

# پیش بینی ویژگی های حجمی نانوسیال ها با استفاده از تابع پتانسیل مورس و تصحیح کوانتومی ضریب دوم ویریا به همراه یک معادله حالت مکانیک آماری تعمیم یافته

معصومه کیانی برازجانی\*<sup>+</sup>

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش تعدادی از ویژگی های ترمودینامیکی نانوذره ها، نانوسیال ها دارای یک سیال پایه و نانوسیال های دارای مخلوط دو سیال پایه در بازه فشاری ۴۵-۰/۱ مگاپاسکال و بازه دمایی ۳۶۳-۲۷۳ کلوین محاسبه و پیش بینی شدند. نانوذره های مورد بررسی  $Al_2O_3$ ،  $CuO$ ،  $Co_3O_4$ ،  $SnO_2$ ،  $TiO_2$ -Rutile،  $TiO_2$ -Anatase و  $ZnO$  بوده و سیال های پایه نیز شامل آب، اتیلن گلیکول و پلی اتیلن گلیکول (با جرم مولکولی ۴۰۰) می باشند. معادله حالت مورد استفاده در این کار معادله حالت تائو - میسون است که بر مبنای مکانیک آماری استوار می باشد. پارامترهای وابسته به دما در این معادله حالت شامل ضریب دوم ویریا،  $B_2(T)$ ، و دو پارامتر  $\alpha(T)$  و  $b(T)$  می باشد که با توجه به ویژگی های کوانتومی نانوذره ها، از یک قسمت تصحیح کوانتومی برای محاسبه ضریب دوم ویریا استفاده شد. همچنین در محاسبه این سه ضریب نیاز به استفاده از یک تابع پتانسیل می باشد که برای لحاظ کردن اثرهای قطبی مواد از تابع پتانسیل سه پارامتری مورس استفاده شد که نسبت به تابع های پتانسیل های دو پارامتری معمول مانند لnard جونز ۶-۱۲ از انعطاف بیش تری برخوردار است. نخست پارامترهای موجود در تابع پتانسیل توسط داده های دانسیته در حالت خالص (فشار ۰/۱ مگاپاسکال) مورد برازش قرار گرفتند و سپس برای حالت مخلوط از همین پارامترها استفاده شد. یک پارامتر دوتایی نیز برای در نظر گرفتن برهمکنش های بین دو مولکول متفاوت در سامانه های مخلوط برازش شد. در مجموع برای تعداد ۱۱۸۱ داده برای نانوسیال ها میزان میانگین خطای مطلق برابر با ۰/۵ گزارش شد. طبق نتیجه های به دست آمده، این معادله حالت از دقت خوبی برای محاسبه و پیش بینی دانسیته نانوسیال ها برخوردار می باشد.

**واژه های کلیدی:** ویژگی های حجمی؛ نانوسیال ها؛ معادله حالت؛ ضریب دوم ویریا؛ ویژگی های کوانتومی.

**KEYWORDS** Volumetric properties, Nano-fluids; Equation of state; Second Virial coefficient; Quantum properties.

## مقدمه

فلزها، اکسیدها و کربیدها مورد استفاده می باشند. متداول ترین سیال های پایه نیز به ترتیب آب، گلیکول ها و نفت می باشند [۱]. نانوذره ها در زمینه های گوناگونی کاربرد دارند. از آن ها می توان

یک نانوسیال، سیالی است که شامل ذره هایی با اندازه نانو می باشد. به این ذره ها با اندازه نانو، نانوذره ها می گویند. نانوذره های نام برده شده در این پژوهش به طور معمول برای تولید نانوسیال ها،

\*E-mail: m.kiani@pnu.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

به دما برای محاسبه‌های انتقال گرما بسیار مهم می‌باشند. این ویژگی‌ها به دلیل تأثیر آن‌ها بر روی جریان نانوسیال و ارزیابی ویژگی‌های انتقال گرما در آن‌ها می‌بایست به طور مناسب تعیین شود [۱۵]. همچنین مقدار دانسیته به دلیل محاسبه مقدار مواد و تعادل‌های انرژی به منظور محاسبه‌های دینامیک سیال‌ها و تعیین عملکرد انتقال گرما در چرخه‌های گرمایی باید به طور دقیق شناخته شده باشد [۱۶]. از سوی دیگر، اندازه‌گیری‌های تجربی نانوسیال‌ها از محدودیت‌هایی مانند پیچیدگی در آماده‌سازی سوسپانسیون برخوردارند که این مربوط به اندازه‌گیری اندازه ذره‌ها، غلظت و همگنی محلول می‌باشد. به همین دلیل تنها تعداد کمی از اندازه‌گیری‌های دانسیته انجام شده تا بر اساس این داده‌ها بتوان یک مدل ساده که برای سایر محلول‌ها نیز به کار رود پیشنهاد شود [۱۷]. همان‌گونه که گفته شد داده‌های دانسیته برای نانوسیال‌ها کمیاب است و توسعه مدل‌های تجربی و نیمه نظری مانند رابطه‌های PpT و معادله‌های حالت (EOS) برای تکمیل داده‌های تجربی موجود مفید به نظر می‌رسد. اگر چه تلاش‌های زیادی برای مطالعه ویژگی‌های انتقالی نانوسیال‌ها از طریق روش‌های تجربی، نیمه تجربی، نظری و روش‌های شبیه‌سازی مولکولی [۲۷-۱۸] اختصاص داده شده است، ولی در ارایه مدل‌های تحلیلی برای تعیین داده‌های حجمی مطالعه کم‌تری شده است. در اینجا مختصری از روش‌های قبلی را در محاسبه داده‌های حجمی نانوسیال‌ها مرور می‌کنیم.

از معادله تامان - تایت<sup>(۲)</sup> که وابسته به الگوریتم‌های به‌دست آمده از محاسبه‌های کامپیوتری می‌باشد به طور گسترده‌ای در تعیین دانسیته مواد استفاده می‌شود. دانسیته نانوسیال‌ها و نانومواد از این معادله [۲۷-۲۹] نیز به‌دست آمده است. همچنین برای ذره‌ها در اندازه‌های نانومتر این معادله توسط *شارما* و *کومار*<sup>(۳)</sup> [۳۰] پاک و *چو* [۸] بهبود داده شد. اخیراً *سوغاتا* و *پیری*<sup>(۴)</sup> [۳۱]، از تئوری آماری مرتبط با تئوری آماری سیال تجمعی زنجیره اغتشاش (PC-SAFT) همراه با معادله یانگ-لاپلاس<sup>(۵)</sup> [۳۲] برای بررسی تعادل فازی سیال‌ها شامل نانو پرز استفاده نمودند. وجیه<sup>(۶)</sup> و *همکاران* [۳۳] معادله پاک-چو را برای محاسبه دانسیته نانوسیال‌ها به کار برد. نیاز به داشتن اطلاعات مقدار واقعی سیال‌های پایه و دانسیته نانوذره‌ها از محدودیت‌های کاربردی معادله پاک و چو می‌باشد. استفاده از شبکه‌های عصبی مصنوعی توسط *یوسفی* و *همکاران* [۳۴]

در خنک کننده‌های وسایل الکتریکی و یخچال‌های خانگی، کلکتورهای خورشیدی، زمینه‌های پزشکی، راکتورهای هسته‌ای و همچنین در تشکیل هیدرات‌های گازی به خوبی استفاده کرد [۴-۲]. به تازگی *انصاری* و *همکاران* [۵] با مطالعه‌های هم‌دما، ترمودینامیک و سینتیک نانوذره‌های منگنز دی اکسید در سامانه‌های آبی دارای مالاشیت سبز به جذب بالای این نانوذره‌ها و حذف آلودگی پی بردند. همچنین استفاده از نانوذره‌های تیتانیم دی‌اکسید تأثیر به‌سزایی در حفاظت کرم‌های ضدآفتاب در برابر پرتوهای فرابنفش دارد [۶]. از سویی نانوسیال‌ها نیز کاربرد مناسبی در خنک‌کنندگی رادیاتور خودروها دارند [۱].

از سوی دیگر استفاده از نانوذره‌ها به عنوان تسریع کننده در بهبود شرایط ترمودینامیکی، سینتیکی و افزایش حجم گاز ذخیره شده در فرایند تشکیل هیدرات، یکی از بحث‌های به‌روز و در حال انجام در زمینه‌ی کاربرد هیدرات‌ها می‌باشد. از این رو محاسبه‌ی ویژگی‌های ترمودینامیکی از جمله دانسیته برای توصیف شرایط تشکیل هیدرات و همچنین میزان حلالیت گازهای گوناگون در حلال (کاربرد در جذب کربن دی‌اکسید) توسط رابطه‌های نظری مانند معادله‌های حالت بر پایه ترمودینامیک آماری ضرورت پیدا می‌کند [۳، ۲].

برای محاسبه‌ی ویژگی‌های PVT نانوسیال‌ها کارهای زیادی انجام نشده است. از میان کارهای انجام شده می‌توان به رابطه‌های نیمه تجربی مانند رابطه پاک و چو اشاره کرد. یکی از ضعف‌های رابطه‌های تجربی و نیمه تجربی نیاز به بهینه کردن و برازش پارامترهای زیاد و همچنین عدم پیش‌بینی مناسب آن‌ها می‌باشد. رابطه پاک و چو<sup>(۱)</sup> نیاز به دانسیته صحیح نانوذره‌ها دارد و رابطه‌ی آن صرفاً برای محاسبه دانسیته نانوذره‌ها است و قابلیت استفاده برای سایر ویژگی‌های ترمودینامیکی مانند ضریب انبساط گرمایی و ضریب فوگاسیته و ... را ندارد [۸].

ویژگی‌های ترموفیزیکی نانوسیال‌ها از جمله هدایت گرمایی، گرانیروی، و دانسیته در کاربردهای انتقال گرما و به عنوان سیال منتقل کننده گرما در مهندسی گرما بسیار مهم می‌باشد [۹] از بین ویژگی‌های ترموفیزیکی نانوسیال‌ها همواره بیش‌ترین توجه به هدایت گرمایی و گرانیروی [۱۴-۱۰] و کم‌ترین توجه به ویژگی‌های دیگر از قبیل دانسیته، ضریب تراکم هم‌دما و ضریب انبساط حجمی بوده است. این در حالی است که دانسیته و دیگر ویژگی‌های وابسته

(۱) Pak and Cho

(۲) Tammann-Tait

(۳) Sharma and Kumar

(۴) Sugata and Piri

(۵) Young-Laplace

(۶) Vajjha

با به کار بردن معادله TM بهترین نتیجه ها برای ویژگی های ترمودینامیکی این دسته از مواد پیش بینی شود. به عبارتی نوآوری در کار حاضر مربوط است به اصلاح معادله حالت TM و بهینه سازی آن به نحوی که این معادله مطابق با ویژگی کوانتومی نانوذره ها در پیشگویی ویژگی های ترمودینامیکی این دسته از مواد بهتر عمل نماید. همچنین این معادله حالت تاکنون برای پیش بینی ویژگی های نانوذره های مورد استفاده قرار نگرفته است و از آنجایی که این معادله حالت بر مبنای مکانیک آماری پایه گذاری شده و اگر ترمودینامیک و مکانیک آماری به سامانه های کوچک گسترش یابد، تحول مناسبی در سامانه های نانو ایجاد می شود [۶۷]، بنابراین استفاده از آن برای پیشرفت های بعدی در این زمینه به نظر ثمربخش خواهد بود. با توجه به ساختار انعطاف پذیر معادله حالت، گنجاندن ویژگی های الکتریکی نانوذره ها در آن و اصلاح و بهینه سازی معادله حالت در پیشگویی دقیق تر رفتار نانوسیال ها می تواند در کارهای بعدی مورد نظر قرار گیرد.

### بخش نظری

#### معادله حالت TM

برای معادله حالت TM [۳۷] در حالت خالص خواهیم داشت:

$$\frac{P}{\rho kT} = 1 + (B_2 - \alpha)\rho + \frac{\alpha\rho}{(1 - \lambda b\rho)} + \quad (1)$$

$$A_1(\alpha - B_2)b\rho^2 \frac{e^{\frac{kT}{T} - A_2}}{1 + 1.8(b\rho)^4}$$

$$A_1 = 0.143 \quad (2)$$

$$A_2 = 1.64 + 2.65[e^{(\kappa - 1.093)} - 1] \quad (3)$$

$$\kappa = 1.093 + 2.6[(\omega + 0.002)^{\frac{1}{2}} + 4.50(\omega + 0.002)] \quad (4)$$

$$\lambda = 0.4324 - 0.3331\omega \quad (5)$$

$\omega$  و  $T_c$  به ترتیب دمای بحرانی و ضریب بی مرکزی می باشد و  $A_1$ ،  $A_2$  و  $K$  ثابت های معادله حالت می باشد. با توجه به عدم دسترسی به پارامترهای بحرانی و ضریب بی مرکزی برای پلیمرها و نانوذره ها در این کار از دمای ذوب آن ها استفاده شد. همچنین ثابت های  $A_1$ ،  $A_2$  و  $K$  برای این گونه مواد به ترتیب برابر با ۰/۴۳۳۴، ۰/۱۴۳، ۱/۶۴، ۱/۰۹۳ مورد استفاده قرار گرفت.

برای محاسبه ی دانسیته نانوسیال های انجام شد. آن ها برای مقایسه از داده های تجربی و رابطه ی پاک و چو استفاده کردند. کریمی و یوسفی [۳۵] با استفاده از داده های تجربی چهار نانوسیال و به کار بردن روش همبستگی، در بازه ی دمایی از ۲۷۳ تا ۳۲۳ کلوین و با میانگین انحراف مطلق (AAD) برابر ۰/۱۳٪ است. شبکه های عصبی مصنوعی برای آموزش داده ها نیاز به تعداد زیادی داده دارند، ضمن اینکه رابطه ی ریاضی صریحی برای محاسبه ی دانسیته به دست نمی آید و همچنین آموزش داده ها فقط برای دانسیته جواب می دهد و برای سایر ویژگی های ترمودینامیکی باید دوباره داده ها را آموزش داد.

