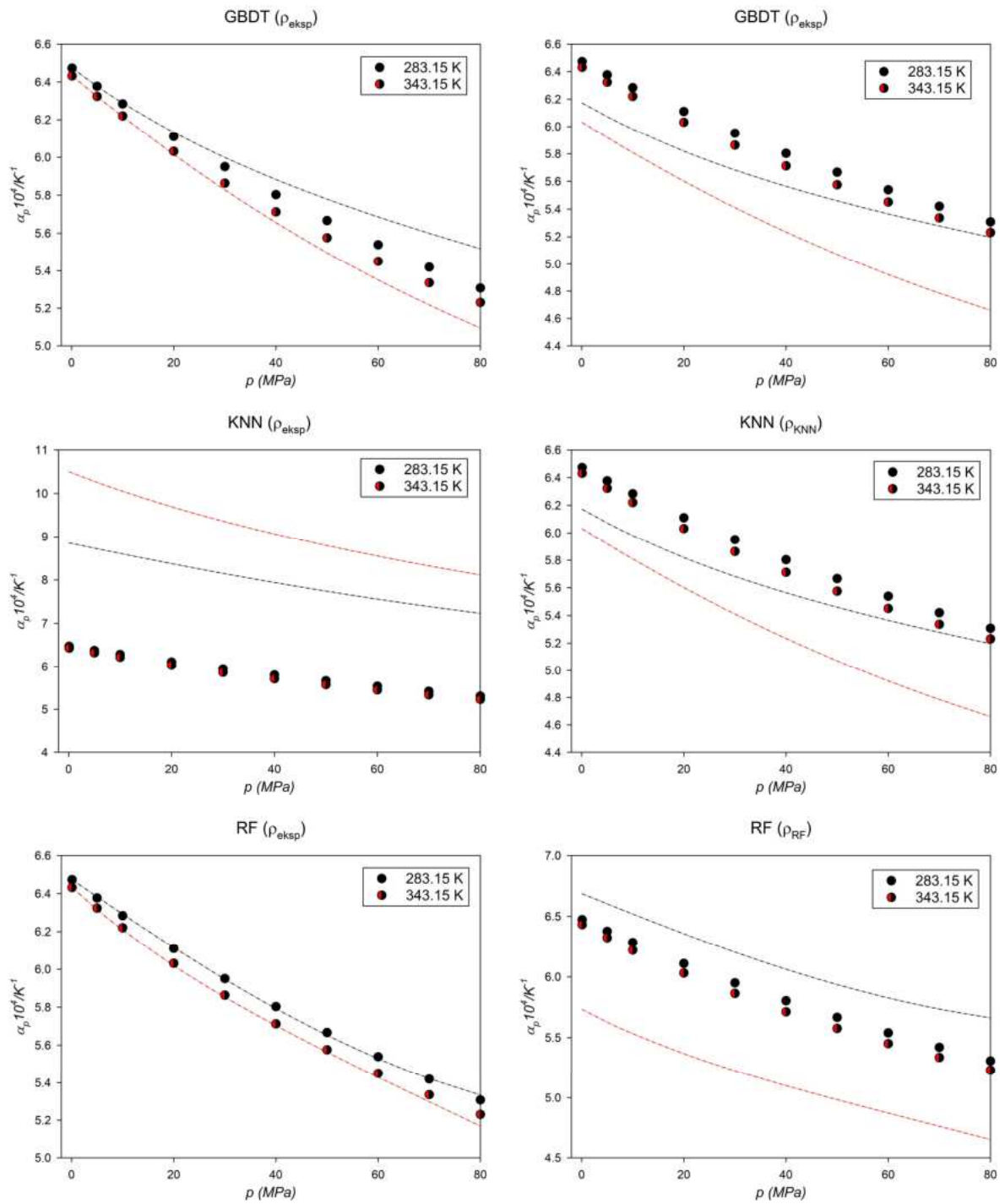


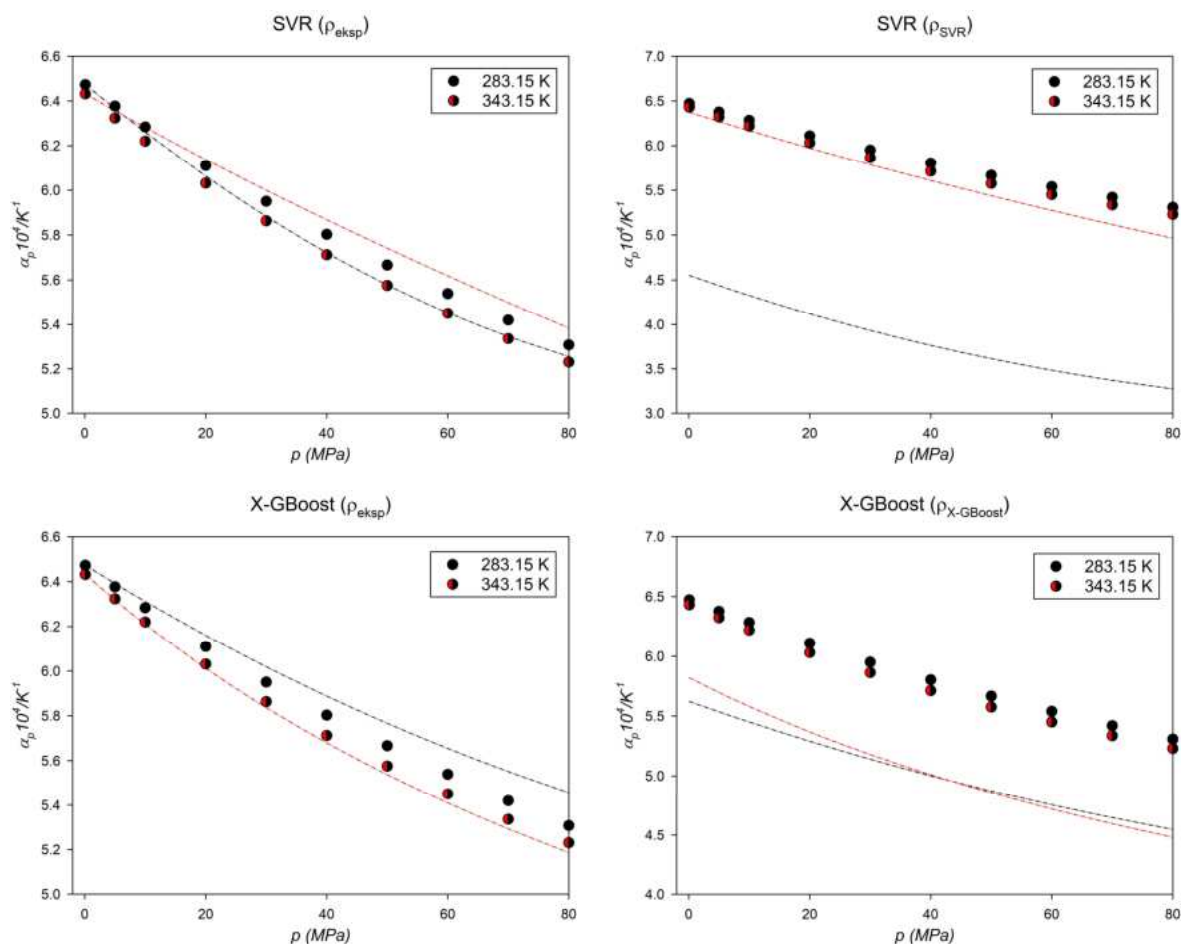




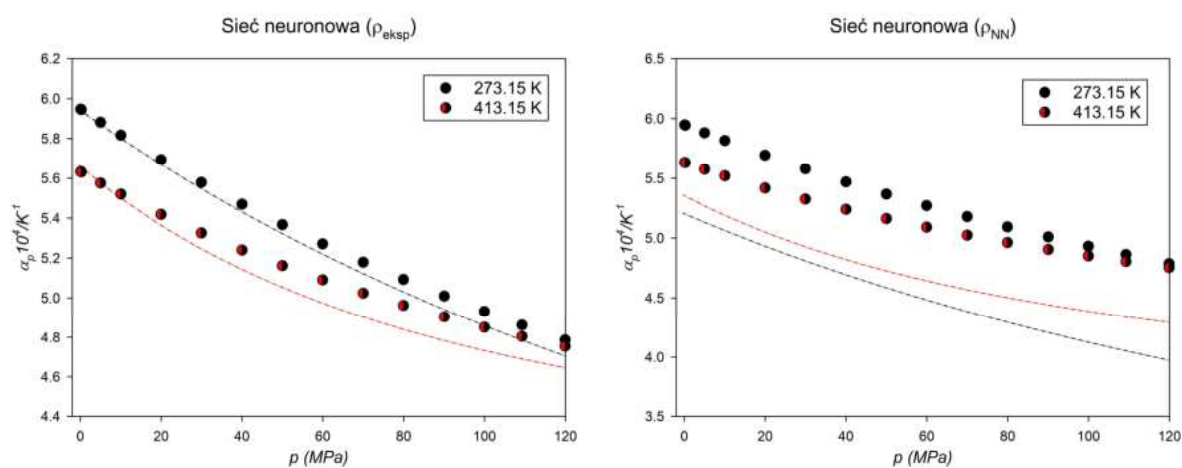
[C₄C₁Pyr][NTf₂]

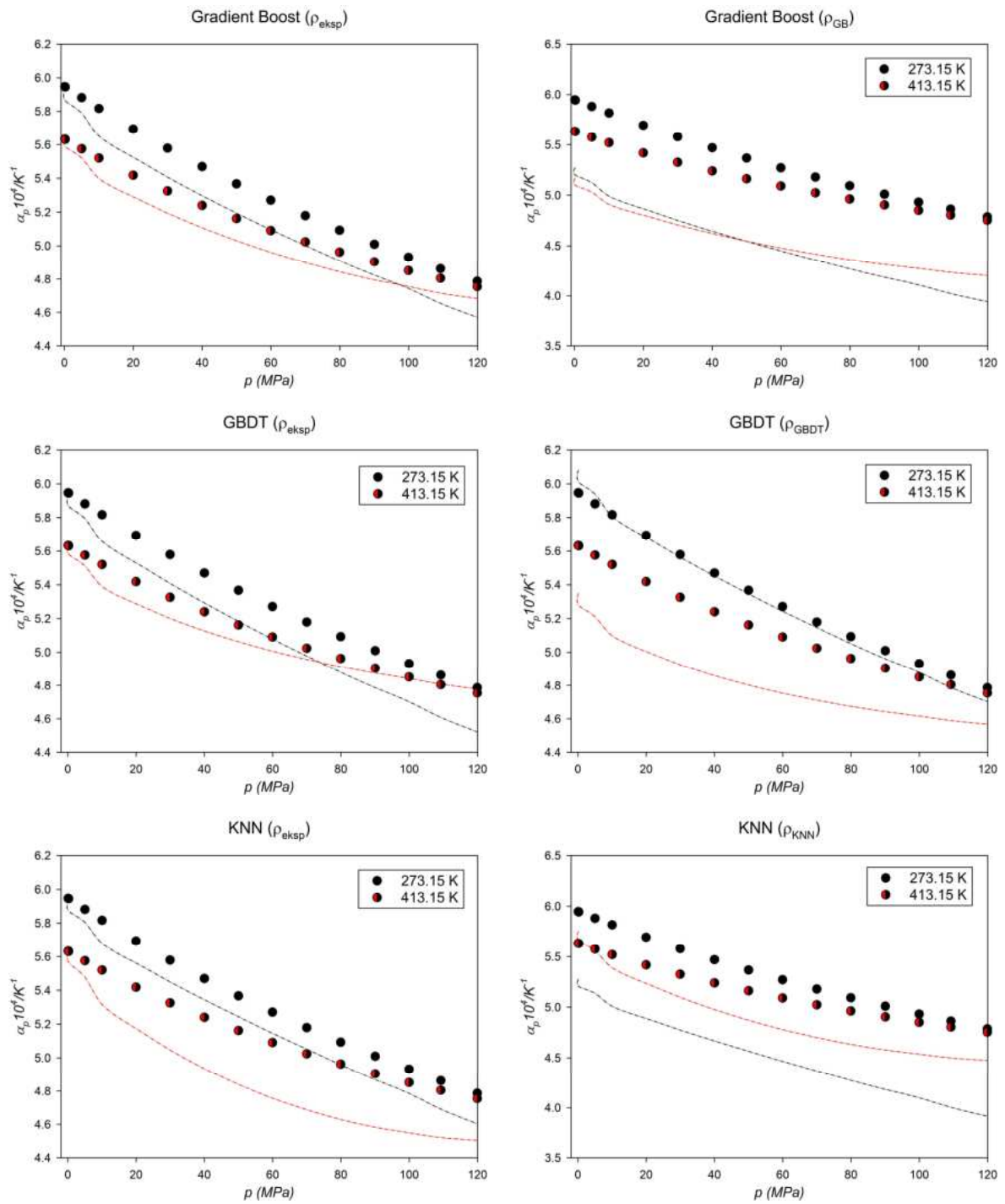


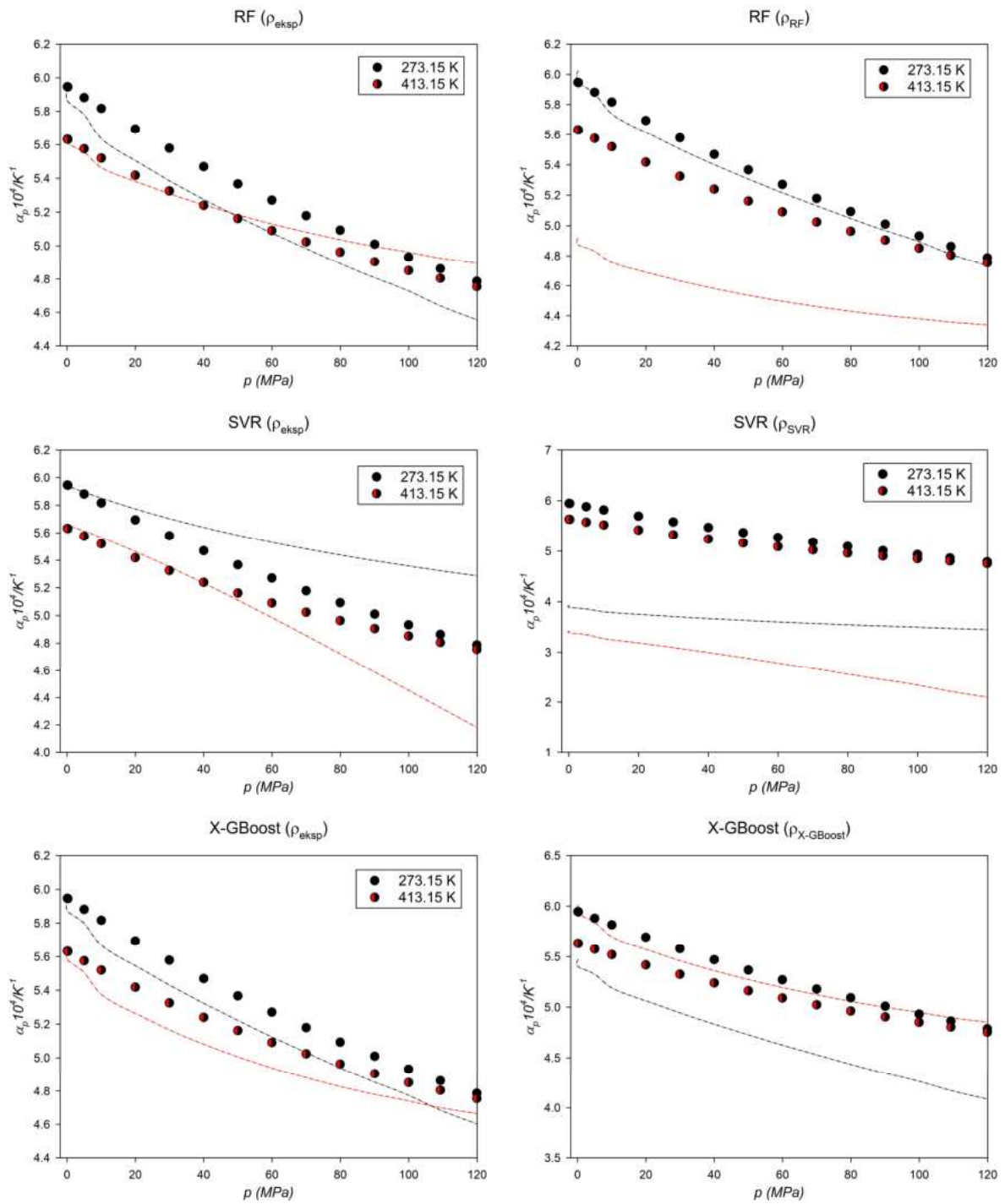




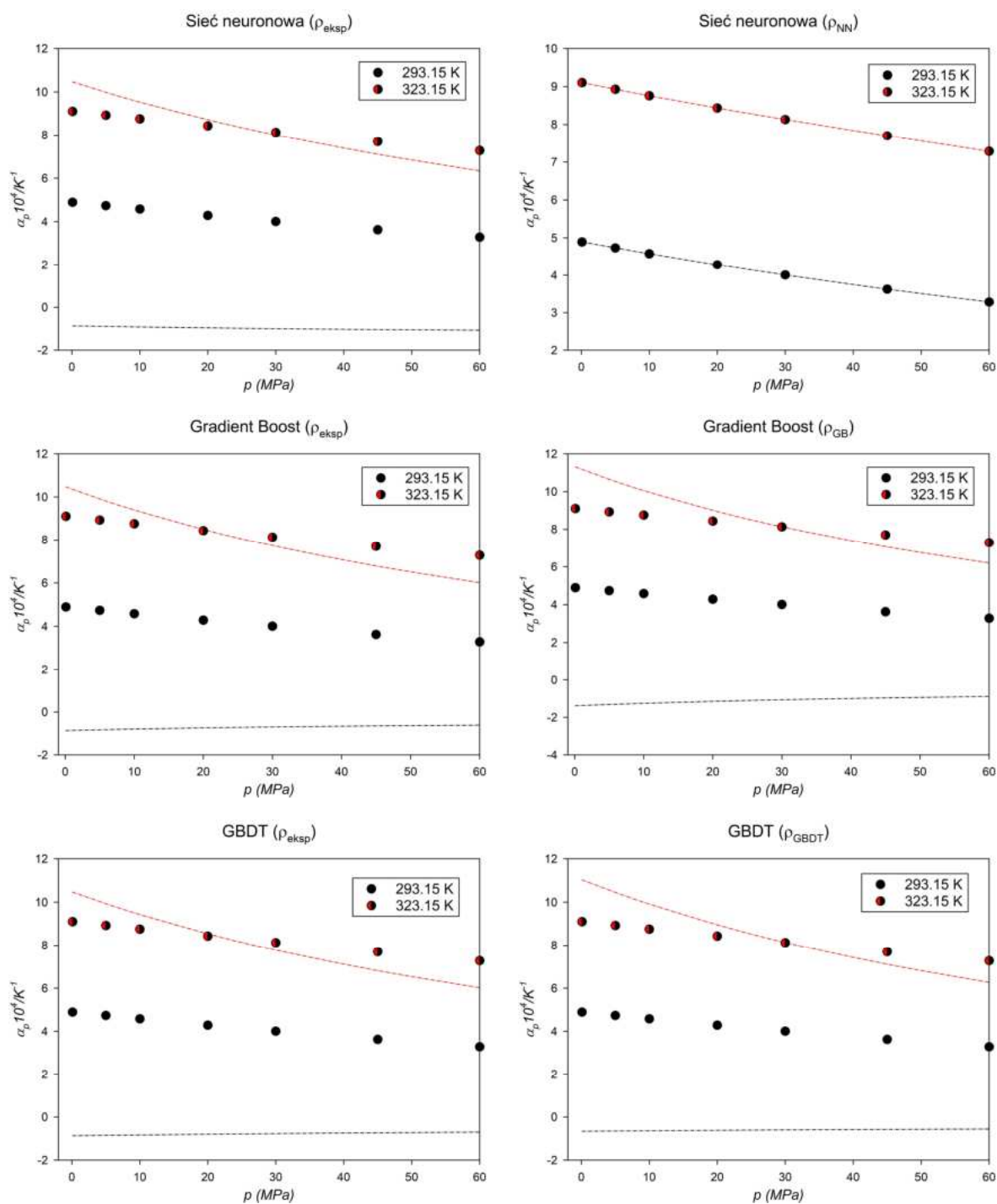
[C4Mim][Ac]

