

01.4;05.3;06.1;08.1;14.1

Размерный эффект при фазовом равновесии жидкость—жидкость в трехкомпонентной системе

© В.Б. Федосеев

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 4 июня 2020 г.

В окончательной редакции 19 октября 2020 г.

Принято к публикации 25 октября 2020 г.

Размерные эффекты при фазовых превращениях в системах субмикро- и нанометрового размера проявляются в существенном изменении фазовых диаграмм. Построение фазовых диаграмм тройных и многокомпонентных систем малого объема пока не освоено. На примере раствора анилин—метилциклопентан—гексан методами химической термодинамики смоделировано влияние размера частиц (капель) на область расслаивания капель с core—shell-конфигурацией радиусом 100 и 50 nm при температуре 25 и 45 °C. Для этой системы уменьшение объема приводит к изменению области гетерогенности, появлению метастабильных состояний, отсутствующих в макрофазах, а также к росту термодинамической устойчивости гомогенного раствора малорастворимых компонентов.

Ключевые слова: размерный эффект, фазовые равновесия, расслаивание, тройная система, структура ядро—оболочка.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.03.50573.18409

Фазовые превращения в малом объеме вещества обладают рядом характерных особенностей, актуальных для развития спрей-технологий и золь-гель-методов производства функциональных и конструкционных наноматериалов. Некоторые из них известны достаточно давно и детально описаны для индивидуальных веществ [1] и бинарных смесей [2–4]. В виде размерных эффектов эти особенности проявляются в изменении взаимной растворимости компонентов, появлении метастабильных фаз и смещении температур фазовых переходов [1–4], а также в изменении магнитных [5], каталитических [6] и других свойств. На фазовых диаграммах это проявляется как смещение и деформация линий фазовых равновесий (ликвидус, солидус, бинадали и др.), причем величина смещения по температуре может достигать сотен градусов. Из-за этого огромный массив справочных данных о диаграммах состояния перестает быть надежным инструментом при работе с объектами нанотехнологии. Эта проблема осложняется зависимостью фазового состояния наносистем от формы [7–9] и химического состава [10], что делает необходимым моделирование фазовых равновесий для каждого конкретного случая.

Построение фазовых диаграмм методами химической термодинамики для бинарных смесей в системах малого объема описано во многих работах [2–12]. Для тройных и многокомпонентных систем подобные построения пока практически не описаны. В настоящей работе представлены фазовые диаграммы, демонстрирующие размерный эффект для трехкомпонентных расслаивающихся растворов, описываемых уравнением состояния NRTL (non-random two liquid). Моделирование основано на анализе минимумов функции Гиббса методами равновесной химической термодинамики.

Описывающая трехкомпонентную систему термодинамическая модель не имеет принципиальных отличий от применяемой для бинарных смесей [5,6,9–12]. Также предполагается, что в системах малого объема в гетерогенном состоянии одна из фаз существует в виде единичного сферического включения (core-фаза), окруженного шаровым слоем сосуществующего раствора (shell-фаза). В этом случае условия сохранения количества вещества однозначно связывают объем фаз, радиус и площадь внешней и межфазной границы, концентрации компонентов в сосуществующих фазах и суммарное количество молей каждого компонента в системе.

Функция Гиббса рассматриваемой системы складывается из энергии компонентов в каждой из сосуществующих фаз и энергии межфазных границ, которая вычислялась с учетом состава фаз с использованием линейной аппроксимации [11]. Для анализа состояния системы энергия Гиббса

$$G = \frac{\sum_i \sum_j n_{ij} \mu_{ij} + \sigma_s A_s + \sigma_{cs} A_{cs}}{\sum_i \sum_j n_{ij}},$$

$$\mu_{ij} = \mu_{ij}^0 + RT [\gamma_i(x_{ij}) x_{ij}], \quad (1)$$

где $i = 1, 2, 3$ — номер компонента; $j = c, s$ обозначает фазу (core, shell); n_{ij} и $x_{ij} = n_{ij} / \sum n_{ij}$ — число молей и мольная доля; μ_{ij} и μ_{ij}^0 — химический и стандартный химический потенциал компонента i в фазе j ; $\gamma_i(x_{ij})$ — коэффициент активности; σ_s и σ_{cs} — поверхностные натяжения на внешней (shell) и внутренней (core—shell) границах раздела; A_{cs} , A_s — площади поверхности core- и shell-фаз, последняя соответствует поверхности системы.