یکی دیگر از کارهایی که در زمینه ی محاسبه دانسیته ی نانوسیال ها انجام شده است، کار حسینی و همکاران [۳۶] می باشد که با استفاده از معادله حالت PHS<sup>(۱)</sup> دانسیته نانوسیال ها را محاسبه کرده اند. در این کار پتانسیل بین ذره ها را توسط دو پارامتر  $\epsilon$  (انرژی پراکندگی) و  $\sigma$  (فاصله کره سخت) توصیف کردند. با توجه به ویژگی های قطبی سیال های پایه و نانوذره ها و همچنین ویژگی های کوانتومی نانوذره ها نیاز به معادله حالتی که قابلیت لحاظ کردن این اثرها را داشته باشد ضرورت پیدا می کند.

در مطالعه پیش رو از معادله حالت تائو و میسون [۳۷] استفاده شده است. معادله حالت تائو و میسون (TM) با تصحیحاتی بر ترم جذبه ی معادله حالت ایهم - سانگ - میسون (ISM) [۳۸ و ۳۹] برای بهبود محاسبه ها در زمینه فشار بخار و محاسبه های فازی ارائه شد. این معادله حالت بر مبنای مکانیک آماری بوده و برای حالت مخلوط نیز تعمیم داده شده است.

این معادله حالت تاکنون برای پیش بینی ویژگی های ترمودینامیکی به ویژه ویژگی های حجمی سیال ها گوناگون از جمله سیال های تجمع پذیر [۴۰]، خنک کننده ها [۴۱-۴۶]، سیال های یونی [۴۶-۴۹]، نرمال آلکان ها [۵۰]، گازهای طبیعی [۵۱]، پلیمرها [۵۲-۵۹]، کوپلیمرها [۶۰ و ۶۱]، فلزهای قلیایی [۶۲]، و سایر مواد قطبی و غیرقطبی [۶۳-۶۵] در حالت خالص و مخلوط به خوبی به کار گرفته شده است.

روشن است که با کوچک شدن اندازه ها، اثرهای کوانتومی بیش تر نمایان می شود. بسیاری از ویژگی های جالب و عجیب الکترونیکی، نوری، مکانیکی و غیره از نانومواد وابسته به بازه ی اثرها اندازه کوانتومی می باشد [۶۶]. در این پژوهش تلاش می شود با در نظر گرفتن ویژگی های مربوط به اندازه نانوذره ها و

(۱) Perturbed hard sphere

دارد. باید توجه شود عبارت  $G = \frac{1}{1 - \lambda b \rho}$  که در حالت خالص استفاده می‌شود برای تعمیم به مخلوط‌ها بیش از حد تجربی می‌باشد، به همین علت عبارت  $G$  از معادله‌ی زیر محاسبه می‌شود [۳۷، ۷۰].

$$G_{ij} = \frac{1}{1 - \eta} + \left( \frac{b_i b_j}{b_{ij}} \right)^{1/3} \frac{\rho \sum_k x_k b_k^{2/3} (\delta_k - 1/4)}{(1 - \eta)(1 - \rho \sum_k x_k b_k \delta_k)} \quad (12)$$

برای پارامترهای  $\Phi_{mix}$ ،  $\zeta_{mix}$  و  $T_{mix}$  مطابق با معادله‌های (۱) تا (۵) خواهیم داشت:

$$\Phi_{mix} = \frac{\rho \sum_k x_k b_k}{1 + 1.8 \rho^4 (\sum_k x_k b_k)^4} \quad (13)$$

$$\zeta_{mix} = 0.143 [\exp(\kappa_{mix} T_{mix} / T) - A_{2mix}] \quad (14)$$

$$\kappa_{mix} = \sum_k x_k \kappa_k \quad (15)$$

$$A_{mix} = 1.64 + 2.65 [(e^{\kappa_{mix} - 1.093} - 1)] \quad (16)$$

$$T_{mix} = \sum_k x_k T_{ck} \quad (17)$$

در این رابطه‌ها  $k$  مربوط به تعداد اجزای درون مخلوط و  $T_c$  دمای بحرانی هر جزء می‌باشد. در مجموع در این پژوهش برای استفاده از معادله حالت (۱) نیاز به پارامترهای  $\alpha(T)$  و  $b(T)$  و ضریب دوم ویرال،  $B_2(T)$  می‌باشد، که از طریق رابطه‌های (۶) تا (۸) قابل محاسبه هستند. مقدار پتانسیل‌های بین مولکولی در رابطه‌های گفته شده نیز با تابع مورس (معادله‌ی (۱۸)) قابل محاسبه است که در بخش بعدی به خوبی به آن پرداخته شده است.

### تابع پتانسیل و قوانین ترکیب در حالت مخلوط

یکی از پرکاربردترین تابع پتانسیل مولکولی در علوم مهندسی و همچنین شیمی تابع پتانسیل لارد-جونز [۷۳-۷۱] می‌باشد که یک حالت خاص و ساده شده از تابع پتانسیل به شمار می‌رود [۷۴]. با توجه به ویژگی‌های قطبی نانوذره‌ها و همچنین سیال‌های پایه در این کار از یک تابع پتانسیل سه پارامتری برای انحطاف بیش‌تر استفاده شد.

در این پژوهش از تابع پتانسیل مورس [۷۵] برای محاسبه‌ی

شایان ذکر است که این روش یعنی استفاده از پارامترهای جایگزین، توسط یوسفی و همکاران [۶۲] برای ترکیب‌های فلزی و همچنین توسط کیانی [۶۸] برای پلیمرها با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته است.

همچنین در این معادله  $P$ ،  $T$ ،  $\rho$  به ترتیب فشار، دما و دانسیته عددی را نشان می‌دهند.  $B_2(T)$  ضریب دوم ویرال و دو پارامتر  $\alpha(T)$  و  $b(T)$  نیز مربوط به نیروهای بین مولکولی و حجم مولکولی می‌باشند.  $\lambda$  یک پارامتر قابل تنظیم می‌باشد و می‌توان آن را توسط برازش منحنی داده‌های حالت خالص محاسبه کرد. برای پارامترهای یاد شده خواهیم داشت:

$$B_2 = 2 \pi N_A \int_0^{\infty} [1 - \exp(-\beta U(r))] r^2 dr \quad (6)$$

$$a = 2 \pi N_A \int_0^{r_m} [1 - \exp(-\beta U^0(r))] r^2 dr \quad (7)$$

$$b = 2 \pi N_A \int_0^{r_m} (1 - [1 + \beta U^0(r)] e^{-\beta U^0(r)}) r^2 dr \quad (8)$$

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (9)$$

جایی که  $kT$ ،  $U$ ،  $U^0$ ،  $\pi$ ،  $N_A$  و  $r_m$  به ترتیب انرژی گرمایی به ازای هر مولکول، پتانسیل بین مولکولی، پارامتر دافعه، ثابت ریاضیاتی، عدد آووگادرو، فاصله‌ی میان مولکول‌ها و فاصله‌ی بین مولکولی را در حالتی که انرژی مولکول‌ها در کم‌ترین مقدار است نشان می‌دهند.

$U^0$  توسط معادله‌ی زیر [۶۹] محاسبه می‌شود:

$$U^0 = \begin{cases} U(r) + \varepsilon & r < r_m \\ 0 & r > r_m \end{cases} \quad (10)$$

جایی که  $\varepsilon$  عمق چاه پتانسیل می‌باشد.

برای معادله حالت TM [۳۸] در حالت مخلوط نیز خواهیم داشت:

$$\frac{P}{\rho kT} = 1 + \rho \sum_{ij} x_i x_j ((B_2)_{ij} - \alpha_{ij}) + \quad (11)$$

$$\rho \sum_{ij} x_i x_j \alpha_{ij} G_{ij} + \rho \sum_{ij} x_i x_j \alpha_{ij} (I_1)_{ij}$$

جایی که پارامترهای  $i - j$  مربوط به برهم کنش‌های میان دو مولکول متفاوت اشاره دارد و با قانون‌های ترکیب مناسب برای پارامترهای تابع پتانسیل قابل محاسبه می‌باشد. عبارت  $(I_1)_{ij}$  برای محاسبه‌های تعادل فاز مورد نیاز است اما نسبت به عبارت  $G_{ij}$  از دقت کم‌تری برخوردار است و پایه تئوری کم‌تری برای محاسبه‌ها

نانومتری دارای اثرهای کوانتومی در بروز ویژگی های خود هستند. با در نظر گرفتن خاصیت کوانتومی نانوذره ها، در این کار از یک قسمت تصحیح کوانتومی استفاده شد. این قسمت توسط بسط و گنر-کریک وود [۷۹-۸۱] برای ضریب دوم ویریاال به دست آمده است و توسط معادله ی (۲۴) ارایه می شود:

$$B_2^{(1)} = B_2^{(0)} + qB_2^{(1)} + q^2 B_2^{(2)} + \dots \quad (24)$$

$$B_2^{(0)} = B_2^{cl} \quad (25)$$

که  $B_2^{cl}$  ضریب دوم ویریاال کلاسیک می باشد و طبق معادله ی (۶) محاسبه می شود. برای  $B_2^{(1)}$  و  $B_2^{(2)}$  طبق رابطه های (۲۶) و (۲۷) خواهیم داشت:

$$B_2^{(1)} = \left(\frac{1}{6}\pi\right)\beta^2 N_A \int_0^\infty \exp(-\beta U(r)) U'^2 r^2 dr. \quad (26)$$

$$B_2^{(2)} = -\left(\frac{1}{6}\pi\right)\beta^4 N_A \int_0^\infty (-\beta U(r)) \left(\frac{1}{10}U'^2 + \frac{1}{5}\frac{U'^2}{r^2} + \frac{\beta}{9}\frac{U'^3}{r} - \frac{\beta}{72}U'^4\right) r^2 dr \quad (27)$$

جایی که  $u' = du/dr$  و  $u'' = d^2u/dr^2$  می باشند و  $q$  طبق معادله ی زیر محاسبه می شود:

$$q = \frac{\hbar^2}{m} \quad (28)$$

که  $m$  جرم مولکولی عددی و  $\hbar^2$  ثابت کاهیده پلانک می باشد و طبق معادله ی زیر به  $\hbar$ ، ثابت پلانک، مرتبط می شود:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (29)$$

همان گونه که گفته شد برای بروز اثرهای کوانتومی نانوذره ها در محاسبه  $B_2(T)$  از تصحیحات کوانتومی مطابق با معادله ی (۲۴) استفاده می شود. چگونگی محاسبه بقیه پارامترها در بخش مربوط به تخمین پارامترها شرح داده می شود.

### تخمین پارامترها

در این کار از معادله حالت TM برای محاسبه ی دانسیته ی سیال ها، نانوذره ها و نانوسیال ها استفاده شده است. نخست ضریب دوم ویریاال با استفاده از قسمت های تصحیح کوانتومی مطابق با رابطه های ۲۷-۲۴ محاسبه شد. برای انجام این محاسبه ها نیاز به تابع پتانسیل می باشد که با توجه به ویژگی های قطبی نانوذره ها

پارامترهای معادله های حالت استفاده شد، شکل کلی این معادله حالت به صورت زیر می باشد:

$$U(r) = \epsilon [e^{-2\alpha_M(r_m-r)} - 2e^{-\alpha_M(r_m-r)}] \quad (18)$$

جایی که  $\epsilon$ ،  $\alpha_M$  و  $r_m$  به ترتیب عمق چاه پتانسیل، پارامتر کنترل کننده عرض تابع پتانسیل و فاصله ی دو ذره در کمترین عمق چاه پتانسیل را نشان می دهد. اگر پارامترها را طبق معادله ی (۱۹) بی بعد کنیم به معادله ی (۲۰) خواهیم رسید:

$$\epsilon^* = \frac{U(r)}{\epsilon}, \quad \alpha_M^* = \alpha_M r_m, \quad r^* = \frac{r}{r_m} \quad (19)$$

$$\epsilon^* = \epsilon [e^{-2\alpha_M^*(1-r^*)} - 2e^{-\alpha_M^*(1-r^*)}] \quad (20)$$

یکی از موردهای مهم و تعیین کننده در دقت محاسبه ها استفاده از قانون های ترکیب مناسب برای پارامترهای تابع پتانسیل می باشد. در این کار از قانون های ترکیب ساده و موفق لورنتز- برتولت [۷۶، ۷۷] برای دو پارامتر  $\epsilon_{ij}$  و  $(\alpha_M)_{ij}$  استفاده شده است، همچنین برای پارامتر  $(r_m)_{ij}$  از معادله ی ارایه شده توسط ساکنا و گامبیر [۷۸] استفاده شد. رابطه های مربوط به این سه پارامتر به ترتیب طبق معادله های (۲۱) تا (۲۳) ارایه شده است.

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (21)$$

$$(\alpha_M)_{ij} = \frac{(\alpha_M)_{ii} + (\alpha_M)_{jj}}{2} \quad (22)$$

$$(r_m)_{ij} = [(\alpha_m)_{ii}(r_m)_{ii} + (\alpha_m)_{jj}(r_m)_{jj}] \times \quad (23)$$

$$[(\alpha_m)_{ii} + (\alpha_m)_{jj}]^{-1}$$

با توجه به ویژگی های قطبی نانوذره ها در کار حاضر از تابع پتانسیل مورس [۷۵] (معادله ی (۱۸)) برای محاسبه پارامترهای ضریب دوم ویریاال استفاده شد. گفتنی است در این پژوهش از پتانسیل لnard جونز (۱۲-۶) نیز استفاده شد که در مقایسه با پتانسیل مورس [۷۵] انحراف از مقدارهای واقعی بیش تر شده و در نتیجه استفاده از آن چشم پوشی شد. در بخش بعدی نیز چگونگی استفاده از تصحیح های کوانتومی برای نانوذره ها در محاسبه ضریب دوم ویریاال پرداخته می شود.