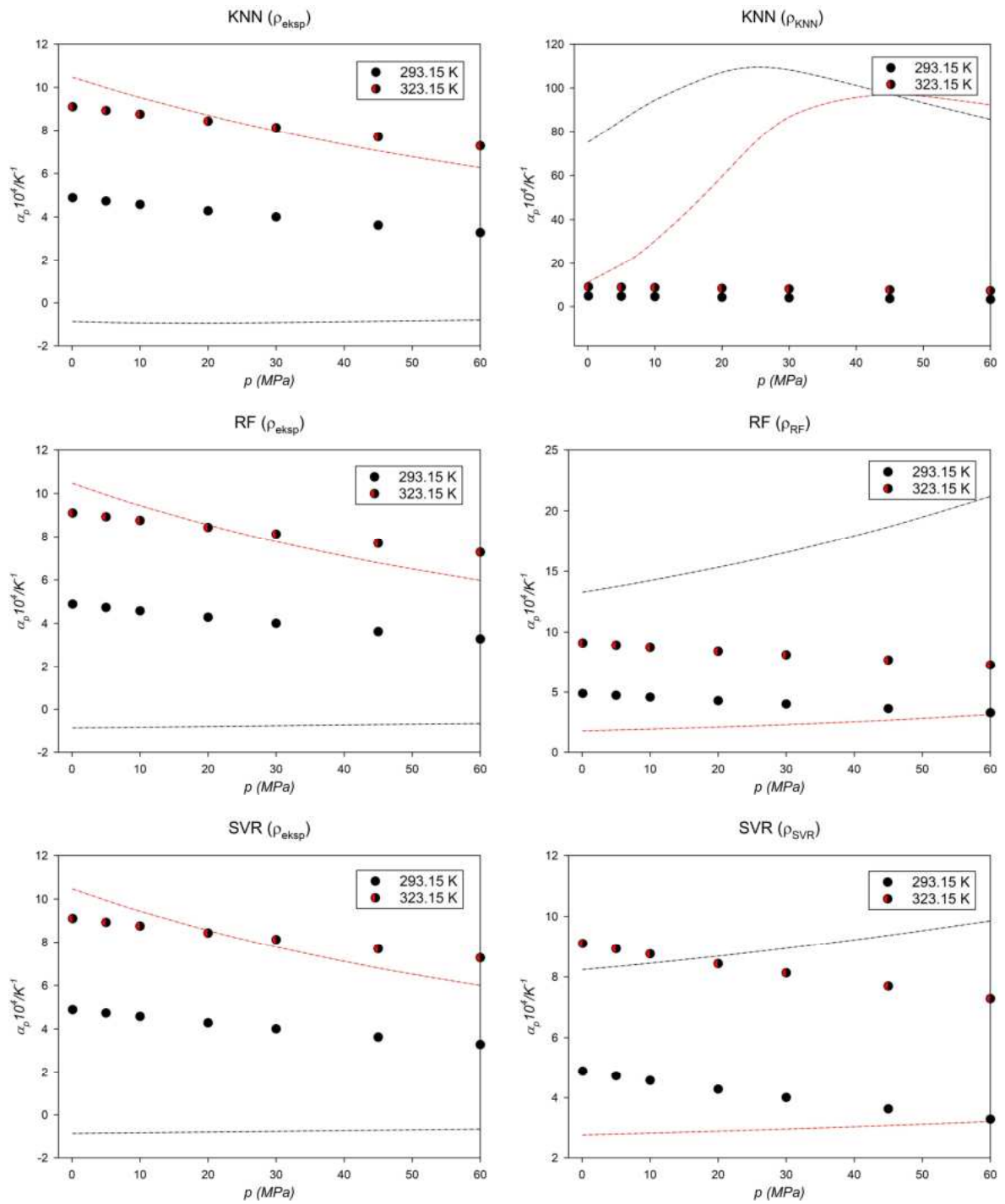


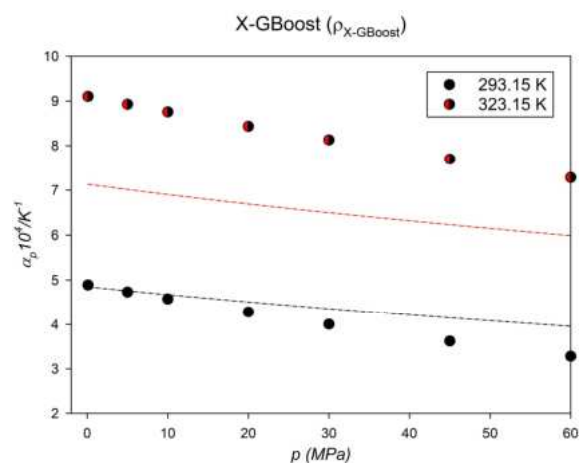
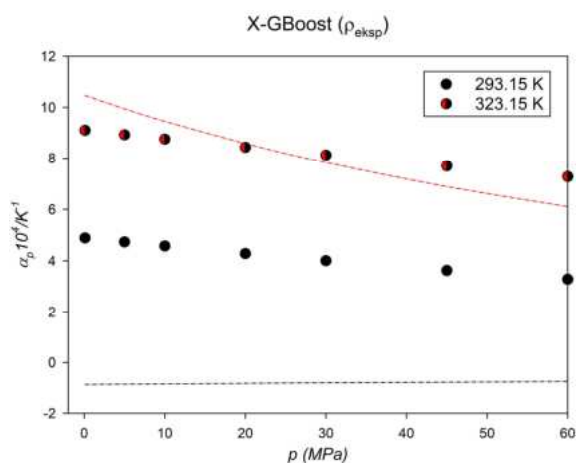




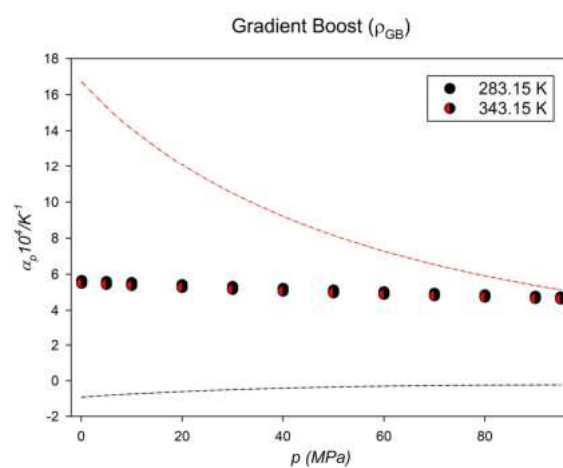
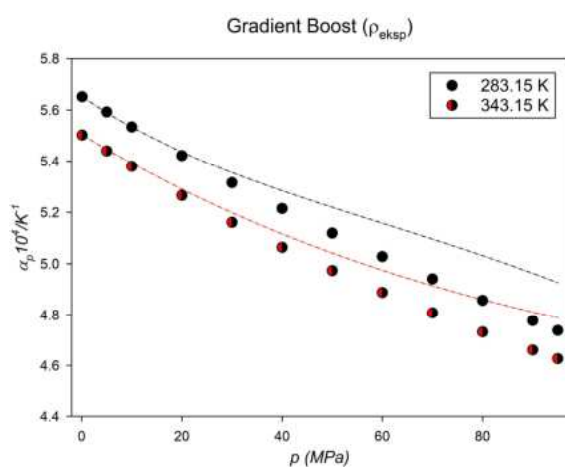
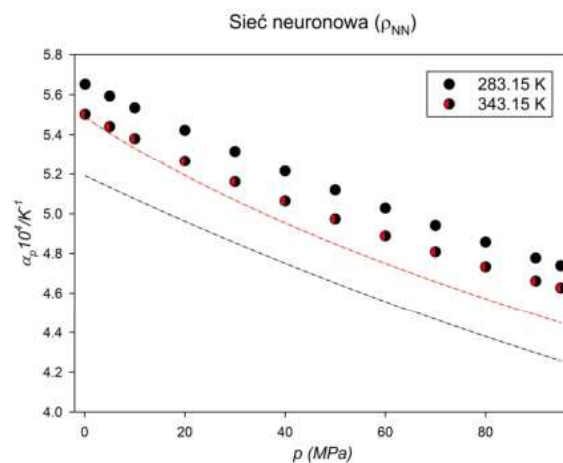
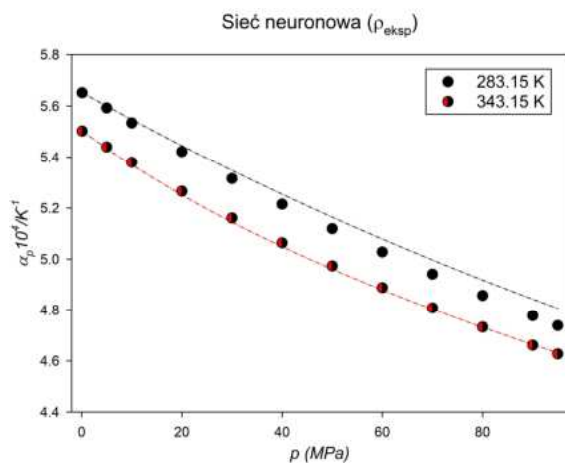
[C4Mim][BF4]

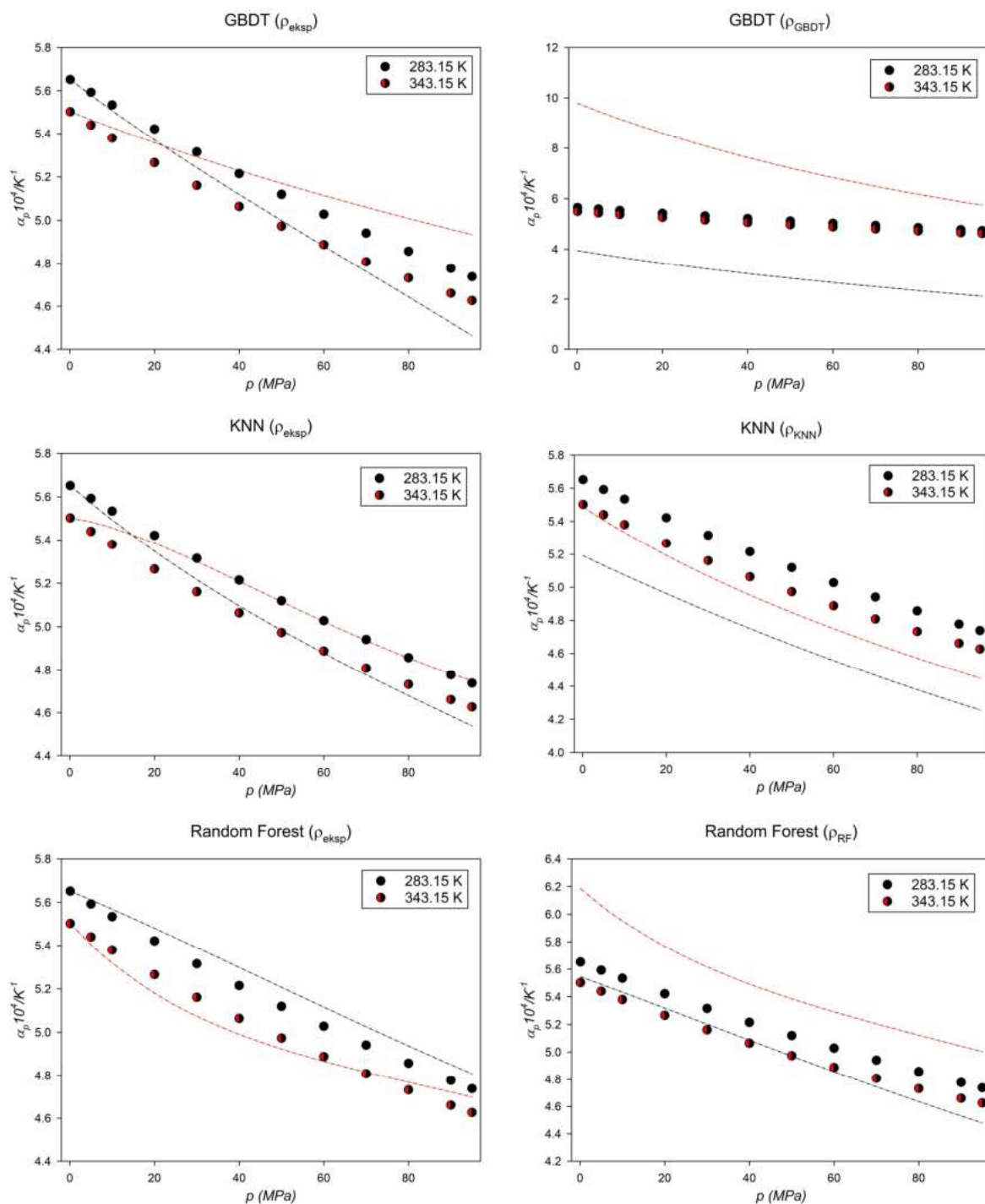


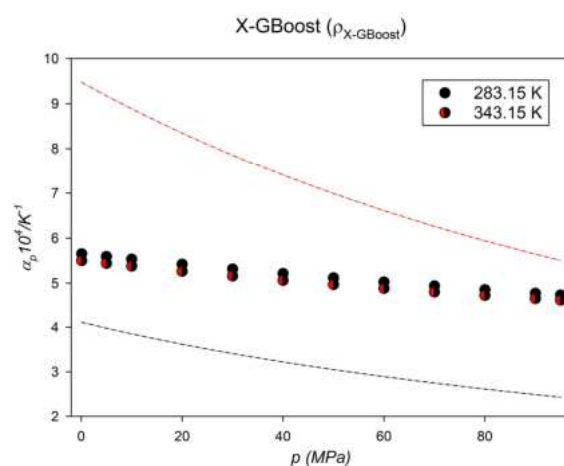
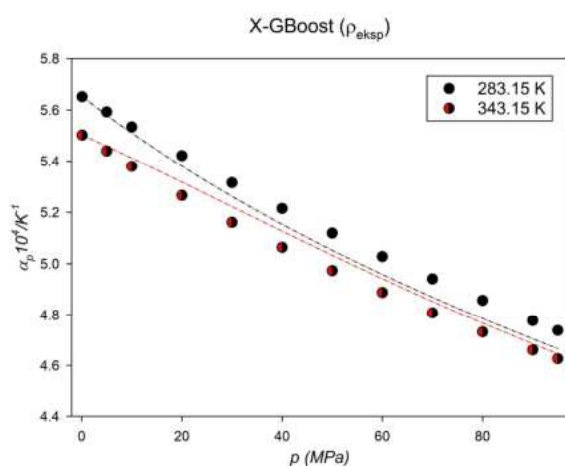
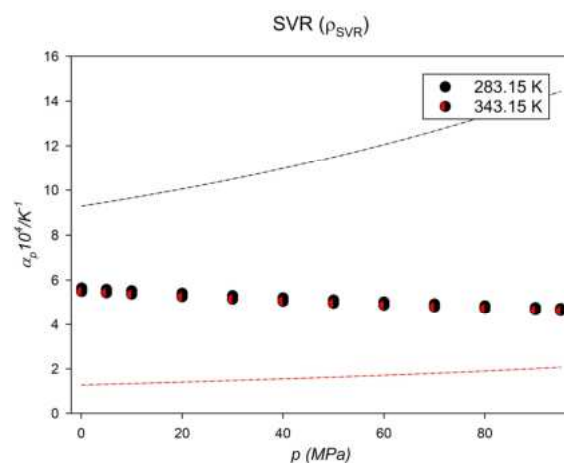
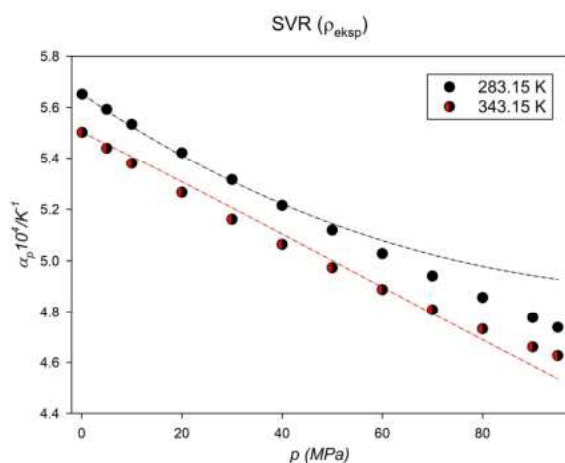




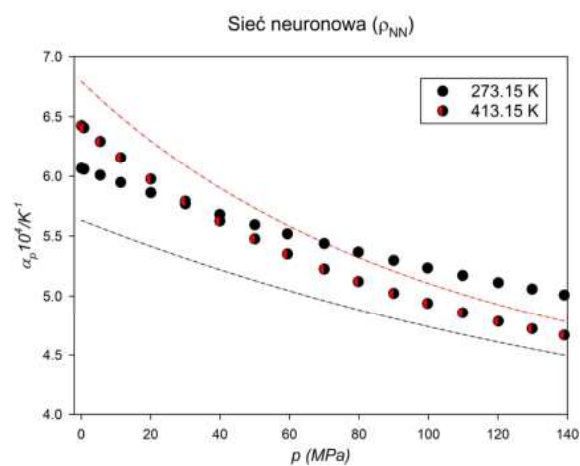
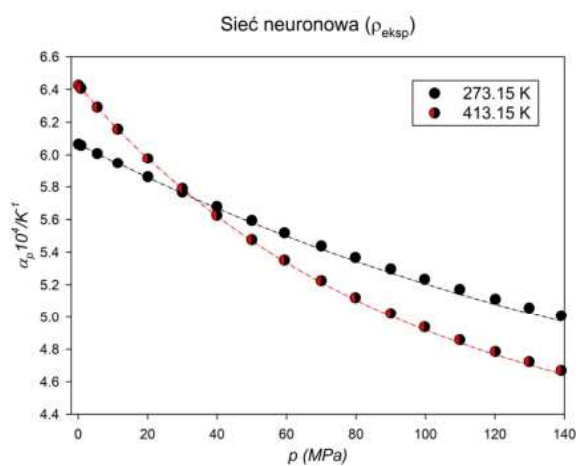
[C4Mim][C1SO4]