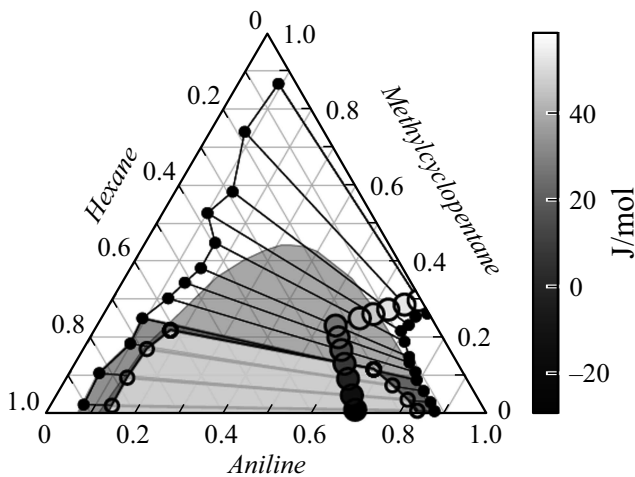


Рис. 1. Фазовая диаграмма анилин–метилциклопентан–гексан для макросистемы и сферических капель радиусом 100 нм при 45°C. Состав раствора показан большими кружками, цвет которых соответствует энергии фазового перехода $\Delta_{r,G}$ (шкала справа).

Функция Гиббса при заданном составе системы n_i ($n_i = n_{ic} + n_{is}$) является функцией трех независимых переменных n_{ic} — числа молей компонентов, перешедших в core-фазу. Равновесным состояниям соответствуют минимумы функции Гиббса, в которых состав и объем сосуществующих фаз полностью определены величинами n_i , n_{ic} и свойствами компонентов (плотность, молярная масса). При поиске минимумов использовалась трехмерная сетка n_{ic} , в узлах которой вычислялась функция (1). Шаг сетки Δn_{ic} обеспечивал точность локализации минимумов до 2–3%. Это нарушает гладкость бинадалей, что при особой необходимости устранялось уточнением положения минимума (пересчет в окрестности минимума с уменьшением шага сетки).

В настоящей работе в качестве примера рассмотрена смесь анилин–метилциклопентан–гексан, образующая в зависимости от температуры диаграммы разного типа [13]. Параметры NRTL этой системы приведены в [14], молярные объемы и поверхностное натяжение компонентов являются справочными величинами.

Для core–shell-конфигурации энергия Гиббса может иметь два минимума с разным составом фаз и термодинамическими характеристиками [12]. Для смеси анилин–метилциклопентан–гексан основным и наиболее выгодным состоянием является образование core-фазы с высоким содержанием анилина, имеющего в рассматриваемой смеси наиболее высокое поверхностное натяжение. Полное смачивание core-фазы раствором гексана делает конфигурацию core–shell в этом состоянии наиболее устойчивой. Состояние с высоким содержанием анилина в оболочке (shell-фазе) метастабильно. Оно тоже термодинамически устойчиво, однако при случайном разрыве оболочки раствор анилина соберется в каплю (janus-конфигурация), которая после смачивания

сосуществующим раствором гексана либо перейдет в более выгодное положение core-фазы, либо полностью растворится, если оба гетерогенных состояния метастабильны.