### ترم تصحیح کوانتومی

وقتی اندازه و ابعاد مواد کاهش می یابد، در نتیجه اثرهای کوانتومی بیش تر ظهور می یابد. نانوذره ها به دلیل اندازه های در حد

۰/۱ مگاپاسکال استفاده شده است. به طور معمول انحراف زیاد  $k_{ij}$  نسبت به صفر به معنای عملکرد ضعیف معادله حالت یا نامناسب بودن نظریه اختلاط برای سامانه‌ی مورد مطالعه و یا نادرست بودن داده‌های مربوط به سیال خالص می باشد [۸۳]. همان‌گونه که از جدول ۲ مشخص است انحراف این پارامتر نسبت به عدد صفر کم است که نشان از کارآمدی معادله حالت اصلاح شده و نظریه اختلاط به کار گرفته شده در محاسبه‌ها را دارد. همچنین برای سنجش قدرت پیش‌بینی معادله حالت مورد استفاده از داده‌های تجربی در فشارهای بالا و همچنین داده‌های تجربی سه جزئی در فشارهای بالا استفاده شده است.

### نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش دانسیته، ضریب تراکم هم‌دما و ضریب انبساط حجمی از تعدادی نانوسیال شامل  $\text{CuO}+\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{EG}+\text{H}_2\text{O})$ ،  $\text{TiO}_2\text{-A}+\text{EG}$ ،  $\text{TiO}_2\text{-R}+\text{EG}$ ،  $\text{SnO}_2+\text{EG}$ ،  $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{EG}$  و  $\text{ZnO}+\text{PEG}$ ،  $\text{ZnO}/(\text{EG}+\text{H}_2\text{O})$  و  $\text{ZnO}/(\text{PEG}+\text{H}_2\text{O})$  با استفاده از معادله حالت TM نسبت به کسرهای مولی و دماهای گوناگون تخمین زده شد. دانسیته‌های تجربی برای  $\text{ZnO}/(\text{EG}+\text{H}_2\text{O})$  و همکاران [۳۳] و برای  $\text{TiO}_2\text{-R}+\text{EG}$  از مرجع [۸۴] استفاده شدند. همچنین برای نانوسیال‌ها  $\text{ZnO}/(\text{PEG}+\text{H}_2\text{O})$  و  $\text{ZnO}+\text{PEG}$  از مقدارهای گزارش شده توسط مرجع [۸۵] استفاده شد. بسط آماری از معادله حالت بر اساس مکانیک آماری برای مایع‌های خالص و مخلوط نیاز به اصلاحات اولیه روی معادله حالت TM دارد که در بخش تخمین پارامترها به آن پرداخته شد.

### اثرهای ترم کوانتومی

موادی که دارای اثرهای کوانتومی هستند در مقیاس بزرگ از نظر کاربرد و تحلیل‌های اقتصادی، از اهمیت چشمگیری برخوردار می‌باشند. عنصرهای گازی تک اتمی مانند هلیوم و آرگون در دماهای پایین اثرهای کوانتومی خود را به صورت محسوس نشان می‌دهند [۸۶]. طبق تحلیل‌های انجام شده نانوذره‌های دارای اثرهای کوانتومی می‌باشند [۱]. هرچند کاربرد آن‌ها در دماهای خیلی پایین مورد بحث نیست ولی از لحاظ فیزیکی حتی در دماهای نرمال (۲۰۰-۴۰۰K) نیز دارای اثرهای کوانتومی می‌باشند. در این کار برای در نظر گرفتن این اثرها از معادله‌ی (۲۴) برای محاسبه‌ی ضریب دوم ویریا

از تابع پتانسیل مورس [۷۵] (معادله‌ی ۱۸) برای محاسبه پارامترهای ضریب دوم ویریا استفاده شد. از سوی دیگر معادله (۱) وابستگی ضعیفی به ضریب بی مرکزی  $(\omega)$  دارد و همان‌گونه که در بخش تئوری گفته شد در محاسبه مقدار  $K$  (معادله‌ی ۴) از آن صرف‌نظر می‌کنیم. از این رو مقدار این پارامتر برابر با ۱/۰۹۳ به دست می‌آید. پارامترهای مورد نیاز دیگر برای این معادله حالت در حالت خالص شامل پارامتر  $\lambda$  و همچنین پارامترهای موجود در تابع پتانسیل مورد استفاده می‌باشد که با توجه به تابع پتانسیل مورد استفاده ممکن است تعداد آن‌ها متغیر باشد (به‌عنوان مثال ندارد - جونز دو پارامتر و مورس سه پارامتر). پارامتر  $\lambda$  یک پارامتر قابل تنظیم می‌باشد که می‌توان آن را با داده‌های ترمودینامیکی خالص برازش نمود. در این پژوهش، مقدار آن با استفاده از دانسیته مولی تجربی چند نانوسیال در دماهای پایین و با استفاده از معادله‌ی (۱) محاسبه شد. مقدار محاسبه شده برابر ۰/۴۳۲۴ و برای کاهش تعداد پارامترهای برازش شونده در معادله حالت، این مقدار به همه مواد تعمیم داده شده است.

پارامترهای تابع پتانسیل مورس شامل  $\epsilon$ ،  $\alpha_M$  و  $T_m$  می‌باشند که توسط تابع هدف بر حسب حداقل میانگین خطای مطلق مربوط به دانسیته، معادله‌ی (۳۰)، برازش شده‌اند. برای برازش این پارامترها از داده‌های PpT مواد در حالت خالص (در فشار ۰/۱ مگاپاسکال) استفاده شده است.

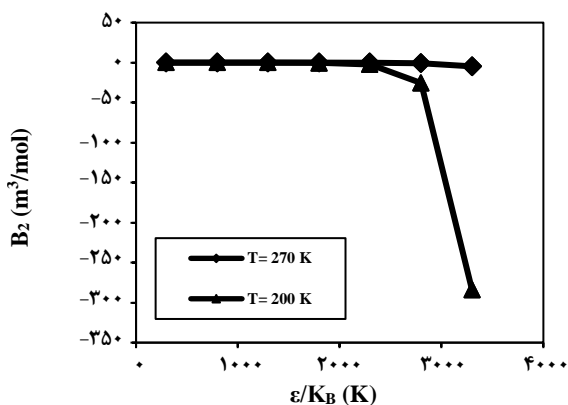
$$AAD\rho(\%) = \frac{1}{NPTS} \sum_{i=1}^{NPTS} \left| \frac{\rho_i^{exp} - \rho_i^{cal}}{\rho_i^{exp}} \right| \times 100 \quad (30)$$

جایی که NPTS به تعداد نقاط تجربی استفاده شده،  $\rho_i^{exp}$  به دانسیته‌ی تجربی برای جزء  $i$  و  $\rho_i^{cal}$  نیز به دانسیته‌ی محاسباتی برای جزء  $i$  توسط معادله حالت اشاره دارد. داده‌های تجربی خالص برای سیال‌ها و پلیمرها در کتاب‌ها و مقاله‌های ترمودینامیکی قابل دستیابی است، ولی برای نانوذره‌های این داده‌ها موجود نمی‌باشد. در این کار برای برازش پارامترهای مربوط به نانوذره‌ها از داده‌های دانسیته حقیقی<sup>(۱)</sup> آن‌ها استفاده شد [۸۲].

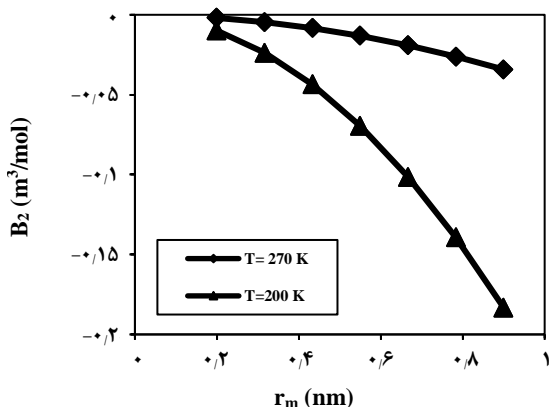
در حالت مخلوط نیز یک پارامتر دوتایی،  $k_{ij}$  برای لحاظ کردن اثرهای برهم‌کنش بین دو مولکول غیر هم نوع توسط داده‌های مخلوط برازش شده است. بدیهی است که  $k_{ij}$  یک پارامتر تعدیل پذیر است و آن را می‌توان از داده‌های تجربی به‌دست آورد. برای محاسبه‌ی  $k_{ij}$  (معادله‌ی ۲۱) از داده‌های تجربی در فشار

(۱) True density

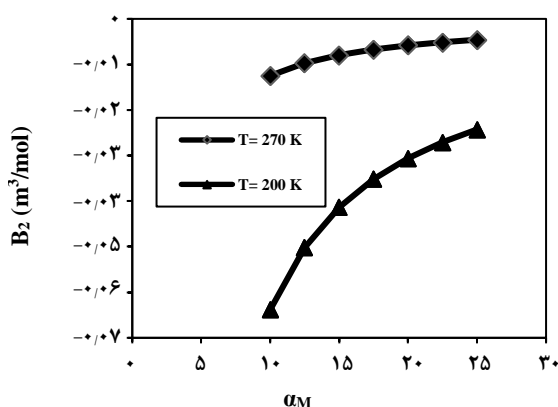




شکل ۱- حساسیت ضریب دوم ویریل نسبت به پارامتر  $\epsilon/K_B$  در دماهای ۲۰۰ و ۲۷۰ کلوین ( $\alpha_M=15/4166$ ,  $r_m=0/41516$ ).



شکل ۲- حساسیت ضریب دوم ویریل نسبت به پارامتر  $r_m$  در دماهای ۲۰۰ و ۲۷۰ کلوین ( $\alpha_M=15/4166$  و  $\epsilon/K_B=1673/8$ ).



شکل ۳- حساسیت ضریب دوم ویریل نسبت به پارامتر  $\alpha_M$  در دماهای ۲۰۰ و ۲۷۰ کلوین ( $r_m=0/41516$  و  $\epsilon/K_B=1673/8$ ).

استفاده شده است. برای تحلیل اثرهای جمله کوانتومی آنالیز حساسیتی بر روی پارامترهای تابع پتانسیل نسبت به ضریب دوم ویریل انجام شده است. با توجه به محاسبه ها و از آنجایی که پارامترها وابستگی زیادی به هم ندارند، در اینجا از آنالیز حساسیت موسوم به (OAT) <sup>(۱)</sup> [۸۷] استفاده شده است. برای بررسی اثر هر یک از پارامترها، دیگر پارامترها ثابت در نظر گرفته شده اند (به صورت میانگین از کل مواد  $\alpha_M=15/4166$ ،  $r_m=0/41516$  و  $\epsilon/K_B=1673/8$ ). در شکل های ۱-۳ حساسیت ضریب دوم ویریل به ترتیب نسبت به  $\epsilon/K_B$ ،  $r_m$  و  $\alpha_M$  در دو دمای ۲۰۰ و ۲۷۰ کلوین دیده می شود. طبق آنالیز انجام شده و طبق شکل ۱ می توان گفت ضریب دوم ویریل تابعیت زیادی از  $\epsilon$  دارد و نسبت به دو پارامتر دیگر کم تر حساس می باشد. همچنین این حساسیت ها با کاهش دما نیز افزایش می یابند.

این نمودارها صرفاً حساسیت ضریب دوم ویریل را نسبت به پارامترهای تابع پتانسیل نشان می دهند. با توجه به تحلیل های انجام گرفته همان گونه که در معادله ی (۳۱) دیده می شود، اختلاف نسبی ضریب دوم ویریل کلاسیک و کوانتومی با کاهش دما افزایش می یابد ولی در دمای ثابت اختلاف نسبی این دو پارامتر به تقریب ثابت می باشد و همین گونه طبق معادله ی (۳۲) در دمای ثابت اختلاف مطلق این دو پارامتر با افزایش  $\epsilon$  افزایش می یابد.

$$\frac{\overbrace{B_2^{cl} - B_2^{qu}}^{T_{low}}}{B_2^{cl}} > \frac{\overbrace{B_2^{cl} - B_2^{qu}}^{T_{high}}}{B_2^{cl}} \quad (31)$$

$$\overbrace{B_2^{cl} - B_2^{qu}}^{(\frac{\epsilon}{K_B})_{low}} > \overbrace{B_2^{cl} - B_2^{qu}}^{(\frac{\epsilon}{K_B})_{high}} \quad (32)$$

از آنجایی که سامانه های مورد مطالعه ی ما شامل دماهای خیلی پایین نمی باشد پس اختلاف نسبی دو پارامتر در سامانه های ما به تقریب ثابت است. با توجه به حساسیت ضریب دوم ویریل نسبت به پارامتر  $\epsilon$  در دمای ثابت با افزایش  $\epsilon$  اختلاف مطلق ضریب ویریل کلاسیک و کوانتومی افزایش می یابد، بنابراین در مقادیر بالای این پارامتر (مربوط به نانوذره ها) تابعیت دانسیته نسبت به ضریب دوم ویریل افزایش می یابد و این اختلاف اهمیت پیدا می کند. با توجه به وجود اثرهای کوانتومی در نانوذره ها می توان پذیرفت که در نظر گرفتن ترم کوانتومی معادله های ما را از نظر ساختاری کامل تر می کند.