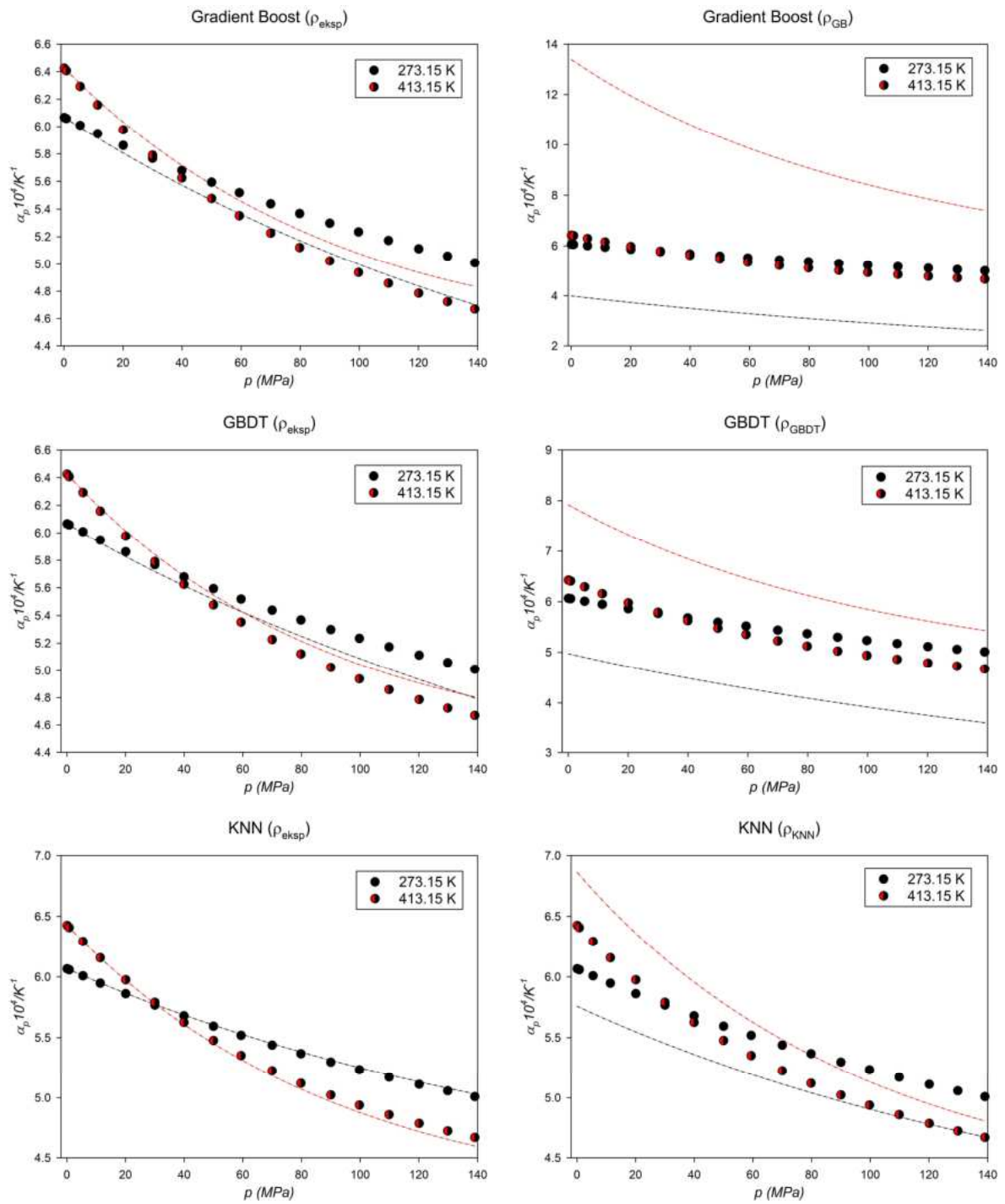


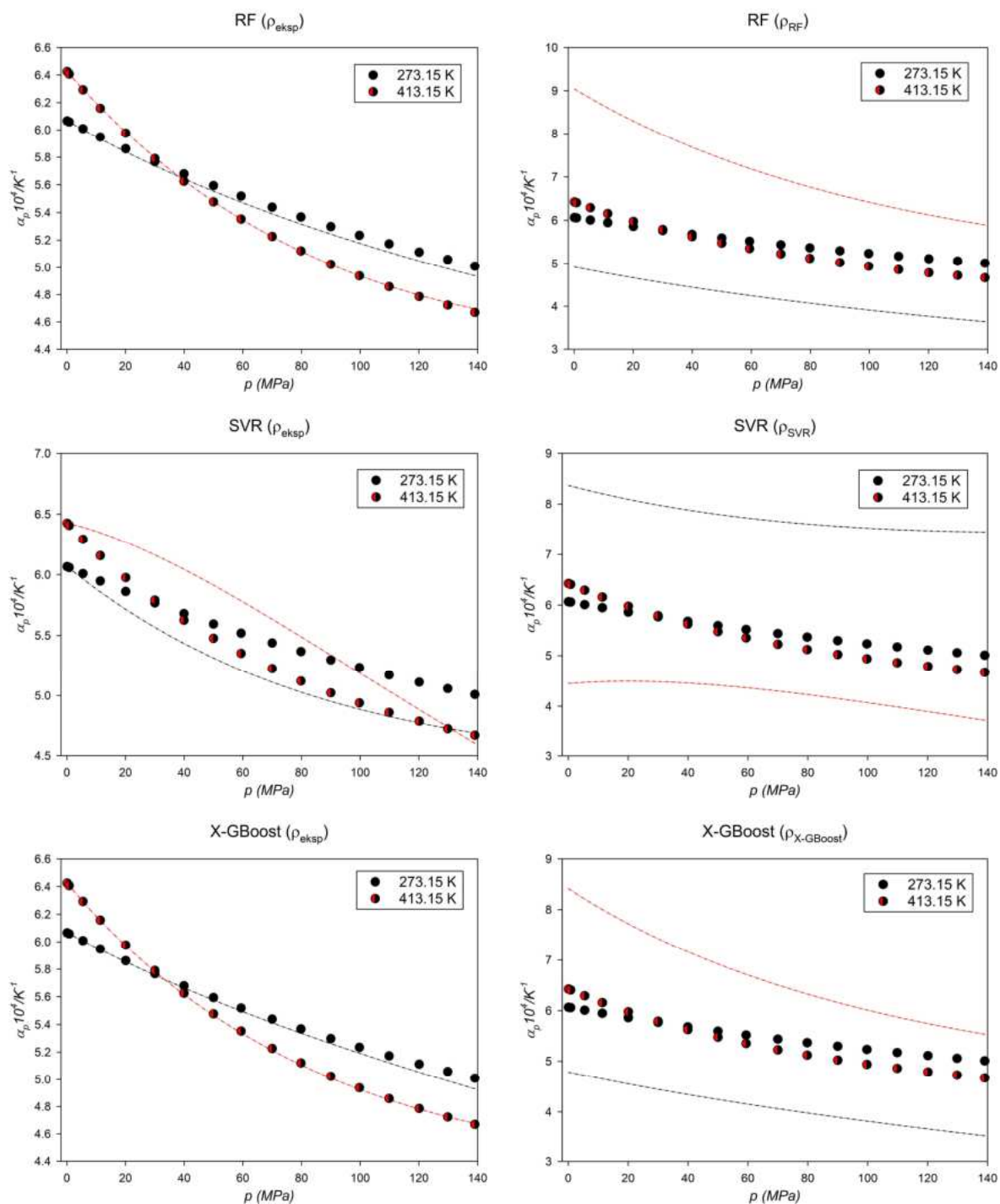




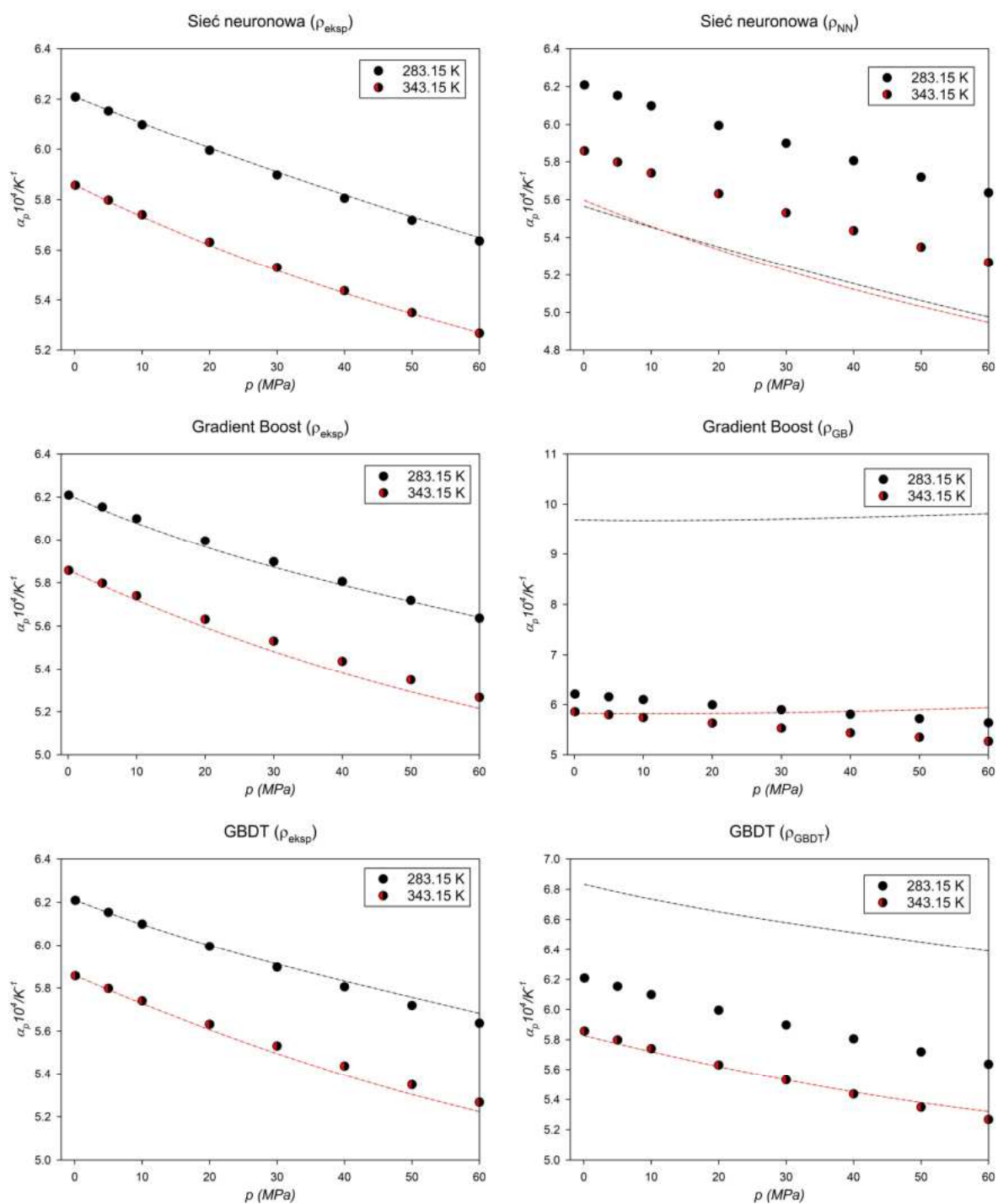
[C4Mim][FeCl4]

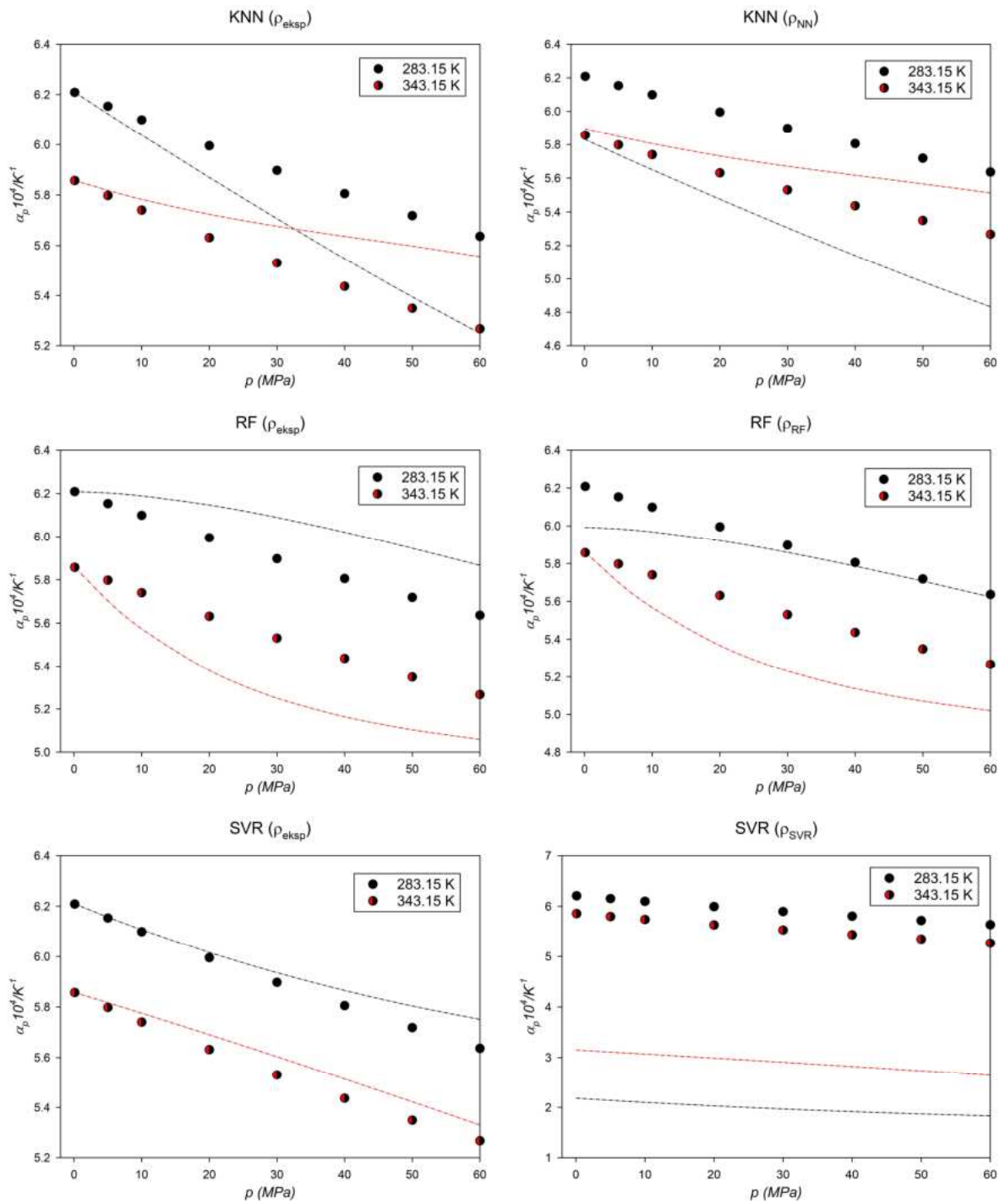


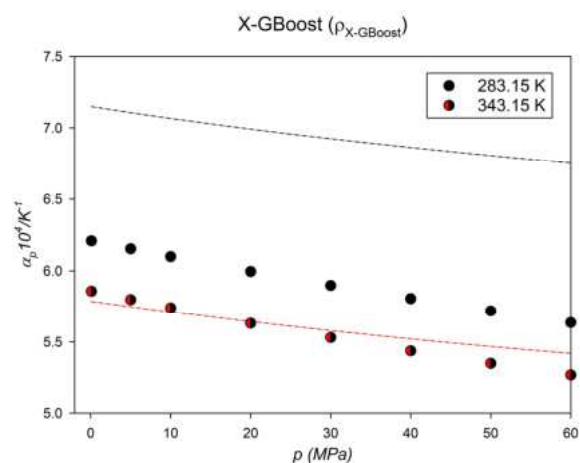
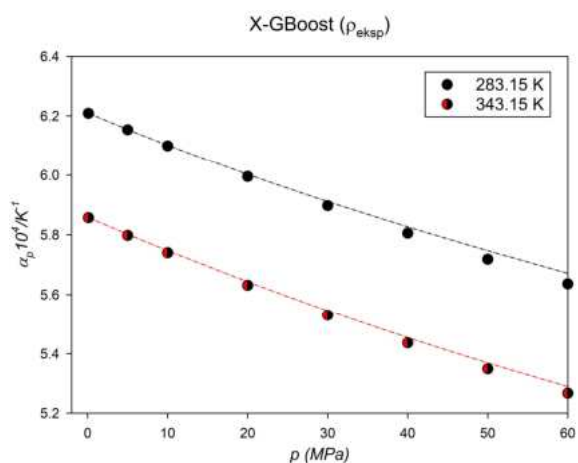




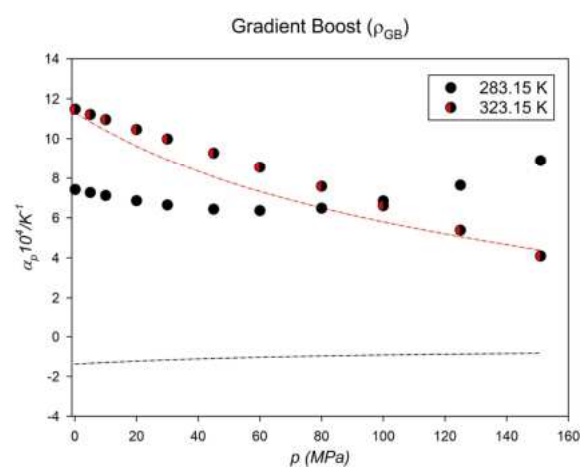
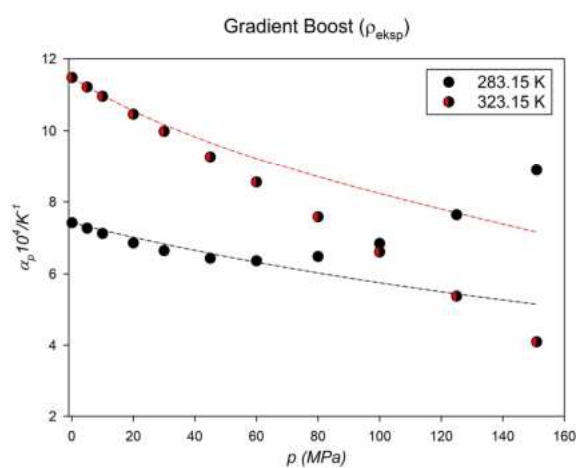
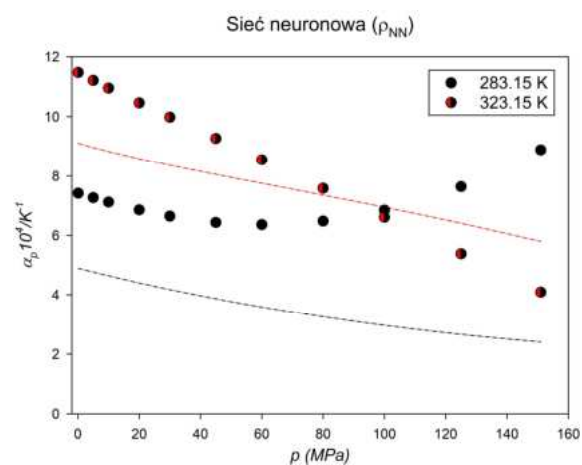
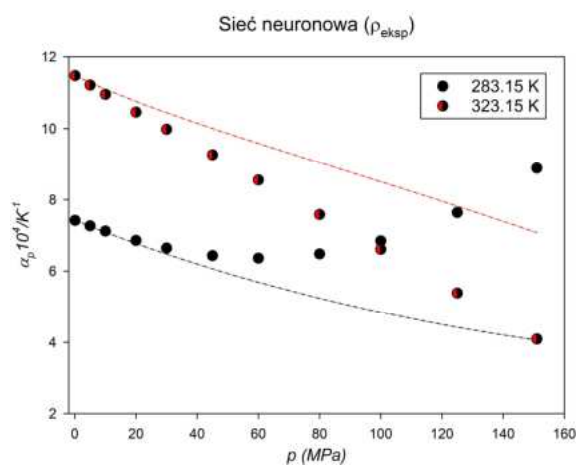
[C₄Mim][N(CN)₂]

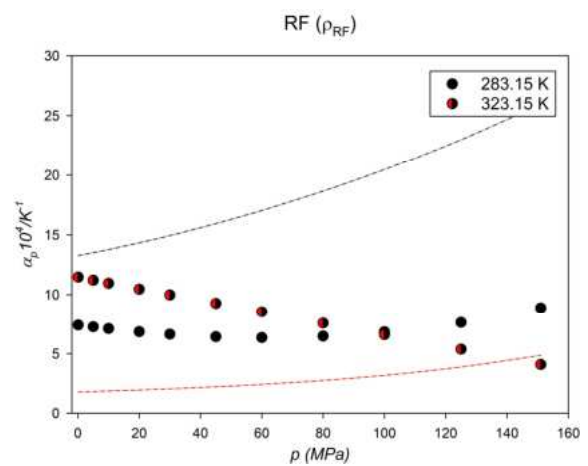
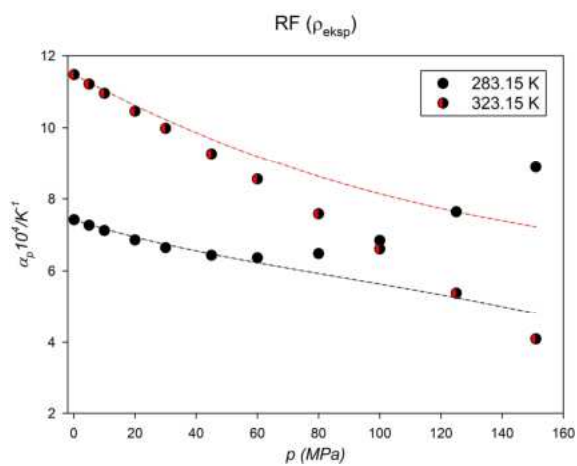
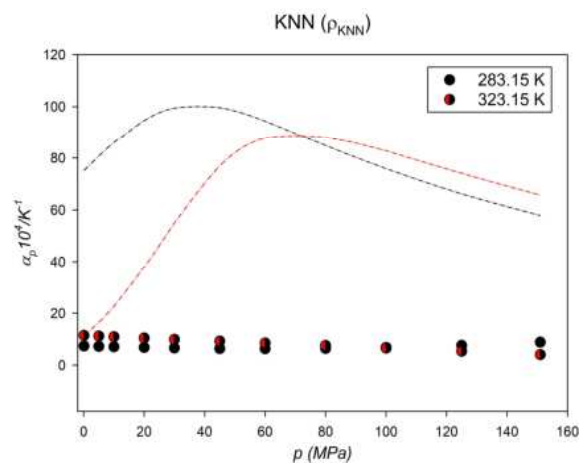
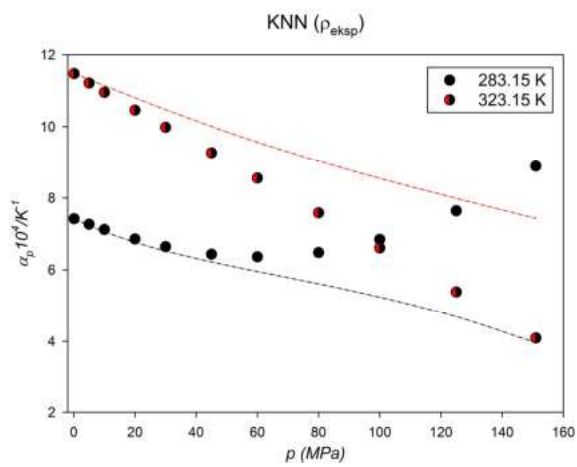
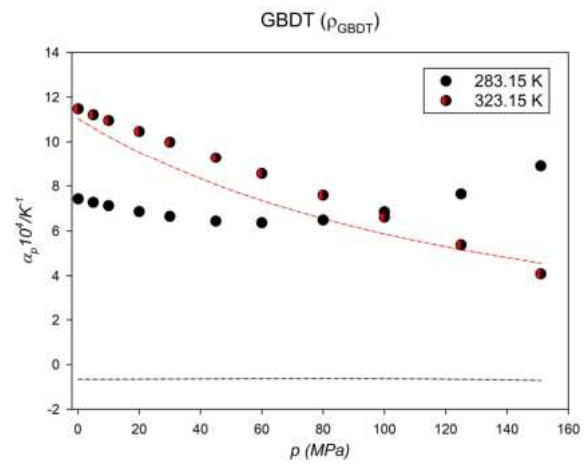
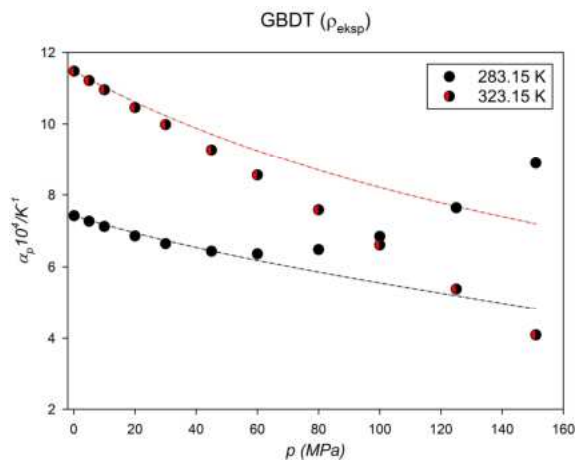