С уменьшением размера частиц (далее капля) область расслаивания основного и метастабильного состояния меняется по-разному (рис. 1–3). На осях указаны мольные доли компонентов, на всех диаграммах серым цветом выделена область гетерогенности макросистемы, на которую наложены ноды гетерогенных состояний core–shell конфигурации каплей радиусом 100 нм (рис. 1, 3) и 50 нм (рис. 2).

Состав раствора показан большими кружками, цвет которых соответствует изменению энергии Гиббса ($\Delta_{r,G}$) при расслаивании раствора. Через них проходят

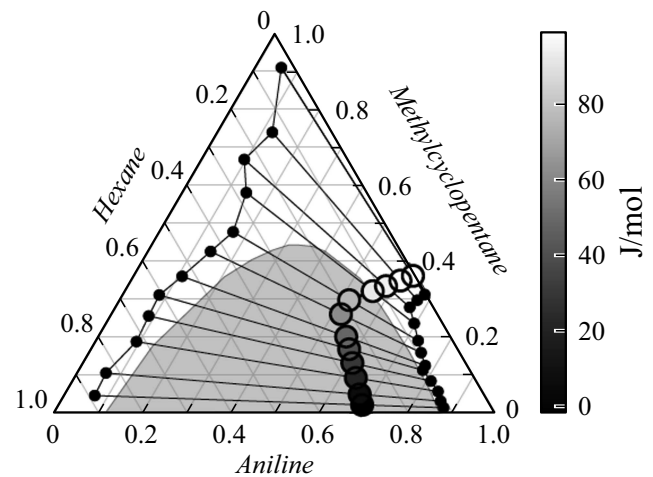


Рис. 2. Фазовая диаграмма смеси анилин–метилциклопентан–гексан при 45°C для каплей радиусом 50 нм. Состав раствора показан большими кружками, цвет которых соответствует энергии Гиббса фазового перехода $\Delta_{r,G}$ (шкала справа).

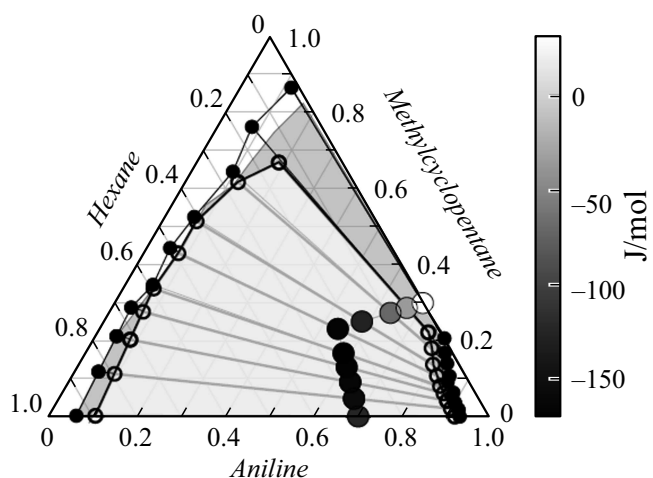


Рис. 3. Фазовая диаграмма смеси анилин–метилциклопентан–гексан при 25°C для каплей радиусом 100 нм. Состав раствора показан большими кружками, цвет которых соответствует энергии Гиббса фазового перехода $\Delta_{r,G}$ (шкала справа).

ноды соответствующих стабильных или метастабильных состояний. Указание состава важно, так как от него зависит длина и положение концов нод, отображающих состав сосуществующих фаз. Для бинарных систем этот эффект описан в [10]. Маленькими темными кружками обозначено основное гетерогенное состояние с преобладанием анилина в core-фазе. В темной области оно соответствует глобальному термодинамическому равновесию ($\Delta_r G < 0$). Вне этой области основное состояние метастабильно ($\Delta_r G > 0$). Средними кружками отмечено метастабильное состояние с преобладанием анилина в shell-фазе. Область существования этого метастабильного состояния имеет наиболее светлую окраску на рис. 1 и пропадает с уменьшением радиуса капель (рис. 2).

