



FACOLTA' DI INGEGNERIA

Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI ANALISI STATISTICA.

Analysis of the Thermal conductivity of liquid ions through statistical methods.

Relatore: Prof. Giovanni Di Nicola

Tesi di Laurea di: Davide Foglietta

Correlatore: Ing. Sebastiano Tomassetti

Anno Accademico 2020/2021

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI
ANALISI STATISTICA.

Indice

Nomenclatura	3
Introduzione.....	6
1. I liquidi ionici.....	7
2. Proprietà critiche	14
3. Modelli sperimentali per la stima della conducibilità termica	20
4. Stima della conducibilità termica di un nuovo database mediante metodi di analisi statistica.	27
5. Conclusioni	48
6. Bibliografia	50

Nomenclatura

Abbreviazioni:

ANN	Reti neurali
AARD	Deviazione media assoluta relativa
ARD	Deviazione media relativa
[BMIM][Cl]	1 Butyl methyl imidazolium chloride
DC	Corrente continua
Eq.	Equazione
GCM	Metodo dei contributi di gruppo
GMDH	Group Method of Data Handling
GMDH-PNN	Group Method of Data Handling Polynomial Neural Network
LI	Liquidi ionici
[MIM]	1,3 dialchilimidazolio
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMNO	N-metilmorfolina N-ossido
O.F.	Funzione obiettivo

Simboli e formule chimiche:

$AlCl_4^-$	Tetracloroalluminato
BF_4^-	Tetrafluoroborato
Br^-	Bromo
$CF_3SO_3^-$	Ione triflato
CH_3COO^-	Ione acetato
Cl	Cloro

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI
ANALISI STATISTICA.

[EtNH ₃][NO ₃]	Nitrato di trietilammonio
H	Idrogeno
H ₂ O	Acqua
N	Azoto
NO ₃ ⁻	Ione nitrato
P	Fosforo
PF ₆ ⁻	Esafloruro fosfato
S	Zolfo
SCN ⁻	Tiocianato

Lettere greche:

η	Viscosità
λ	Conducibilità termica
λ_{calc}	Conducibilità termica calcolata
λ_{lit}	Conducibilità termica sperimentale
ρ	Densità
ω	Fattore acentrico

Proprietà:

M_w	Massa molare
P_c	Pressione critica
T_b	Temperatura normale di ebollizione
T_c	Temperatura critica
T_m	Temperatura di fusione
T_r	Temperatura ridotta
V_c	Volume critico

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI
ANALISI STATISTICA.

ΔP_c	Contributo pressione critica
ΔT_b	Contributo temperatura normale di ebollizione
ΔT_c	Contributo temperatura critica
ΔV_c	Contributo volume critico

Introduzione

Nell'ultimo decennio grande attenzione è stata rivolta nei confronti dei liquidi ionici, sali fusi a bassa temperatura, individuati come solventi green in grado di rivoluzionare l'industria chimica sostenibile. L'interesse per tali sostanze, come alternativa ai tradizionali solventi organici, deriva da alcune loro proprietà benefiche riguardo ai possibili impatti sulla salute e sull'ambiente: tensione di vapore trascurabile che ne limita il rilascio in atmosfera, non infiammabilità, elevata stabilità chimica e termica alle quali si aggiungono l'elevata conducibilità ionica. L'ampio intervallo di potenziali elettrochimici e le peculiari proprietà come solventi, ne hanno reso possibile l'utilizzo anche come materiali in una vasta gamma di altre applicazioni: fabbricazione di specchi liquidi per telescopi (permettendo di eliminare l'utilizzo del mercurio), nel campo del fotovoltaico di terza generazione, come elettroliti. I liquidi ionici iniziano a decomporsi già a basse temperature e in molti casi a temperature prossime alla temperatura normale di ebollizione, per questo motivo, non sono presenti dati sperimentali o una ragionevole e affermata teoria per calcolarne le proprietà termodinamiche. Risulta quindi possibile soltanto stimare le proprietà critiche attraverso vari metodi che sono stati proposti, per poi in un secondo momento consentire l'applicazione di modelli di analisi statistica per la stima delle proprietà termodinamiche come la conducibilità termica, caratteristica importante dei materiali che determina le loro proprietà tecnologiche, operative e di consumo.

1. I liquidi ionici

I Liquidi Ionici (LI), definiti come elettroliti costituiti interamente da ioni, sono sali composti da un catione di natura organica e da un anione di natura organica o inorganica, caratterizzati da una temperatura di fusione inferiore ai 100 °C. Il primo liquido ionico sintetizzato è stato il nitrato di trietilammonio ([EtNH₃][NO₃]) e le sue proprietà sono state descritte nel 1914 dal chimico Paul Walden in un articolo intitolato: "Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts.". Tale composto presentava la peculiarità di essere liquido sopra i 14 °C, temperatura del tutto discordante dalle centinaia di gradi celsius necessari per i comuni sali. I cationi a base di ammonio trialchilati, un atomo di azoto (N) carico positivamente legato con 3 catene carboniose e un idrogeno (H), divennero i primi cationi utilizzati per la creazione dei liquidi ionici.

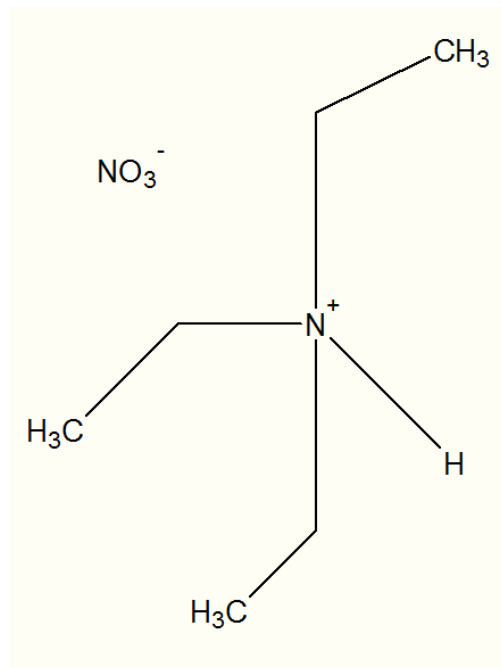


Figura 1.1: Nitrato di trietilammonio [1]

Negli anni 50 si arrivò ad ottenere liquidi ionici basati ancora su cationi che contenevano azoto, in particolare un alchilpiridinio di cloruro. Al posto dei comuni anioni vennero utilizzati anioni complessi, in particolare l'anione Tetracloroalluminato (AlCl₄⁻). Per ottenere questi liquidi ionici i componenti dovevano esser miscelati in modo preciso perché soltanto la giusta percentuale di catione e anione all'interno della miscela presentava le proprietà desiderate.

Esempio, una miscela di $(C_4py)^+$ $(AlCl_4)^-$ risulta liquida solo quando la frazione molare dell'anione è compresa tra lo 0,6 e lo 0,68 circa.

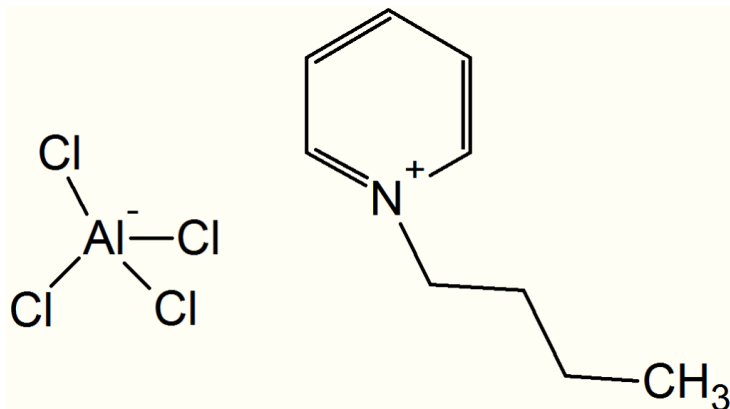


Figura 2.1: $(C_4py)^+$ $[AlCl_4]^-$ [1]

I liquidi ionici basati sullo ione pidinio presentavano un intervallo di temperature di “liquidità” ristretto tendendo subito a ridursi. Un punto di svolta si ebbe sempre intorno agli anni '50 quando, tramite dei calcoli teorici, si osservò che utilizzando come catione dei composti a base di 1,3-dialchilimidazolio [MIM] era possibile ottenere un range di temperature più ampio in cui la miscela si presentava in fase liquida, e contemporaneamente aumentava il range di stabilità elettrochimica. Si arrivò quindi al terzo catione a base di Azoto (N) con il quale creare liquidi ionici.

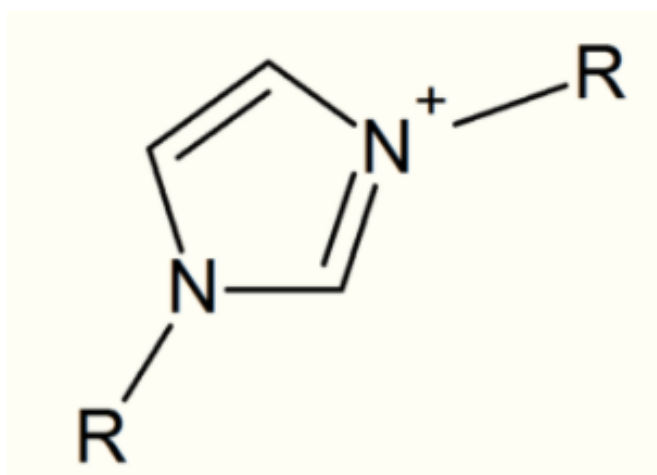


Figura 3.1: 1,3-dialchilimidazolio [1]

Continuava però a presentarsi il problema della stabilità in presenza di acqua ed aria, agenti quasi sempre presenti, con la conseguenza che i liquidi ionici creati fino a quel momento, con i reagenti sopra citati, consentivano di maneggiare il prodotto soltanto in ambiente inerte, limitandone quindi la loro applicazione. Risultava perciò importante ricercare materiali che non si degradassero a contatto con acqua ed aria. Soltanto all'inizio degli anni 90 si giunse alla creazione di una nuova classe di liquidi ionici sempre basati sullo ione 1,3-dialchilimidazolio ma cambiando questa volta l'anione rendendolo più compatibile con acqua ed ossigeno. Vennero usati anioni come lo ione nitrato (NO_3^-), lo ione acetato (CH_3COO^-), lo ione triflato (CF_3SO_3^-) e altri anioni con caratteristiche idrofobe, nessuna reattività nei confronti dell' H_2O ed elevato range di stabilità elettrochimica. Arriviamo quindi ai giorni nostri dove la scelta di cationi e anioni utilizzabili per la sintesi di liquidi ionici è notevolmente più ampia e ricca. Si possono usare cationi non più basati solo su azoto (N) ma è possibile avere anche atomi di fosforo (P) e zolfo (S) all'interno della struttura, con un maggior numero di anioni utilizzabili con la possibilità di sceglierli in base alla miscibilità con l'acqua (anioni più o meno idrofili) oppure in base al range elettrochimico di utilizzo del composto. [1]

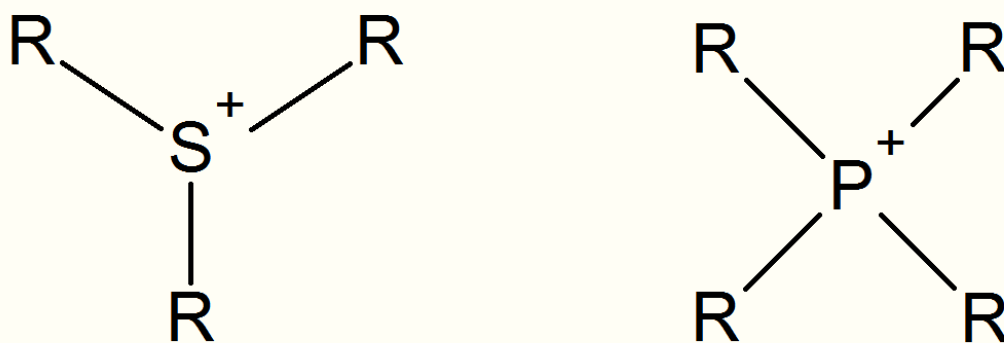


Figura 4.1: Cationi a base di S e P [1]

A rendere interessanti i liquidi ionici è la loro ampia varietà di proprietà chimico-fisiche, alcune comuni a tutti i LI che determinano caratteristiche comuni; per esempio, liquidi ionici con un atomo di azoto quaternarizzato sono non infiammabili. Gli ioni che costituiscono i liquidi ionici hanno generalmente dimensioni considerevoli e la porzione cationica, normalmente, presenta un basso grado di simmetria.

Queste caratteristiche fanno sì che gli ioni non si impacchettino bene e la maggior parte di questi composti si trovi allo stato liquido a temperatura ambiente. [2]

È interessante notare come modificando semplicemente la porzione anionica o cationica si possa determinare un cambiamento notevole di proprietà del liquido ionico quali la solubilità con altri solventi, la viscosità, la conducibilità, si possa influenzare la cinetica di reazioni condotte in liquidi ionici o variare la selettività di determinati processi. Inoltre, tali modifiche possono ridurre l'impatto ambientale, in particolare sull'ambiente acquoso sul quale è stata dimostrata un'azione non sempre atossica dei liquidi ionici, modificando la capacità di interazione coi sistemi viventi e la possibilità di biotrasformazione. Questa capacità ha conferito ai liquidi ionici il termine di "designer solvents". [3,4] Si deduce che la scelta oculata della coppia catione-anione costituente il Liquido Ionico, può fornire materiali caratterizzati da una differente organizzazione microscopica e, di conseguenza, aventi diverse proprietà. È proprio questa differenza che rende i Liquidi Ionici una classe non omogenea di materiali, sia in riferimento ai diversi sali studiati sia in riferimento alla risposta del medesimo sale nei confronti di differenti sistemi nei quali questo viene impiegato. In riferimento all'effetto che le interazioni di van der Waals, dovute alla presenza delle catene alchiliche, hanno sulle proprietà del Liquido Ionico si è notato che quest'ultime influiscono notevolmente sul punto di fusione dei sali stessi. Infatti, per i cationi imidazolio, l'inserimento di sostituenti con un numero di atomi di carbonio maggiore di 10, invece di provocare una disorganizzazione del sistema, porta a un aumento del punto di fusione.

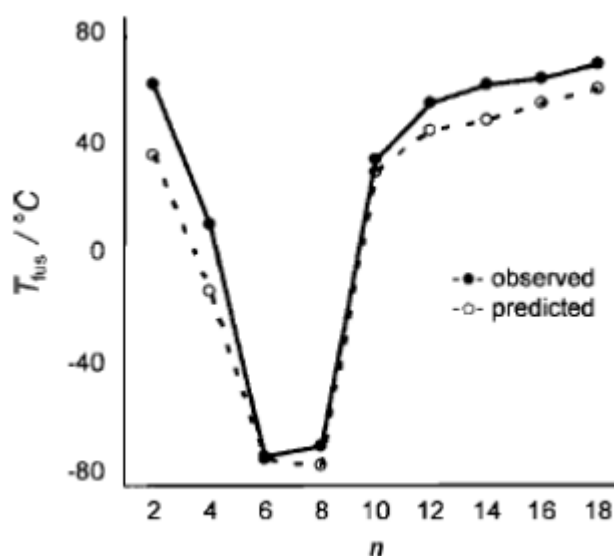


Figura 5.1: Variazione della Temperatura di fusione in funzione della lunghezza delle catene alchiliche [5]

Questo effetto, apparentemente contraddittorio, è spiegabile ammettendo che in tali condizioni diventino significative le interazioni di van der Waals tra le lunghe catene idrofobiche, portando, fra l'altro, a una aumentata tendenza del sale a formare vetri, piuttosto che cristalli. [6] Studi condotti su sali di imidazolio aventi catena alchilica a 12 atomi di carbonio hanno messo in evidenza la loro tendenza a formare Cristalli Liquidi, permettendo così l'utilizzo dei Liquidi Ionici anche in questo ambito.[7] Tuttavia, le interazioni devono essere tali da mantenere il sistema ordinato, ma allo stesso tempo liquido e facilmente maneggiabile.