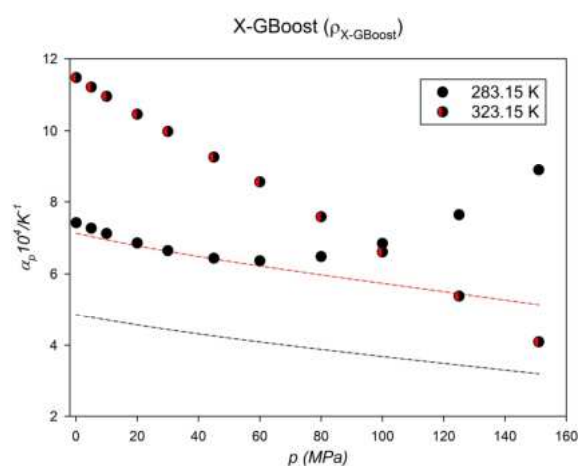
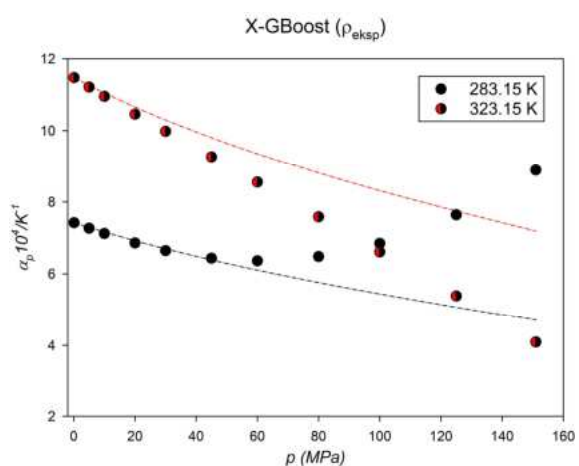
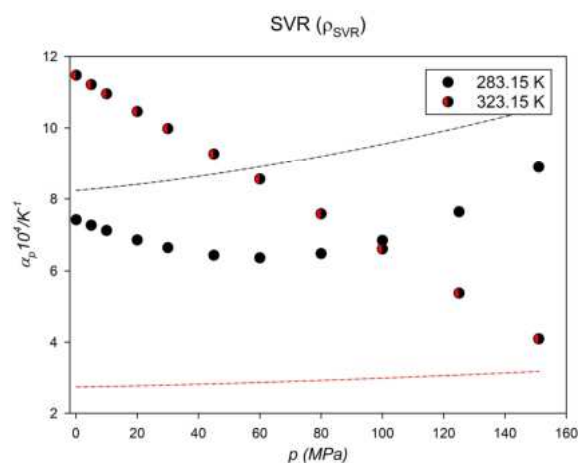
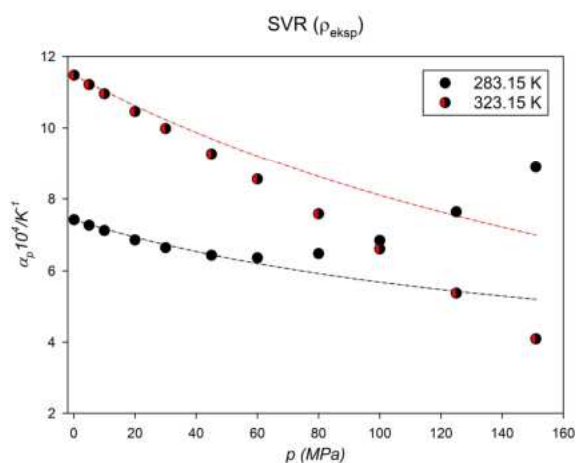




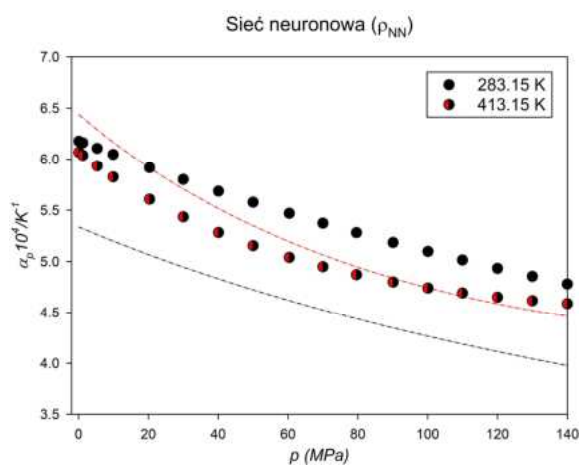
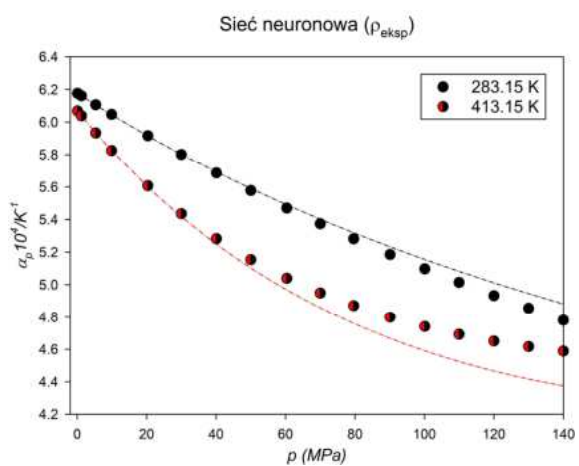
[C4Mim][PF6]

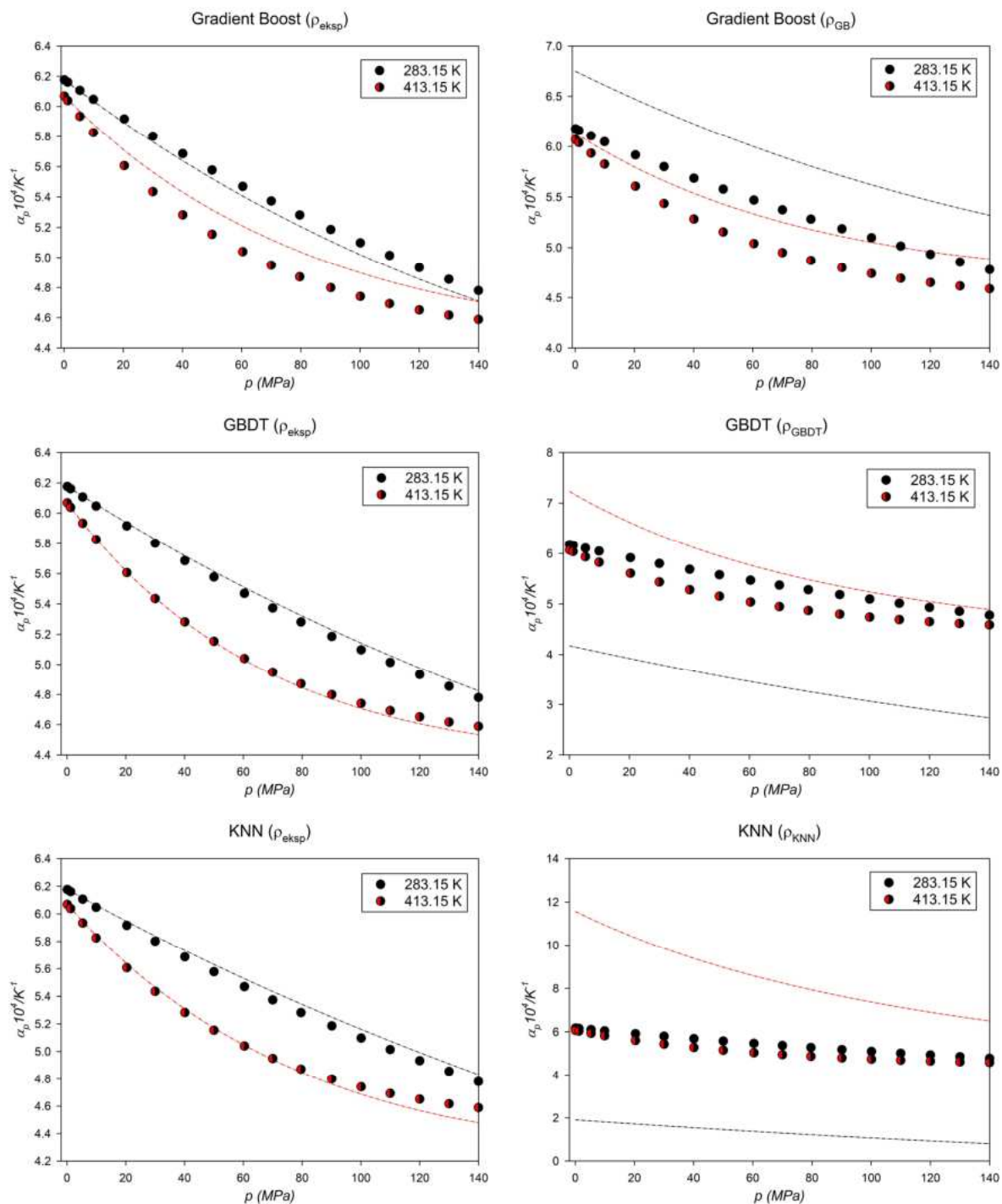


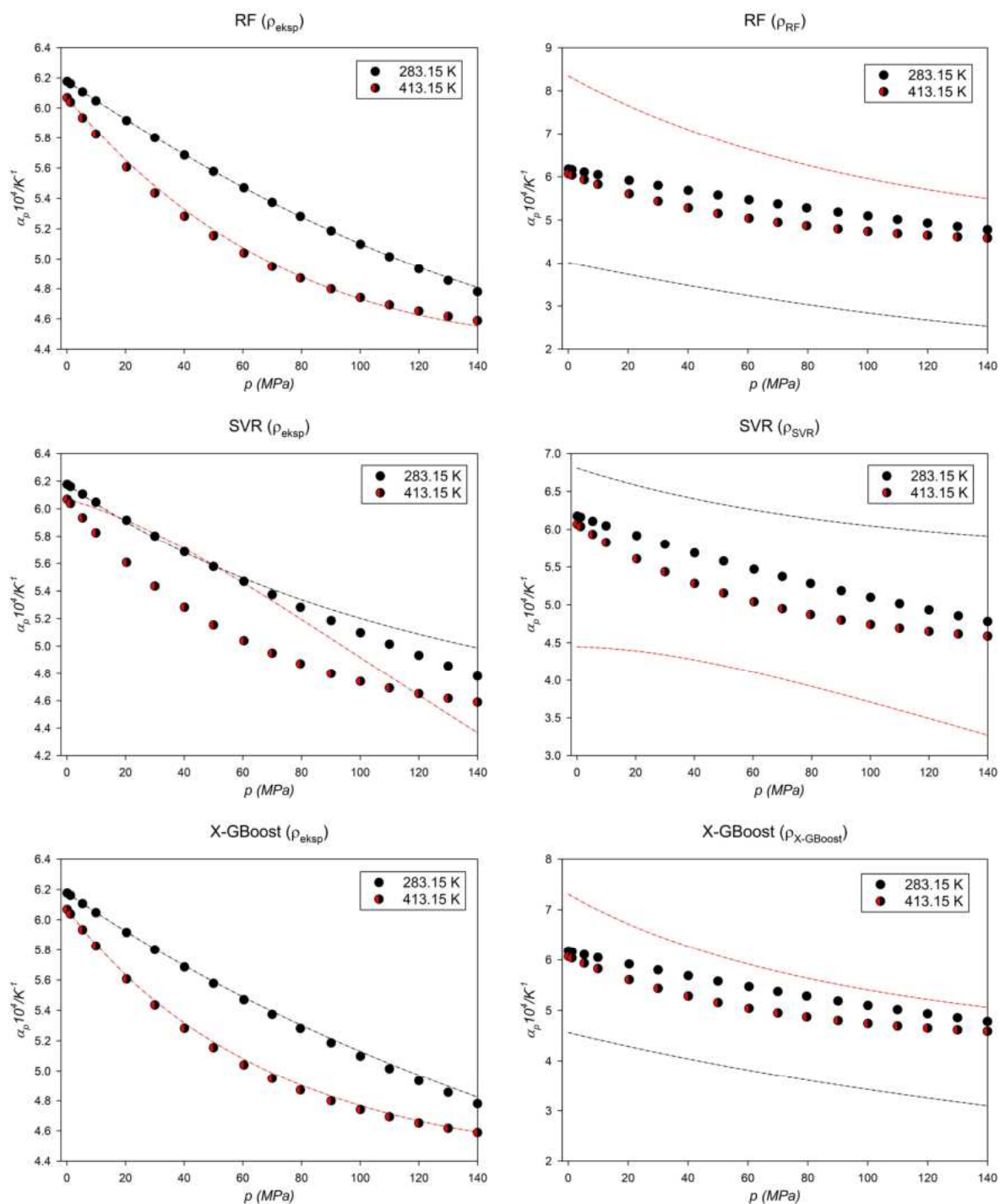




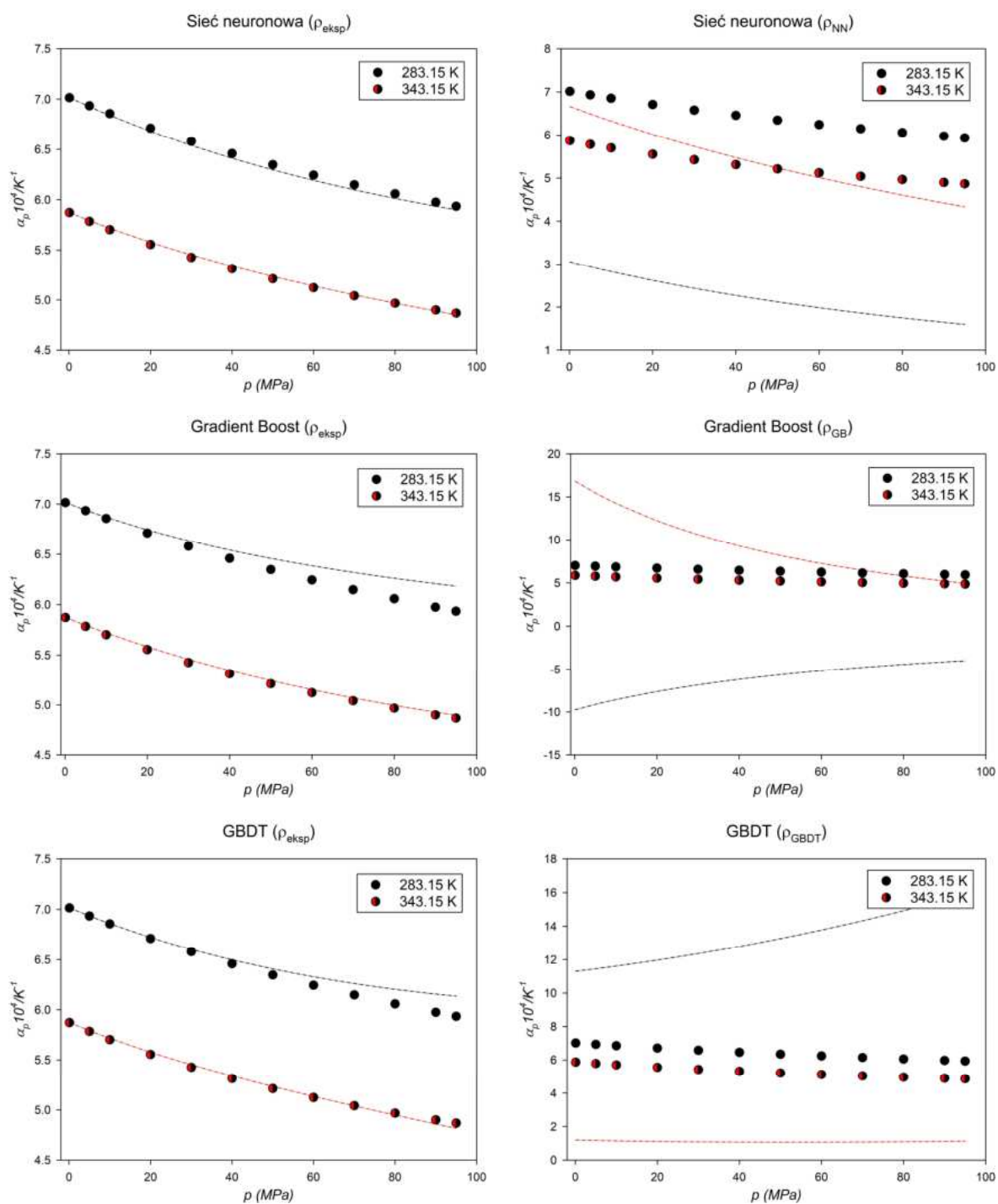
[C4Mim][TFO]

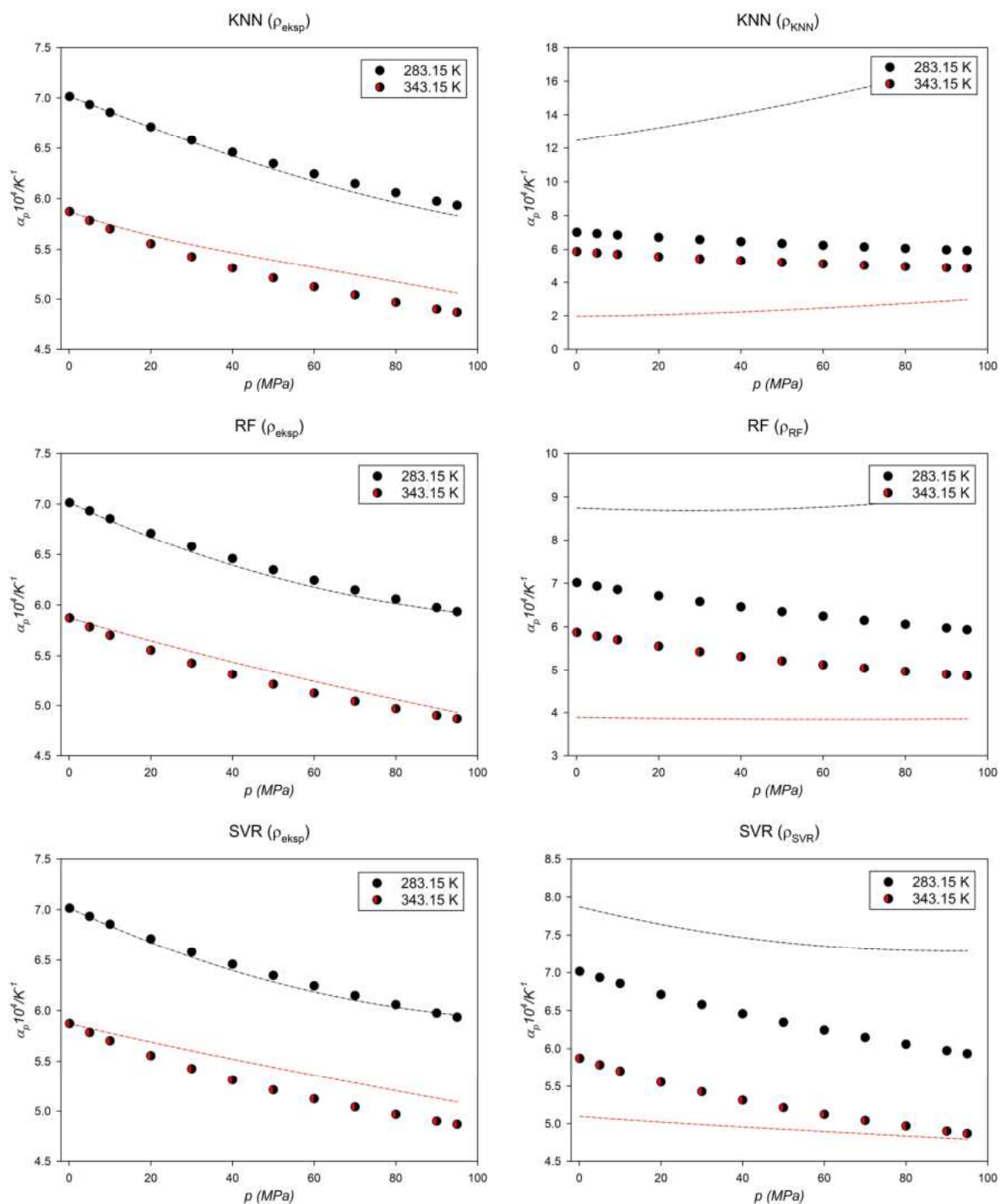


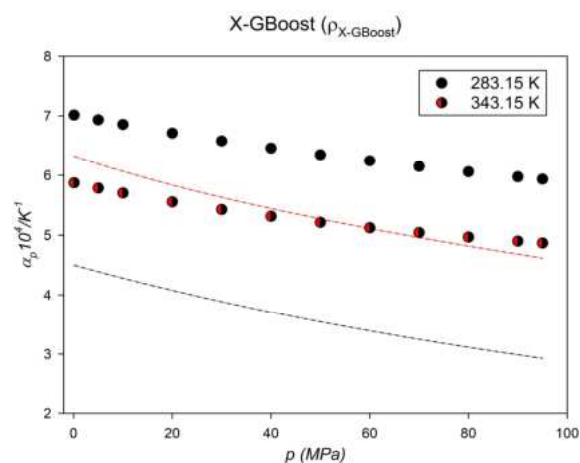
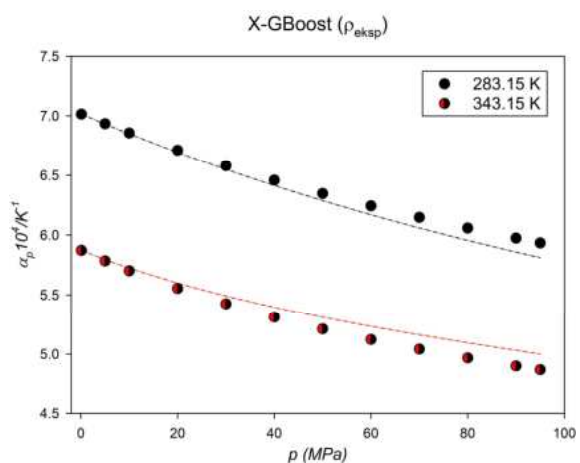