(۱) One-at-a-time

## پیش بینی دانسیته

افزایش یا کاهش دانسیته یک جزء خالص با اضافه کردن جزء دوم، بستگی به ویژگی‌های فیزیکی جزء دوم مانند حجم مولکول، جرم مولکولی و نیروهای بین مولکولی دارد. به عنوان مثال با افزایش پلی اتیلن گلیکول (با جرم مولکولی ۴۰۰ گرم بر مول) به آب، با لحاظ کردن و بدون لحاظ کردن حجم فزونی، دانسیته‌ی جرمی افزایش (گرم بر متر مکعب) ولی دانسیته‌ی مولی (مول بر متر مکعب) کاهش می‌یابد. در مورد سامانه‌ی اتیلن گلیکول و آب نیز با افزایش اتیلن گلیکول این مورد صدق می‌کند. افزایش دانسیته‌ی جرمی به دلیل بالاتر بودن جرم مولکولی پلی اتیلن گلیکول و اتیلن گلیکول نسبت به آب می‌باشد و کاهش دانسیته‌ی مولی نیز به دلیل حجم بالاتر این دو مولکول نسبت به مولکول آب می‌باشد. به تازگی اثر نانوذره‌های اکسید منیزیم (MgO) در ویژگی‌های حجمی و رئولوژیکی محلول‌های دارای پلی اتیلن گلیکول مورد مطالعه قرار گرفته است [۸۸]. دانسیته نانوسیال‌ها به طور مستقیم به غلظت‌های حجمی از نانوذره‌ها وابسته است و با افزایش دما افزایش می‌یابد [۸۹].

ولی در مورد افزایش نانوذره‌ها به حلال‌های مورد مطالعه در این کار (پلی اتیلن گلیکول، اتیلن گلیکول و آب)، در همه‌ی موارد هم دانسیته‌ی جرمی و هم دانسیته‌ی مولی افزایش پیدا می‌کند. این یکی از ویژگی‌های نانوذره‌ها می‌باشد که جرم مولکولی بالا همراه با پایین بودن حجم را دارا می‌باشند. همچنین همه‌ی نانوسیال‌های دارای حجم اضافی منفی می‌باشند که نشان دهنده‌ی نیروی مولکولی بالای نانوذره‌ها می‌باشد. این افزایش دانسیته‌ی جرمی و مولی می‌تواند در افزایش انتقال گرما نقش ویژه‌ی بازی کند و باعث می‌شود که بتوان هم از ویژگی‌های فلزی و شبه فلزی نانوذره‌ها و هم از ویژگی‌های سیال بودن به صورت همزمان استفاده کرد. سامانه‌های نانوسیال‌ها، جزء سامانه‌های نامتقارن محسوب می‌شوند. به این معنی که امکان میل دادن کسر مولی یا جرمی نانوذره به سمت یک وجود ندارد. سامانه‌های دیگری مانند محلول نمک‌ها و همچنین در بحث حلالیت گازها چنین سامانه‌هایی دیده می‌شوند. در این گونه سامانه‌ها به دلیل اختلاف زیاد در ویژگی‌های حلال و حل شونده این نامتقارن بودن به دست می‌آید.

در این کار از معادله حالت TM برای محاسبه‌ی ویژگی‌های حجمی نانوسیال‌ها استفاده شد. نانوسیال‌ها مورد مطالعه شامل نانوذره‌های معلق شده در سیال‌های پایه به صورت خالص و مخلوط هستند. نانوذره‌های مورد بررسی ZnO، TiO<sub>2</sub>-Anatase، TiO<sub>2</sub>-Rutile، SnO<sub>2</sub>، Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، CuO، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بوده و سیال‌های پایه نیز شامل آب، اتیلن گلیکول و پلی اتیلن گلیکول

(با جرم مولکولی ۴۰۰) می‌باشند. معادله حالت مورد استفاده در این شرایط باید قادر به پیش‌بینی مخلوط‌های چند جزئی باشند. با استفاده از قانون ترکیب سه تایی و دوتایی می‌توان معادله حالت را به نانوسیال‌های چند جزئی گسترش داد. در ابتدا پارامترهای تابع پتانسیل مورس توسط داده‌های دانسیته در فشار ۰/۱ مگاپاسکال برازش شدند. برای سیال‌های پایه از داده‌های دانسیته تجربی و برای نانوذره‌ها از دانسیته حقیقی استفاده شد [۹۴ - ۸۹] برای سنجش قدرت این معادله در پیش‌بینی خارج از بازه‌ی مورد برازش نیز از داده‌های دانسیته در فشارهای بالاتر از ۰/۱ مگاپاسکال استفاده شد. این پارامترها در جدول ۱ دیده می‌شود.

در ادامه با استفاده از پارامترهای برازش شده، داده‌های مربوط به نانوسیال‌های مورد پیش‌بینی قرار گرفت. همچنین داده‌های مربوط به نانوذره‌ها با مخلوط دوتایی از سیال‌های پایه نیز مورد محاسبه قرار گرفت. مخلوط سیال‌های پایه شامل پلی اتیلن + آب و پلی اتیلن گلیکول + آب می‌باشد. برای در نظر گرفتن اثرهای برهم‌کنش میان اجزا در حالت مخلوط پارامترهای K<sub>12</sub> و K<sub>b-n</sub> در فشار ۰/۱ مگاپاسکال مورد برازش قرار گرفتند. K<sub>12</sub> اشاره به برهم‌کنش‌های میان سیال‌های پایه (ملکول سیال پایه - ملکول سیال پایه) دارد و K<sub>b-n</sub> نیز به برهم‌کنش‌های میان سیال‌های پایه و نانوذره‌ها (ملکول سیال پایه - ملکول نانو ذره) اشاره دارد. از این پارامترها در فشارهای بالاتر از ۰/۱ مگاپاسکال استفاده شد. در ادامه با استفاده از پارامترهای برازش شده، داده‌های مربوط به نانوسیال‌های مورد پیش‌بینی قرار گرفت. همچنین داده‌های مربوط به نانوذره‌ها با مخلوط دوتایی از سیال‌های پایه نیز مورد محاسبه قرار گرفت. مخلوط سیال‌های پایه شامل پلی اتیلن + آب و پلی اتیلن گلیکول + آب می‌باشد. برای در نظر گرفتن اثرهای برهم‌کنش میان اجزا در حالت مخلوط پارامترهای K<sub>12</sub> و K<sub>b-n</sub> در فشار ۰/۱ مگاپاسکال مورد برازش قرار گرفتند. این پارامترها در جدول ۲ آورده شده است. شایان ذکر است که علامت پارامترهای K<sub>12</sub> و K<sub>b-n</sub> بین نانوذره‌ها و سیال پایه مربوط به برهم‌کنش‌های جاذبه و دافعه بین ملکولی که میان ملکول‌های سطح نانوذره‌ها و سیال پایه (K<sub>b-n</sub>) و سیال پایه با سیال پایه (K<sub>12</sub>) می‌باشد.

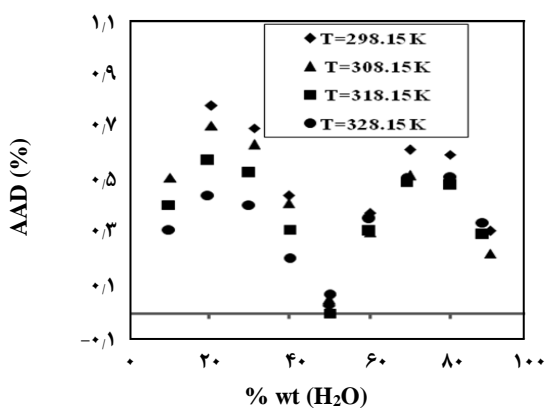
شکل‌های ۱۴-۴ نتیجه‌های میانگین قدرمطلق انحراف‌های (AAD) دانسیته بر حسب درصد جرمی نانوذره را نشان می‌دهند. با توجه به اینکه داده‌ها در فشار ۰/۱ مگاپاسکال برازش شده‌اند خطای کم‌تری نسبت به داده‌های با فشار بالاتر دارند. این واقعیت در شکل‌های ۱۰-۸ که بر اساس فشار، نتیجه‌ها نشان داده شده، به خوبی دیده می‌شود.



جدول ۱- پارامترهای برازش شده ی تابع پتانسیل مورس (معادله ۱۸) مورد استفاده برای معادله حالت TM.

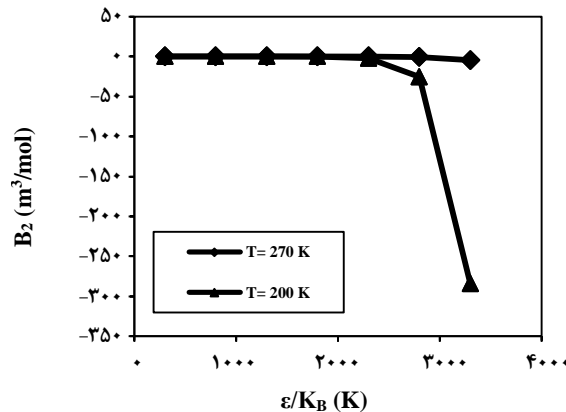
Pure component (Nanoparticles and base fluids) at TM EOS										
Base fluids				Nanoparticles						
Parameters	H <sub>2</sub> O	EG <sup>a</sup>	PEG <sup>b</sup>	Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuO	SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> -A <sup>c</sup>	TiO <sub>2</sub> -R <sup>d</sup>	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\epsilon/K_B$ (K)	۴۶۱/۷	۸۰۶/۵	۱۳۸۱/۲	۱۱۱۸/۱	۱۶۰۱/۹	۲۸۰۹/۹	۲۷۰۷/۸	۲۶۲۶/۳	۲۶۵۷/۸	۳۳۷۱/۳
$r_m$ (nm)	۰/۳۷۷۹۲	۰/۵۵۳۵۰	۰/۸۷۴۰۵	۰/۳۵۰۵۸	۰/۳۰۳۶۶	۰/۳۵۳۶۹	۰/۳۰۳۹۸	۰/۳۳۳۱۶	۰/۲۱۲۸۱	۰/۳۵۳۳۵
$\alpha_M$	۱۳/۶۰۸۴	۱۴/۷۷۸۶	۱۹/۳۳۴۳	۱۹/۶۵۱۲	۱۶/۸۷۸۱	۱۷/۳۷۸۵	۲۵/۳۱۱۵	۱۹/۵۳۵۷	۳۳/۷۵۲۱	۲۰/۳۶۶۴
$T_{min}$ - $T_{max}$ (K)	۲۸۳-۳۴۳	۳۲۳-۳۴۳	۲۸۳-۳۴۳	۸۹۵ <sup>e</sup>	۱۲۰۱	۱۶۳۰	۱۸۴۳	۱۸۷۰	۱۹۷۵	۲۰۴۰
$P_{min}$ - $P_{max}$ (MPa)	۰/۱-۴۵	۰/۱-۴۹	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱
NP <sup>f</sup>	۱۲۶	۳۷	۱۳	m.p. <sup>g</sup>	m.p.	m.p.	m.p.	m.p.	m.p.	m.p.
% AAD <sup>h</sup>	۰/۴۰	۰/۳۱	۰/۰۵۲	. <sup>i</sup>	.	.	.	.	.	.
Reference	[۹۴]	[۹۲،۹۳]	[۹۰،۹۱]	[۸۲]	[۸۲]	[۸۲]	[۸۲]	[۸۲]	[۸۲]	[۸۲]

a- اشاره به اتیلن گلیکول دارد. b- اشاره به پلی اتیلن گلیکول با جرم مولکولی ۴۰۰ g/mol دارد. c- اشاره به ساختار Anatase از نظر بلورنگاری دارد. d- اشاره به ساختار Rutile از نظر بلورنگاری دارد. e- دماها برای نانوذرات دمای ذوب هستند. f- NP اشاره به تعداد داده ها دارد. g- اشاره به دانسیته در دمای ذوب دارد. h- اشاره به رابطه ی (۳۰) دارد. i- پارامترهای مربوط به نانوذره ها با داده های melting point برازش شدند.



شکل ۵- میانگین قدرمطلق انحراف های (AAD) دانسیته بر حسب درصد جرمی آب در بازه ی دمایی ۲۹۸/۱۵-۳۲۸/۱۵ کلوین در سامانه دو جزئی آب و پلی اتیلن گلیکول، فشار برابر با ۰/۱ مگاپاسکال می باشد.

از شکل ها مشخص است میانگین قدر مطلق انحراف (AAD) در بازه ی دمایی مورد بررسی از سطح قابل پذیرش و مناسبی برخوردار است.



شکل ۴- میانگین قدرمطلق انحراف های (AAD) دانسیته بر حسب درصد جرمی آب در بازه ی دمایی ۲۹۸/۱۵-۳۲۸/۱۵ کلوین در سامانه دو جزئی آب و اتیلن گلیکول، فشار برابر با ۰/۱ مگاپاسکال می باشد.