I liquidi ionici, inoltre, sono dotati di una buona stabilità chimica e termica e di conseguenza possono essere riscaldati fino a temperature elevate.[8] La natura ionica, inoltre, conferisce loro una tensione di vapore estremamente bassa (spesso non misurabile) e quindi possono essere considerati dei solventi non in grado di diffondersi nell'aria. Essenzialmente per questa caratteristica i liquidi ionici sono divenuti noti negli ultimi anni come solventi verdi (green solvents), da utilizzare in alternativa ai solventi organici volatili, i quali sono una nota fonte di inquinamento ambientale e sono tuttora ampiamente utilizzati in numerosi processi industriali. Il principale obiettivo della Green Chemistry è quello di promuovere l'utilizzo di prodotti e processi che riducano o diminuiscano l'uso e la produzione di sostanze nocive e tossiche. Il solvente ideale dovrebbe avere una bassa volatilità, essere stabile sia da un punto di vista chimico che fisico ed essere facilmente maneggevole, riciclabile e riutilizzabile. Tali requisiti sono soddisfatti in parte da alcune classi di composti, tra cui i liquidi ionici, l'acqua, i solventi perfluorurati ed i fluidi supercritici. I liquidi ionici, sebbene non sempre possano essere considerati dei composti atossici, rispetto agli altri indicati offrono il vantaggio di poter essere "costruiti" in maniera tale da ottenere il solvente "ideale" per ogni specifica reazione tramite semplici modifiche della parte anionica o cationica (designer solvents).[9] L'insieme delle applicazioni dei liquidi ionici è sempre più vasto ed il loro utilizzo si può riscontrare in diversi campi: come elettroliti nel campo del fotovoltaico di terza generazione, [10] nei processi elettrochimici, sia come solventi in chimica organica che in reazioni biocatalizzate, nella fabbricazione di specchi liquidi per telescopi, permettendo di eliminare l'utilizzo del mercurio. [11] Tra le applicazioni più recenti e promettenti è da menzionare l'utilizzo dei liquidi ionici in chimica analitica.

Il successo che riscuotono i liquidi ionici, in tale settore della chimica, è legato senza dubbio alle loro proprietà chimico-fisiche: tensione di vapore non misurabile, buona stabilità termica, elevata viscosità, la capacità di mescolarsi con l'acqua e con i solventi organici, nonché la capacità di estrarre diversi composti organici e ioni metallici.[12][13]

Negli ultimi anni la ricerca ha aperto la strada all'utilizzo dei liquidi ionici nel trattamento e dissoluzione della cellulosa, il più abbondante polimero organico di origine naturale. La dissoluzione della cellulosa è possibile in pochissimi solventi organici, come ad esempio l'NMNO (N-metilmorfolina N-ossido), ed industrialmente viene lavorata e recuperata in processi che impiegano solventi acidi e basici in grandi quantità, come ad esempio nel processo Lyocell® o nel trattamento di rimozione degli inchiostri (deinking). Alcuni liquidi ionici, come sali di imidazolinio e piridinio con cloruri e acetati come anioni, sono invece in grado di solubilizzare efficacemente la polpa di cellulosa che può poi essere riottenuta per diluizione con acqua. Una dissoluzione della cellulosa, efficiente economicamente e ecocompatibile, è fondamentale per sviluppare l'impiego del biopolimero nella realizzazione di nuovi materiali, essenzialmente copolimeri cellulosa-plastiche biodegradabili. Liquidi ionici con basse viscosità favoriscono il processo di dissoluzione (principalmente a causa della mobilità degli ioni), e tempi di dissoluzione più lunghi (> 12 h), non sempre portano a migliori risultati, specialmente ad alte temperature [14-16]. Il rischio di parziali degradazioni ad elevate temperature conta poco, considerando che, molto spesso, la migliore temperatura alla quale effettuare la dissoluzione è 10°C sopra al punto di fusione del liquido ionico. [17,18]. I cationi migliori per il processo di dissoluzione della cellulosa sono basati su nuclei di natura metilimidazolica e metilpiridinica, con catene allilica, etilica o butilica: la catena allilica determina una diminuzione della capacità di impaccamento e di ordinamento del sale, per cui sali con questa catena hanno punti di fusione decisamente minori e, soprattutto, una viscosità molto minore. [19-20] Il miglior anione in assoluto per la dissoluzione è il cloruro ([Cl]⁻), sebbene l'acetato ([CH₃CO₂]⁻), che è in grado di sciogliere fino al 4% in peso di cellulosa ad 80°C, sia abbastanza efficiente. Il miglior liquido ionico per sciogliere la cellulosa è stato dimostrato essere [BMIM][Cl], capace di raggiungere il 25% in peso di cellulosa. La sostituzione del Cl con anioni quali Br⁻ e SCN⁻ porta ad una diminuzione della solubilità, invece anioni come BF₄⁻ e PF₆⁻, non coordinanti, non sono adatti a scioglierla; inoltre, la sostituzione della catena laterale butilica con una più ingombrante, porta ad un'ulteriore diminuzione di solubilità.

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI ANALISI STATISTICA.

Il problema maggiore dell'anione cloruro e di tutti gli alogenuri in generale è essenzialmente la loro elevata viscosità e il loro elevato punto di fusione, che ne rende, di fatto, impensabile l'utilizzo per applicazioni di tipo industriale con la cellulosa.

Sia il catione che l'anione sono coinvolti nel meccanismo di dissoluzione della cellulosa. Lo schema mostrato nella figura 6.1 rappresenta il probabile meccanismo della dissoluzione del polimero nei liquidi ionici: l'atomo di ossigeno e quello di idrogeno della cellulosa formano un complesso elettrone-accettore-donatore (EDA, *electron donor-electron acceptor*), con le specie cariche che costituiscono il liquido ionico; è stato suggerito che ciò accada principalmente fra gruppi idrossilici delle catene di cellulosa vicine. Questa interazione ha come effetto la separazione dei gruppi idrossilici appartenenti a catene differenti, portando alla dissoluzione della cellulosa nel liquido ionico. [21,22]

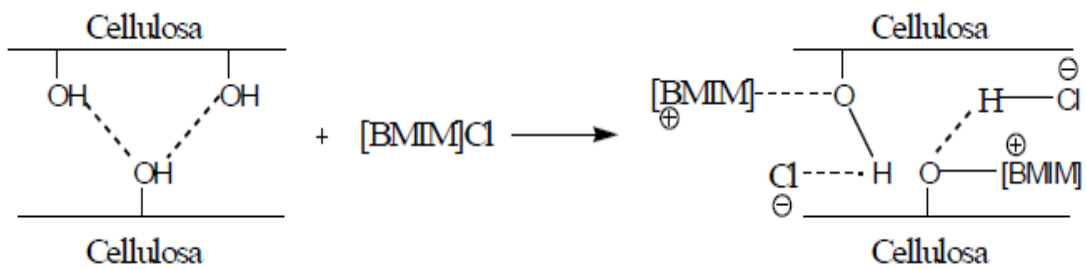


Figura 6.1: Meccanismo proposto per la dissoluzione della cellulosa in [BMIM]Cl [22]

2. Proprietà critiche

Come analizzato in molti studi i liquidi ionici iniziano a decomporsi a basse temperature, in molti casi a temperature prossime alla temperatura normale di ebollizione. Per questo motivo le proprietà critiche di questi composti in molti casi non possono essere determinate sperimentalmente. Tuttavia, per lo sviluppo di modelli termodinamici sia per componenti puri che per miscele contenenti liquidi ionici, sono necessarie le proprietà critiche e altri parametri fisici; pertanto, è necessario utilizzare un modello che ne consenta una valutazione accettabile. Le proprietà critiche stimate sono solitamente approssimazioni che devono essere interpretate come: “questi sarebbero i valori di T_C , P_C , V_C , T_b e ω se fosse possibile misurare queste proprietà”. [23] Non esistendo dati sperimentali e una ragionevole e affermata teoria per calcolare queste proprietà per i liquidi ionici, diversi metodi sono stati proposti. Tra le diverse soluzioni presenti in letteratura, il GCM proposto da Valderrama e Robles [24] è il più utilizzato in quanto è in grado di fornire una ragionevole stima. Il metodo proposto per la valutazione delle proprietà critiche dei liquidi ionici, chiamato “Metodo modificato di Lydersen-Joback-Reid”, ha unificato le migliori caratteristiche di due dei più utilizzati e semplici metodi di Lydersen e Joback-Reid. [25] In questi metodi le proprietà dei composti sono calcolate sommando i contributi di gruppi definiti di atomi, considerando allo stesso tempo la frequenza con la quale si ripetono tali gruppi all'interno della molecola.

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI ANALISI STATISTICA.

Tabella 1: Gruppi considerati nel Metodo modificato Lydersen-Joback-Reid [26]

GRUPPI	-CH3	-CH2-	>CH-	>C<	=CH2	=CH-	=C<	=C=	=(+)-CH	=(-)-C-	-OH	-O-	>C=O	-CHO	-COOH	-COO-
Mi =	15,035	14,027	13,019	12,011	14,027	13,019	12,011	12,011	13,019	12,011	17,0075	15,9995	28,0105	29,0185	45,018	44,01
ATc =	0,0275	0,0159	0,0002	-0,0206	0,017	0,0182	-0,0003	-0,0029	0,0078	0,0078	0,0723	0,0051	0,0247	0,0294	0,0853	0,0377
APc =	0,3031	0,2165	0,114	0,0539	0,2493	0,1866	0,0832	0,0934	0,1429	0,1429	0,1343	0,13	0,2341	0,3128	0,4537	0,4139
AVc =	66,81	57,11	45,7	21,78	60,37	49,92	34,9	33,85	43,97	43,97	30,4	15,61	69,76	77,46	88,6	84,76
ATb =	23,58	22,88	21,74	18,25	18,18	24,96	24,14	26,15	n.d.	n.d.	92,88	22,42	94,97	72,24	169,06	81,1

GRUPPI	-HCOO-	=O(Any_ether)	-NH2	-NH3	-NH-	>N-	=N-	-CN	-NO2	-F	-Cl	-Br	-I	-P	-B	-S-
Mi =	45,018	15,9995	16,023	17,031	15,015	14,007	14,007	26,018	46,006	18,9985	35,4525	79,904	126,9045	30,974	10,811	32,066
ATc =	0,036	0,0273	0,0364	0,0364	0,0119	-0,0028	0,0172	0,0506	0,0448	0,0228	0,0188	0,0124	0,0148	-0,0084	0,0352	0,0006
APc =	0,4752	0,2042	0,1692	0,1692	0,0322	0,0304	0,1541	0,3697	0,4529	0,2912	0,3738	0,5799	0,9174	0,1776	0,0348	0,6901
AVc =	97,77	44,03	49,1	49,1	78,96	26,7	45,54	89,32	123,62	31,47	62,08	76,6	100,79	67,01	22,45	184,67
ATb =	n.d.	-10,5	73,23	73,23	50,17	11,74	74,6	125,66	152,54	-0,03	38,13	66,86	93,84	34,86	-24,56	117,52

GRUPPI	O=S=O	-CH2-	>CH-	=CH-	>C<	=C<	-O-	-OH(Phenols)	>C=O	-NH-	>N-	=N-
Mi =	64,065	14,027	13,019	13,019	12,011	12,011	15,9995	17,0075	28,0105	15,015	14,007	14,007
ATc =	-0,0563	0,0116	0,0081	0,0114	-0,018	0,0051	0,0138	0,0291	0,0343	0,0244	0,0063	-0,0011
APc =	-0,0606	0,1982	0,1773	0,1693	0,0139	0,0955	0,1371	0,0493	0,2751	0,0724	0,0538	0,0559
AVc =	112,19	51,64	30,56	42,55	17,62	31,28	17,41	-17,44	59,32	27,61	25,17	42,15
ATb =	147,24	27,15	21,78	26,73	21,32	31,01	31,22	76,34	94,97	52,82	68,16	57,55

I metodi di Lydersen e Joback-Reid originariamente sono stati sviluppati per la valutazione delle proprietà critiche delle sostanze organiche e soltanto in un secondo momento sono stati estesi ai liquidi ionici, evitando di realizzare nuovi modelli di valutazione. Queste equazioni consentono di avere una rapida stima delle proprietà critiche richieste evitando l'uso di sofisticati calcoli computazionali.

Lydersen [27] ha definito 43 gruppi strutturali e ha proposto il seguente modello di equazioni per le proprietà critiche:

$$T_c = \frac{T_b}{A_L + \sum n_i \Delta T_L - (\sum n_i \Delta T_L)^2} \quad (1)$$

$$P_c = \frac{M}{[C_L + \sum n_i \Delta P_L]^2} \quad (2)$$

$$V_c = E_L + \sum n_i \Delta V_L \quad (3)$$

dove:

n_i : numero di volte che un gruppo appare in una molecola

T_b : Temperatura di ebollizione

ΔT_L : è il contributo alla temperatura critica

ΔP_L : è il contributo alla pressione critica

ΔV_L : è il contributo al volume critico

M: massa molecolare

$A_L=0,567$, $C_L=0,34$ ed $E_L=40$

Joback e Reid [28] hanno definito 41 gruppi strutturali e proposero il seguente modello di equazioni per le proprietà liquide:

$$T_c = \frac{T_b}{A_j + B_j \sum n_i \Delta T_j - (\sum n_i \Delta T_j)^2} \quad (4)$$

$$P_c = \frac{1}{[C_j + D_j N - \sum n_i \Delta P_j]^2} \quad (5)$$

$$V_C = E_J + \sum n_i \Delta V_J \quad (6)$$

dove:

n_i : numero di volte che un gruppo appare in una molecola

N : numero di atomi nella molecola

ΔT_J : è il contributo alla temperatura critica

ΔP_J : è il contributo alla pressione critica

ΔV_J : è il contributo al volume critico

$A_J= 0,584$ $B_J=0,965$ $C_J=0,113$ $D_J=0,0032$ ed $E_J=17,5$

Alvarez e Valderrama [29] hanno combinato i migliori risultati del metodo di Lydersen con i migliori di Joback-Reid proponendoli in un unico GCM: "modificato Lydersen-Joback-Reid". Il metodo prende in considerazione le equazioni di Lydersen per la pressione critica e il volume critico e le equazioni di Joback-Reid per la temperatura critica. Per la temperatura normale di ebollizione è stato utilizzato il metodo originale. Il metodo modificato di Lydersen-Joback-Reid è sintetizzato nelle seguenti 4 equazioni:

$$T_b = 198,2 + \sum n \Delta T_{bM} \quad (7)$$

$$T_C = \frac{T_b}{A_M + B_M \sum n \Delta T_M - (\sum n \Delta T_M)^2} \quad (8)$$

$$P_C = \frac{M}{[C_M + \sum n \Delta P_M]^2} \quad (9)$$

$$V_C = E_M + \sum n \Delta V_M \quad (10)$$

dove:

$A_M=0,5703$

$B_M=1,0121$

$$C_M=0,2573$$

$$E_M=6,75$$

Poiché non ci sono proprietà critiche sperimentali disponibili per valutare l'accuratezza delle stime, questi valori sono stati testati per accuratezza e consistenza determinando la densità dei liquidi ionici, per i quali il valore sperimentale era presente in letteratura. A tal fine è stata utilizzata un'equazione indipendente, non impiegata per determinare le proprietà critiche, basata sull'equazione di Shah and Yaws. [30] Essa richiede la conoscenza soltanto della temperatura normale di ebollizione, della massa molecolare, della temperatura critica e del volume critico per poter valutare la densità:

$$\rho_L = \left(0,01256 + \frac{0,9533M}{V_c}\right) \left[\left(\frac{0,0039}{M} + \frac{0,2987}{V_c}\right) V_c^{1,033}\right]^\psi \quad (11)$$

$$\psi = -\left[\frac{1 - T_R}{1 - T_{bR}}\right]^{\frac{2}{7}} \quad (12)$$

dove:

ρ_L : densità liquido (g/cm³)

T_R : temperatura ridotte ($T_R = T/T_C$)

T_{bR} : T_b/T_C

Successivamente gli autori hanno presentato un test addizionale nel quale è possibile valutare l'accuratezza e la consistenza anche della pressione critica e del fattore acentrico (ω) non presenti nell'equazione per il calcolo della densità.