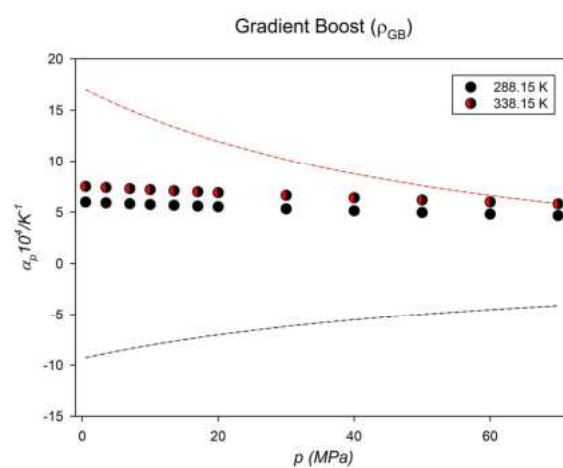
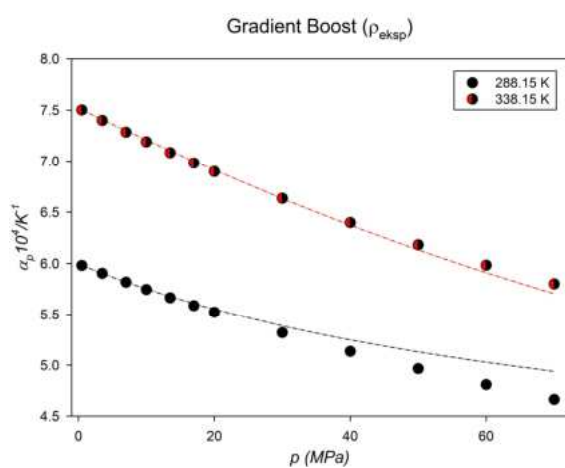
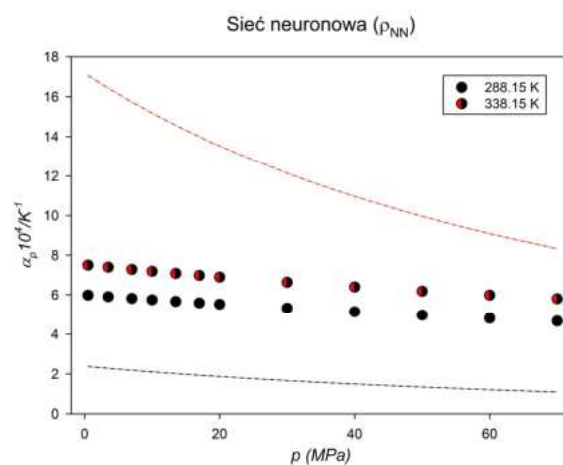
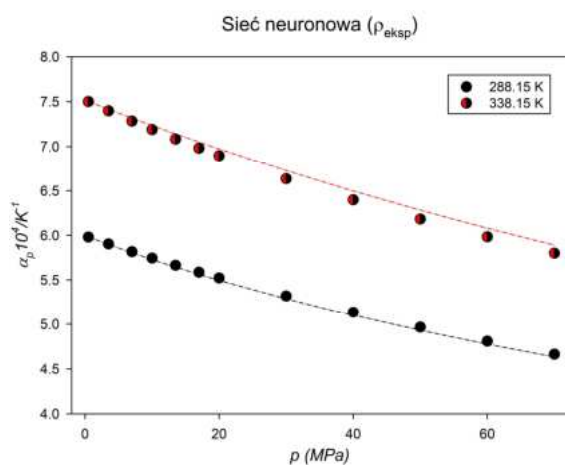
[C4Py][NTf₂]

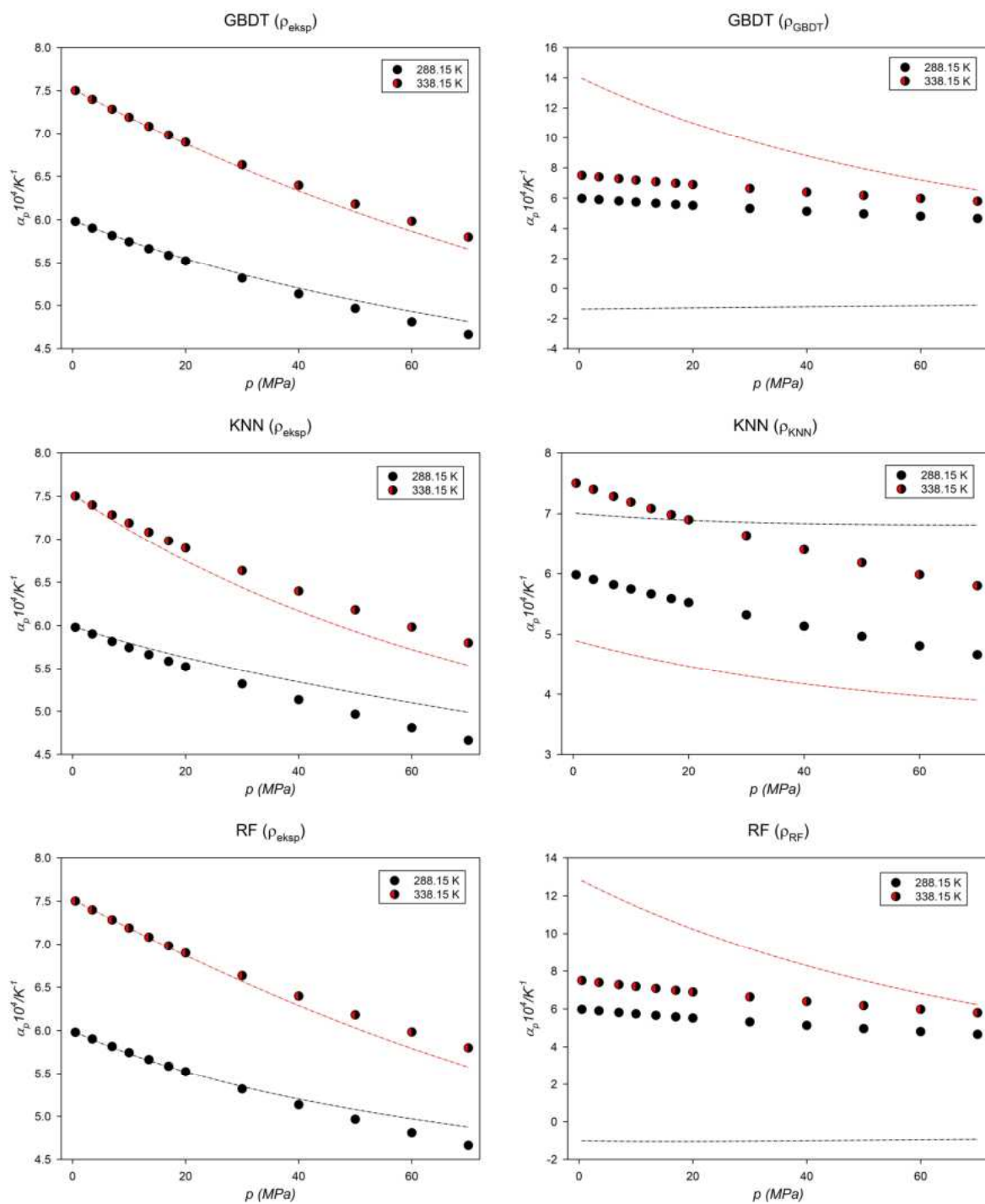


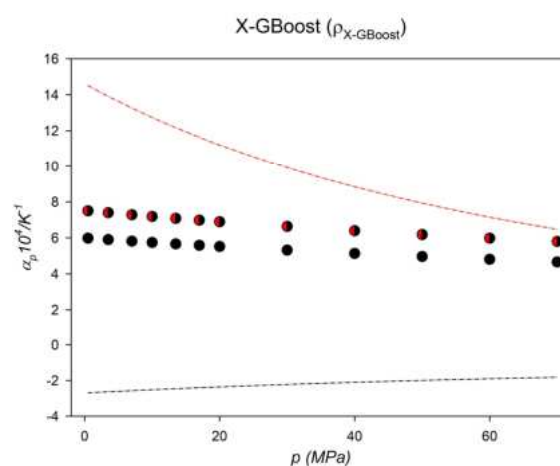
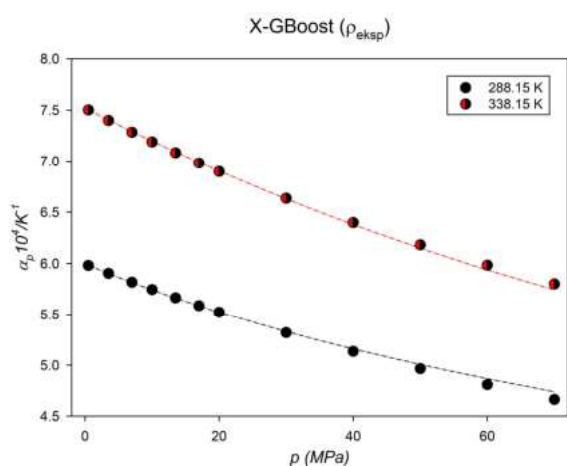
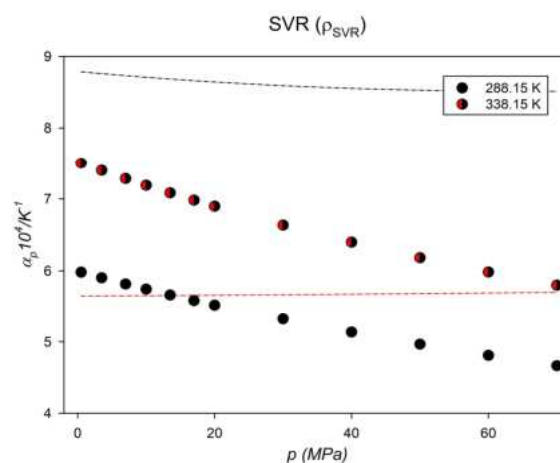
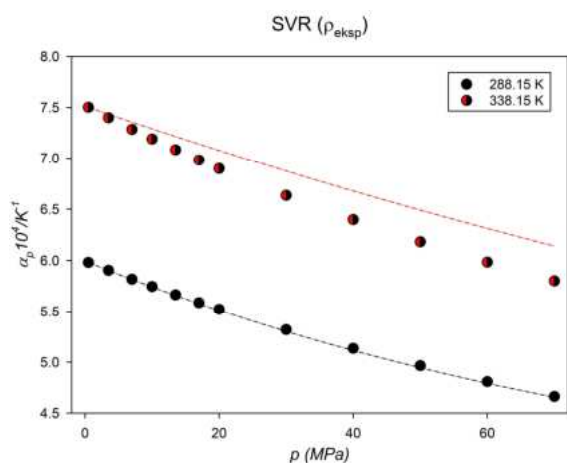




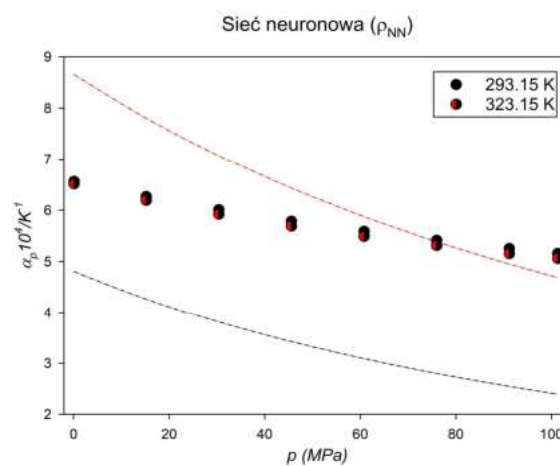
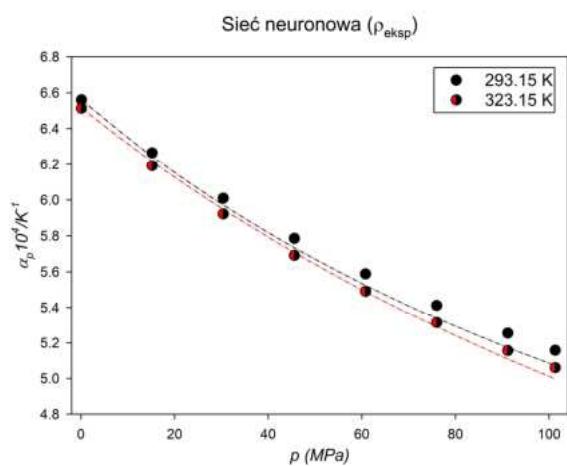
[C₅Mim][NTf₂]