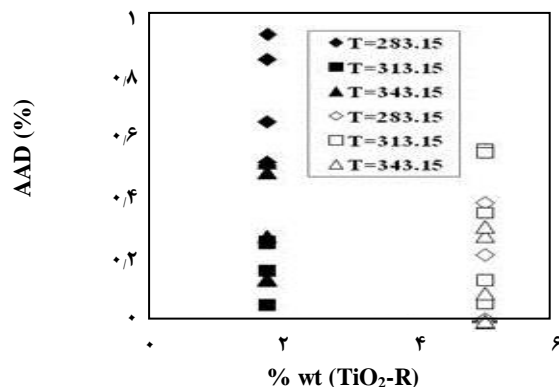
در شکل های ۴ و ۵ توانایی مدل برای مخلوط دو جزئی از سیال های پایه مورد بررسی قرار گرفته است. همان گونه که

در شکل‌های ۶ و ۷ مقدار AAD دانسیته بر حسب درصد جرمی نانوذره‌های  $TiO_2-R$  و  $TiO_2-A$  در بازه‌ی دمایی ۲۸۳/۱۵-۳۴۳/۱۵ به ترتیب نشان داده شده است. این شکل‌ها نشان می‌دهد که معادله حالت TM اصلاح شده برای مدل‌سازی سامانه‌ی دو جزئی دو نانوسیال یاد شده به خوبی به کار رفته و بیشینه انحراف درج شده زیر ۱٪ می‌باشد. شکل‌های ۸-۱۰ به ترتیب مقدار AAD دانسیته را بر حسب درصد جرمی سامانه‌های دوجزئی شامل نانوذره‌های  $CuO$ ،  $Co_3O_4$  و  $SnO_2$  در بازه‌ی فشاری ۰/۱-۴۵ مگاپاسکال را نشان می‌دهند. همان‌گونه که پیش‌تر نیز گفته شد با افزایش فشار درصد انحراف‌های دانسیته محاسبه شده افزایش می‌یابد که شاید مربوط به محاسبه مقدار  $\lambda$  در فشار ۰/۱ مگاپاسکال و تعمیم دادن آن به فشارهای بالاتر به دلیل محدود کردن پارامترهای معادله حالت و سرعت بخشیدن به محاسبه‌ها می‌باشد.

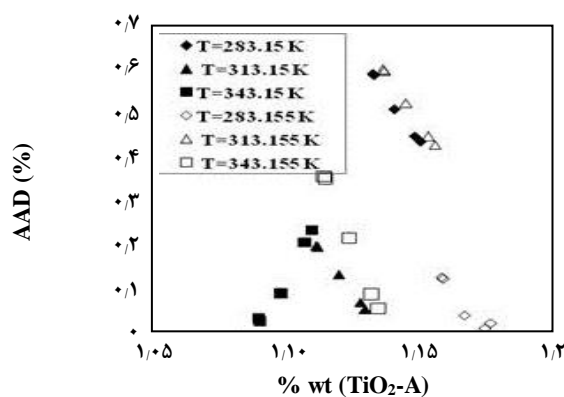
شکل‌های ۱۱-۱۳ مربوط به مقدار AAD محاسبه شده دانسیته بر حسب درصد جرمی گوناگون برای سامانه‌های سه جزئی از نانوذره‌های  $Al_2O_3$  و  $ZnO$  به همراه سیال‌های پایه در بازه‌ی دمایی گوناگون می‌باشد. میانگین خطای محاسبه شده نسبت به داده‌های تجربی [۳۳] برای دانسیته پیش‌بینی شده از سامانه‌های سه‌تایی  $ZnO/(EG+H_2O)$  و  $Al_2O_3/(EG+H_2O)$  با استفاده از معادله حالت TM اصلاح شده به ترتیب برابر ۰/۸ و ۰/۹۲ در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ می‌باشد (جدول ۲). این شکل‌ها نشان می‌دهد که مدل تازه معادله حالت TM به خوبی قادر به پیشگویی دانسیته این نانوسیال‌ها است. همچنین مقدار AAD در کسرهای مولی و دماهای گوناگون برای سامانه  $ZnO/(PEG+H_2O)$  در شکل ۱۳ نشان داده شده است. نمودار مربوطه نشان می‌دهد که این مدل در توافق کامل با داده‌های تجربی و حتی برجسته‌تر از دیگر معادله‌ها عمل می‌کند (جدول ۲).

همان‌گونه که در شکل ۱۴ دیده می‌شود در سامانه دو جزئی  $ZnO/PEG$  مقدار میانگین خطا نسبت به مقادیر تجربی [۸۵] کم‌تر از ۲ درصد در دماها و کسرهای مولی گوناگون می‌باشد. در این نمودار با افزایش درصد وزنی نانوذره در سیال پایه انحراف از مقدار واقعی به صورت منظم افزایش می‌یابد.

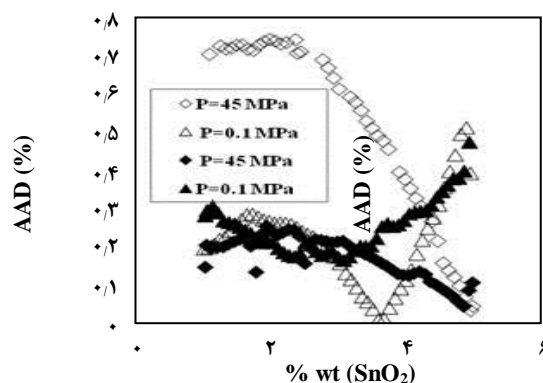
به طور کلی در فشارهای بالاتر و دماهای پایین‌تر به دلیل افزایش نیروهای بین مولکولی و انحراف بیش‌تر از حالت ایده‌آل، خطاها افزایش می‌یابد. به طوری که در نمودارهای مربوط به این کار نیز چنین شرایطی قابل مشاهده است. محاسبه‌ها در بازه‌ی دمایی ۲۷۳-۳۴۳ کلوین و بازه‌ی فشاری بالای ۰/۱ تا ۴۵ مگاپاسکال



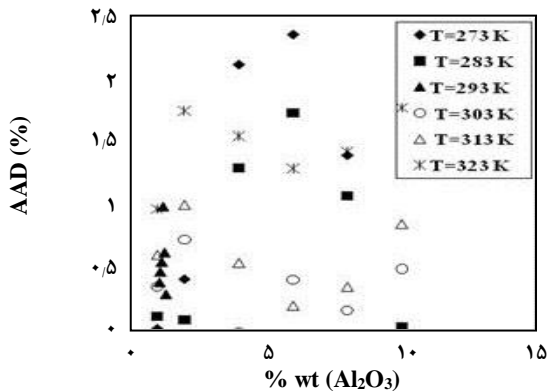
شکل ۶ - میانگین قدرمطلق انحراف‌های (AAD) دانسیته بر حسب درصد جرمی نانوذره در بازه‌ی دمایی و فشاری برابر با ۰/۱-۴۵ مگاپاسکال ۲۹۸/۱۵-۳۲۸/۱۵ کلوین در سامانه دو جزئی اتیلن گلیکول و نانوذره  $TiO_2-R$ ؛ شکل‌های توپر (سیاه) در درصد وزنی ۱/۷۵ نانوذره و شکل‌های توخالی (سفید) در درصد وزنی ۵ نانوذره می‌باشند.



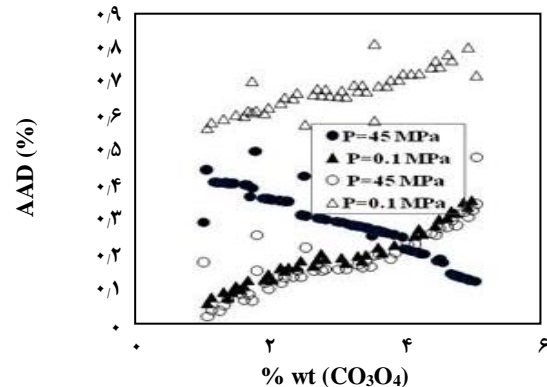
شکل ۷ - میانگین قدرمطلق انحراف‌های (AAD) دانسیته بر حسب درصد جرمی نانوذره در بازه‌ی دمایی ۲۹۸/۱۵-۳۲۸/۱۵ کلوین و بازه‌ی فشاری ۰/۱-۴۵ مگاپاسکال در سامانه دو جزئی اتیلن گلیکول و نانوذره  $TiO_2-A$ .



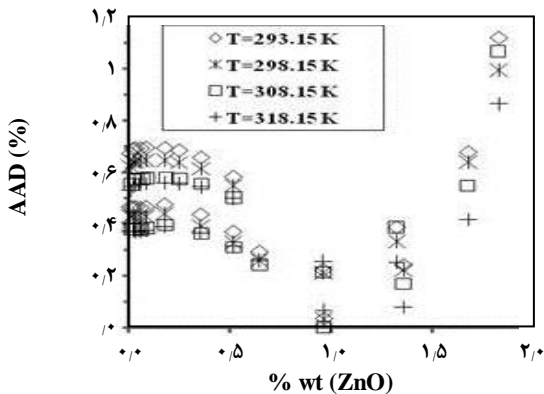
شکل ۸ - میانگین قدرمطلق انحراف‌های (AAD) دانسیته بر حسب درصد جرمی نانوذره در دو دمای ۲۸۳/۱۵ و ۳۴۳/۱۵ کلوین در سامانه دو جزئی اتیلن گلیکول با نانوذره  $SnO_2$ ؛ شکل‌های توخالی (سفید) مربوط به دمای ۲۸۳/۱۵ کلوین و شکل‌های توپر (سیاه) مربوط به دمای ۳۴۳/۱۵ کلوین می‌باشند.



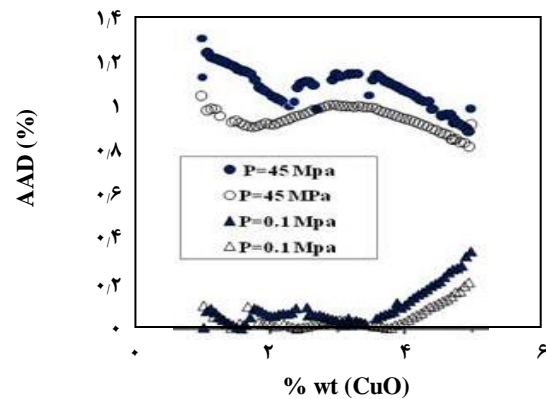
شکل ۱۲ - میانگین قدرمطلق انحراف های (AAD) دانسیته بر حسب درصد جرمی نانوذره در بازه‌ی دمایی ۲۷۳-۳۲۳ کلوین و در فشار ۰/۱ مگاپاسکال در سامانه سه جزئی اتیلن گلیکول ۴۰۰ آب به عنوان سیال پایه و نانوذره  $Al_2O_3$ .



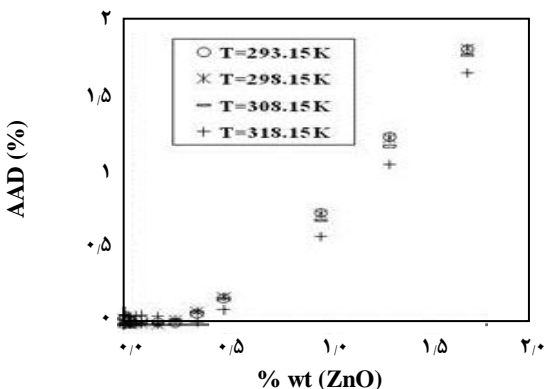
شکل ۹ - میانگین قدرمطلق انحراف های (AAD) دانسیته بر حسب درصد جرمی نانوذره در دو دمای ۲۸۳/۱۵ و ۳۲۳/۱۵ کلوین در سامانه دو جزئی اتیلن گلیکول با نانوذره  $CO_3O_4$ ، شکل های توپر (سیاه) مربوط به دمای ۲۸۳/۱۵ کلوین و شکل های توخالی (سفید) مربوط به دمای ۳۲۳/۱۵ کلوین می‌باشند.



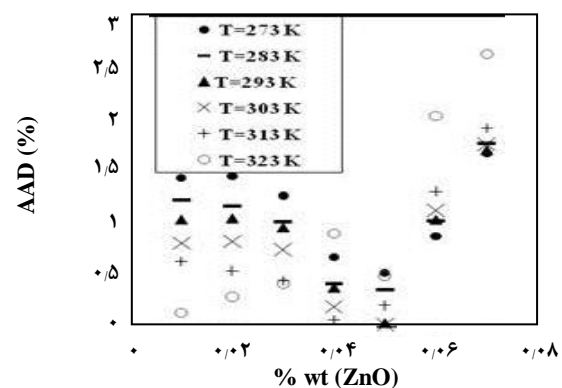
شکل ۱۳ - میانگین قدرمطلق انحراف های (AAD) دانسیته بر حسب درصد جرمی نانوذره در بازه‌ی دمایی ۲۹۳/۱۵-۳۱۸/۱۵ کلوین و در فشار ۰/۱ مگاپاسکال در سامانه سه جزئی پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰ و آب به عنوان سیال پایه و نانوذره  $ZnO$ .



شکل ۱۰ - میانگین قدرمطلق انحراف های (AAD) دانسیته بر حسب درصد جرمی نانوذره در دو دمای ۲۸۳/۱۵ کلوین و ۳۲۳/۱۵ کلوین در سامانه دو جزئی اتیلن گلیکول با نانوذره  $CuO$ ، شکل های توپر (سیاه) مربوط به دمای ۲۸۳/۱۵ کلوین و شکل های توخالی (سفید) مربوط به دمای ۳۲۳/۱۵ کلوین می‌باشند.



شکل ۱۴ - میانگین قدرمطلق انحراف های (AAD) دانسیته بر حسب درصد جرمی نانوذره در بازه‌ی دمایی ۲۹۳/۱۵-۳۱۸/۱۵ کلوین و در فشار ۰/۱ مگاپاسکال در سامانه دو جزئی پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰ آب به عنوان سیال پایه و نانوذره  $ZnO$ .



شکل ۱۱ - میانگین قدرمطلق انحراف های (AAD) دانسیته بر حسب درصد جرمی نانوذره در بازه‌ی دمایی ۲۷۳-۳۲۳ کلوین و در فشار ۰/۱ مگاپاسکال در سامانه سه جزئی اتیلن گلیکول ۴۰۰ آب به عنوان سیال پایه و نانوذره  $ZnO$ .