Il metodo consiste nel calcolare la pressione di saturazione (1,01325 bar) alla temperatura di ebollizione T_b e confrontare la pressione stimata con quella di riferimento. Una volta che la pressione critica è stata valutata, il fattore acentrico definito dall'equazione è determinato utilizzando proprietà già testate (T_b , T_C , P_C).

$$\omega = \frac{(T_b - 43)(T_c - 43)}{(T_c - T_b)(0,7T_c - 43)} \log \left[\frac{P_c}{P_b}\right] - \frac{(T_c - 43)}{(T_c - T_b)} \log \left[\frac{P_c}{P_b}\right] + \log \left[\frac{P_c}{P_b}\right] - 1 \quad (13)$$

In sintesi, il test della densità proposto precedentemente valuta T_b, T_C e V_C , invece il test della pressione di vapore valuta T_b, T_C e P_C . Il fattore acentrico può essere considerato consistente se le proprietà coinvolte nel suo calcolo sono consistenti. L'equazione di stato generalizzata proposta da Peng e Robinson è stata utilizzata per stimare la pressione di saturazione alla temperatura di ebollizione:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a_c \alpha(T)}{V(V + b) + b(v - b)} \quad (14)$$

I risultati mostrano che i valori determinati per le proprietà critiche, per le temperature normali di ebollizione e per i fattori acentrici sono accurati ed accettabili per calcoli ingegneristici e correlazioni generalizzate in quanto presentano un AARD (absolute average relative deviation) inferiore al 10%. [24]

3. Modelli sperimentali per la stima della conducibilità termica

La conducibilità termica è una caratteristica importante dei materiali e influenza le loro proprietà tecnologiche, operative e di consumo. Dati di conducibilità termica accurati e affidabili sono necessari in molte applicazioni industriali: per ottenere il coefficiente di trasferimento del calore dei fluidi essenziale per la progettazione di attrezzature di trasferimento del calore, industria chimica, sviluppi ed utilizzo di energia, per il controllo e la simulazione del processo.[31] Negli ultimi anni, la propensione verso la tecnologia chimica verde ha portato la comunità scientifica a riporre la propria attenzione sui liquidi ionici, che possono essere modificati o con proprietà uniche come la non volatilità, la facilità di riciclaggio, l'alta capacità di solubilità per composti polari/non polari e l'alta stabilità termica/chimica/elettrochimica. La conoscenza delle proprietà termofisiche dei LI è importante per la loro applicabilità, per questo motivo negli ultimi anni i ricercatori di varie aree scientifiche hanno eseguito diversi studi su diversi aspetti di questi sorprendenti fluidi. Nonostante in letteratura siano riportate le proprietà fisicochimiche delle/degli IL, non sempre è possibile e in alcuni casi è molto costoso misurare le proprietà fisicochimiche di tutti i composti in un'ampia gamma di temperature e pressioni, il che ha portato i ricercatori a cercare metodi predittivi e correlativi. Esistono una varietà di metodi e tecniche che permettono di correlare e prevedere le proprietà fisicochimiche dei liquidi, essi sono generalmente suddivisi in quattro categorie: metodi di correlazione, semi-empirici, predittivi e di contributo di gruppo. Tra tutte le proprietà termofisiche, la conducibilità termica è una delle più importanti, ma allo stesso tempo quella che presenta le maggiori difficoltà di stima. [32] In letteratura sono presenti diversi metodi e modelli predittivi per la stima della conducibilità termica di liquidi ionici puri. I più significativi sono: la correlazione di Frez et al. [33] sviluppata per prevedere la conducibilità termica di quattro LI puri (1-butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl) imide, 1-butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborate e 1-butyl-3-methyl imidazolium hex-aflourophosphate) che si basa sulla diffusività termica (α), la densità (ρ) e la capacità termica (C_p):

$$\lambda = \alpha\rho C_p \quad (15)$$

Tale metodo non è in grado di calcolare la conducibilità termica di LI puri poiché sviluppato per solo 4 LI.

Tomida et al. [34] utilizzando la seguente equazione sono riusciti con un errore massimo dello 0,6% a stimare la conducibilità termica per il 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate:

$$\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda} = 2,3 \times 10^{-2} \ln \left(\frac{11,4 + P}{11,4 + 0,1} \right) \quad (16)$$

dove:

$$\lambda_0 = 0,177 - 2,5 \times 10^{-5} T$$

La relazione risulta accurata per il solo ione liquido [BMIM][BF4].

In seguito, gli autori hanno introdotto una ulteriore semplice relazione [35] per definire la conducibilità termica di LI:

$$\log \left(\frac{M_w \lambda}{\eta} \right) = 1,9596 - 0,004499 M_w \quad (17)$$

dove:

M_w : Massa molare

η : Viscosità LI

λ : Conducibilità termica

Tuttavia, questo modello manca di una sufficiente universalità, in quanto l'equazione è ottenuta assumendo che la massa molare dei LI sia due volte più grande del valore reale, comportando un'applicabilità solo per un numero limitato di anioni. [36,37]

Froba et al. [38] hanno sperimentato una correlazione per 10 LI a 293,15 K a pressione atmosferica:

$$\lambda \rho = A + \frac{B}{M_w} \quad (18)$$

dove:

$$A = 0,1130 \text{ g cm}^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ e } B = 22,65 \text{ g}^2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ρ : densità LI

Wu et al. hanno cercato di estendere questo modello in modo da tenere conto di altri liquidi ionici e di altri valori di temperatura, ma i risultati non sono stati soddisfacenti (la deviazione relativa assoluta media è risultata di 8,15%). [39]

Shojaee et al. [36] hanno proposto la seguente formula per la previsione della conducibilità termica in funzione della temperatura, della pressione, del punto di fusione e del peso molecolare di 21 LI:

$$\lambda = \frac{a + b(M_w/T)^c + d(T_m/P)^e}{T} \quad (19)$$

dove:

a, b, c, d, e: costanti valutate con un algoritmo genetico per la regolazione dei parametri

Un algoritmo genetico è stato applicato per determinare i valori ottimali dei parametri (a,b,c,d ed e) del modello riportando deviazione relativa assoluta media (AARD) del 5,22% e del 10,76% rispettivamente per i set di dati di utilizzati e quelli di verifica. Nonostante l'AARD relativamente alto del loro modello potrebbe essere giustificato a causa della semplicità intrinseca del modello, lo svantaggio principale è che il punto di fusione del liquido ionico è considerato come uno dei parametri di input nonostante i valori non sono disponibili per una vasta gamma di LI.

Gardas e Coutinho hanno utilizzato una correlazione lineare basata sul GCM [40] (metodo dei contributi di gruppo) per descrivere la dipendenza della conducibilità termica dalla temperatura:

$$\lambda = A_\lambda - B_\lambda T \quad (20)$$

dove:

T: temperatura in K

A_λ e B_λ : parametri valutati attraverso un GCM

Il AARD per il loro modello è risultato 1,06% per 16 LI e 107 punti sperimentali. Tuttavia, in questo modello gli anioni sono definiti come un gruppo, quindi i risultati non sono universali per differenti LI. Di conseguenza, i valori GCM dovrebbero essere ricalcolati per applicare questo modello a nuovi anioni. [37]

La mancanza di convalida per diverse famiglie di liquidi ionici ha limitato la capacità predittiva del metodo.

Un nuovo metodo rispetto al precedente è stato presentato da Wu et al. per stimare la conducibilità termica dei liquidi ionici basato sul contributo di gruppo. Questo semplice metodo, derivante in parte da quello utilizzato da Reidel, permette una rapida e facile stima della conducibilità termica con deviazioni accettabili per una gamma di 286 punti per 36 LI. La conducibilità termica della maggior parte dei liquidi compresi i liquidi ionici, diminuisce con la temperatura. Al di sotto o vicino al punto normale di ebollizione la diminuzione è quasi lineare. Per tener conto di tale andamento su ampi intervalli di temperatura, Reidel [41] ha proposto una correlazione per descrivere la variazione della conducibilità termica (λ) in funzione della temperatura assoluta (T):

$$\lambda = A \left[1 + \frac{20}{3} (1 - T_r)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (21)$$

dove:

$T_r = T/T_c$ temperatura ridotta

T_c = temperatura critica espressa in K

A = costante calcolata da una singola misurazione

In seguito, un'equazione di Reidel modificata è stata proposta da Nagvekar [42] basata sul metodo del secondo ordine del contributo di gruppo:

$$\lambda = A' \left[1 + \frac{B'}{A'} (1 - T_r)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (22)$$

dove:

A' B': costanti stimate per alcuni gruppi di composti organici dagli autori.

Una nuova equazione simile nella forma all'equazione di Reidel è stata adottata per correlare la conducibilità termica dei liquidi ionici:

$$\lambda = \lambda_0 [1 + k_0 (1 - T_r)^{2/3}] \quad (23)$$

dove:

$$k_0 = 4,057111$$

λ_0 si ottiene con il metodo del contributo di gruppo secondo la seguente equazione:

$$\lambda_0 = \sum_{i=0}^2 a_i \left(\sum_{j=1}^k n_j \Delta\lambda_{0j} \right)^i \quad (24)$$

dove:

n_j : è il numero di volte di un gruppo j

k: è il numero totale di diversi gruppi nella molecola

a_i e $\Delta\lambda_0$: parametri stimati minimizzando la funzione obiettivo O.F.

$$O.F. = \sum_{i=1}^{N_p} [|\lambda_{calc} - \lambda_{exp}| / \lambda_{exp}]^i \quad (25)$$

dove:

N_p : rappresenta il numero di data points.

La T_c è facilmente ottenibile dal GCM Valderrama [43] per diversi liquidi ionici:

$$T_c = T_B / \left([A + B \sum_{j=1}^k n_j \Delta T_c - (\sum_{j=1}^k n_j \Delta T_c)^2] \right) \quad (26)$$

dove:

$$A = 0,5703$$

$$B = 1,0121$$

n_j : è il numero di volte di un gruppo j nella molecola

ΔT_c : è il contributo alla temperatura critica

ΔT_B : è il contributo alla temperatura di ebollizione calcolata come:

$$T_b = 198,2 + \sum_{j=1}^k n_j \Delta T_b \quad (27)$$

dove:

n_j : è il numero di volte di un gruppo j nella molecola

ΔT_b : è il contributo alla temperatura di ebollizione

I contributi alla temperatura di ebollizione T_b e alla temperatura critica T_c sono stati determinati con la metodologia adottata e dimostrata da Alvarez e Valderrama nei propri studi. La consistenza del metodo dei contributi di gruppo proposto da Valderrama è stata verificata utilizzando valori presenti in letteratura delle densità dei liquidi ionici e confrontata con i valori calcolati usando una correlazione generalizzata che fa uso di quelle proprietà critiche stimate. [17]

Sono stati utilizzati 24 gruppi molecolari per permettere di trattare diversi tipi di liquidi ionici. Questi gruppi sono gli stessi usati in precedenza da Joback e Reid [44] ma con l'inclusione di -CH₂. [45] Dalle relazioni precedenti si ricava l'equazione proposta da Wu et al. per il calcolo della conducibilità termica:

$$\lambda = \sum_{i=0}^2 a_i \left(\sum_{j=1}^k n_j \Delta \lambda_{0j} \right)^i \left[1 + k_0 \left(1 - T_r \right)^{2/3} \right] \quad (28)$$

In questo elaborato una nuova correlazione ancora in fase di sperimentazione è stata analizzata e i risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti utilizzando i metodi riportati in letteratura e precedentemente esposti. A proporla in un proprio studio sono Shangguo Yang e Jianxiang Tian,[46] i quali facendo riferimento a uno studio precedente [47] in cui la temperatura ridotta e la conducibilità termica sono definite come segue,

$$T^* = \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_{min}} \right) \left(\frac{T_c}{T} \right) \quad (29)$$

$$\lambda^* = \left(\frac{\lambda}{\lambda(T_{min})} \right) \left(\frac{T_c}{T} \right) \quad (30)$$

dove:

T_c : temperatura punto critico

T_{min} : temperatura minima alla quale i dati di conducibilità termica sono disponibili dagli esperimenti.

$\lambda(T_{min})$: è la conducibilità alla T_{min} .

dall'unione delle due eq.(29), eq.(30) si è ottenuta la seguente correlazione:

$$\lambda = 0,9871\lambda(T_{min})\left(\frac{T_c - T}{T_c - T_{min}}\right) + 0,2366\lambda(T_{min})\left(\frac{T}{T_c}\right) \quad (31)$$

Per un database di 36 LI il valore medio del AAD è 2,18%.

Negli ultimi anni, vari ricercatori hanno introdotto le reti neurali (ANN) come modelli predittivi [48] Al fine di utilizzare un modello ANN ottimizzato, è necessario un software matematico per costruire la rete e quindi non presenta una semplice formula matematica per mettere in relazione i parametri di input con quelli di output. [49]. Per superare le limitazioni delle ANNs, è stato proposto un approccio alternativo chiamato "gruppo metodo di gestione dei dati della rete neurale polinomiale" (GMDH-PNN) una versione modificata e ibrida del "metodo di gruppo di gestione dei dati" (GMDH). [50,51] che a differenza dell'originale ha permesso di combinare più di due variabili indipendenti e ha reso possibile il crossover nodale.[49] Considerare più interazioni tra le variabili virtuali o indipendenti e un aumento dei termini di espressione nodale ha permesso al GMDH-PNN ibrido di avere più flessibilità per la modellazione di sistemi complessi e non lineari. La metodologia (GMDH-PNN) concepisce una rete neurale auto-organizzante di semplici polinomi e utilizza comuni algoritmi di minimizzazione per trovare la configurazione più appropriata. Temperatura, pressione, temperatura critica, pressione critica e temperatura di ebollizione dei LI sono state usate come variabili di input del modello, e la conducibilità termica è stata scelta come variabile di output. [52]

4. Stima della conducibilità termica di un nuovo database mediante metodi di analisi statistica.

Lo scopo della ricerca prevede un'analisi più approfondita dei metodi per la stima della conducibilità termica dei liquidi ionici presenti in letteratura, la loro applicazione su un nuovo ed aggiornato database e un confronto incrociato con una equazione ancora in fase di sperimentazione.[46] Il primo step è stato quello di realizzare la banca dati, per fare questo sono stati raccolti i dati relativi alla conducibilità termica per range di temperatura noti di 59 liquidi ionici puri presenti all'interno del NIST (National Institute of Standards and Technology) per un totale di 534 punti sperimentali. Si è ottenuto un database più dettagliato rispetto a quelli presenti fino ad oggi in letteratura per i metodi proposti. Infatti, i database presenti in letteratura sono caratterizzati da un massimo di 36 liquidi ionici e 286 punti sperimentali. [53] Il nuovo database è sintetizzato nelle tabelle 2a e 2b e viene riportato il relativo grafico della conducibilità termica in funzione della temperatura.

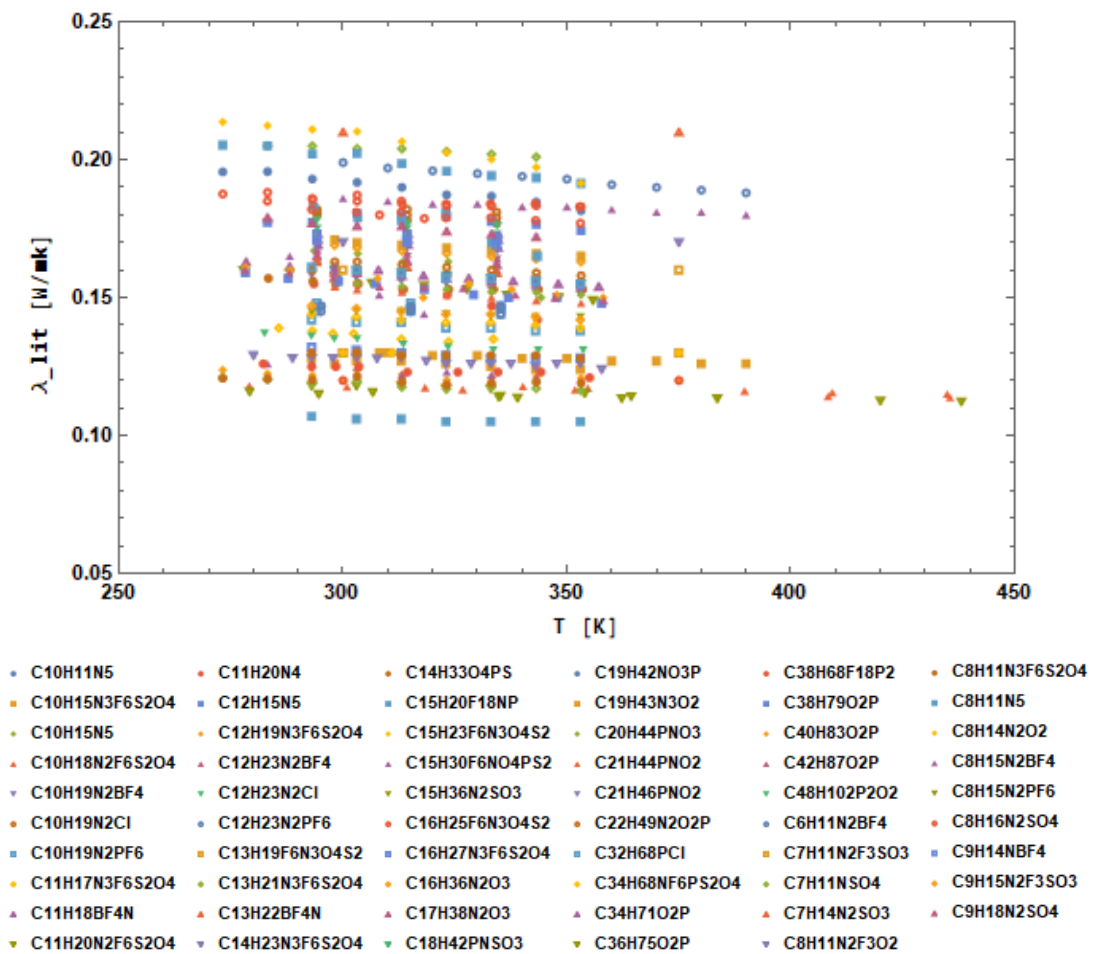


Figura 7.4: Andamento della conducibilità termica sperimentale dei liquidi ionici in funzione della temperatura

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI
ANALISI STATISTICA.