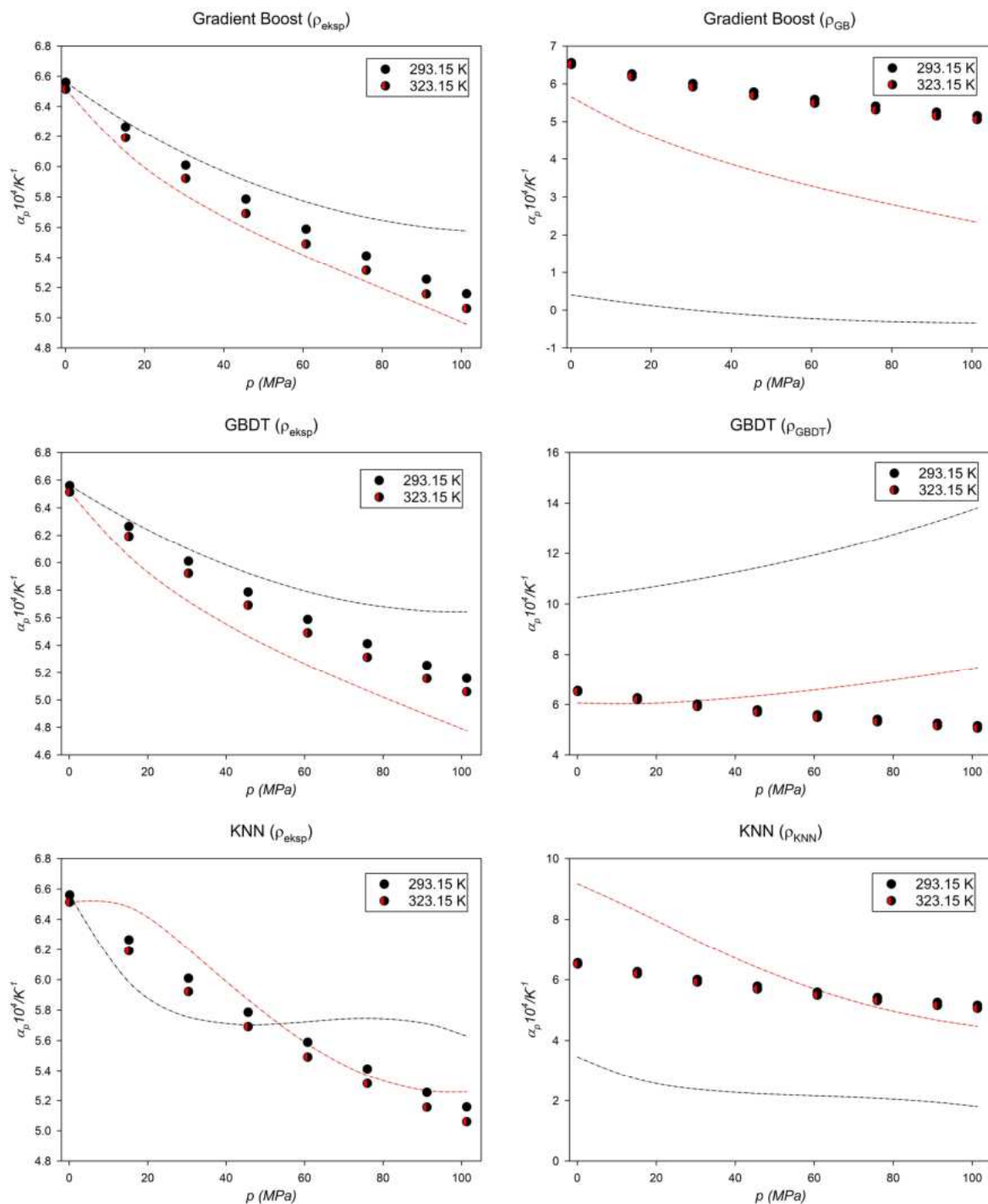


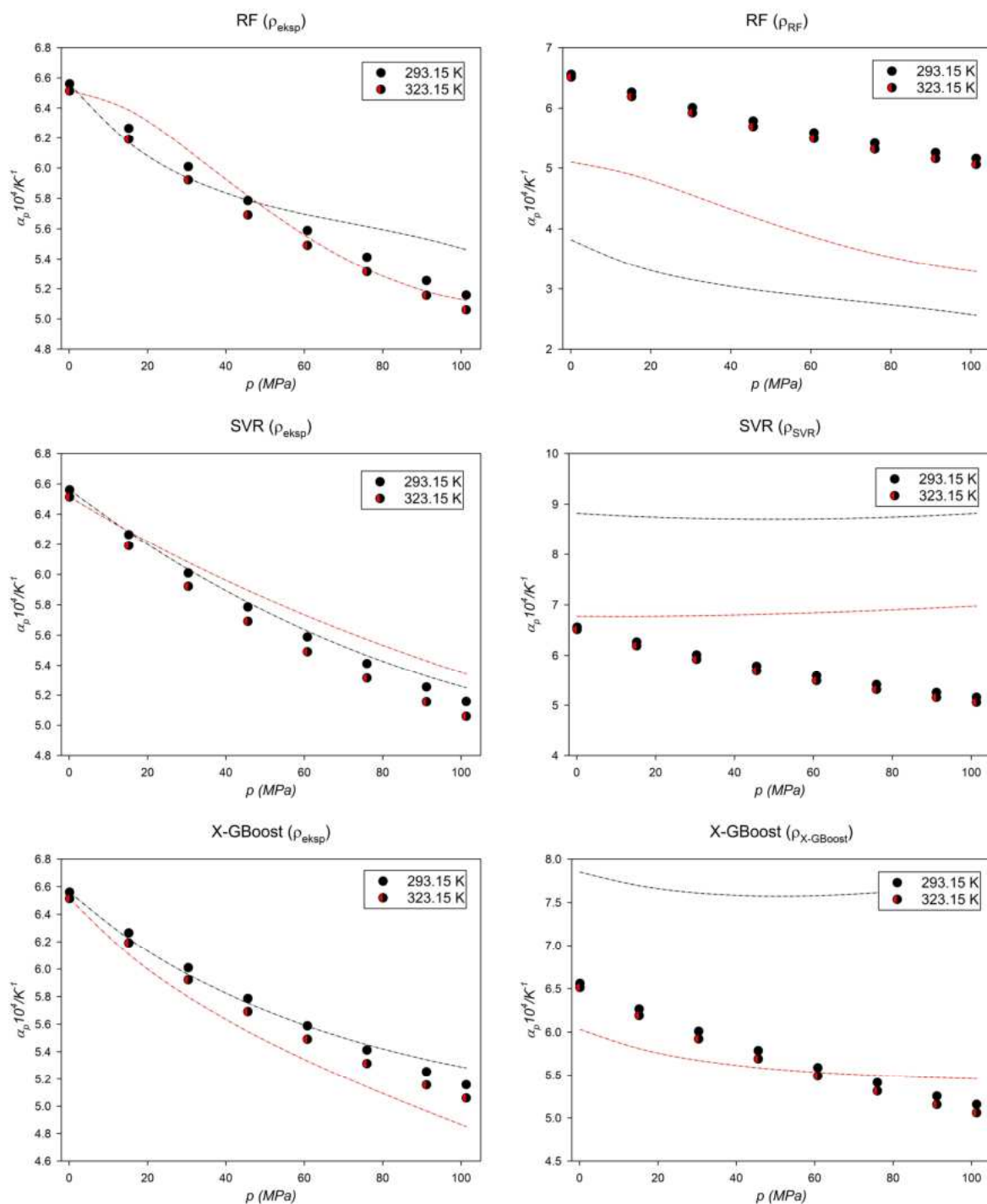




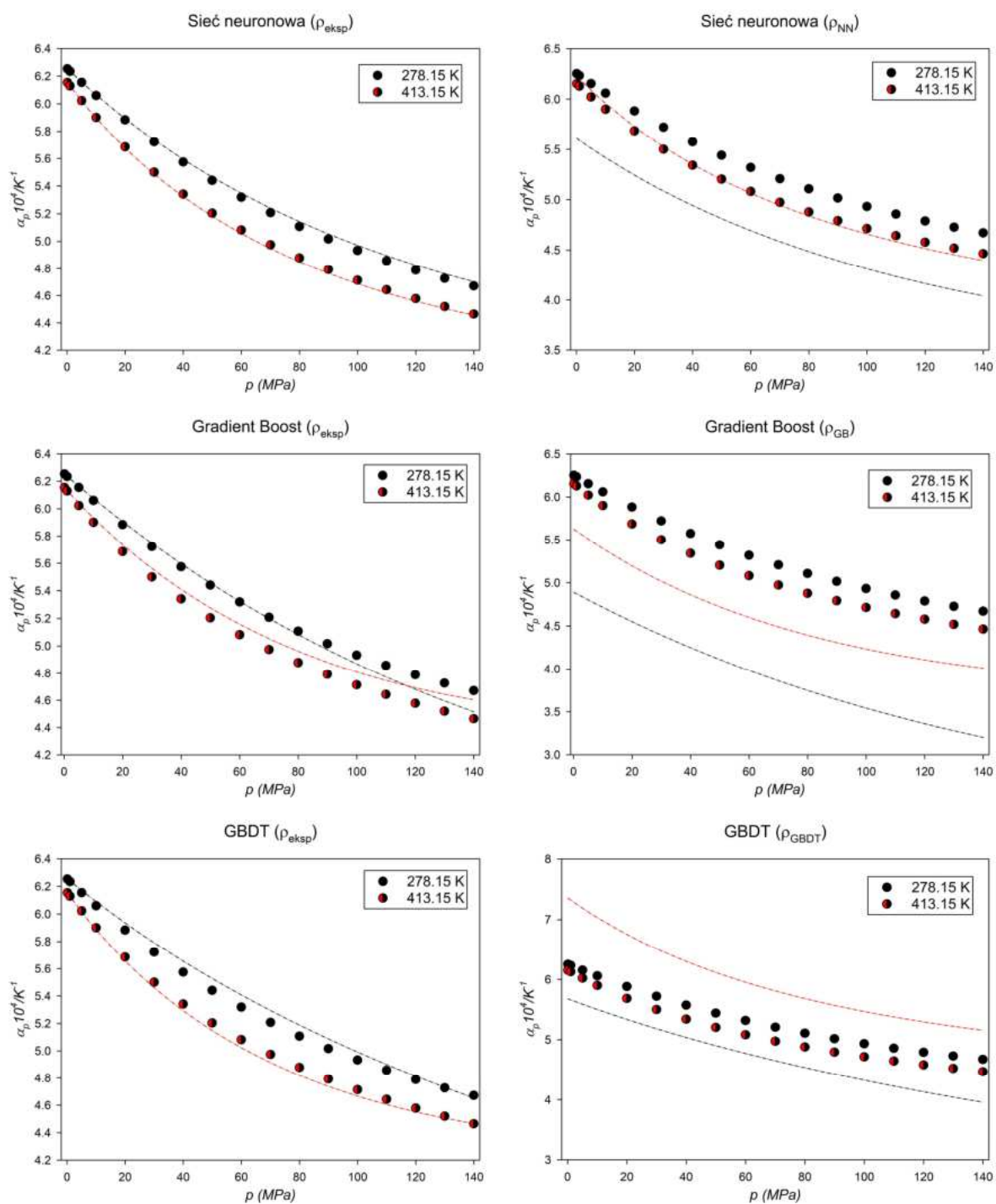
[C₆Py][NTf₂]

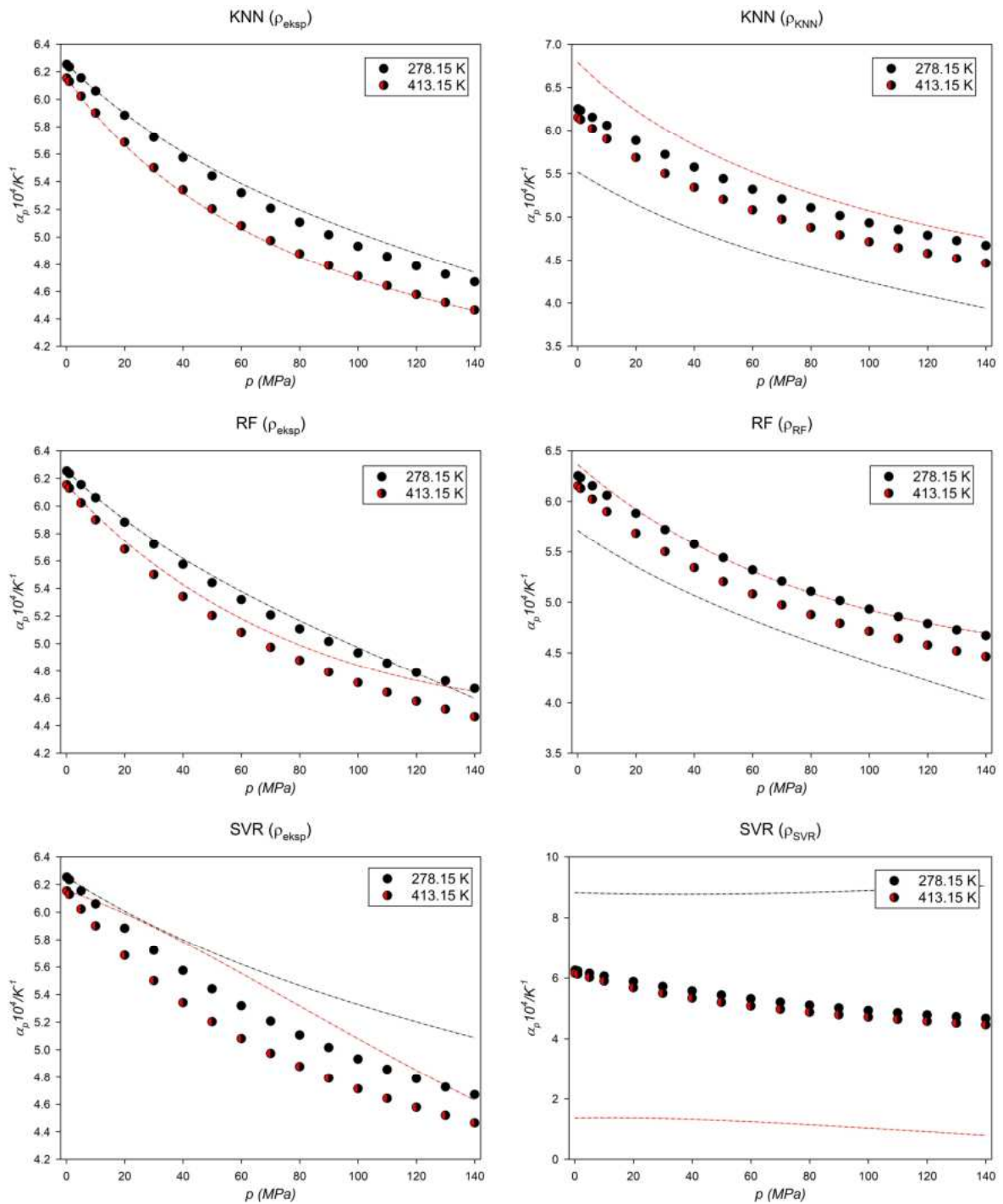


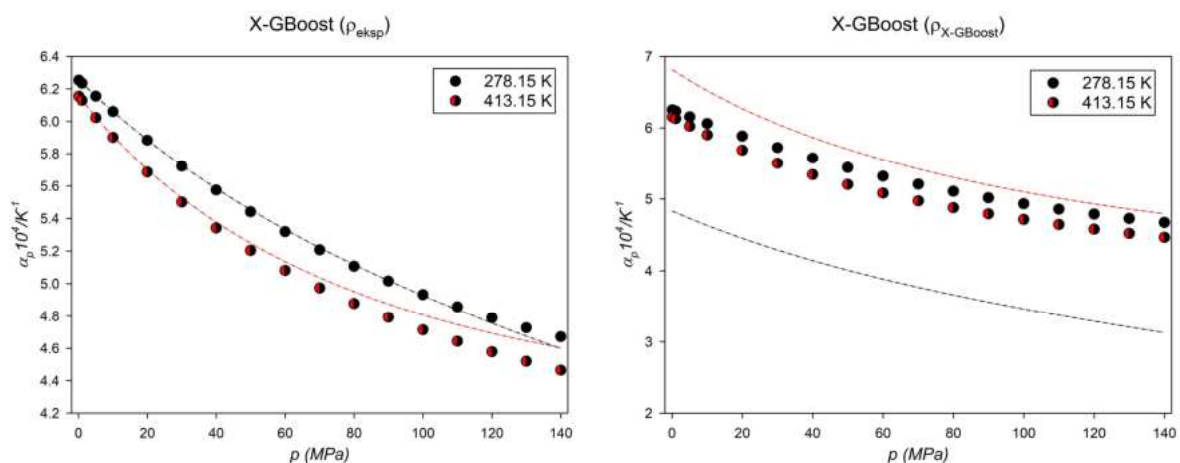




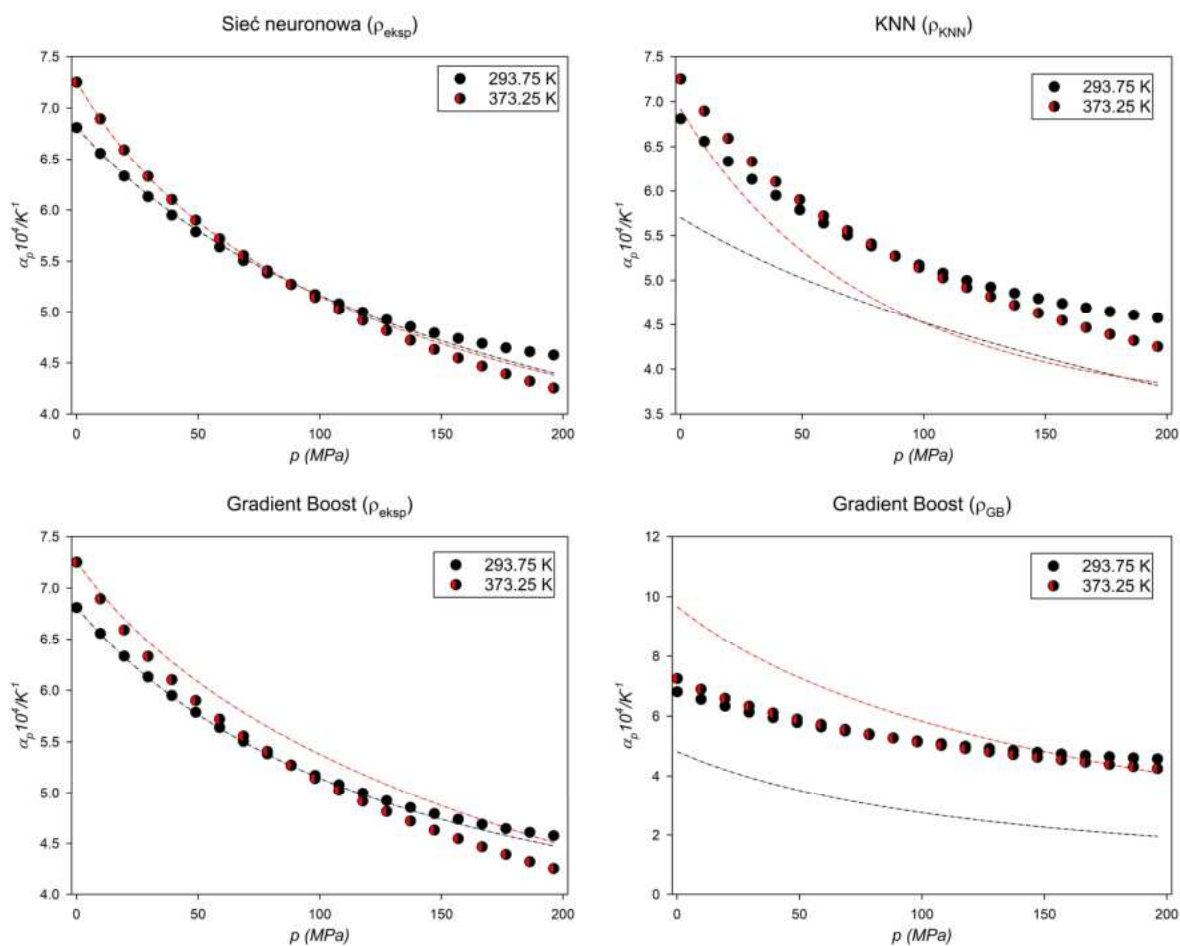
[C8Mim][PF6]

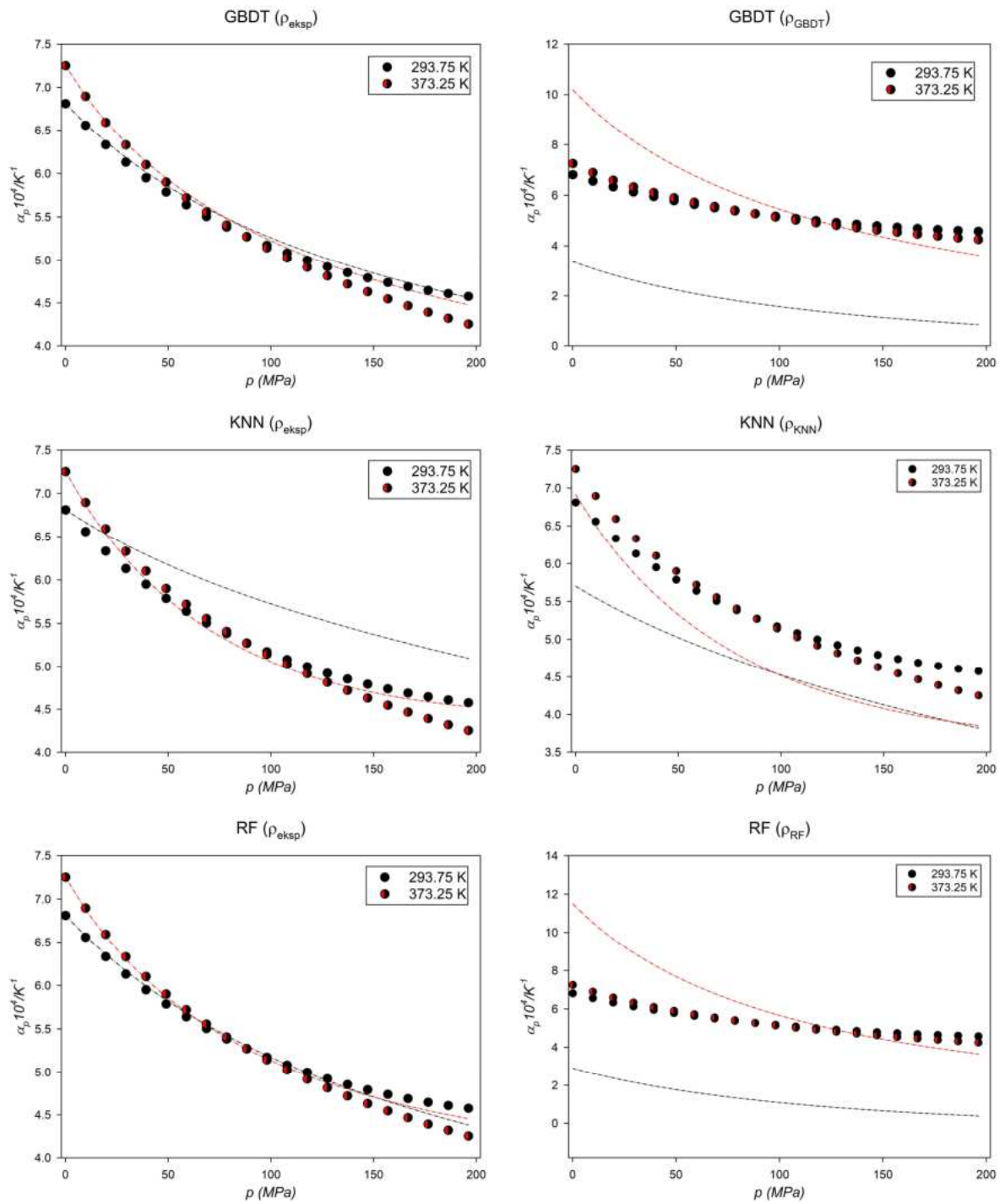


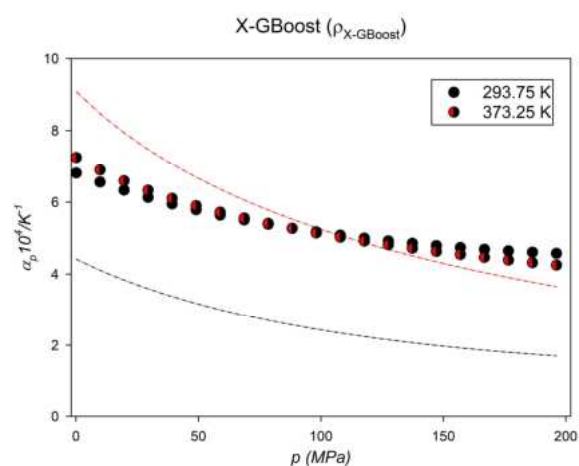
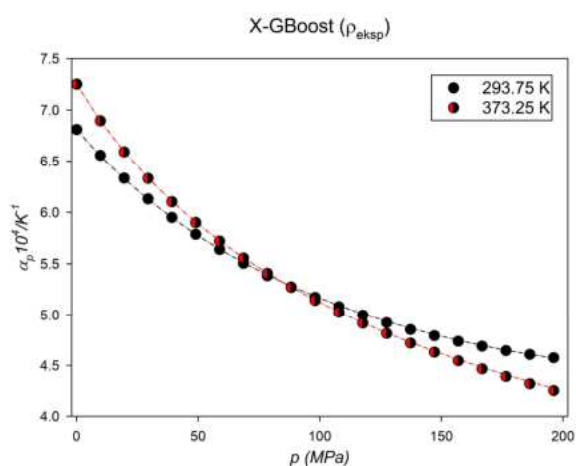
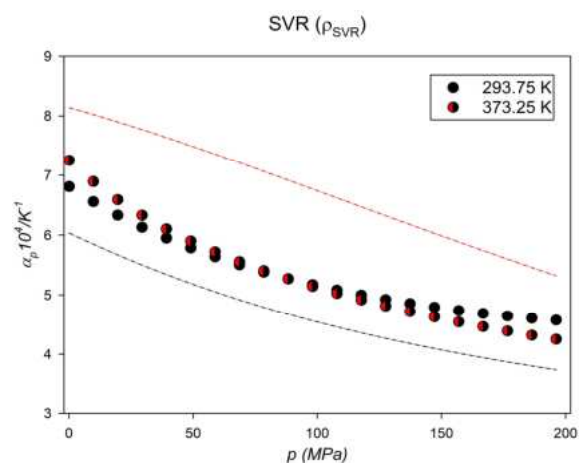
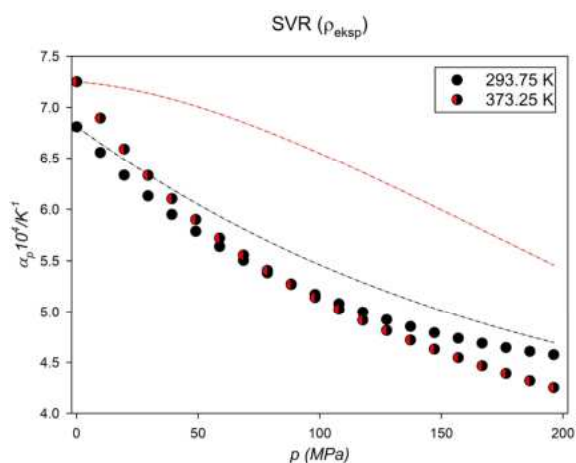