Для капель радиусом 50 nm все гетерогенные состояния метастабильны ($\Delta_r G > 0$). При этом глобальному термодинамическому равновесию соответствует гомогенный раствор малорастворимых компонентов (рис. 2).

С уменьшением размера капель область гетерогенности состояний с анилином в core-фазе расширяется, а сосуществующие фазы содержат более чистые растворы анилина и гексана. Такому разделению компонентов способствует диффузионный перенос компонента с большим поверхностным натяжением (анилин) в фазу с меньшей площадью поверхности, что понижает вклад поверхностной энергии в энергию Гиббса.

Подобные закономерности воспроизводятся и при 25°C (рис. 3). Можно отметить существование устойчивых метастабильных гетерогенных состояний, далеких от области гетерогенности макросистемы (рис. 1, 2), возникающих в каплях с радиусом менее 1 μm . Для метастабильных гетерогенных состояний величина $\Delta_r G$ может быть заметно выше нуля. В этом случае распад гомогенного раствора термодинамически невыгоден и маловероятен. Однако все компоненты рассматриваемой системы обладают летучестью, поэтому метастабильные состояния могут возникать в процессах быстрого испарения или конденсации капель.

Описанные размерные эффекты существенно меняют область гетерогенности, условия расслаивания, взаимную растворимость компонентов и сопровождаются появлением метастабильных состояний, отсутствующих в макросистемах. Предварительные оценки позволяют утверждать, что описанные закономерности имеют общую природу и воспроизводятся для различных тройных смесей, например для неорганических веществ, представленных регулярными растворами, или полимерсодержащих композиций, описываемых уравнениями Флори–Хаггинса. Системы, подобные модельной, широко используются в органическом синтезе, производстве красителей, процессах экстракции, а повышение растворимости или создание гомогенных растворов и сплавов взаимно малорастворимых веществ является актуальной проблемой материаловедения и медицины.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМХ РАН и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-43-520034-р_поволжье_а).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.И. Петров, *Физика малых частиц* (Наука, М., 1982).
- [2] T. Tanaka, S. Hara, Z. Metallkunde, **92** (11), 1236 (2001).
- [3] J. Lee, J. Park, T. Tanaka, Calphad, **33** (2), 377 (2009). DOI: 10.1016/j.calphad.2008.11.001
- [4] L.H. Liang, D. Liu, Q. Jiang, Nanotechnology, **14** (4), 438 (2003). DOI: 10.1088/0957-4484/14/4/306
- [5] А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина, Письма в ЖТФ, **46** (14), 6 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.14.49657.18281
- [6] А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, Кинетика и катализ, **60** (3), 334 (2019). DOI: 10.1134/S0453881119030134
- [7] H. Peng, W. Qi, S. Li, W. Ji, J. Phys. Chem. C, **119** (4), 2186 (2015). DOI: 10.1021/jp510725a
- [8] G. Guisbiers, R. Mendoza-Pérez, L. Bazán-Díaz, R. Mendoza-Cruz, J.J. Velázquez-Salazar, M. José-Yacamán, J. Phys. Chem. C, **121** (12), 6930 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09115
- [9] А.В. Шишулин, А.В. Шишулина, в сб.: *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов* (ТГУ, Тверь, 2019), вып. 11, с. 380–388. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.380
- [10] А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, Неорган. материалы, **55** (1), 16 (2019).
- [11] А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, ЖТФ, **90** (3), 358 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2021.03.50573.18409
- [12] В.Б. Федосеев, ФТТ, **57** (3), 585 (2015).
- [13] B.D.V. Darwent, C.A. Winkler, J. Phys. Chem., **47** (6), 442 (1943). DOI: 10.1021/j150429a005
- [14] H. Binous, F. Shehzad, A. Housseine, A. Bellagi, *Effect of temperature on solubility of anilin–methylcyclopentane–hexane system* (2015) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://demonstrations.wolfram.com/EffectOfTemperatureOnSolubilityOfAnilineMethylcyclopentaneHe/>