Tabella 2a: Database liquidi ionici con relativo range di temperatura e
conducibilità termica sperimentale

N°	global formula	IUPAC name	N° punti sperimentali	Range Temperature [K]	Range Δ lit [W/mK]
1	C10HI8N2F6S2O4	n-methyl-n-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	12	279,07-435,53	0,113-0,118
2	C11H20N2F6S2O4	1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	17	279,16-438,07	0,112-0,118
3	C10HI5N3F6S2O4	1,2-dimethyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	21	293-390	0,12-0,13
4	C6HI1N2BF4	1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	10	300-390	0,188-0,199
5	C8HI5N2BF4	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	23	288,1-390	0,144-0,186
6	C8HI6N2SO4	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	26	273,15-353,15	0,177-0,188
7	C12HI9N3F6S2O4	1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	18	273,15-375	0,12-0,127
8	C13H21N3F6S2O4	1,3-dibutylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	9	273,15-353,15	0,1164-0,1209
9	C8HI1N5	1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide	15	273,15-353,15	0,165-0,205
10	C8HI4N2O2	1-ethyl-3-methylimidazolium acetate	9	273,15-353,15	0,1915-0,2137
11	C8HI1N3F6S2O4	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	16	273,15-353,15	0,11-0,13
12	C14H23N3F6S2O4	1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	16	280-357,76	0,124-0,129
13	C10HI9N2PF6	1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	16	293-353	0,138-0,148
14	C12H23N2PF6	1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	9	295,1-335,2	0,144-0,147
15	C10HI9N2BF4	1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	16	293-353	0,15-0,17
16	C9HI4NBF4	1-butylpyridinium tetrafluoroborate	9	294,2-334,3	0,169-0,173
17	C10HI9N2Cl	1-hexyl-3-methylimidazolium chloride	9	294,2-334,3	0,177-0,182
18	C12H23N2Cl	1-methyl-3-octylimidazolium chloride	9	294,2-334,4	0,171-0,178
19	C12HI5N5	1-butyl-3-methylimidazolium tricyanomethane	8	283,15-353,15	0,1743-0,1806
20	C34H68NF6PS2O4	triethyltetradecylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	14	285,65-353	0,134-0,144
21	C32H68PCl	triethyltetradecylphosphonium chloride	7	293-353	0,155-0,161
22	C9HI5N2F3SO3	1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	7	293-353	0,142-0,147
23	C16H27N3F6S2O4	1-decyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	7	293-353	0,128-0,132
24	C8HI5N2PF6	1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	7	293-353	0,143-0,145
25	C9HI8N2SO4	1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate	7	283,15-343,15	0,172-0,179
26	C11H20N4	n-methyl-n-butylpyrrolidinium dicyanamide	6	293,5-343,4	0,142-0,155
27	C10HI5N5	1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide	6	293,6-344,2	0,15-0,167
28	C8HI1N2F3O2	1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate	2	300-375	0,17

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI ANALISI STATISTICA.

Tabella 3b: Database liquidi ionici con relativo range di temperatura e conducibilità termica sperimentale

N°	global formula	IUPAC name	N° punti sperimentali	Range Temperature [K]	Range λ_{it} [W/mK]
29	C7HI1N2F3SO3	1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	2	300-375	0,16
30	C7HI4N2SO3	1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate	2	300-375	0,21
31	C11HI7N3F6S2O4	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide	1	311,1	0,13
32	C34H71O2P	tetradecyl(triethyl)phosphonium acetate	9	278,37-357,1	0,154-0,162
33	C14H33O4PS	tributylmethylphosphonium methyl sulfate	13	283,34-353,51	0,15-0,16
34	C10HI1N5	1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium tricyanomethanide	9	273,15-353,15	0,181-0,195
35	C12H23N2BF4	1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate	9	294,2-334,4	0,16-0,167
36	C22H49N2O2P	tetrabutylphosphonium L-lysinate	7	298,15-353,15	0,158-0,163
37	C19H42NO3P	tetrabutylphosphonium L-serinate	7	298,15-353,15	0,155-0,161
38	C13HI9F6N3O4S2	n-butyl-4-(trifluoromethyl)pyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	2	300-375	0,13
39	C15H23F6N3O4S2	4-(dimethylamino)-1-hexylpyridinium 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methanesulfonamide	2	300-375	0,13
40	C15H20F18NP	1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	7	293-353	0,105-0,107
41	C16H36N2O3	tributylmethylammonium serinate	7	298,15-353,15	0,163-0,169
42	C15H36N2SO3	tributylmethylammonium taurninate	7	298,15-353,15	0,155-0,161
43	C19H43N3O2	tributylmethylammonium lysinate	7	298,15-353,15	0,165-0,171
44	C17H38N2O3	tributylmethylammonium threonate	7	298,15-353,15	0,15-0,16
45	C18H42PNSO3	tetrabutylphosphonium taurninate	7	298,15-353,15	0,15-0,16
46	C20H44PNO3	tetrabutylphosphonium threonate	7	298,15-353,15	0,151-0,156
47	C21H44PNO2	tetrabutylphosphonium prolineate	7	298,15-353,15	0,148-0,154
48	C21H46PNO2	tetrabutylphosphonium valinate	5	313,15-353,15	0,153-0,157
49	C48H102P2O2	Trihexyl-tetradecylphosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate	9	282,47-353,62	0,131-0,137
50	C38H68F18P2	trihexyltetradecylphosphonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	9	282,19-355,07	0,121-0,126
51	C36H75O2P	trihexyl(tetradecyl)phosphonium butyrate	9	277,77-355,83	0,14-0,16
52	C38H79O2P	trihexyl(tetradecyl)phosphonium hexanoate	9	278,22-357,74	0,148-0,159
53	C42H87O2P	trihexyltetradecylphosphonium decanoate	9	278,09-358,21	0,149-0,160
54	C40H83O2P	trihexyl(tetradecyl)phosphonium octanoate	9	278,28-358,08	0,15-0,16
55	C11HI18BF4N	1-hexylpyridinium tetrafluoroborate	3	294,2-334,3	0,162-0,165
56	C13H22BF4N	1-octylpyridinium tetrafluoroborate	3	294,2-334,3	0,159-0,163
57	C7HI1NSO4	1-Methylpyridinium methylsulfate	7	283,15-343,15	0,201-0,205
58	C15H30F6N3O4PS2	Tributylmethylphosphonium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide	7	283,15-343,15	0,121-0,126
59	C16H25F6N3O4S2	1-hexyl-3-methyl-4-(dimethylamino)pyridinium 1,1,1-trifluoro-N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methanesulfonamide	2	300-375	0,12

Le tecniche utilizzate per la misurazione della conducibilità termica presenti in letteratura sono principalmente due: la tecnica del filo caldo transitorio e le piastre parallele. Per quanto riguarda la prima, Transient Hot Wire Method (THW) [54], la conducibilità termica viene solitamente misurata analizzando la risposta transitoria della potenza elettrica dissipata in un elemento riscaldante immerso nel campione. Il filo utilizzato deve essere fatto di un materiale con un comportamento noto della resistenza elettrica rispetto alla temperatura e, quindi, l'incremento di temperatura dovuto alla potenza applicata può essere noto. La conducibilità termica è stata determinata dalla pendenza della rappresentazione semilogaritmica tensione-temperatura. La tensione aumenta come conseguenza dell'aumento di temperatura dovuto all'effetto Joule nel filo di platino, che fa crescere la resistenza elettrica. La corrente che scorre attraverso il filo è impostata su una costante di 107 mA usando un circuito di stabilizzazione della corrente, basato sul regolatore di tensione e un alimentatore DC. Un multimetro misura la caduta di tensione tra le due estremità del filo. La resistenza elettrica può essere misurata usando un ponte termometrico o un sistema potenziometrico formato da un generatore di corrente e un misuratore di tensione. I liquidi ionici sono stati riscaldati a 333 K sotto bassa pressione (1 Pa) per 48 h prima delle misure di conducibilità termica, per rimuovere i composti volatili. I controlli di temperatura e pressione sono completamente automatizzati e accoppiati con il sistema di acquisizione per le misure transitorie a filo caldo. Questo permette di ottenere rapidamente una grande quantità di dati precisi in ampi intervalli di temperatura e pressione, con tempi tipici di nove ore per misurare la conducibilità termica di un campione nell'intero intervallo di temperatura e pressione. Le prime misure relative con la tecnica delle piastre parallele furono eseguite da Christiansen per gas, liquidi e corpi solidi nel 1881. [55] Negli anni, ulteriori sviluppi si sono concentrati sulla minimizzazione delle incertezze dovute al trasferimento di calore convettivo. Anche se lo strumento non può raggiungere incertezze piccole come quelle raggiunte dallo strumento a filo caldo transitorio, la sua flessibilità, facilità d'uso e precisione lo rendono uno strumento prezioso per misurare la conducibilità termica di una vasta gamma di tipi di campione. In generale, gli strumenti a piastre parallele per misurare la conducibilità termica λ sono progettati per soddisfare la forma ideale unidimensionale della legge di Fourier della conduzione del calore per un campione planare il più vicino possibile:

$$Q = A \frac{\lambda}{s} \Delta T \quad (32)$$

Per ottenere dati accurati sulla conducibilità termica è necessario determinare con precisione il flusso di calore Q causato dalla conduzione, l'area di trasferimento del calore A , lo spessore dello strato s e la differenza di temperatura stazionaria ΔT tra le due superfici esterne del campione. La cella di misura rappresentata schematicamente in figura 7.5.

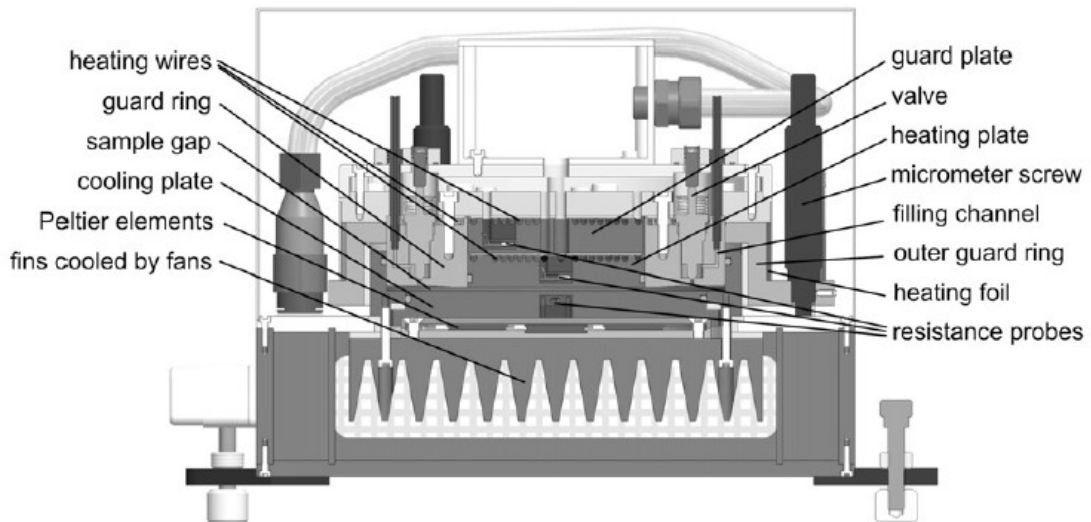


Figura 8.4: Schema della cella di misura. [56]

I ventilatori sono posizionati per migliorare la rimozione convettiva del calore con l'aiuto dell'aria ambiente. La parte inferiore contiene la piastra di raffreddamento mentre il componente principale della parte superiore dello strumento è la piastra di riscaldamento la cui disposizione sopra la piastra inferiore permette la minimizzazione della convezione libera. Il diametro più piccolo della piastra di riscaldamento impedisce gli effetti dei flussi convettivi che si verificano al confine del volume del fluido sul flusso di calore attraverso il campione. Per garantire che la potenza di riscaldamento fornita nella piastra di riscaldamento da un filo di resistenza risulti in flusso di calore verso la piastra di raffreddamento, un sistema di protezione in più parti è incluso nella parte superiore dello strumento. Le piastre parallele, così come i componenti del sistema di protezione, sono fatte di rame, assicurando una distribuzione approssimativamente omogenea della temperatura all'interno di questi componenti. Le superfici di rame che sono in contatto con il campione sono lucidate e rivestite con un sottile strato di cromo in maniera tale che l'emissività di queste superfici e il contributo radiativo al flusso di calore totale sono minimizzati. Tutte le parti del sistema di protezione sono mantenute alla stessa temperatura della piastra di riscaldamento tramite fili o lamine di resistenza controllati in modo indipendente.

Dopo aver individuato i range di temperatura e di conducibilità termica dei punti sperimentali presenti in letteratura si è passati all'analisi dei metodi predittivi e delle proprietà necessarie per la loro applicazione, con lo scopo di selezionare le correlazioni che consentissero, attraverso i dati già raccolti e quelli reperibili e calcolabili, un'analisi completa del database. Soltanto due delle correlazioni presentate nel capitolo precedente rispondevano al requisito di poter essere estese all'intera banca dati: il metodo dei contributi di gruppo (GCM) proposto da Wu et al. eq.(14) e l'eq. (2) sviluppata da Tomida et al. I motivi alla base della mancata scelta degli altri metodi sono stati l'irreperibilità di alcuni dati di input richiesti nel modello (es. la temperatura di fusione) con conseguente impossibilità di una analisi completa del database e l'impossibilità del calcolo delle proprietà critiche da inserire nel modello a causa dell'assenza in letteratura di valori di contributo di gruppo di specifici anioni o cationi.

Il GCM, come analizzato nel capitolo precedente, per la sua applicazione risulta necessaria quindi la conoscenza dei gruppi che compongono i vari liquidi ionici, dei relativi valori dei contributi di gruppo e della temperatura critica.

Per quanto riguarda i gruppi presenti all'interno delle molecole, grazie a studi precedenti, è stato possibile ricavare la composizione di 48 dei 59 liquidi ionici [57,58]; per i restanti 11 liquidi ionici è stato necessario effettuare una ricerca seguita da un'analisi della struttura delle molecole. Viene riportata in figura 9.4 la struttura molecolare di uno dei liquidi ionici.

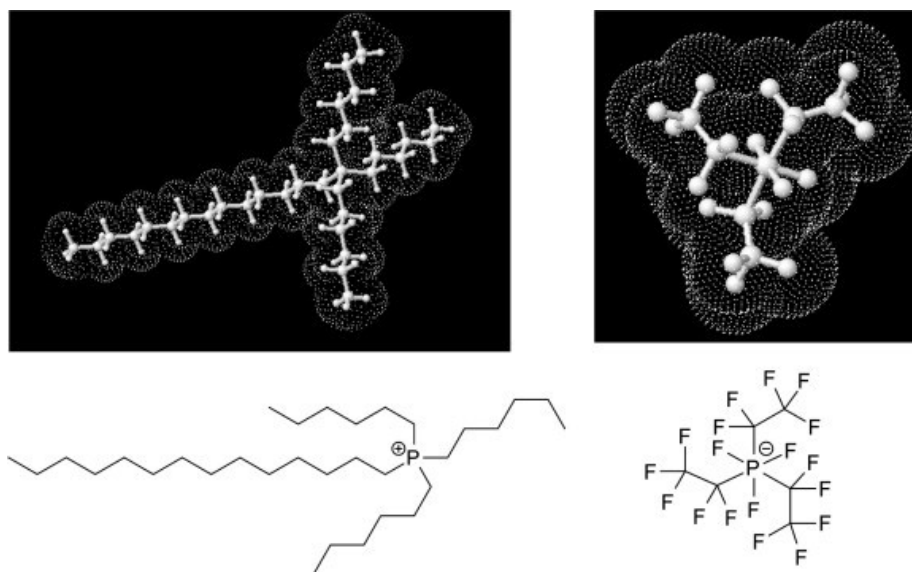


Figura 9.4: Struttura molecolare liquido ionico C₃₈H₆₈F₁₈P₂ iupac name: trihexyltetradecylphosphonium tri(pentafluoroethyl)trifluorophosphate

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI
ANALISI STATISTICA.