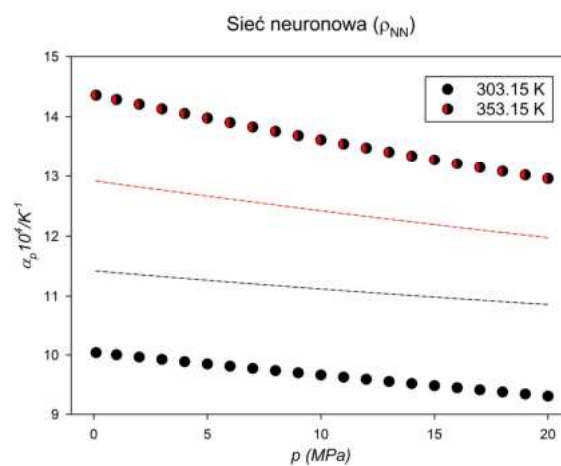
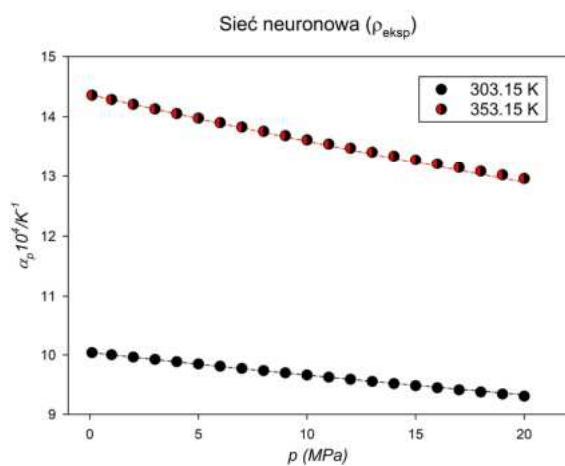
[C₂ImC₁OC₁₀][NTf₂]

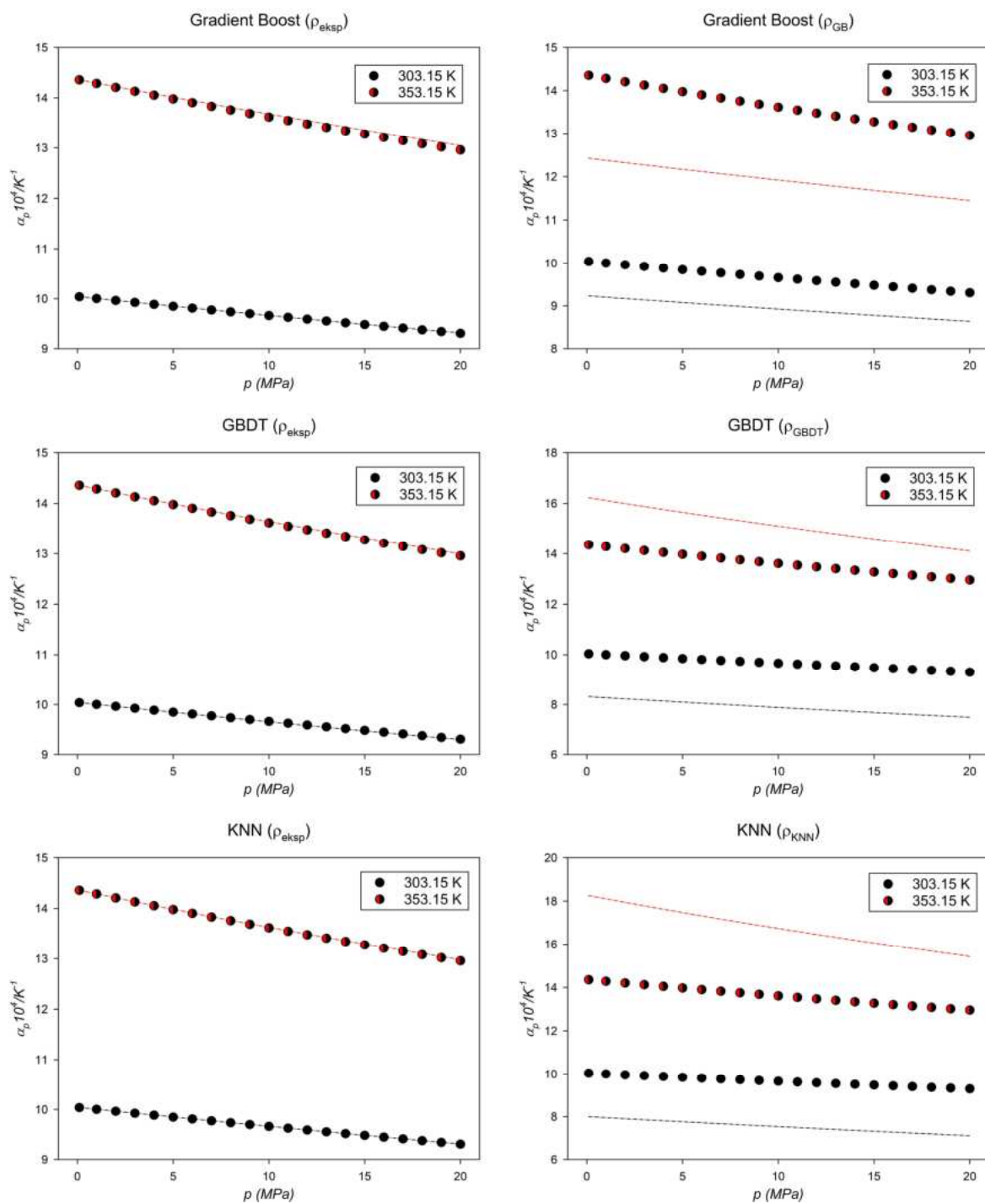


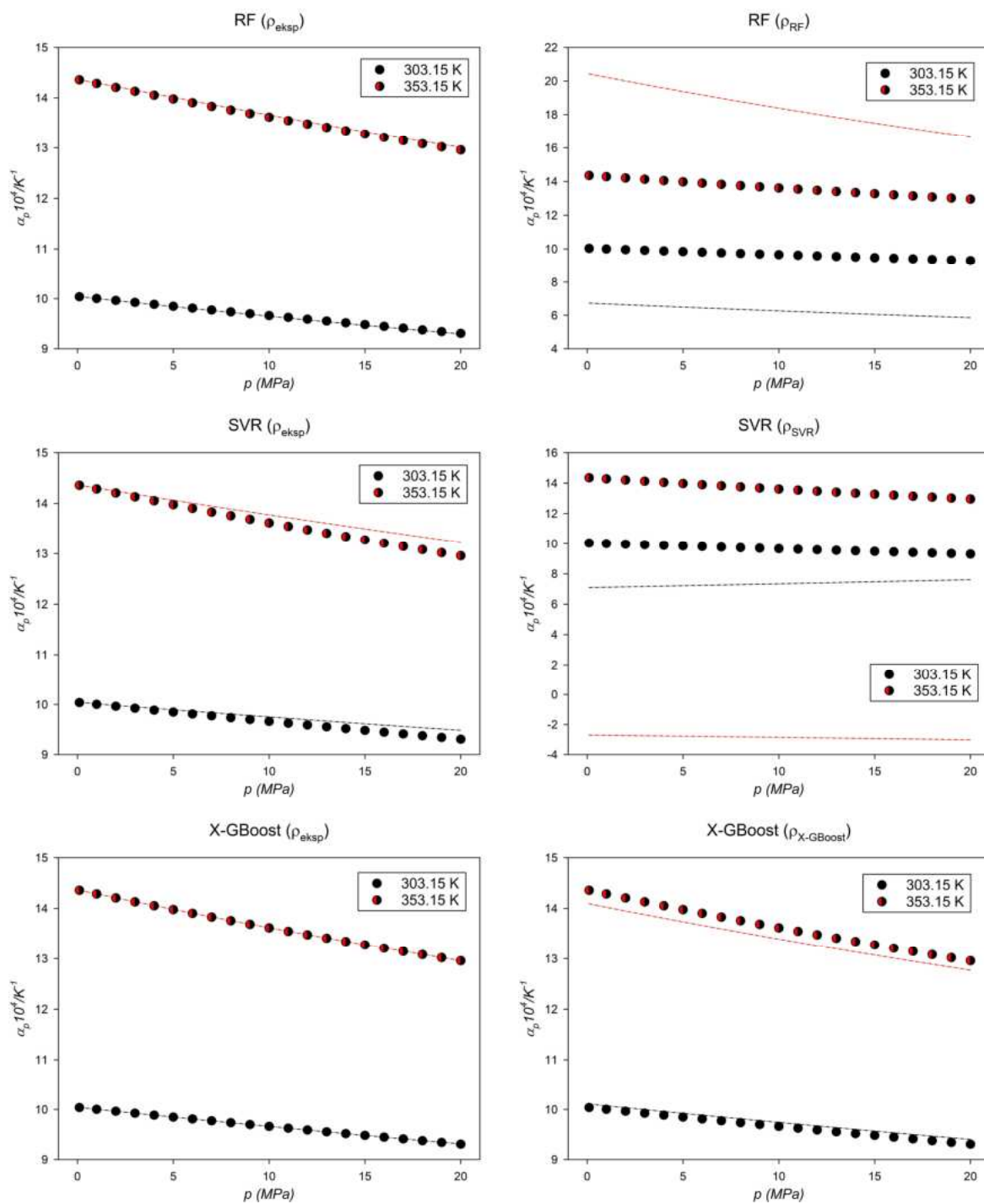




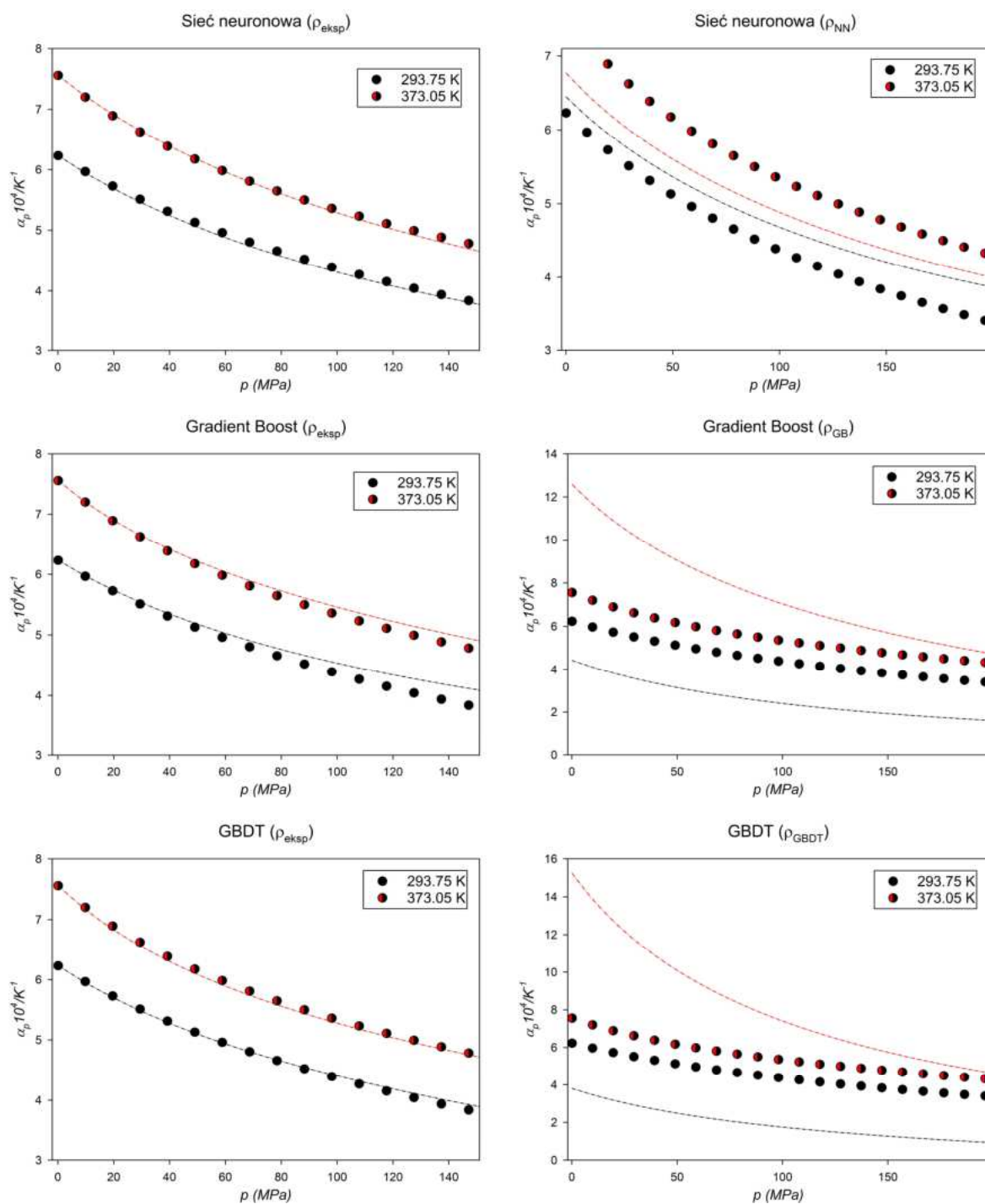
[E₂Hea][Pr]

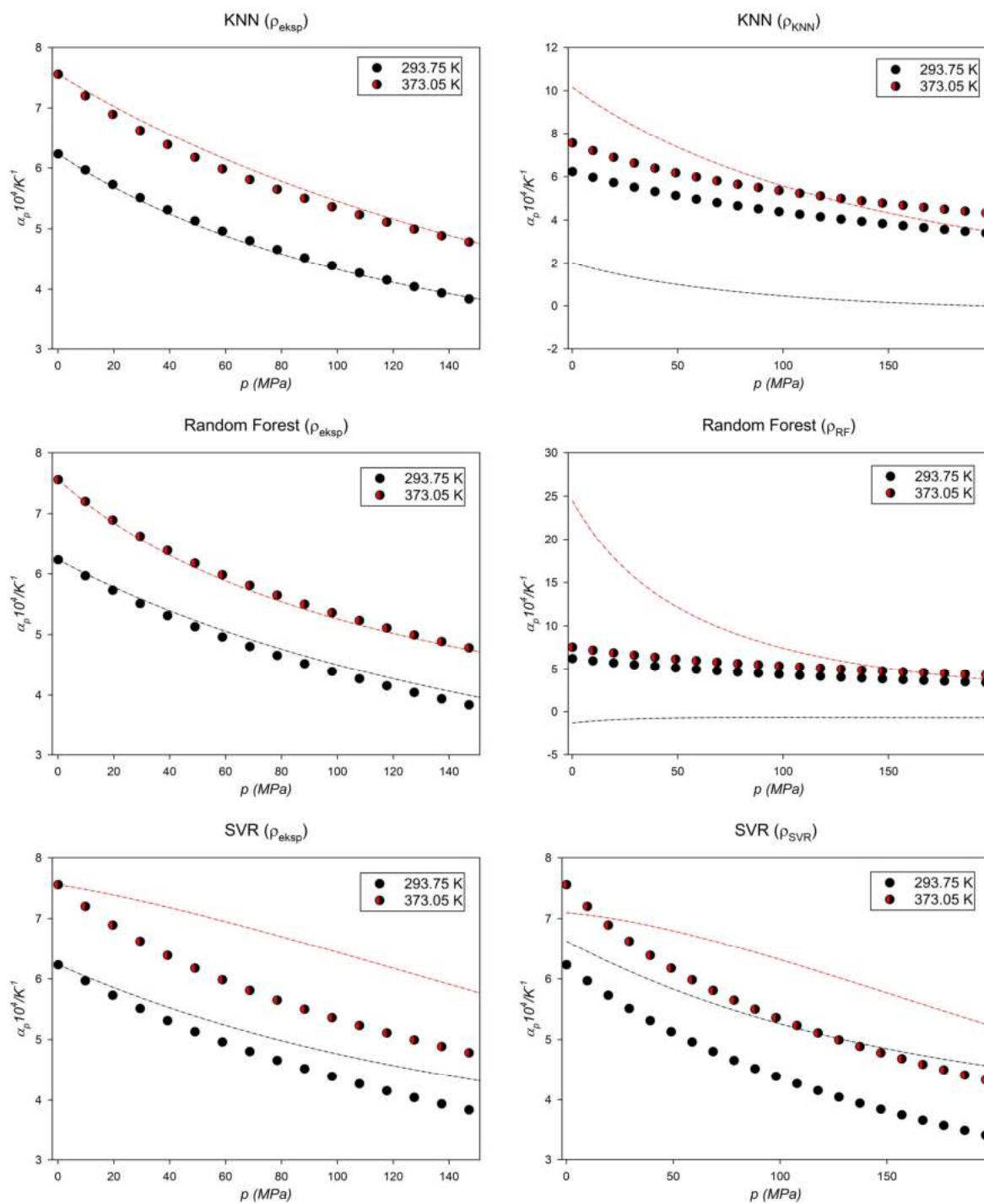


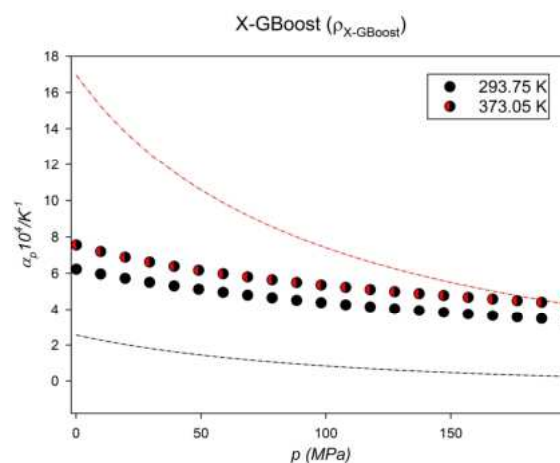
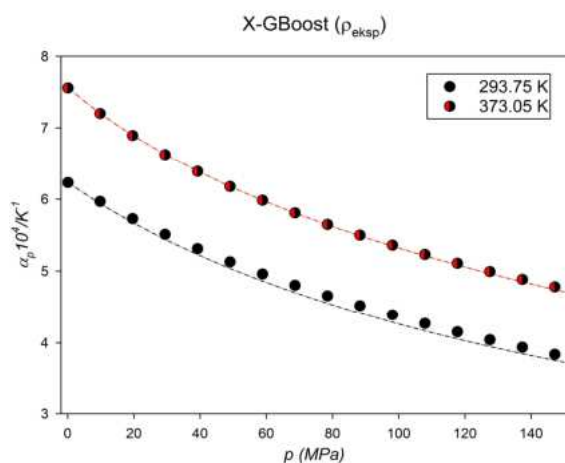




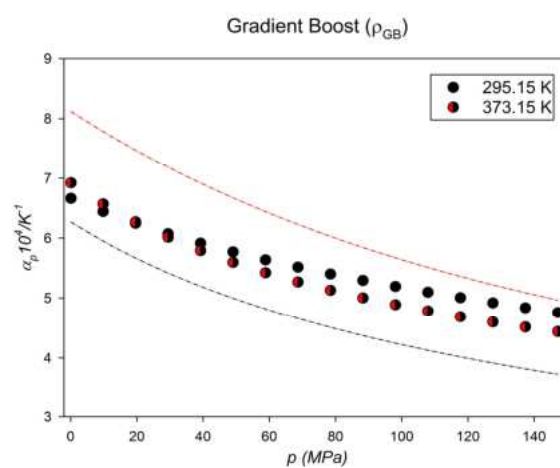
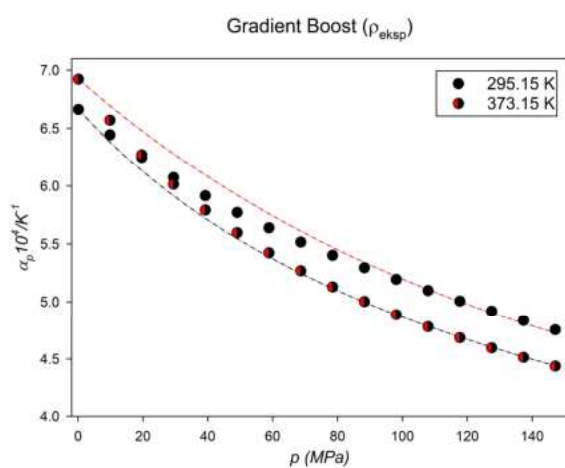
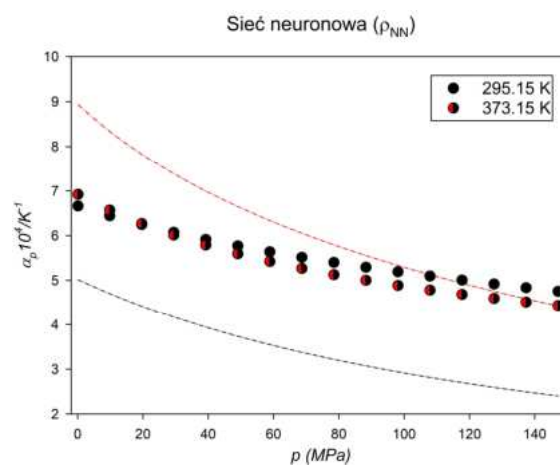
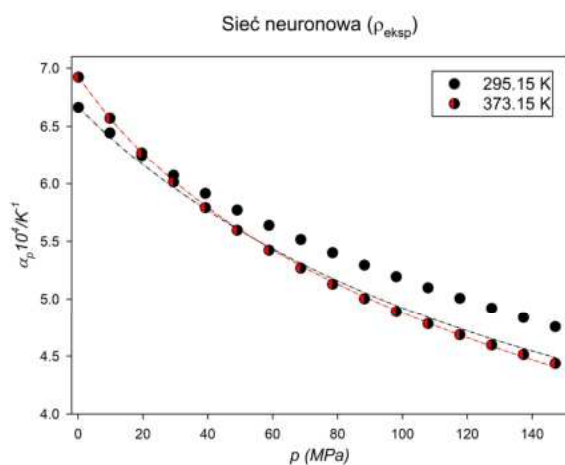
[C₂ImC₁OC₆][NTf₂]