## دیگر ویژگی‌های ترمودینامیکی

ضریب تراکم پذیری هم‌دما<sup>(۲)</sup> اثر تغییر فشار بر حجم در دمای ثابت بر روی سامانه است. این کمیت با نماد  $\kappa_T$  نشان داده می‌شود و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\kappa_T = -\left(\frac{1}{V^S}\right)\left(\frac{\partial V^S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right) \quad (۳۳)$$

در این بخش مقدار ضریب تراکم پذیری تعدادی از نانوسیال‌ها با معادله حالت پیشنهاد شده محاسبه شد. شکل‌های ۱۷-۱۵ مقدارهای AAD از ضریب تراکم پذیرنسبت به درصد وزنی نانوسیال را برای مخلوط آن‌ها نشان می‌دهد. در این‌جا مقدارهای ضریب‌های تراکم پذیری هم‌دما از تعدادی نانوسیال انتخاب شده با استفاده از معادله حالت TM پیشنهاد شده مورد بررسی قرار گرفتند. شکل‌های ۱۷-۱۵ مقدارهای مربوط به  $\kappa_T$  را نسبت به مقدارهای تجربی [۸۹، ۹۶] نشان می‌دهند. در این شکل‌ها خط‌های پیوسته مقدارهای تجربی و نشانگرها مربوط به مقدارهای محاسبه شده می‌باشد.

همان‌گونه که از نمودارها مشخص است، افزودن نانوذره‌ها به پلیمر در سامانه‌های دوجزبی و به مخلوط آب و پلیمر در سامانه‌های سه جزیبی، باعث افزایش ضریب تراکم پذیری هم‌دما می‌شود. در واقع با افزایش غلظت نانوذره در سیال پایه شیب نمودار ضریب تراکم پذیری هم‌دما افزایش می‌یابد. ضریب انبساط گرمایی حجمی<sup>(۳)</sup> که با نماد  $\alpha$  و توسط معادله (۳۴) نشان داده می‌شود، دیگر کمیت مورد محاسبه بر روی سامانه‌های نانوسیال در این پژوهش می‌باشد.

$$\alpha = \frac{1}{V_{sp}}\left(\frac{\partial V_{sp}}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p \quad (۳۴)$$

که در آن  $V_{sp}$  نمایش دهنده حجم ویژه (معکوس دانسیته) می‌باشد همان‌گونه که گفته شد این ضریب یکی از ویژگی‌های ترموفیزیکی مهم نانوسیال می‌باشد، مخصوصاً در جایی که انتقال گرمای جابه‌جایی آزاد در کاربردهای سردسازی به منظور حذف گرما استفاده می‌شود. در این‌جا نیز نمودارها نشان می‌دهند که افزودن نانوذره‌ها به پلیمر در سامانه‌های دوجزبی و به مخلوط آب و پلیمر در سامانه‌های سه جزیبی، باعث افزایش ضریب انبساط گرمایی حجمی در مقایسه با سیال پایه می‌شود. در واقع با افزایش غلظت نانوذره در سیال پایه شیب نمودار ضریب انبساط گرمایی حجمی افزایش می‌یابد.

انجام شدند و سپس با داده‌های تجربی مقایسه شدند [۹۸ - ۹۲، ۸۸]. نتیجه‌ها در جدول ۲ به اختصار آورده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد برای ۱۱۸۱ تعداد داده‌ی محاسبه شده با معادله حالت پیشنهاد شده مقدار میانگین AAD از محاسبه‌های دانسیته نسبت به مقدارهای گزارش شده تجربی ۰/۵ می‌باشد. با توجه به جدول ۲ و مقایسه نتیجه‌های محاسبه‌های کار حاضر با نتیجه‌های مرجع‌های [۷، ۳۳، ۳۵] که در ستون‌های ۱۱-۹ آورده شده مشخص است که معادله حالت استفاده شده به خوبی قادر به پیش‌بینی ویژگی‌های حجمی در گستره وسیعی از دما و فشار می‌باشد. در ستون ۹ جدول ۲ نتیجه‌های به دست آمده از مقاله حسینی و همکاران [۳۶] که در زمینه‌ی محاسبه دانسیته‌ی نانوسیال‌ها با استفاده از معادله حالت PHS<sup>(۱)</sup> انجام شده، نشان داده شده است. پیش‌بینی دانسیته در کار یاد شده بر اساس پتانسیل بین ذره‌های  $\epsilon$  (انرژی پراکندگی) و  $\sigma$  (فاصله کره سخت) می‌باشد. همان‌گونه که از ستون ۹ در جدول مشخص است کار حاضر تقریباً در نیمی از مقدارهای AAD محاسبه شده نسبت به مرجع [۳۶] از نتیجه دلخواه تری برخوردار است. میانگین AAD‌های گزارش شده به ترتیب برای کار حاضر و مرجع [۳۶] برابر با ۰/۴۴ و ۰/۶۶ می‌باشد که نشان می‌دهد در مجموع، کار حاضر از توانمندی بیش‌تری برای پیش‌بینی دانسیته برخوردار است.

در ستون ۱۰ جدول ۲ نتیجه‌های داده‌های به دست آمده از استفاده از شبکه‌های عصبی مصنوعی توسط یوسفی و همکاران [۳۳] برای محاسبه‌ی دانسیته تعدادی نانوسیال آورده شده است. همان‌گونه که پیش‌تر گفته شد شبکه‌های عصبی مصنوعی برای آموزش داده‌ها نیاز به تعداد زیادی داده دارند، ضمن این‌که معادله‌ی ریاضی صریحی برای محاسبه‌ی دانسیته به دست نمی‌آید و همچنین آموزش داده‌ها تنها برای دانسیته جواب می‌دهد و برای سایر ویژگی‌های ترمودینامیکی باید دوباره داده‌ها را آموزش داد. در هر حال با نگاهی به این ستون از جدول و مقایسه آن با ستون ۸ که نتیجه‌های کار حاضر در آن ارایه شده است می‌توان برجستگی روش استفاده شده در این پژوهش را به سادگی متوجه شد. در آخرین ستون از جدول ۲ نیز نتیجه‌های داده‌های به دست آمده از استفاده از معادله پاک و چو [۸] برای شش نانوسیال مشترک با کار حاضر آورده شده است. در اینجا برتری کامل معادله حالت اصلاح شده TM در نتیجه‌ها دیده می‌شود.

(1) Perturbed hard sphere

(2) Isothermal compressibility

(3) Thermal expansion coefficients

جدول ۲- میانگین خطای مطلق مربوط به محاسبه ی دانسیته ی مخلوط سیال های پایه و نانو سیال ها با معادله حالت TM و مقایسه ی مقدارهای خطا با دیگر منابع.

Mixed basefluid	$P_{min}-P_{max}$ (MPa)	Ref.	$T_{min}-T_{max}$ (K)	wtH <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	NP <sup>b</sup>	$K_{12}(TM^c)$	% AAD			
							This work (TM)	حسینی و همکاران [۳۶]	یوسفی و آموزنده [۳۴] (AAN <sup>d</sup> )	پاک و چو <sup>e</sup> [۸]
EG+ H <sub>2</sub> O	۰/۱	[۹۵]	۲۹۸-۳۲۸	۰-۱	۳۶	-۰/۰۸۰	۰/۱۳	۰/۲	-	-
PEG+ H <sub>2</sub> O	۰/۱	[۹۵]	۲۹۸-۳۲۸	۰-۱	۳۶	-۰/۲۸۴	۰/۴۱	۱/۹۴	-	-
Nanofluid	$P_{min}-P_{max}$ (MPa)	Ref.	$T_{min}-T_{max}$ (K)	Max (wt <sub>np</sub> ) <sup>f</sup>	NP	$K_{n-b}(TM)$	% AAD			
							This work (TM)	حسینی و همکاران [۳۶]	یوسفی و آموزنده [۳۴] (AAN <sup>d</sup> )	پاک و چو <sup>e</sup> [۸]
TiO <sub>2</sub> _R+EG	۰/۱ -۴۵	[۹۲]	۲۸۳-۳۴۳	۰/۰۵۰	۳۰	۰/۴۹۸	۰/۳۱	۰/۰۶	۰/۵۱۵	۱/۱۲۵
TiO <sub>2</sub> _A+EG	۰/۱ -۴۵	[۹۲]	۲۸۳-۳۴۳	۰/۰۵۰	۳۰	۰/۶۲۳	۰/۳۰	۰/۰۵	۰/۵۱۵	۱/۱۲۵
SnO <sub>2</sub> +EG <sup>g</sup>	۰/۱ -۴۵	[۹۶]	۲۸۳-۳۲۳	۰/۰۵۰	۲۰۵	۰/۹۳۸	۰/۳۰	۰/۰۵	-	-
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +EG <sup>h</sup>	۰/۱ -۴۵	[۹۷]	۲۸۳-۳۲۳	۰/۰۵۰	۱۹۸	۰/۷۹۴	۰/۳۳	۰/۰۸	-	-
CuO+ H <sub>2</sub> O <sup>i</sup>	۰/۱ -۴۵	[۹۸]	۲۸۳-۳۲۳	۰/۰۵۰	۲۵۱	۰/۰۷۸	۰/۵۵	۰/۵۴	-	-
ZnO+EG+ H <sub>2</sub> O <sup>j</sup>	۰/۱	[۳۳]	۲۷۳-۳۲۳	۰/۰۷۰	۴۲	-۰/۴۶۲	۰/۹۲	۱/۲۳	۰/۴۷۵	۱/۳۲
ZnO+EG+ H <sub>2</sub> O <sup>k</sup>	۰/۱ -۴۵	[۸۵]	۲۸۸-۳۶۳	۰/۰۹۰	۱۶۵	۰/۹۰۵	۱/۱۴	۰/۵۸	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +EG+ H <sub>2</sub> O	۰/۱	[۳۳]	۲۷۳-۳۲۳	۰/۱۰۰	۳۶	-۰/۰۰۶	۰/۸۰	۱/۱	۰/۷۱۵	۱/۶۱۱
ZnO+PEG	۰/۱	[۸۲]	۲۹۳-۳۱۸	۰/۰۱۷	۵۶	۰/۵۲۸	۰/۲۹	۱/۶۹	۰/۶۷	۰/۱۱
ZnO+PEG+ H <sub>2</sub> O	۰/۱	[۸۲]	۲۹۳-۳۱۸	۰/۰۱۸	۹۶	۰/۵۲۸	۰/۴۷	۰/۵	۰/۵۹۵	۱/۱۰۵

a- اشاره به بازه ی کسر وزنی آب در محلول دارد. b- NP/اشاره به تعداد داده ها دارد. c- اشاره به استفاده از معادله حالت TM دارد.

d- اشاره به استفاده از شبکه های عصبی مصنوعی دارد. e- اشاره به استفاده از رابطه ی pak-cho برای نانوسیالات دارد.

f- اشاره به حداکثر کسر وزنی نانوذره در محلول دارد. g- افزون بر داده های آزمایشگاهی از داده های محاسبه شده توسط رابطه Tammann-Tait نیز استفاده شده است.

h- افزون بر داده های آزمایشگاهی از داده های محاسبه شده توسط رابطه Tammann-Tait نیز استفاده شده است.

i- افزون بر داده های آزمایشگاهی از داده های محاسبه شده توسط رابطه Tammann-Tait نیز استفاده شده است.

j- در این محلول APS (average particle size) مربوط به نانوذره ۷۰nm می باشد. k- در این محلول APS (average particle size) مربوط به نانوذره ۲۹ nm می باشد.

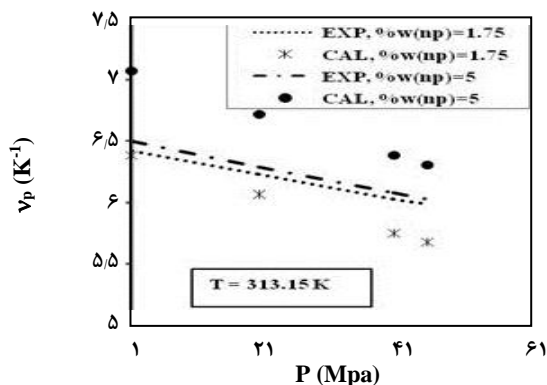
متفاوت از محلول مورد بررسی قرار گرفت. به دلیل ویژگی های قطبی نانوذره ها و همچنین سیال های پایه، از یک تابع پتانسیل سه پارامتری (تابع پتانسیل مورس [۷۵]) برای انعطاف بیش تر استفاده شد و همچنین با در نظر گرفتن خاصیت کوانتومی نانوذره ها، یک قسمت تصحیح کوانتومی نیز در ضریب دوم و پیربال به کار برده شد. معادله حالت TM استفاده شده با به کار بستن موارد گفته شده به خوبی قادر به پیش بینی ویژگی های حجمی در گستره وسیعی از دما و فشار می باشد. دو ضریب انبساط گرمایی حجمی

شکل های ۲۰-۱۸ نتیجه های محاسبه ها را برای این کمیت نسبت به درصد وزنی نشان می دهد. در این شکل ها خط های پیوسته مقدارهای عددی به دست آمده از معادله تامان-تایت [۹۲] و نشانگرها مربوط به مقدارهای محاسبه شده می باشد.