Di seguito sono illustrate le tabelle che riportano i gruppi di cationi ed anioni e la frequenza con la quale essi si ripetono nella composizione di ogni singolo liquido ionico. I gruppi sono stati distribuiti in quattro tabelle in maniera tale che in ogni tavola è presentato per ogni ione liquido un numero limitato di gruppi e ogni tabella mostra un insieme differente di gruppi. In tutte le tabelle è riportata anche la frequenza con la quale i gruppi presi in esame si ripetono all'interno di ogni singolo liquido ionico. Pertanto, nelle tabelle le righe sono riferite sempre agli stessi 59 liquidi ionici e ogni tavola mostra differenti gruppi.

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI ANALISI STATISTICA.

Tabelle 4,5,6,7: Tabelle relative ai gruppi di anioni e cationi che costituiscono i 59 liquidi ionici del database preso in esame

Nº	ionic liquid	-CH3	-CH2-	>CH-	>C<	=CH2	=CH-	=C<	=C=	=(-)CH	=(-)C-
1	[prmpyr] [bti]	2	6	0	2	0	0	0	0	0	0
2	[bmpyr] [bti]	2	7	0	2	0	0	0	0	0	0
3	[dmprim] [bti]	3	2	0	2	0	0	0	0	0	0
4	[emim] [BF4]	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0
5	[bmim] [BF4]	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0
6	[emim] [ESO4]	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0
7	[hmim] [bti]	2	5	0	2	0	0	0	0	0	0
8	[dbim] [bti]	3	2	0	2	0	0	0	0	0	0
9	[emim] [dca]	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0
10	[emim] [Ac]	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0
11	[emim] [bti]	2	1	0	2	0	0	0	0	0	0
12	[omim] [bti]	2	7	0	2	0	0	0	0	0	0
13	[hmim] [PF6]	2	5	0	0	0	0	0	0	0	0
14	[omim] [PF6]	2	7	0	0	0	0	0	0	0	0
15	[hmim] [BF4]	2	5	0	0	0	0	0	0	0	0
16	[bpy] [BF4]	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0
17	[hmim] [Cl]	2	5	0	0	0	0	0	0	0	0
18	[moim] [Cl]	2	7	0	0	0	0	0	0	0	0
19	[bmim] [tcc]	2	3	0	1	0	0	0	0	0	0
20	[6,6,6,14-P] [bti]	4	28	0	2	0	0	0	0	0	0
21	[6,6,6,14-P] [Cl]	4	28	0	0	0	0	0	0	0	0
22	[bmim] [TfO]	2	3	0	1	0	0	0	0	0	0
23	[C10mim] [bti]	2	9	0	2	0	0	0	0	0	0
24	[bmim] [PF6]	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0
25	[bmim] [MSO4]	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0
26	[mbpyr] [dca]	2	7	0	0	0	0	0	0	0	0
27	[bmim] [dca]	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0
28	[emim] [ta]	2	1	0	1	0	0	0	0	0	0
29	[emim] [TfO]	2	1	0	1	0	0	0	0	0	0
30	[emim] [mesy]	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0
31	[bdmim] [bti]	3	3	0	2	0	0	0	0	0	0
32	[6,6,6,14-P] [Ac]	5	28	0	0	0	0	0	0	0	0
33	[P1444] [MSO4]	5	9	0	0	0	0	0	0	0	0
34	[C2mim] [tcc]	2	1	0	1	0	0	0	0	0	0
35	[C8mim] [BF4]	2	7	0	0	0	0	0	0	0	0
36	[(C4H9)4P] [Lys]	4	16	1	0	0	0	0	0	0	0
37	[(C4H9)4P] [Ser]	4	13	1	0	0	0	0	0	0	0
38	[bdmapy] [bti]	3	3	0	2	0	0	0	0	0	0
39	[hdmapy] [bti]	3	5	0	2	0	0	0	0	0	0
40	[C4mpyrr][FAP]	2	3	0	6	0	0	0	0	0	0
41	[N4441][Ser]	4	10	1	0	0	0	0	0	0	0
42	[N4441][Tau]	4	11	0	0	0	0	0	0	0	0
43	[N4441][Lys]	4	13	1	0	0	0	0	0	0	0
44	[N4441][Thr]	5	9	1	0	0	0	0	0	0	0
45	[P4444][Tau]	4	14	0	0	0	0	0	0	0	0
46	[P4444][Thr]	5	12	2	0	0	0	0	0	0	0
47	[P4444][Pro]	4	12	0	0	0	0	0	0	0	0
48	[P4444][Val]	6	12	2	0	0	0	0	0	0	0
49	[P666(14)][(i-C8)2PO2]	12	32	2	0	0	0	0	0	0	0
50	[P4,4,4,16][FAP]	4	28	0	6	0	0	0	0	0	0
51	[P14,6,6,6][ButO]	5	30	0	0	0	0	0	0	0	0
52	[P14,6,6,6][HexO]	5	32	0	0	0	0	0	0	0	0
53	[P14,6,6,6][DecO]	5	36	0	0	0	0	0	0	0	0
54	[P14,6,6,6][OctO]	5	34	0	0	0	0	0	0	0	0
55	[C6py][BF4]	1	5	0	0	0	0	0	0	0	0
56	[C8py][BF4]	1	7	0	0	0	0	0	0	0	0
57	[MPy][MeSO4]	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
58	[P14,4,4][NTf2]	4	9	0	2	0	0	0	0	0	0
59	[hmDMApy][TFSI]	4	5	0	2	0	0	0	0	0	0

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI ANALISI STATISTICA.

N°	ionic liquid	-OH	-O-	>C=O	-CHO	-COOH	-COO-	HCOO-	=O(other	-NH2	-NH3
1	[prmpyr] [bti]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	[bmpyr] [bti]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	[dmprim] [bti]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	[emim] [BF4]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	[bmim] [BF4]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	[emim] [ESO4]	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
7	[hmim] [bti]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	[dbim] [bti]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	[emim] [dca]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	[emim] [Ac]	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
11	[emim] [bti]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	[omim] [bti]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	[hmim] [PF6]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	[omim] [PF6]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	[hmim] [BF4]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	[bpy] [BF4]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	[hmim] [Cl]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	[moim] [Cl]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	[bmim] [tcc]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	[6,6,6,14-P] [bti]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21	[6,6,6,14-P] [Cl]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
22	[bmim] [TfO]	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
23	[C10mim] [bti]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	[bmim] [PF6]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25	[bmim] [MSO4]	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
26	[mbpyr] [dca]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
27	[bmim] [dca]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
28	[emim] [ta]	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
29	[emim] [TfO]	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
30	[emim] [mesy]	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
31	[bdmim] [bti]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
32	[6,6,6,14-P] [Ac]	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
33	[P1444] [MSO4]	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
34	[C2mim] [tcc]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
35	[C8mim] [BF4]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
36	[(C4H9)4P] [Lys]	0	0	0	0	0	1	0	0	2	0
37	[(C4H9)4P] [Ser]	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0
38	[bdmapy] [bti]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39	[hdmapy] [bti]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
40	[C4mpyrr][FAP]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
41	[N4441][Ser]	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0
42	[N4441][Tau]	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0
43	[N4441][Lys]	0	0	0	0	0	1	0	0	2	0
44	[N4441][Thr]	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0
45	[P4444][Tau]	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0
46	[P4444][Thr]	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0
47	[P4444][Pro]	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
48	[P4444][Val]	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0
49	[P666(14)][(i-C8)2PO2]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
50	[P4,4,4,16][FAP]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
51	[P14,6,6,6][ButO]	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0
52	[P14,6,6,6][HexO]	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0
53	[P14,6,6,6][DecO]	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0
54	[P14,6,6,6][OctO]	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0
55	[C6py][BF4]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
56	[C8py][BF4]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
57	[MPy][MeSO4]	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
58	[P14,4,4][NTf2]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
59	[hmDMApy][TFSI]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI ANALISI STATISTICA.

Nº	ionic liquid	-NH-	>N-	=N-	-CN	-NO2	-F	-Cl	-Br	-I	-P	-B	-S-
1	[prmpyr] [bti]	0	2	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
2	[bmpyr] [bti]	0	2	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
3	[dmprim] [bti]	0	1	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
4	[emim] [BF4]	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	1	0
5	[bmim] [BF4]	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	1	0
6	[emim] [ESO4]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	[hmim] [bti]	0	1	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
8	[dbim] [bti]	0	1	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
9	[emim] [dca]	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
10	[emim] [Ac]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	[emim] [bti]	0	1	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
12	[omim] [bti]	0	1	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
13	[hmim] [PF6]	0	0	0	0	0	6	0	0	0	1	0	0
14	[omim] [PF6]	0	0	0	0	0	6	0	0	0	1	0	0
15	[hmim] [BF4]	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	1	0
16	[bpy] [BF4]	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	1	0
17	[hmim] [Cl]	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
18	[moim] [Cl]	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
19	[bmim] [tcc]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
20	[6,6,6,14-P] [bti]	0	1	0	0	0	6	0	0	0	1	0	0
21	[6,6,6,14-P] [Cl]	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0
22	[bmim] [TfO]	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
23	[C10mim] [bti]	0	1	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
24	[bmim] [PF6]	0	0	0	0	0	6	0	0	0	1	0	0
25	[bmim] [MSO4]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26	[mbpyr] [dca]	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
27	[bmim] [dca]	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
28	[emim] [ta]	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
29	[emim] [TfO]	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
30	[emim] [mesy]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
31	[bdmim] [bti]	0	1	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
32	[6,6,6,14-P] [Ac]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
33	[P1444] [MSO4]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
34	[C2mim] [tcc]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
35	[C8mim] [BF4]	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	1	0
36	[(C4H9)4P] [Lys]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
37	[(C4H9)4P] [Ser]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
38	[bdmapy] [bti]	0	2	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
39	[hdmapy] [bti]	0	2	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
40	[C4mpyr] [FAP]	0	0	0	0	0	18	0	0	0	1	0	0
41	[N4441] [Ser]	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
42	[N4441] [Tau]	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
43	[N4441] [Lys]	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
44	[N4441] [Thr]	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
45	[P4444] [Tau]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
46	[P4444] [Thr]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
47	[P4444] [Pro]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
48	[P4444] [Val]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
49	[P666(14)] [(i-C8)2PO2]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0
50	[P4,4,4,16] [FAP]	0	0	0	0	0	19	0	0	0	2	0	0
51	[P14,6,6,6] [ButO]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
52	[P14,6,6,6] [HexO]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
53	[P14,6,6,6] [DecO]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
54	[P14,6,6,6] [OctO]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
55	[C6py] [BF4]	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	1	0
56	[C8py] [BF4]	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	1	0
57	[MPy] [MeSO4]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
58	[P14,4,4] [NTf2]	0	1	0	0	0	6	0	0	0	1	0	0
59	[hmDMApy] [TFSI]	0	2	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI ANALISI STATISTICA.

N°	ionic liquid	-SO2	-CH2-2	>CH-3	=CH-4	>C<	=C<5	-O-6	-O	>C=O7	-NH-8	>N-	=N-9
1	[prmpyr] [bti]	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	[bmpyr] [bti]	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	[dmprim] [bti]	2	0	0	2	0	1	0	0	0	0	1	1
4	[emim] [BF4]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
5	[bmim] [BF4]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
6	[emim] [ESO4]	1	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
7	[hmim] [bti]	2	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
8	[dbim] [bti]	2	0	0	2	0	1	0	0	0	0	1	1
9	[emim] [dca]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
10	[emim] [Ac]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
11	[emim] [bti]	2	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
12	[omim] [bti]	2	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
13	[hmim] [PF6]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
14	[omim] [PF6]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
15	[hmim] [BF4]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
16	[bpy] [BF4]	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	1
17	[hmim] [Cl]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
18	[moim] [Cl]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
19	[bmim] [tcc]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
20	[6,6,6,14-P] [bti]	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21	[6,6,6,14-P] [Cl]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
22	[bmim] [TfO]	1	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
23	[C10mim] [bti]	2	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
24	[bmim] [PF6]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
25	[bmim] [MSO4]	1	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
26	[mbpyr] [dca]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
27	[bmim] [dca]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
28	[emim] [ta]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
29	[emim] [TfO]	1	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
30	[emim] [mesy]	1	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
31	[bdmim] [bti]	2	0	0	2	0	1	0	0	0	0	1	1
32	[6,6,6,14-P] [Ac]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
33	[P1444] [MSO4]	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
34	[C2mim] [tcc]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
35	[C8mim] [BF4]	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1
36	[(C4H9)4P] [Lys]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
37	[(C4H9)4P] [Ser]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
38	[bdmapy] [bti]	2	0	0	4	0	1	0	0	0	0	0	1
39	[hdmapy] [bti]	2	0	0	4	0	1	0	0	0	0	0	1
40	[C4mpyr] [FAP]	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
41	[N4441] [Ser]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
42	[N4441] [Tau]	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
43	[N4441] [Lys]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
44	[N4441] [Thr]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
45	[P4444] [Tau]	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
46	[P4444] [Thr]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
47	[P4444] [Pro]	0	3	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0
48	[P4444] [Val]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
49	[P666(14)] [(i-C8)2PO2]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
50	[P4,4,4,16] [FAP]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
51	[P14,6,6,6] [ButO]	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
52	[P14,6,6,6] [HexO]	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
53	[P14,6,6,6] [DecO]	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
54	[P14,6,6,6] [OctO]	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
55	[C6py] [BF4]	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	1
56	[C8py] [BF4]	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	1
57	[MPy] [MeSO4]	1	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	1
58	[P14,4,4] [NTf2]	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
59	[hmDMApy] [TFSI]	2	0	0	3	0	2	0	0	0	0	0	1

Una volta determinati i gruppi che compongono i singoli liquidi ionici, calcolata la temperatura di ebollizione (T_b) mediante l'eq. (24) del metodo presentato da Valderrama e Alvarez, è stato possibile determinare la temperatura critica (T_c) mediante l'eq. (25) del medesimo metodo. Con tutti i dati a disposizione, utilizzando il software Wolfram Mathematica, è stato possibile stimare la conducibilità termica dei vari liquidi ionici e valutare la deviazione assoluta relativa (absolute relative deviation: ARD%) della conducibilità termica calcolata in funzione della temperatura rispetto ai dati sperimentali trovati in letteratura, e la deviazione media relativa assoluta (absolute average relative deviation: AARD%) della conducibilità termica per ogni liquido ionico rispetto ai dati sperimentali definite dall'equazioni seguenti:

$$ARD\% = 100 \left| \frac{\lambda_{sp} - \lambda_{calc}}{\lambda_{sp}} \right| \quad (33)$$

$$AARD\% = \frac{100}{N_p} \sum_{p=1}^n \left| \frac{\lambda_{sp} - \lambda_{calc}}{\lambda_{sp}} \right| \quad (34)$$

dove:

λ_{sp} : conducibilità termica sperimentale

λ_{calc} : conducibilità termica calcolata

N_p : numero di punti sperimentali

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI ANALISI STATISTICA.

I valori ottenuti sono mostrati nelle figure seguenti dove è mostrato il comportamento della conducibilità termica e l'andamento della deviazione relativa assoluta rispetto alla temperatura di ogni liquido ionico.