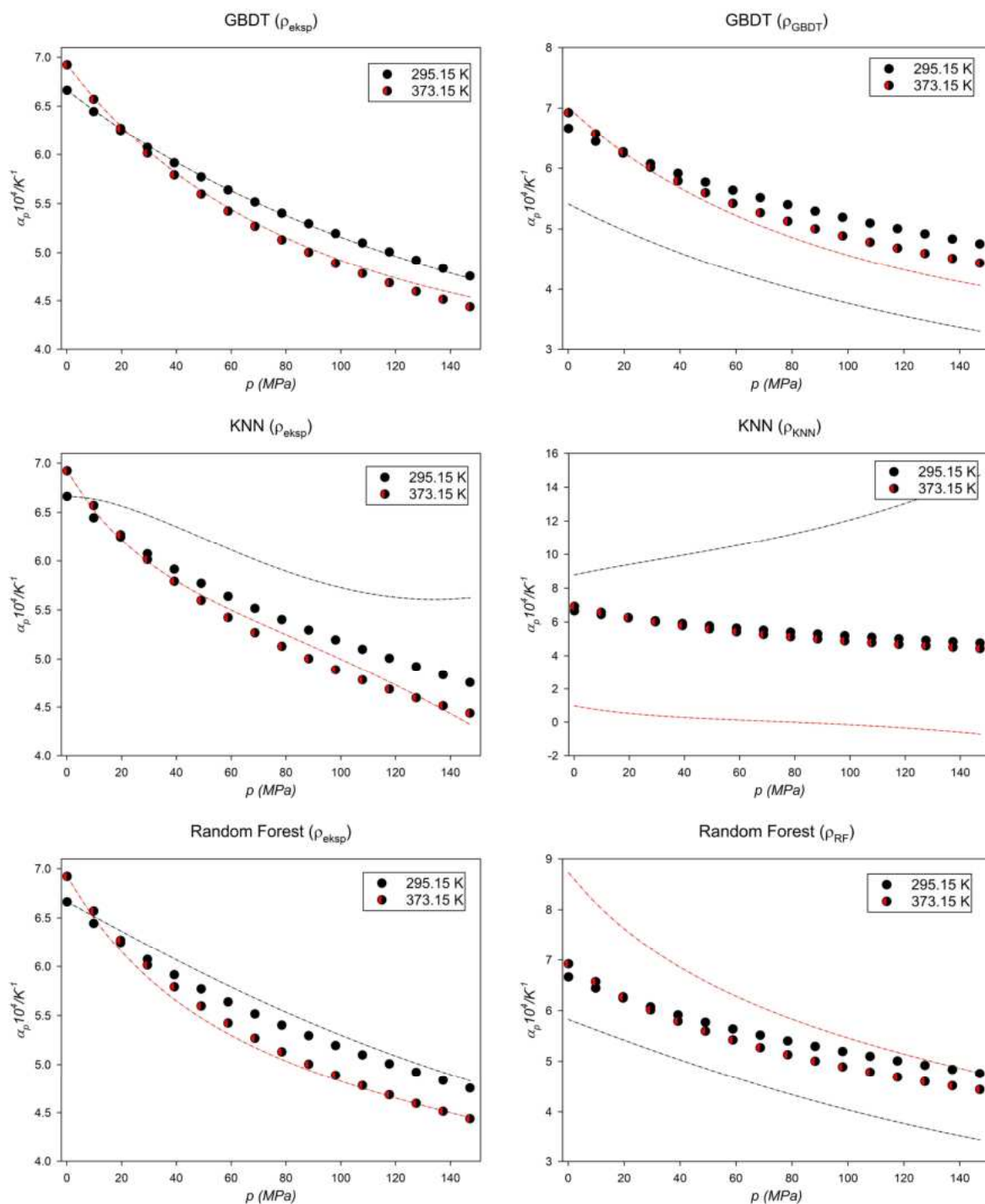


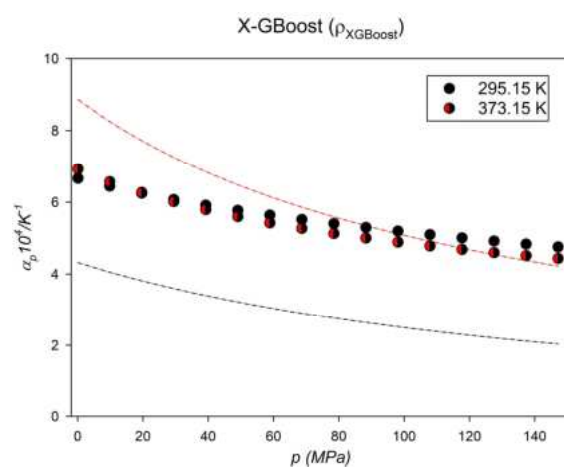
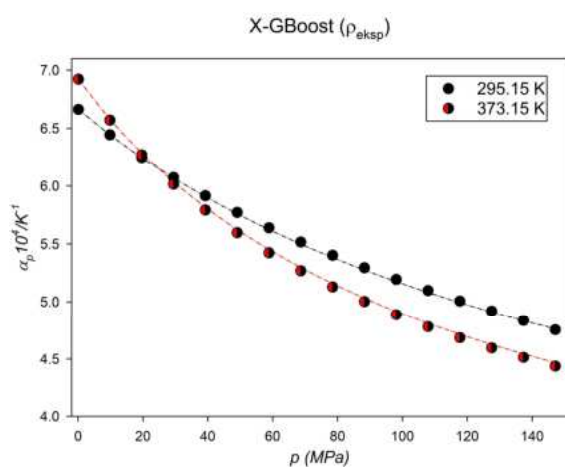
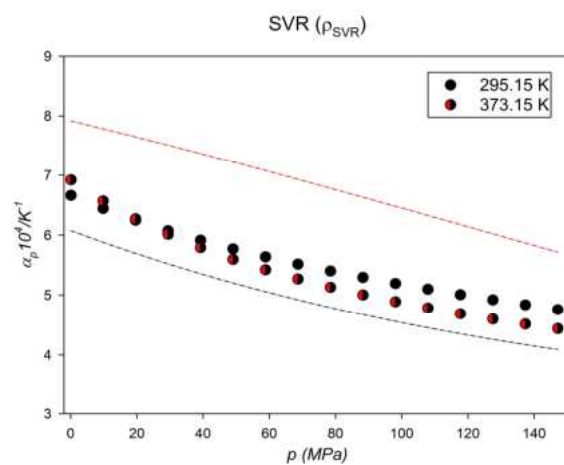
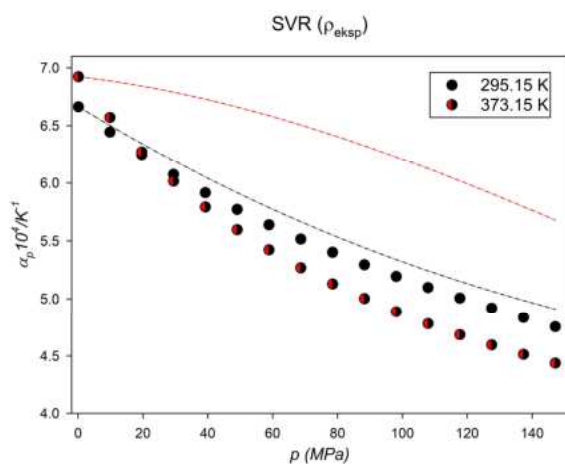




[C₂ImC₁OC₈][NTf₂]

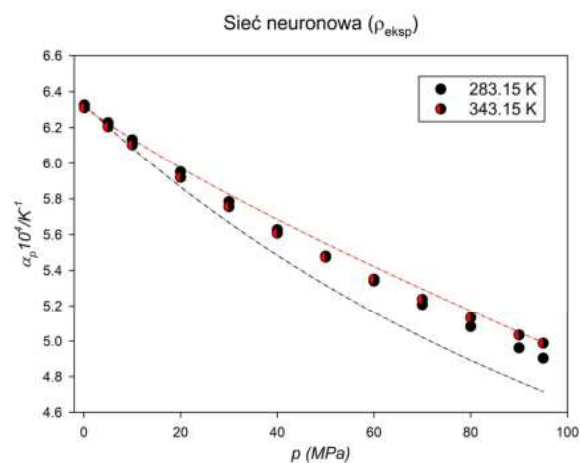
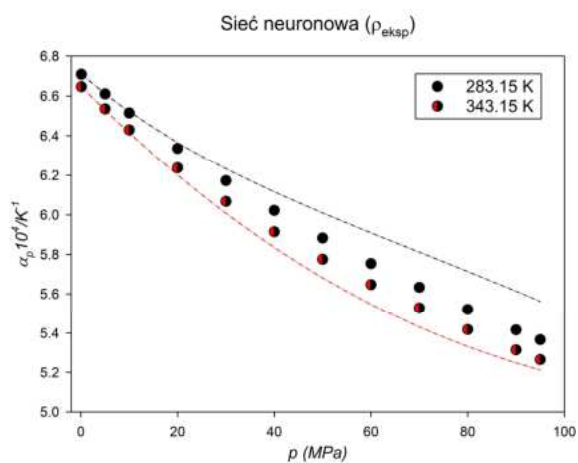


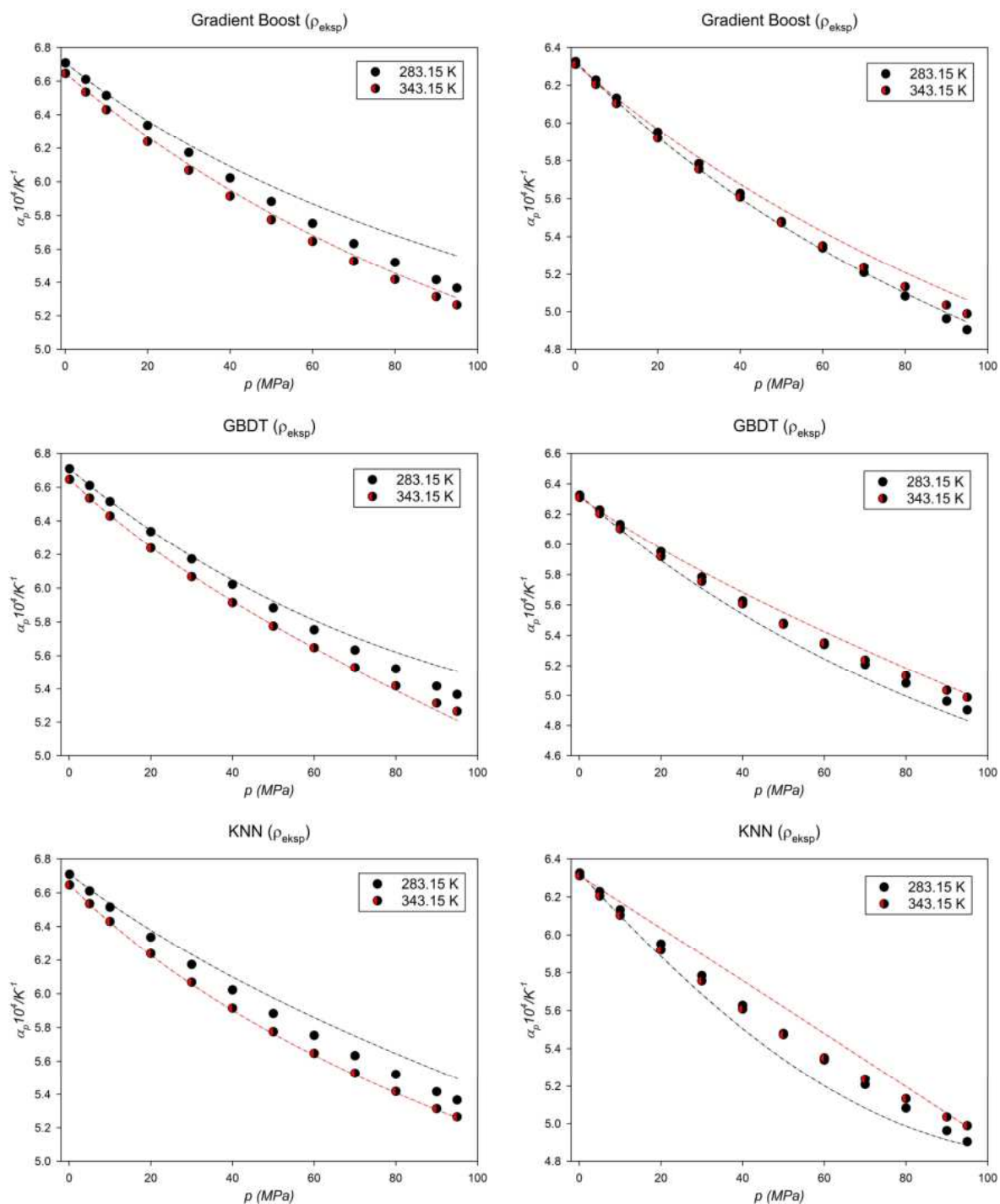


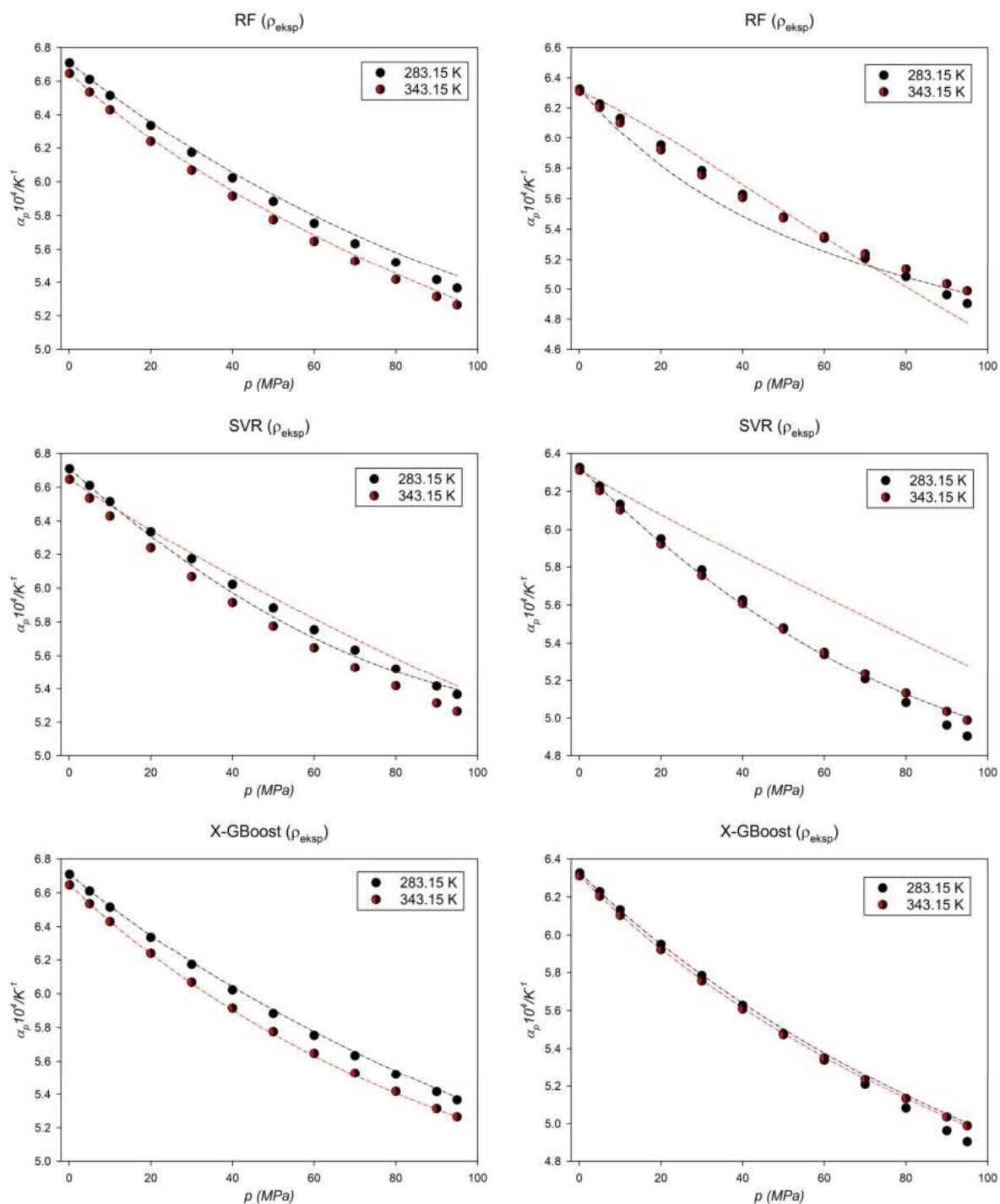


[S222][NTf₂]

[C₄C₁Pip][NTf₂]







6.3. Wyniki współczynnika współczynnika ściśliwości izotermicznej κ_T otrzymane za pomocą metody Taita.

Metoda Uczenia Maszynowego (gęstości otrzymane za pomocą danej metody uczenia maszynowego)								
Wielkość	Ciecz jonowa	NN	GB	GBDT	KNN	RF	SVR	XGB
$\kappa_T(K^{-1})$	[2Hea][Pr]	7.70	34.87	10.32	17.78	15.28	88.16	2.35
	[C ₂ C ₁ Mim][NTf ₂]	16.97	45.67	44.65	172.93	29.24	82.07	50.75
	[C ₂ C ₂ Im][C ₂ SO ₄]	5.12	28.94	26.56	33.17	23.52	49.40	30.16
	[C ₂ ImC ₁ OC ₆][NTf ₂]	4.34	59.20	45.50	68.95	110.70	48.39	28.00
	[C ₂ Mim][C ₁ SO ₃]	49.17	59.37	47.07	94.08	66.84	78.97	40.30
	[C ₂ Mim][C ₂ SO ₄]	11.39	39.25	35.36	59.58	35.89	78.55	44.90
	[C ₂ Mim][NTf ₂]	5.39	54.33	21.54	135.36	30.27	131.22	20.44
	[C ₂ Py][NTf ₂]	62.80	45.89	19.32	168.98	50.41	97.28	19.11
	[C ₃ C ₁ Pyr][NTf ₂]	9.81	40.09	21.07	160.34	36.61	106.55	17.72
	[C ₃ Mim][NTf ₂]	26.06	41.01	24.60	67.50	108.04	85.24	30.03
	[C ₄ C ₁ Mim][NTf ₂]	7.94	37.40	40.14	418.48	193.47	106.93	35.56
	[C ₄ C ₁ Pyr][NTf ₂]	4.37	617.17	105.14	89.46	60.31	96.25	64.69
	[C ₄ Mim][Ac]	10.72	41.36	31.74	213.26	166.95	147.74	28.66
	[C ₄ Mim][BF ₄]	28.34	49.10	72.34	82.71	52.39	42.21	33.40
	[C ₄ Mim][C ₁ SO ₄]	3.39	45.03	33.09	68.60	34.92	31.04	55.60
	[C ₄ Mim][FeCl ₄]	0.11	87.27	47.77	73.44	216.99	64.66	49.15
	[C ₄ Mim][N(CN) ₂]	9.16	113.89	77.98	116.24	93.32	107.24	89.78
	[C ₄ Mim][NTf ₂]	8.38	71.30	45.72	72.12	29.45	131.12	10.68
	[C ₄ Mim][PF ₆]	3.20	43.30	37.18	79.69	43.18	18.28	97.93
	[C ₄ Mim][TFO]	12.68	45.37	48.55	112.13	84.93	74.77	28.37
	[C ₄ Py][NTf ₂]	5.76	34.55	57.99	261.68	33.01	101.02	36.45
	[C ₅ Mim][NTf ₂]	18.22	30.96	25.57	125.16	24.12	130.42	130.42
	[C ₆ Py][NTf ₂]	11.29	35.00	18.03	53.40	42.51	52.28	14.96
	[C ₈ Mim][PF ₆]	12.66	87.82	41.95	53.03	41.05	106.17	40.88
	[C ₂ ImC ₁ OC ₁₀][NTf ₂]	9.27	41.26	24.85	57.63	44.05	50.45	25.49
	[E ₂ Hea][Pr]	16.25	76.82	52.63	105.04	92.26	65.89	46.19

	[C ₂ ImC ₁ OC ₈][NTf ₂]	11.55	41.18	19.79	67.76	45.03	35.22	16.49
	<i>Średni AARD% Metody</i>	<i>13.78</i>	<i>72.13</i>	<i>39.87</i>	<i>112.17</i>	<i>66.84</i>	<i>81.76</i>	<i>40.31</i>

*AARD, średnie bezwzględne odchylenie procentowe jest definiowane jako: $AARD =$

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{i \text{ otrzymane}} - x_{i \text{ literaturowe}}}{x_{i \text{ otrzymane}}} \right| \cdot 100$$