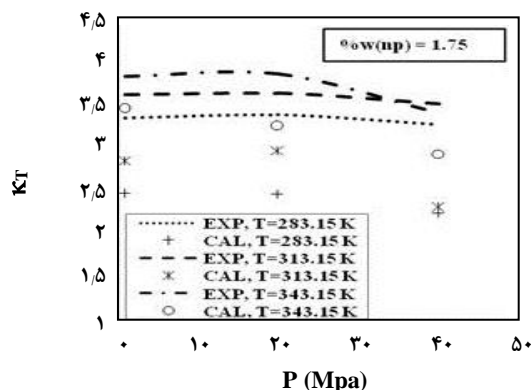
## نتیجه گیری

در کار حاضر یک معادله حالت بر پایه مکانیک آماری برای پیش بینی ویژگی های ترمودینامیکی نانوسیال ها در غلظت های

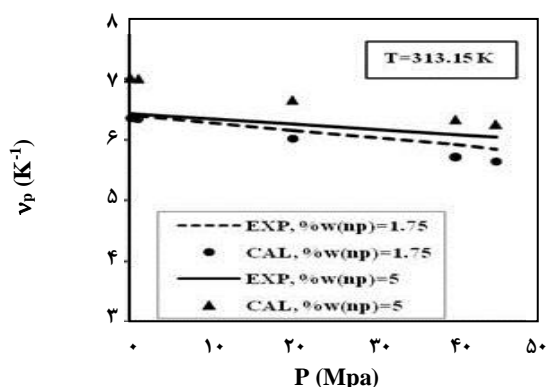




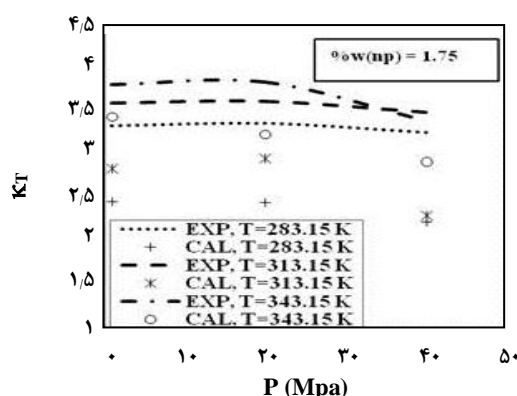
شکل ۱۸ - تغییر ضریب انبساط گرمایی هم فشار ( $\alpha_p$ ) بر حسب فشار در دمای ۳۱۳/۱۵ کلوین در سامانه دو جزئی اتیلن گلیکول با نانوذره  $\text{TiO}_2\text{-A}$ . خط‌های پیوسته مربوط به مقدارهای تجربی کمیت [۹۲]، شکل‌ها نمایش دهنده مقدارهای محاسبه شده و کسر مولی ( $X_1$ ) مربوط به نانوذره می‌باشد.



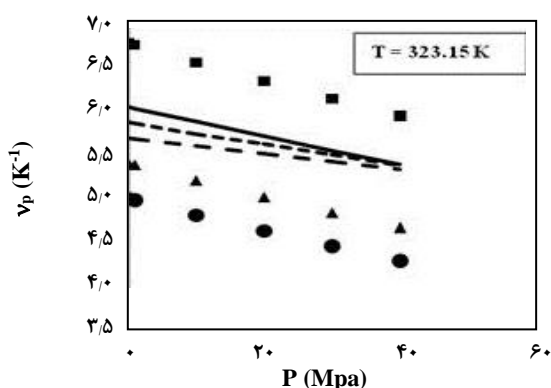
شکل ۱۵ - تغییرات ضریب تراکم هم‌دما ( $\kappa T$ ) بر حسب فشار در دمای ۳۴۳/۱۵ کلوین در سامانه دو جزئی اتیلن گلیکول با نانوذره  $\text{TiO}_2\text{-A}$ . خط‌های پیوسته مربوط به مقدارهای تجربی کمیت [۹۱]، شکل‌ها نمایش دهنده مقدارهای محاسبه شده و کسر مولی ( $X_1$ ) مربوط به نانوذره می‌باشد.



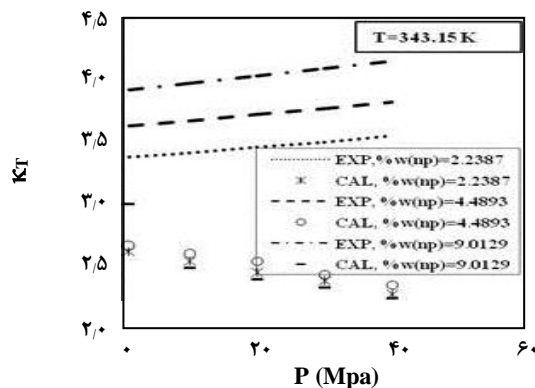
شکل ۱۹ - تغییر ضریب انبساط گرمایی هم فشار ( $\alpha_p$ ) بر حسب فشار در دمای ۳۱۳/۱۵ کلوین در سامانه دو جزئی اتیلن گلیکول با نانوذره  $\text{TiO}_2\text{-R}$ . خط‌های پیوسته مربوط به مقدارهای تجربی کمیت [۹۲]، شکل‌ها نمایش دهنده مقدارهای محاسبه شده و کسر مولی ( $X_1$ ) مربوط به نانوذره می‌باشد.



شکل ۱۶ - تغییر ضریب تراکم هم‌دما ( $\kappa T$ ) بر حسب فشار در دمای ۳۱۳/۱۵-۲۸۳/۱۵ کلوین در سامانه دو جزئی اتیلن گلیکول با نانوذره  $\text{TiO}_2\text{-R}$ . خط‌های پیوسته مربوط به مقدارهای تجربی کمیت [۹۲]، شکل‌ها نمایش دهنده مقدارهای محاسبه شده و کسر مولی ( $X_1$ ) مربوط به نانوذره می‌باشد.



شکل ۲۰ - تغییر ضریب انبساط گرمایی هم فشار ( $\alpha_p$ ) بر حسب فشار در دمای ۳۲۳/۱۵ کلوین در سامانه سه جزئی پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰ آب به عنوان سیال پایه و نانوذره  $\text{ZnO}$ . خط‌های پیوسته مربوط به مقدارهای تجربی کمیت [۸۵]، شکل‌ها نمایش دهنده مقدارهای محاسبه شده و کسر مولی ( $X_1$ ) مربوط به نانوذره می‌باشد.



شکل ۱۷ - تغییر ضریب تراکم هم‌دما ( $\kappa T$ ) بر حسب فشار در دمای ۳۴۳/۱۵ کلوین در سامانه سه جزئی پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰ آب به عنوان سیال پایه و نانوذره  $\text{ZnO}$ . خط‌های پیوسته مربوط به مقدارهای تجربی کمیت [۸۴]، شکل‌ها نمایش دهنده مقدارهای محاسبه شده و کسر مولی ( $X_1$ ) مربوط به نانوذره می‌باشد.



و تراکم پذیری هم‌دما نیز به خوبی مورد محاسبه قرار گرفتند. در توافق است.

مقدارهای کلی محاسبه‌ها نشان می‌دهند که ضریب‌ها و پارامترهای پیش بینی شده با معادله حالت مورد استفاده به خوبی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۶/۳۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۱۷

## مراجع

- [1] Ganji D.D., Kachapi S.H.H., "Application of Nonlinear Systems in Nanomechanics and Nanofluids: Analytical Methods and Applications", William Andrew (2015).
- [2] Haghtalab A., Mohammadi M., Fakhroueian Z., Absorption and Solubility Measurement of CO<sub>2</sub> in Water-Based ZnO and SiO<sub>2</sub> Nanofluids, *Fluid Phase Equilibria*, **392**: 33-42 (2015).
- [3] Mohammadi M., Haghtalab A., Fakhroueian Z., Experimental Study and Thermodynamic Modeling of CO<sub>2</sub> Gas Hydrate Formation in Presence of Zinc Oxide Nanoparticles, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **96**: 24-33 (2016).
- [4] Suganthi K., Rajan K., Metal Oxide Nanofluids: Review of Formulation, Thermo-Physical Properties, Mechanisms, and Heat Transfer Performance, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **76**: 226-255 (2017).
- [۵] انصاری، رضا؛ محمودی، نیلوفر؛ استوار، فریبا، ستیز و کاربرد نانورشته‌های منگنز دی اکسید برای حذف رنگزای کاتیونی از آب، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۸(۱)**: ۱۷ تا ۲۸ (۱۳۹۸).
- [۶] پایه قدر، محمود؛ ذولفقاری، امیرحسین، بررسی اثرهای نانوذره های تیتانیم دی‌اکسید بر مقدار حفاظت در برابر پرتوهای فرابنفش در کرم های ضدآفتاب، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۵(۱)**: ۱۱۱ تا ۱۲۴ (۱۳۹۵).
- [7] Chitra B., Sathish K. K., Sonication Effects on Stability and Thermal Properties of Silica- Parafflu Based Nanofluids, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36(3)**: 153-159 (2017).
- [8] Pak B.C., Cho Y.I., Hydrodynamic and Heat Transfer Study of Dispersed Fluids with Submicron Metallic Oxide Particles, *Experimental Heat Transfer*, **11**: 151-170 (1998).
- [9] Xiang-Qi W., Arun S.M., A review on Nanofluids - Part I: Theoretical and Numerical Investigations, *Braz. J. Chem. Eng.*, **25**: 613-630 (2008).
- [10] Ren Y., Xie H., Cai A., Effective Thermal Conductivity of Nanofluids Containing Spherical Nanoparticles, *Appl. Phys.*, **38**: 3958-3961 (2005).
- [11] Mintsu H.A., Roy G., Nguyen C.T, Doucet D., New Temperature-Dependent Thermal Conductivity Data for Water-Based Nanofluids, *Int. J. Therm. Sci.*, **48**: 363-371 (2009).
- [12] Chandrasekar M., Suresh S., Chandra Bose A., Experimental Investigations and Theoretical Determination of Thermal Conductivity and Viscosity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Water Nanofluid, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **34**: 210-216 (2010).
- [13] Papari M.M., Yousefi F., Moghadasi J., Karimi H., Campo A., Modeling Thermal Conductivity Augmentation of Nanofluids Using Diffusion Neural Networks, *Int. J. Therm. Sci.*, **50**: 44-52 (2011).

- [14] Karimi H., Yousefi F., Rahimi M.R., [Correlation of Viscosity in Nanofluids Using Genetic Algorithm-Neural Network \(GA-NN\)](#), *Heat Mass Transfer*, **47**: 1417-1425 (2011).
- [15] S Maïga S.E.B, Palm S.J., Nguyen C.T, Roy G., Galanis N., [Heat Transfer Enhancement by Using Nanofluids in Forced Convection Flows](#), *Int. J. Heat Fluid Fl.*, **26**: 530-546 (2005).
- [16] Pastoriza-Gallego M.J, Casanova C., Legido J.L, Pi ñeiro M.M., [CuO in Water Nanofluid: Influence of Particle Size and Polydispersity on Volumetric Behaviour and Viscosity](#), *Fluid Phase Equilib.*, **300**: 188-196 (2011).
- [17] Segovia J.J., Fandi~no O., L\_opez E.R., Lugo L., Martín M.C., Fernandez J., [Automated Densimetric System: Measurements and Uncertainties f Compressed Fluids](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **41**: 632-638 (2009).
- [18] Vatani A., Woodfield P.L., Dao D.V., [A survey of Practical Equations For Prediction of Effective Thermal Conductivity o Spherical-Particle Nanofluids](#), *J. Mol. Liq.*, **211**: 712-733 (2015).
- [19] Sundar L.S., Sharma K., Naik M., Singh M.K., [Empirical and Theoretical Correlations on Viscosity of Nanofluids: A Review](#), *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **25**: 670-686 (2013).
- [20] Akiner T., Ertürk H., Atalık K., [Prediction of Thermal Conductivity and Shear Viscosity of Water-Cu Nanofluids Using Equilibrium Molecular Dynamics](#), in *ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, American Society of Mechanical Engineers, (2013).
- [21] Sankar N., Mathew N.S., [Molecular Dynamics Modeling of Thermal Conductivity Enhancement in Metal Nanoparticle Suspensions](#), *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, **35**: 867-872 (2008).
- [22] Sachdeva P., [Molecular Dynamics Study of Thermal Conductivity Enhancement of Water-Based Nanofluids](#), in *University of Central Florida Orlando, Florida*, (2009).
- [23] Sarkar S., Selvam R.P., [Molecular Dynamics Simulation of Effective Thermal Conductivity and Study of Enhanced Thermal Transport Mechanism in Nanofluids](#), *J. Appl. Phys.* **102**: 074302 (2007).
- [24] Kang H., Zhang Y., Yang M., Li L., [Molecular Dynamics Simulation of Thermal Conductivity and Viscosity of a Nanofluid: Effect of Nanoparticle Aggregation](#), in *ASME 2011 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, *American Society of Mechanical Engineers*, 273-281 (2011).
- [25] Kumar D.H., Patel H.E., Kumar V.R., Sundararajan T., Pradeep T., Das S.K., [Model for Heat Conduction in Nanofluids](#), *Phys. Rev. Lett.*, **93**: 144301 (2004).
- [26] Cui W., Shen Z., Yang J., Wu S., [Molecular Dynamics Simulation on Flow Behaviors of Nanofluids Confined in Nanochannel](#), *Case Stud. Therm. Eng.* **5**: 114-121 (2015).
- [27] Tammann G., [The Dependence of the Volume of Solutions on Pressure](#), *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschafts*, **17**: 620-636 (1895).
- [28] Tait P., [Physics and Chemistry of the Voyage of HMS Challenger](#), Vol. II, Part IV, Sci. Pap. LXI (2) (1900).