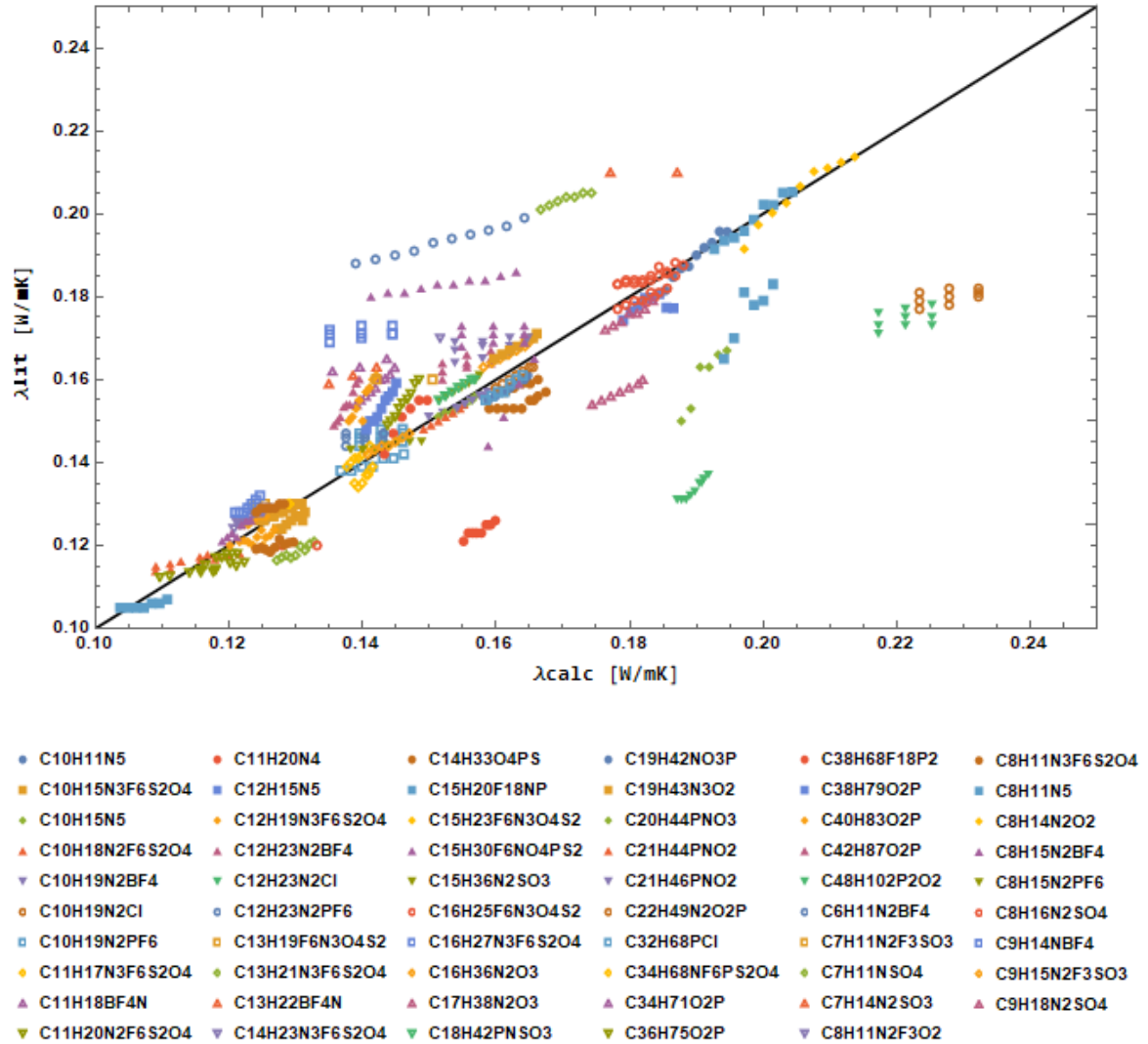


Figura 10.4: Andamento della conducibilità termica sperimentale in funzione della conducibilità termica calcolata mediante il GCM.

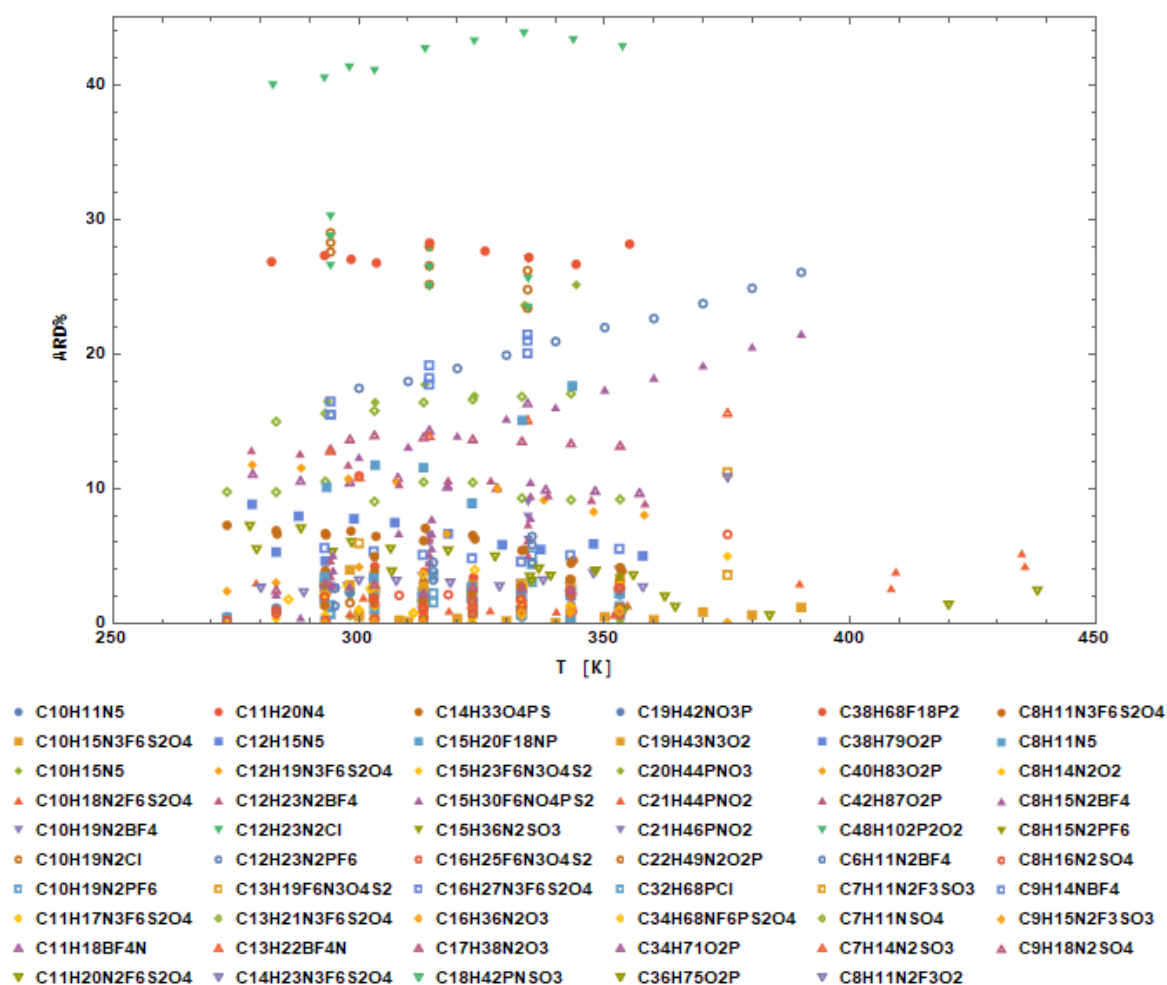


Figura 11.4: Andamento degli ARD% ottenuti con il GCM in funzione della temperatura

Il metodo dei contributi di gruppo sviluppato da Wu et al. analizzava la conducibilità termica di 36 liquidi ionici per un totale di 286 punti sperimentali per un range di temperatura compreso tra 273,1 [K] a 352,15 [K] ed evidenziava una deviazione media assoluta di 1,66%. L'applicazione del GCM al nuovo database di liquidi ionici realizzato in questo studio mostra nella stima delle conducibilità una deviazione media globale del 6,78% e una deviazione relativa (ARD%) compresa tra un minimo di 0,026% e un massimo del 43,84%. Inoltre, 410 punti sperimentali su 534 presentano un ARD% inferiore al 10% di cui 100 inferiori all'1%. Su 59 liquidi ionici 44 presentano una deviazione media relativa assoluta (AARD%) inferiore al 10% e 7 di essi inferiore all'1%. Le deviazioni medie sono comprese tra 0,37% e 42,08%.

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI ANALISI STATISTICA.

Anche se sviluppato per 36 liquidi ionici, l'estensione del metodo di contribuzione ad un database più ampio mostra come i risultati siano ancora accettabili, per il 74% del database con una deviazione media relativa inferiore al 10%, valori per i calcoli ingegneristici ancora accettabili.

Successivamente si è passati alla sperimentazione del secondo metodo, proposto da Tomida et al., la cui equazione (eq.2) è funzione soltanto della pressione e della temperatura. Essendo entrambi i dati di input disponibili all'interno del database, è stata possibile una rapida valutazione della conducibilità termica dell'intera banca dati e dell'ARD% e dell'AARD% rispetto ai valori sperimentali.

Di seguito si riportano i grafici relativi all'ARD% e alla conducibilità termica calcolati sull'intero database rispettando la suddivisione per ione liquido già utilizzata per il metodo precedente.

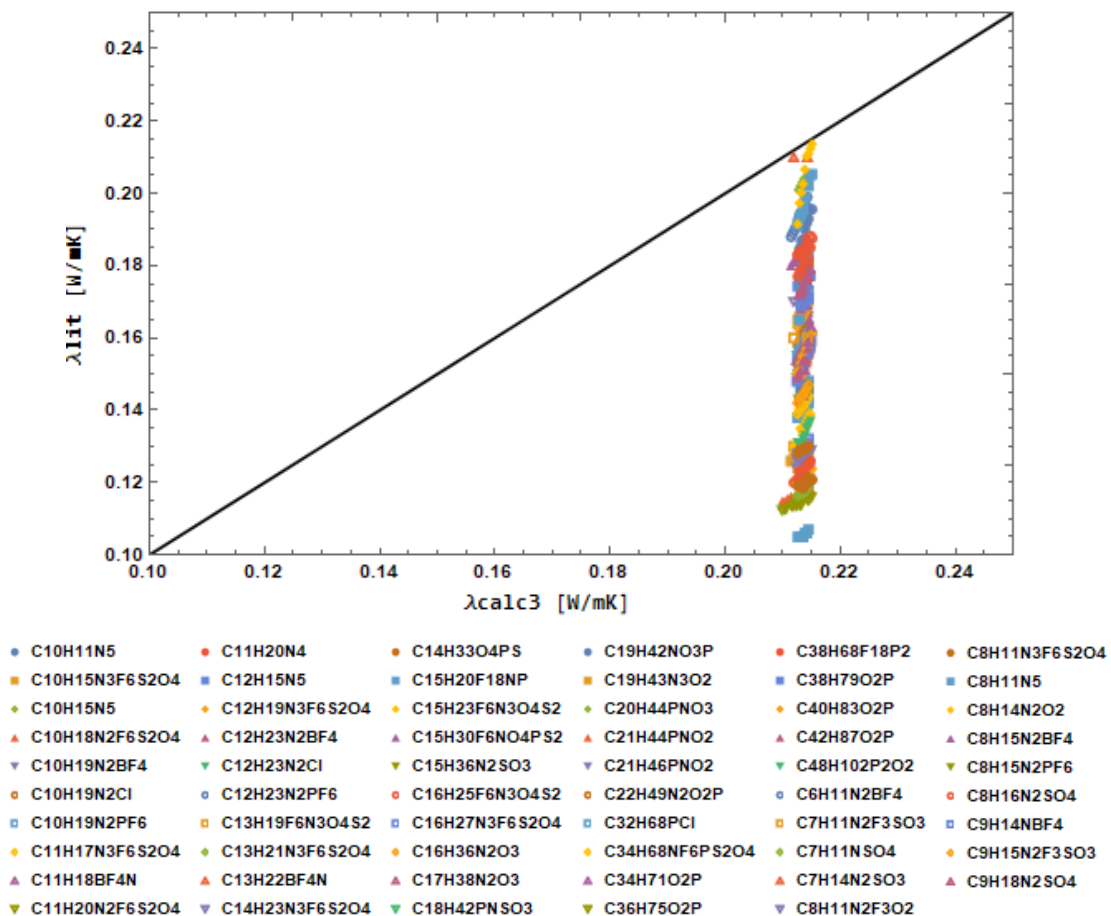


Figura 12.4: Andamento della conducibilità termica sperimentale in funzione della conducibilità termica calcolata attraverso l'equazione proposta da Tomida et al.

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI ANALISI STATISTICA.

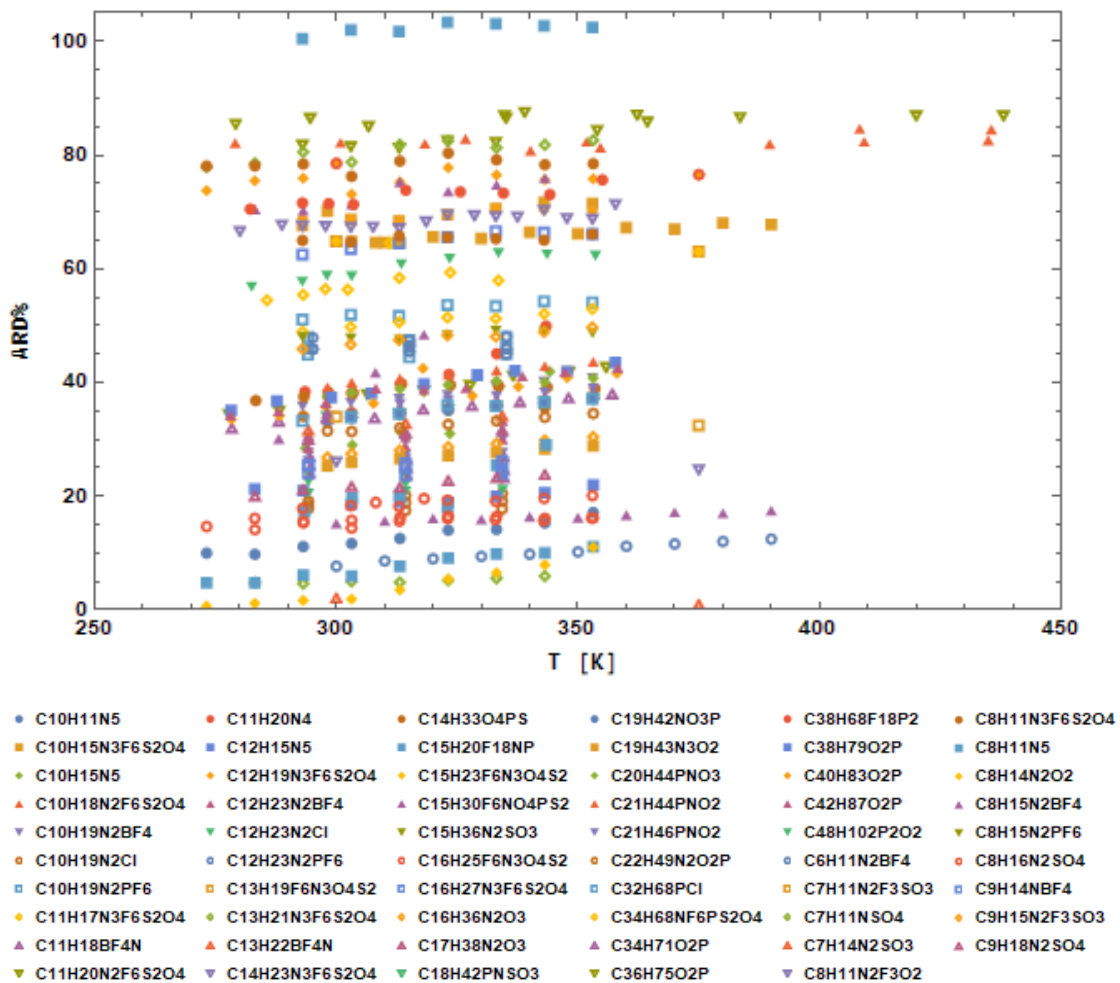


Figura 13.4: Andamento degli ARD% ottenuti con l'equazione di Tomida et al. in funzione della temperatura

Per quanto riguarda l'equazione proposta da Tomida et al., sviluppata per stimare la conducibilità termica del solo liquido ionico 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate i risultati mostrano e confermano la mancanza di universalità di questo metodo.

L'estensione ad un database più ampio mostra una deviazione media globale dai dati riportati in letteratura del 43,08% con una deviazione media relativa compresa tra l'1,46% e il 102,27%. Soltanto 3 liquidi ionici (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate, 1-Methylpyridinium methylsulfate) dei 59 analizzati presentano una deviazione media relativa inferiore al 10%.

Per quanto riguarda la deviazione relativa soltanto 31 punti sperimentali (5,8% della banca dati) presentano un $ARD\% < 10\%$ con valore minimo di 0,66 % ed un massimo di 103,37%.

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI ANALISI STATISTICA.

Da tali dati si evince che questo metodo è applicabile soltanto a un ristretto numero di liquidi ionici; i pochi valori accettabili presentano inoltre delle discordanze che non consentono di definire un range preciso di conducibilità e temperatura in cui il metodo sia valido.

La novità di questo studio, oltre l'analisi di un database più ampio e dettagliato, è stata quella di testare l'equazione (17) proposta da Shangguo Yang e Jianxiang Tian, ancora in fase di sperimentazione, con l'obiettivo di valutarne la consistenza e il comportamento rispetto ai metodi riconosciuti in letteratura e sopra sperimentati. Dopo aver determinato la conducibilità termica, per effettuare le dovute considerazioni, sono state calcolate le deviazioni relative e la deviazione media assoluta rispetto ai dati sperimentali. Di seguito sono riportati i grafici dei dati ottenuti.

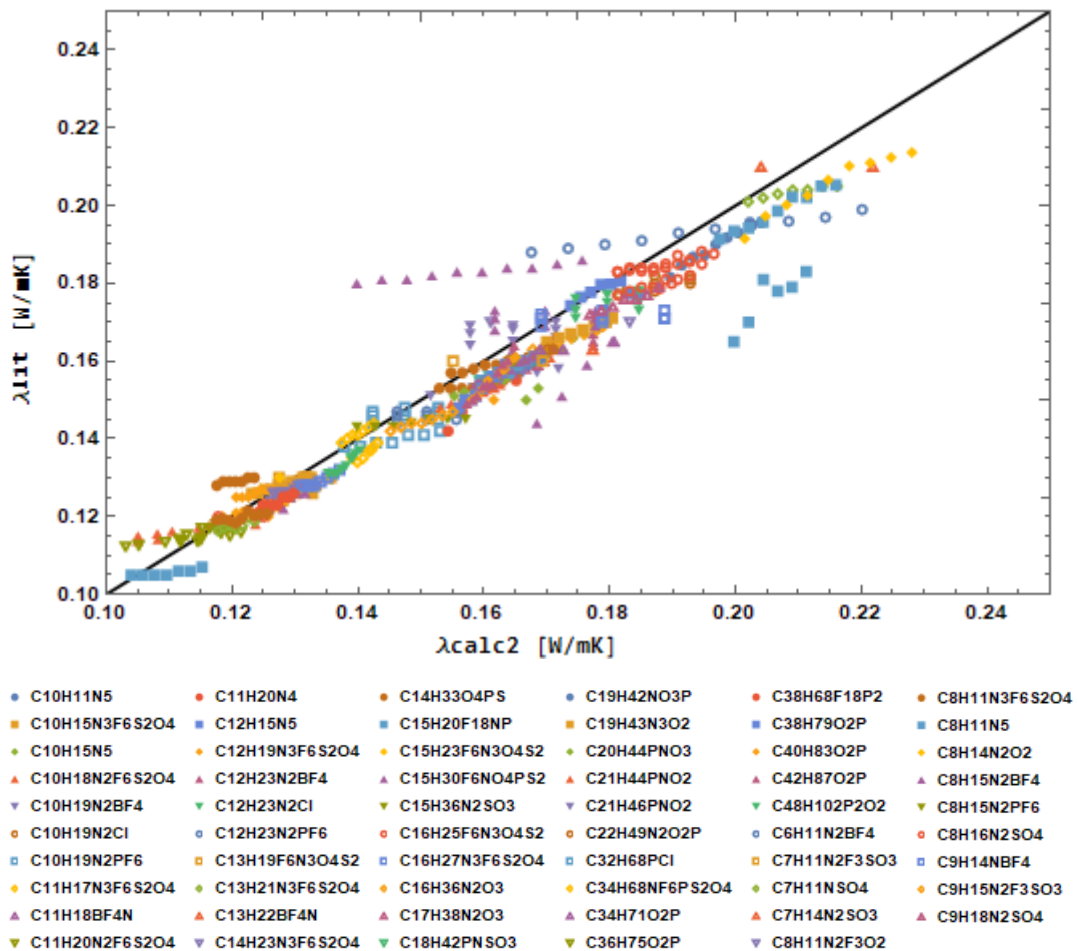


Figura 14.4: Andamento della conducibilità termica sperimentale in funzione della conducibilità termica calcolata attraverso l'equazione proposta da Shangguo Yang e Jianxiang Tian.

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI ANALISI STATISTICA.

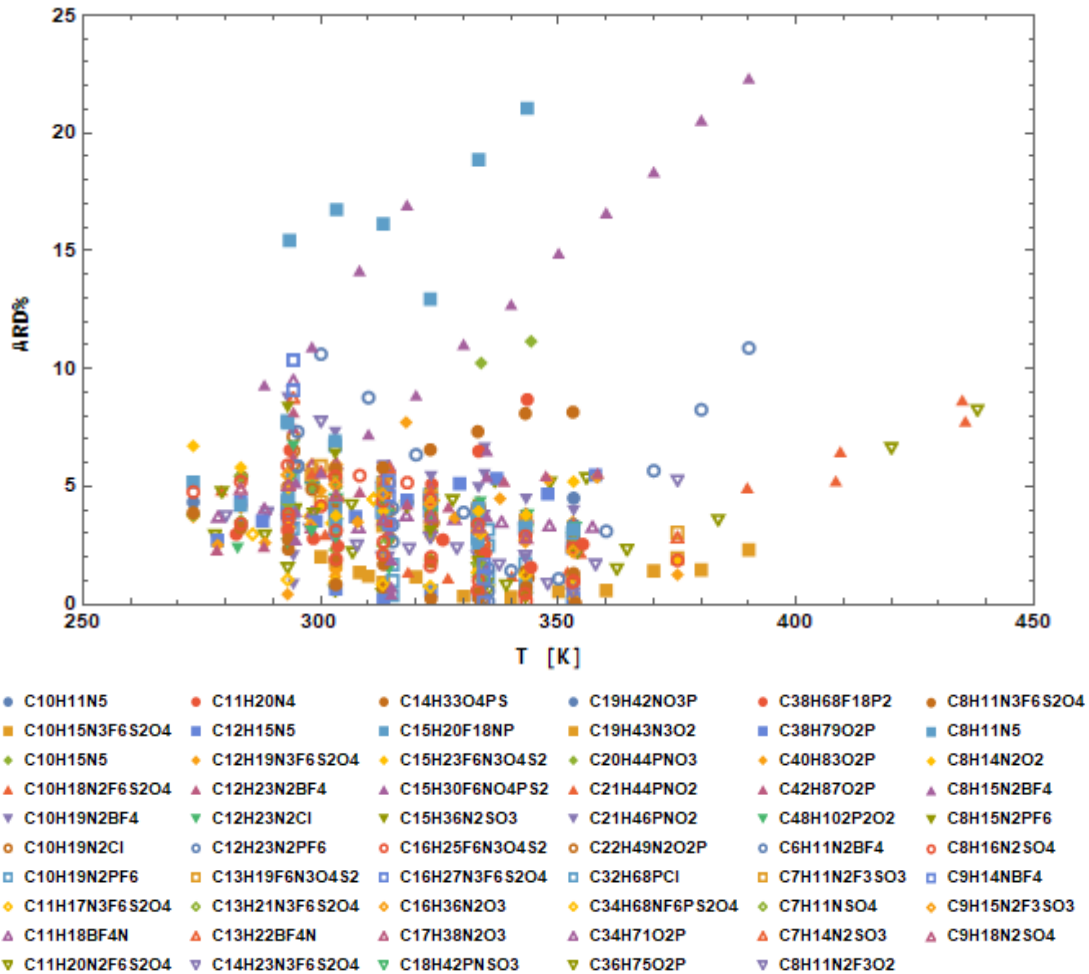


Figura 15.4: Andamento degli ARD% ottenuti con l'equazione Shangguan Yang e Jianxiang Tian in funzione della temperatura

I risultati ottenuti sono in buon accordo con i dati sperimentali presenti nel database evidenziando una buona accuratezza del metodo. La deviazione media globale è del 4,05 % più bassa di quella ottenuta dall'applicazione del metodo dei contributi di gruppo (6,78 %) che, tra i due testati in precedenza, è risultato il più attendibile.

Il nuovo metodo presenta una deviazione media relativa (AARD %) compresa tra l'1,31 % il 31,37 %. Le deviazioni relative sono al di sotto del 10 % per 455 punti sperimentali, mentre per quanto riguarda il GCM soltanto 410 punti sperimentali presentavano una deviazione relativa al di sotto del 10%.

Un numero minore di punti sperimentali al di sotto dell'1% (57 rispetto ai 100 del primo metodo), evidenzia che il primo metodo, con 100 punti sotto l'1%, per alcune famiglie di liquidi ionici risulta più accurato nonostante una media globale più alta in confronto al nuovo metodo preso in esame.

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI ANALISI STATISTICA.

Le valutazioni effettuate, sulla base dei dati calcolati, sono evidenti anche dall'analisi dei grafici riportanti l'ARD% e l'AARD% del metodo dei contributi di gruppo di Wu et Al. e dell'equazione di Shanguo Yang e Jianxiang Tian messi a confronto. Un ulteriore grafico riportante gli ARD% dei tre metodi è proposto nella figura 18.4.

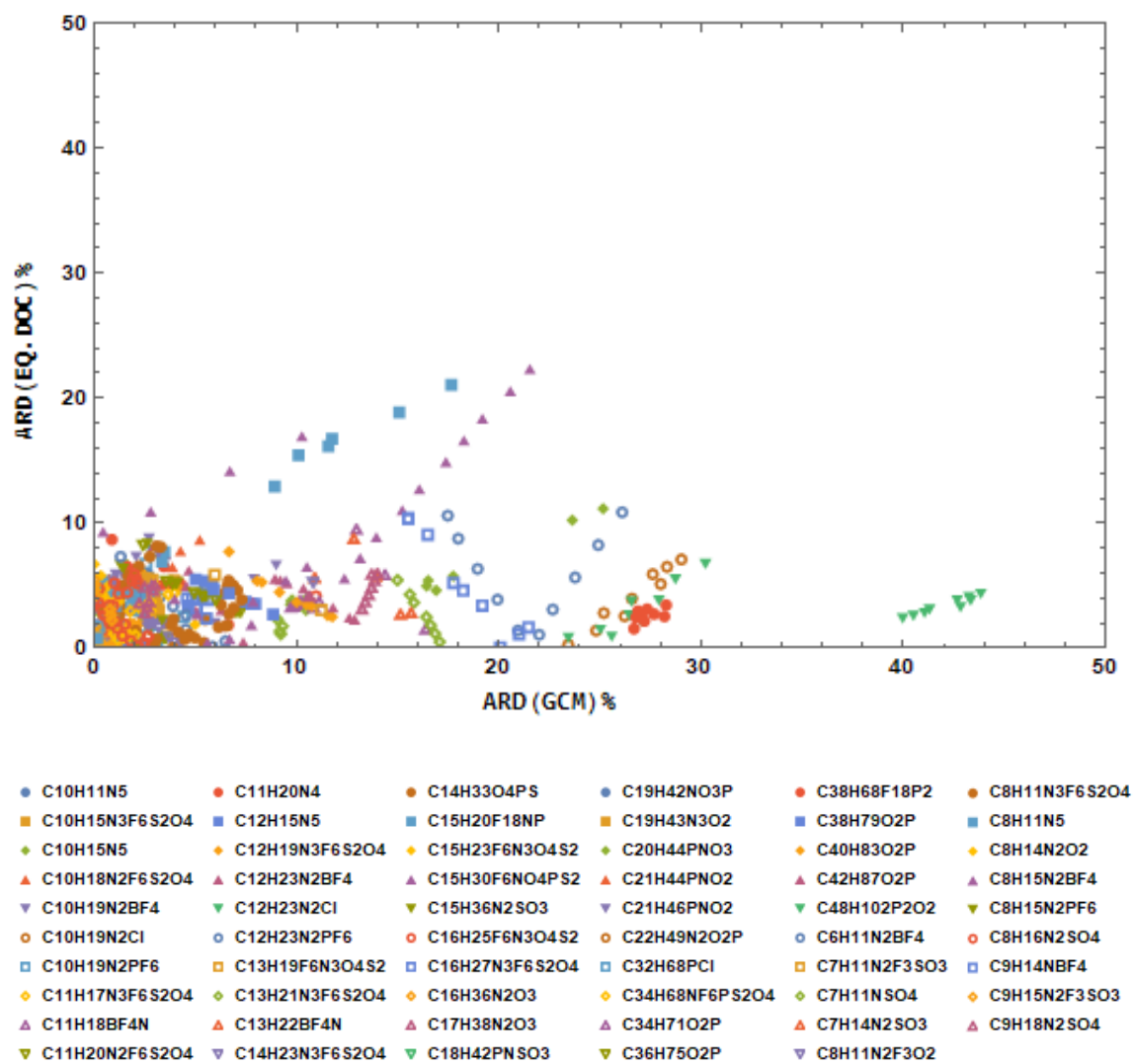


Figura 16.4: Grafico che riporta gli andamenti degli ARD% ottenuti rispettivamente con l'equazione proposta da Shanguo Yang e Jianxiang Tian e il GCM di Wu et al.

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI ANALISI STATISTICA.

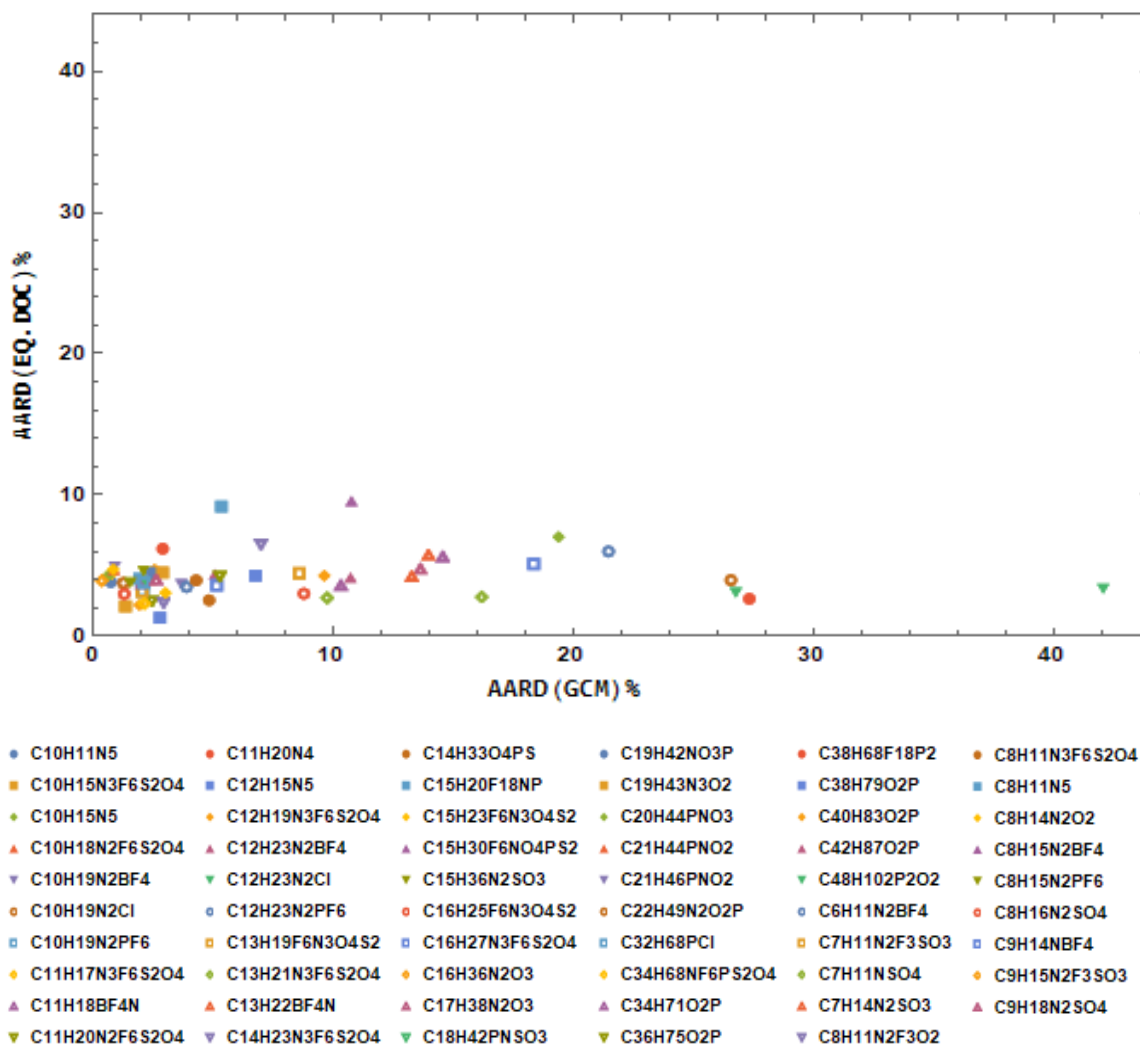


Figura 17.4: Grafico che riporta gli andamenti degli AARD% ottenuti rispettivamente con l'equazione proposta da Shangguo Yang e Jianxiang Tian e il GCM di Wu et al.