- [29] Dymond J., Malhotra R., [The Tait Equation: 100 Years](#), *Int. J. Thermophys.*, **9**: 941-951 (1988).
- [30] Sharma U.D., Kumar M., [Effect of Pressure on Nanomaterials](#), *Phys. B Condens. Matter*, **405**: 2820-2826 (2010).
- [31] S.P. Tan, M. Piri, [Equation-of-State Modeling of Confined-Fluid Phase Equilibria in Nanopores](#), *Fluid Phase Equilibria*, **393**: 48-63 (2015).
- [32] Rowlinson J.S., Widom B., "Molecular theory of capillarity", Courier Corporation, (2013).
- [33] Vajjha R.S., Das D.K., Mahagaonkar B.M., [Density Measurement of Different Nanofluids and Their Comparison with Theory](#), *Petrol. Sci. Technol.*, **27**: 612-624 (2009).
- [34] Yousefi F., Amoozandeh Z., [A New Model to Predict the Densities of Nanofluids Using Statistical Mechanics and Artificial Intelligent Plus Principal Component Analysis](#), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **25**: 1273-1281 (2017).
- [35] Karimi H., Yousefi F., [Application of Artificial Neural Network-Genetic Algorithm \(ANN-GA\) to Correlation of Density in Nanofluids](#), *Fluid Phase Equilibria*, **336**: 79-83 (2012).
- [36] Hosseini S.M., Alavianmehr M.M., Moghadasi J., [Application of Perturbed Hard-Sphere Equation of State to the Study of Volumetric Properties of Nano-Fluids](#), *Fluid Phase Equilibria*, **423**: 181-189 (2016).
- [37] Tao F.M., Mason E., [Statistical-Mechanical Equation of State for Nonpolar Fluids: Prediction of Phase Boundaries](#), *The Journal of chemical physics*, **100**: 9075-9087 (1994).
- [38] Ihm G., Song Y., Mason E., [Equation of State for Mixtures of Non-Polar Molecular Fluids](#), *Molecular Physics*, **75**: 897-915 (1992).
- [39] Ihm G., Song Y., Mason E., [Strong Principle of Corresponding States: Reduction of a PVT Surface to a Line](#), *Fluid phase equilibria*, **75**: 117-125 (1992).
- [40] Papari M.M., Hosseini Bab Anari E., Moghadasi J., [Modeling Associated fluids Using Tao and Mason's Equation of State](#), *High Temp. High Pressures*, **39**: 307-319 (2010).
- [41] Zolfaghari H., Yousefi F., [Thermodynamic Properties of Lubricant/Refrigerant Mixtures Using Statistical Mechanics and Artificial](#), *International Journal of Refrigeration*, **80**: 130-144 (2017).
- [42] Yousefi F., Moghadasi J., Papari M.M., Campo A., [Extension of Tao–Mason Equation Ofstate to Mixtures: Results for PVTx Properties of Refrigerants Fluid Mixtures](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**: 5079-5084 (2009).
- [43] Alavianmehr M.M., Pahlavan F., Moghadasi J., Hosseini S.M., [Modeling Thermodynamic Properties of Refrigerants from New Version of Tao-Mason Equation of State](#), *International Journal of Refrigeration*, **45**: 100-106 (2014).
- [44] Papari M.M., Nejabat R., Moghadasi J., Campo A., [Modification of Tao-Mason Equation of State: Application to Refrigerant Fluids](#), *International Journal of Refrigeration*, **34**: 268-274 (2011).
- [45] Kiani M., Papari M. M., Nowruzian Z., Moghadasi J., [Application of Modified Tao-Mason Equation of State to Refrigerant Mixtures](#), *Korean Journal of Chemical Engineering*, **32**: 1361-1368, (2015).

- [46] Papari M. M., Moghadasi J., Fadaei F., Campo A., [Modeling Vapor-Liquid Equilibrium of Various Binary Mixtures with a Statistically Based Equation of State](#), *Journal of Molecular Liquids*, **165**: 87-93 (2012).
- [47] Alavianmehr M.M., Hosseini S.M., Amighi S., [Volumetric Properties of Ionic Liquids and Their Binary Mixtures from Improved Tao–Mason Equation of State](#), *Journal of Molecular Liquids*, **191**: 166-171 (2014).
- [48] Yousefi F., Karimi H., [Modification of Tao–Mason Equation of State to Ionic Liquids](#), *Ionics*, **18** 135-142 (2012).
- [49] Yousefi F., [Correlation of Volumetric Properties of Binary Mixtures of Some Ionic Liquids with Alcohols Using Equation of State](#), *Ionics*, **18**: 769-775 (2012).
- [50] Yousefi F., Karimi H., Papari M. M., [Extension of Tao-Mason Equation of State to Heavy n-Alkanes](#), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **21**: 894-900 (2013).
- [51] Karimi H., Yousefi F., Papari M.M., [Prediction of Volumetric Properties \(p-v-T\) of Natural Gas Mixtures Using Extended Tao-Mason Equation of State](#), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **19**: 496-503 (2011).
- [52] Kiani M., [Equation of State for Polymers Based on Crystallization Data](#), *Journal of Molecular Liquids*, **225**: 672-678, (2017).
- [53] Kiani M., Papari M.M., Behjatmanesh-Ardakani R., Moghadasi J., Boushehri A., [Modification of Tao-Mason Equation of State: Application to Polymer Melts](#), *Physics and Chemistry of Liquids*, **52**: 17-25 (2014).
- [54] Papari M.M., Behjatmanesh-Ardakani R., Kiani M., Moghadasi J., Campo A., [Equation of State for Polymers Based on Glass Transition Data](#), *Colloid and Polymer Science*, **289**: 1081-1087 (2011).
- [55] Yousefi F., Karimi H., Gomar M., [Volumetric Properties of Polymer Blends from Tao–Mason equation of state](#), *Polym. Bull.*, **70**: 1445-1455 (2013).
- [56] Yousefi F., Karimi H., Gomar M., [Ability of Analytical and Artificial Approaches for Prediction of the Volumetric Properties of Some Polymer Blends](#), *Fluid Phase Equilibria*, **355**: 92-98 (2013).
- [57] Yousefi F., Karimi H., [P–V–T Properties of Polymer Melts Based on Equation of State and Neural Network](#), *European Polymer Journal*, **48**: 1135-1143 (2012).
- [58] Kiani M., Papari M.M., Behjatmanesh-Ardakani R., Moghadasi J., Boushehri A., [Modification of Tao-Mason Equation of State: Application to Polymer Melts](#), *Physics and Chemistry of Liquids*, **52**: 17-25 (2014).
- [59] Yousefi F., [Modeling the Volumetric Properties of Polymer Melts Using Equation of State](#), *High-Temperature High Pressure*, **42**: 211-226 (2013).
- [60] Yousefi F., Karimi H., Alekasir E., Shishebor M., [Prediction of Thermodynamic Behavior of Copolymers Using Equation of State and Artificial Neural Network](#), *Colloid and Polymer Science*, **293**: 75-87 (2015).

- [61] Yousefi F., Shishebor M., [Modeling the Thermodynamic Behavior of Copolymers Using Equation of State](#), *Polymer Bulletin*, **71**: 2769-2785 (2014).
- [62] Yousefi F., Karimi H., Gandomkar Z., [Equation of State and Artificial Neural Network to Predict the Thermodynamic Properties of Pure and Mixture of Liquid Alkali Metals](#), *Fluid Phase Equilibria*, **370**: 43-49 (2014).
- [63] Tao F.-M., Mason E.A., [Statistical–Mechanical Equation of State for Nonpolar Fluids: Prediction of Phase Boundaries](#), *The Journal of Chemical Physics*, **100**: 9075-9085 (1994).
- [64] Papari M.M., Kiani M., Moghadasi J., [Performance Assessment of Tao–Mason Equation of State: Results for Vapor-Liquid Equilibrium Properties](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **17**: 667-674 (2011).
- [65] Papari M.M., Kiani M., Moghadasi J., Behjatmanesh-Ardakani R., [Application of Tao–Mason equation of state to light fluids](#), *Physics and Chemistry of Liquids*, **50**: 113-120 (2012).
- [66] Sengupta A., Sarkar C.K., "Introduction to Nano: Basics to Nanoscience and Nanotechnology", Springer Verlag (Berlin/Heidelberg) (2015).
- [67] Rieth M., Schommers W., "Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology", American Scientific Publishers, Chapter 16, PP: 1–45, (2005).
- [68] Kiani M., [Equation of State for Polymers Based on Crystallization Data](#), *Journal of Molecular Liquids*, **225**: 672-678 (2017).
- [69] Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C., [Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids](#), *The Journal of Chemical Physics*, **54**: 5237-5247 (1971).
- [69] Ihm G., Song Y., Mason E., [Equation of State For Mixtures of Non-Polar Molecular Fluids](#), *Molecular Physics*, **75**: 897-915 (1992).
- [71] Jones J., Sc. D., [On the Determination of Molecular Fields. II. from the Equation of State of a Gas](#), *Proceedings of the Royal Society A*, **106**: 463-477 (1924).
- [72] Jones J., Ingham A., [On the Calculation of Certain Crystal Potential Constants, and on the Cubic Crystal of Least Potential Energy](#), *Proceedings of the Royal Society A*, **107**: 636-653 (1925).
- [73] Lennard-Jones J.E., Cohesion, *Proceedings of the Physical Society*, **43**: 461-482 (1931).
- [74] Mie G., [Zur kinetischen Theorie Der Einatomigen Körper](#), *Annalen der Physik*, **316**: 657-697 (1903).
- [75] Morse P.M., [Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels](#), *Physical Review*, **34**: 57-64 (1929).
- [76] Lorentz H., [Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der Kinetischen Theorie der Gase](#), *Annalen der Physik*, **248**: 127-136 (1881).
- [77] Berthelot D., [Sur le Mélange des Gaz](#), *Compt. Rendus*, **126**: 1703-1706 (1898).
- [78] Saxena S., Gambhir R., [Second Virial Coefficient of Gases and Gaseous Mixtures on the Morse Potential](#), *Molecular Physics*, **6**: 577-583 (1963).
- [79] Wigner E., [On the Quantum Correction for Thermodynamic Equilibrium](#), *Physical Review*, **40**: 749 (1932).

- [80] Kirkwood J.G., *Statistical Theory of Low-Frequency Intermolecular Forces*, *The Journal of Chemical Physics*, **1**: 597-605 (1933).
- [81] Kirkwood J.G., *Quantum Statistics of Almost Classical Assemblies*, *Physical Review*, **45**: 116 (1934).
- [82] Ifeacho P.O., "Semi-conducting Metal Oxide Nanoparticles from a Low-Pressure Premixed H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar Flame: Synthesis and Characterization", Cuvillier Verlag, (2008).
- [83] Deiters U.K., Kraska T., "High-Pressure Fluid Phase Equilibria: Phenomenology and Computation", Oxford, UK, (2012).
- [84] Cabaleiro D., Pastoriza-Gallego M., Piñeiro M., Lugo L., *Characterization and Measurements of Thermal Conductivity, Density and Rheological Properties of Zinc Oxide Nanoparticles Dispersed in (Ethane-1, 2-diol+ Water) Mixture*, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **58**: 405-415 (2013).
- [85] Zafarani-Moattar M.T., Majdan-Cegincara R., *Effect of Temperature on Volumetric and Transport Properties of Nanofluids Containing ZnO Nanoparticles Poly (Ethylene Glycol) and Water*, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **54**: 55-67 (2012).
- [86] Eslami H., Papari M.M., Boushehri A., *On the Equation of States for Quantum Fluid Mixtures*, *Journal of the Physical Society of Japan*, **70**: 1015-1018 (2001).
- [87] Saltelli A., Annoni P., *How to Avoid a Perfunctory Sensitivity Analysis*, *Environmental Modelling & Software*, *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, **25**: 1508-1517 (2010).
- [۸۸] وجدان سقین سرا، رقیه؛ غضنفر اقدم، مهسا، اثر نانوذره‌های منیزیم اکسید در ویژگی‌های حجمی و رئولوژیکی محلول‌های دارای پلی اتیلن گلیکول، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲)۳۷: ۴۵ تا ۶۰ (۱۳۹۷).
- [89] Erfan-Niya H., Izadkhan M-S, Moradkhani H., *Rheological Behavior of Water-Ethylene Glycol Based Graphene Oxide Nanofluids*, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **37(5)**: 177-187 (2018).
- [90] Eliassi A., Modarress H., Mansoori G.A., *Densities of Poly (ethylene glycol) + Water Mixtures in the 298.15– 328.15 K Temperature Range*, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **43**: 719-721 (1998).
- [91] Rodríguez G.A., Holguín A.R., Martínez F., Khoubnasab jafari M., Jouyban A., *Volumetric Properties of (PEG 400+ Water) and (PEG 400+ Ethanol) Mixtures at Several Temperatures Andcorrelation with the Jouyban-Acree Model*, *Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas*, **41**:187-202 (2012).
- [92] Cabaleiro D., Pastoriza-Gallego M.J., Gracia-Fernández C., Piñeiro M.M., Lugo L., *Rheological and Volumetric Properties of TiO<sub>2</sub>-Ethylene Glycol Nanofluids*, *Nanoscale Research Letters*, **8**: 286-299 (2013).
- [93] Dortmund Data Bank, 2017, www.ddbst.com.
- [94] Kell G., Whalley E., *Reanalysis of the Density of Liquid Water in the Range 0–150 C and 0–1 kbar*, *The Journal of Chemical Physics*, **62**: 3496-3503 (1975).



- [95] Muller E.A., Rasmussen P., [Densities and excess Volumes in Aqueous Poly \(ethylene glycol\) Solutions](#), *Journal of Chemical and Engineering Data*, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **36**: 214-217 (1991).
- [96] Mariano A., Pastoriza-Gallego M.J., Lugo L., Camacho A., Canzonieri S., Piñeiro M.M., [Thermal Conductivity, Rheological Behaviour and Density of Non-Newtonian Ethylene Glycol-Based SnO<sub>2</sub> Nanofluids](#), *Fluid Phase Equilibria*, **337**: 119-124 (2013).
- [97] Mariano A., Pastoriza-Gallego M.J., Lugo L., Mussari L., Piñeiro M.M., [Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ethylene Glycol-Based Nanofluids: Thermal Conductivity, Viscosity and High-Pressure Density](#), *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **85**: 54-60 (2015).
- [98] Pastoriza-Gallego M., Casanova C., Legido J.a., Piñeiro M., [CuO in Water Nanofluid: Influence of Particle Size and Polydispersity on Volumetric Behaviour and Viscosity](#), *Fluid Phase Equilibria*, **300**: 188-196 (2011).