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI ANALISI STATISTICA.

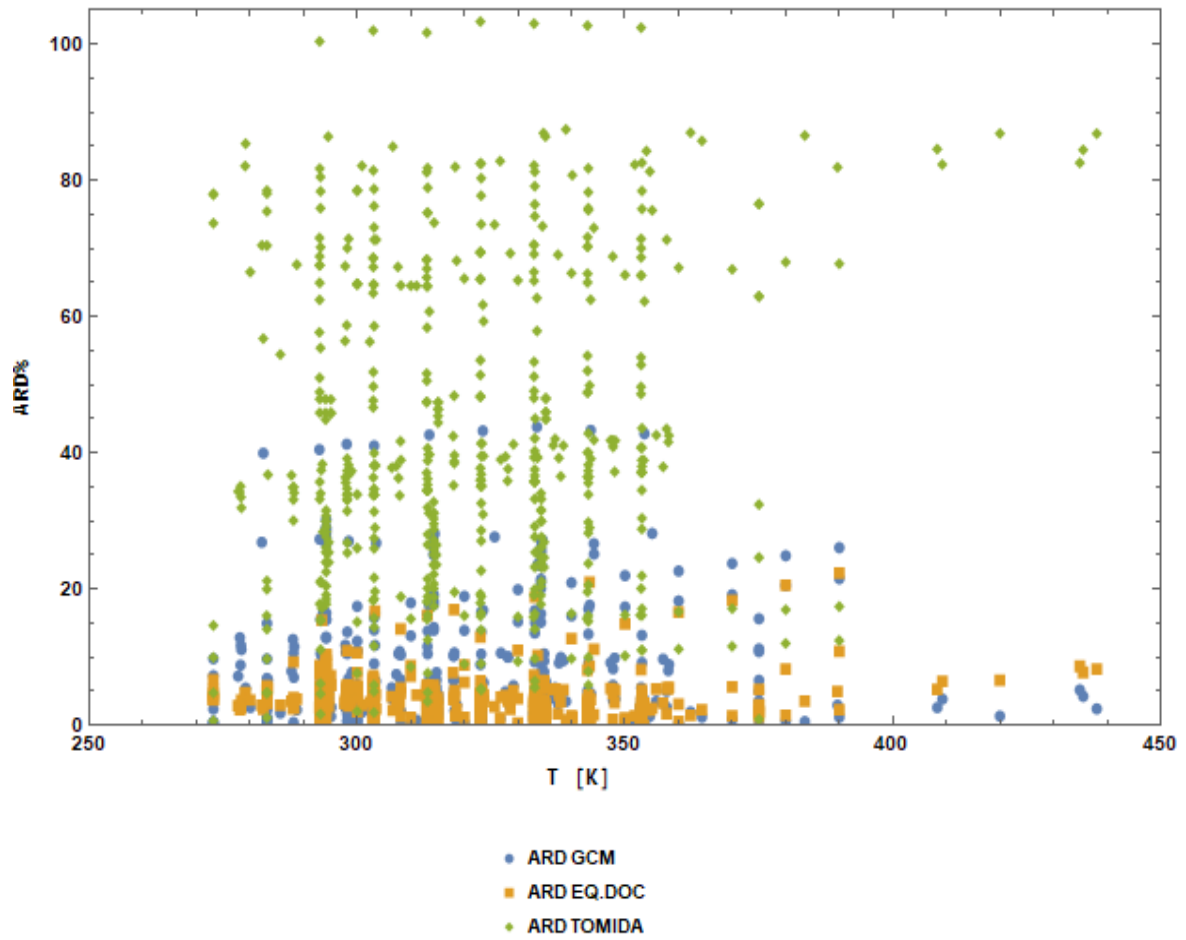


Figura 18.4: Grafico che riporta gli andamenti degli ARD% ottenuti con il GCM di Wu et al., la correlazione di Tomida et al. e l'equazione proposta da Shangguo Yang e Jianxiang Tian

5. Conclusioni

I liquidi ionici (LI), sali generalmente costituiti da un catione organico ed un anione poliatomico, sono i solventi “green” più studiati degli ultimi decenni. Le proprietà che li contraddistinguono, quali la non volatilità, la facilità di riciclaggio, l’alta capacità di solubilità per composti polari/non polari e l’alta stabilità termica/chimica/elettrochimica, hanno fatto in modo che il loro studio sia uno dei campi di ricerca più dibattuti della chimica sostenibile.

Conoscere le proprietà dei liquidi ionici è cruciale per sviluppare la loro applicabilità nelle industrie e nel campo scientifico. A tal fine nel presente lavoro sono stati analizzati i diversi studi nei quali si è cercato di stimare la conducibilità termica dei liquidi ionici con modelli correlativi e predittivi quali correlazioni semplici e il metodo dei contributi di gruppo (GCM).

La realizzazione di un nuovo database di 59 liquidi ionici per 534 punti sperimentali, al fine di testare i metodi in esame, ha evidenziato che la quantità di dati sperimentali accurati disponibili sulla conducibilità termica è ancora limitata e i risultati sono talvolta incoerenti e discordanti.

Uno studio approfondito della letteratura ha mostrato che soltanto due correlazioni rispondevano al requisito di poter essere estese all’intera nuova banca dati: il GCM proposto da Wu et al. eq.(14) e l’eq. (2) sviluppata da Tomida et al.

Le conducibilità termiche dei liquidi ionici calcolate usando il metodo dei contributi di gruppo mostrano un buon accordo con i corrispondenti dati sperimentali di conducibilità termica. La deviazione media globale (6,78%) mostra che l’estensione del metodo di contribuzione ad un database differente e più ampio rispetto all’originale dia valori di conducibilità termica ancora accettabili per i calcoli ingegneristici; infatti, il 74% dei liquidi ionici del database ha una deviazione media relativa inferiore al 10%.

Il metodo proposto da Tomida et al., sviluppato per la stima della conducibilità termica del solo liquido ionico 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, applicato al nuovo database più esteso mostra una deviazione media globale del 43,08% e deviazioni relative (ARD%) fino al 103,37%. Tali risultati hanno confermato l’impossibilità di utilizzare questo metodo, realizzato per l’analisi di un solo liquido ionico, sulla nuova banca dati.

ANALISI DELLA CONDUCIBILITA' TERMICA DI LIQUIDI IONICI MEDIANTE METODI DI
ANALISI STATISTICA.

Ottimi risultati sono stati invece ottenuti attraverso l'applicazione della nuova equazione proposta da Shanguo Yang e Jianxiang Tian. rilevando una buona accuratezza del metodo, con una deviazione media globale del 4,05%.

Nonostante questo metodo presenti la deviazione media globale più bassa tra i metodi sperimentati (6,78% per il GCM e 43,08% per l'equazione di Tomida et al.), il minor numero di punti sperimentali con un ARD% inferiore all'1% (57 rispetto ai 100 del GCM), evidenzia che il gruppo di contribuzione per alcune famiglie di liquidi ionici risulti più accurato nonostante una media globale più alta.

6. Bibliografia

- [1] <https://scienzachimica.it/i-liquidi-ionici-storia-e-properieta/>
- [2] Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; WILon, C. L.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 1236-1264
- [3] Earle, M.J.; Seddon, K. R. *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72 (7), 1391-1398
- [4] Choi, W. J.; Lee, E. Y.; Yoon, S. J.; Yang, S-T.; Choi, C. Y. *J. Biosci. Bioeng.* 1999, 88, 339-341.
- [5] Katritzky, A. R.; Lomaka, A.; Petrukhin, R.; Jain, R.; Karelson, M.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. *J. Chem. Inf. Comput.Sci.* 2002, 42, 71
- [6] Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. In *Ionic Liquids in Synthesis*; Wasserscheid, P., Welton, T., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003, 41.
- [7] Olivier, J.-H.; Camerel, F.; Ulrich, G.; Barberá, J.; Ziessel, R., *Luminescent Ionic Liquid Crystals from Self-Assembled BODIPY Disulfonate and Imidazolium Frameworks*, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 7134;
- [8] Huddleston, J. G.; Visser, A.; Reichert, M.; Willauer, H.; Broker, G.; Rogers, R. *Green Chem.* 2001, 3, 156.
- [9] Poole, C. F. *Journ. Of Chrom. A*, 2004, 1037, 49-82
- [10] E.F. Borra et al., *Nature*, 2007, 447(7147), 979
- [11] F. Fabregat-Santiago et al., *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(17), 6550
- [12] Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. *J. Mol. Cat. A* 2002, 182-183, 419.
- [13] Dupont, J.; de Souza, R.F.; Suarez, P.A.Z. *Chem. Rev.* 2002, 102, 3667.
- [14] Fort, D. A.; Remsing, R. C.; Swatloski, R. P.; Moyna, P.; Moyna, G.; Rogers, R. D. *Green Chem.* 2007, 9, 63.
- [15] Kilpelainen, I.; Xie, H.; King, A.; Granstrom, M.; Heikkinen, S.; Argyropoulos, D. S. *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 9142.

- [16] Aaltonen, O.; Jauhiainen, O. *Carbohydr. Polym.* 2009, 75, 125.
- [17] Fischer, S.; Leipner, H.; Thuemmler, K.; Brendler, E.; Peters, J. *Cellulose* 2003, 10, 227.
- [18] Barthel, S.; Heinze, T. *Green Chem.* 2006, 8, 301.
- [19] K.R. Seddon, A. Stark, M. Torres, in: M.A. Abraham, L. Moens (Eds.), *Clean Solvents: Alternative Media for Chemical Reactions and Processing*; ACS Symposium Series 819, American Chemical Society, Washington, DC, 2002.
- [20] T. Mizumo, E. Marwanta, N. Matsumi, H. Ohno, *Chem. Lett.*, 2004, 33, 1360–1361.
- [21] Zhang, H.; Wu, J.; Zhang, J.; He, J. *Macromolecules* 2005, 38, 8272.
- [22] Feng, L.; Chen, Z.-l. *J. Mol. Liq.* 2008, 142, 1.
- [23] Critical Properties, Normal Boiling Temperature, and Acentric Factor of Another 200 Ionic Liquids Jose' O. Valderrama, WILon W. Sanga and Juan A. Lazzus,
- [24] Valderrama, J. O.; Robles, P. A. Critical Properties, Normal Boiling Temperatures, and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 1338-1344.
- [25] Alvarez, V. H.; Valderrama, J. O. A modified Lydersen-Joback- Reid method to estimate the critical properties of biomolecules. *Alimentaria* 2004, 254, 55-66.
- [26] Critical Properties, Normal Boiling Temperature, and Acentric Factor of Another 200 Ionic Liquids Jose' O. Valderrama WILon W. Sanga and Juan A. Lazzus
- [27] Lydersen, A. L. *Estimation of Critical Properties of Organic Compounds. Report 3*; University of Wisconsin, College of Engineering, Engineering Experimental Station: Madison, WI, 1955.
- [28] Joback, K. K.; Reid, R. Estimation of Pure Component Properties from Group Contribution. *Chem. Eng. Commun.* 1987, 57, 233-247.
- [29] Alvarez, V. H.; Valderrama, J. O. A modified Lydersen-Joback- Reid method to estimate the critical properties of biomolecules. *Alimentaria* 2004, 254, 55-66.

- [30] Shah, P. N.; Yaws, C. L. Densities of liquids. *Chem. Eng.* 1976, 83, 131-135.
- [31] Thermal conductivity and thermal diffusivity of Pyrrolidinium-Based Ionic liquids at atmospheric pressure Zufar I. Zaripov, Farid M. Gumerov, Vener F. Khairutdinov, Małgorzata Musiał, Edward Zorecki, Marzena Dzida, Ilmutdin M. Abdulagatov,
- [32] Modeling the Thermal Conductivity of Ionic Liquids and Ionanofluids Based on a Group Method of Data Handling and Modified Maxwell Model Saeid Atashrouz, Mehrdad Mozaffarian and Gholamreza Pazuki
- [33] C. Frez, G.J.L. Diebold, C.D. Tran, S. Yu, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006)1250–1255.
- [34] A.P. Fröba, M.H. Rausch, K. Krzeminski, D. Assenbaum, P. Wasserscheid, A. Leipertz, *Int. J. Thermophys.* 31 (2010) 2059–2077.
- [35] Tomida, D.; Kenmochi, S.; Tsukada, T.; Qiao, K.; Yokoyama, C. Thermal Conductivities of [bmim][PF₆], [hmim][PF₆], and [omim] PF₆] from 294 to 335K at Pressures up to 20 MPa. *Int. J. Thermophys.* 2007, 28, 1147
- [36] Shojaee, S.; Farzam, S.; Hezave, A. Z.; Lashkarbolooki, M.; Ayatollahi, S. A new correlation for estimating thermal conductivity of pure ionic liquid. *Fluid Phase Equilib.* 2013, 354, 199.
- [37] Hezave, A. Z.; Raeissi, S.; Lashkarbolooki, M. Estimation of Thermal Conductivity of Ionic Liquids Using a Perceptron Neural Network. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 9886.
- [38] Froba, A. P.; Rausch, M. H.; Krzeminski, K.; Assenbaum, D.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A. Thermal Conductivity of Ionic Liquids: Measurement and Prediction. *Int. J. Thermophys.* 2010, 31, 2059.
- [39] Wu, K.; Zhao, C.; He, C. Development of a group contribution method for determination of thermal conductivity of ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* 2013, 339, 10.
- [40] Gardas, R. L.; Coutinho, J. A. P. Group Contribution Methods for the Prediction of Thermophysical and Transport Properties of Ionic Liquids. *AIChE J.* 2009, 55, 1274.
- [41] L. Riedel, *Chem. Ing. Tech.* 23 (1951) 321–324.
- [42]. M. Nagvekar, T.E. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 1362–1365.
- [43] J.O. Valderrama, L.A. Forero, R.E. Rojas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 7838–7844.

- [44] K.G. Joback, R.C. Reid, *Chem. Eng. Commun.* **57** (1987) 233–243.
- [45] K.-J. Wu, C.-X. Zhao, C.-H. He, *Fluid Phase Equilib.* **328** (2012) 42–48.
- [46] The thermal conductivity of ionic liquids By Shangguo Yang and Jianxiang Tian
2021/1/24
- [47] M. H. Mousazadeh and E. Faramarzi. Corresponding states theory for the prediction of surface tension of ionic liquids. *Ionics* **17** (2011) 217-222.
- [48] Rohani, A.; Pazuki, G. R.; Najafabadi, H. A.; Seyfi, S.; Vossoughi, M. Comparison between the artificial neural network system and SAFT equation in obtaining vapor pressure and liquid density of pure alcohols. *Expert Syst. Appl.* **2011**, *38*, 1738.
- [49] Atashrouz, S.; Pazuki, G. R.; Alimoradi, Y. Estimation of the viscosity of nine nanofluids using a hybrid GMDH-type neural network system. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, *372*, 43.
- [50] Atashrouz, S.; Pazuki, G. R.; Kakhki, S. A GMDH-type neural network for prediction of water activity in glycol and Poly (ethylene glycol) solutions. *J. Mol. Liq.* **2015**, *202*, 95.
- [51] Atashrouz, S.; Amini, E.; Pazuki, G. R. Modeling of surface tension for ionic liquids using Group Method of Data Handling. *Ionics* **2015**, *21*, 1595.
- [52] Modeling the Thermal Conductivity of Ionic Liquids and Ionanofluids Based on a Group Method of Data Handling and Modified Maxwell Model Saeid Atashrouz, Mehrdad Mozaffarian and Gholamreza Pazuki
- [53] Development of a group contribution method for determination of thermal conductivity of ionic liquids Ke-Jun Wu, Chun-Xia Zhao, Chao-Hong He
- [54] Thermal conductivity measurements for organic liquids at high pressure Francisco Yebra, Jacobo Troncoso , Luis Román
- [55] C. Christiansen, Einige Versuche über die Wärmeleitung, *Ann. Phys.* **250** (9)(1881) 23–33.
- [56] A new guarded parallel-plate instrument for the measurement of the thermal conductivity of fluids and solids Michael Heinrich Rausch, Kamil Krzeminski, Alfred Leipertz, Andreas Paul Fröba

[57] Critical Properties and Normal Boiling Temperature of Ionic Liquids. Update and a new consistency Test by José O. Valderrama, Luis A. Forero and Roberto E. Rojas, Ind. Eng. Chem. Research (2012)

[58] Critical Properties of Ionic Liquids. Revisited” , by J. O. Valderrama and R.E. Rojas, IECR (2009)