КОРРЕЛЯЦИЯ ФАКТОРИ ВА СУЮҚЛИКЛАРДА СОДИР БЎЛУВЧИ ЖАРАЁНЛАРНИ ЎРГАНИШ ИСТИҚБОЛЛАРИ

А.Артиқов

Суюқликлар молекуляр тузилишлари, уларда содир бўлувчи ассоциацияланиш ва комплекслар ҳосил бўлиши механизмларининг стерик факторларга боғлиқлиги циклик бирикмалар молекулаларнинг Стюарт моделларида мукаммал ўрганилди ва шундай тажрибалар асосида циклик бирикмалар учун мавжуд назариялар (Онзагер-Кирквуд-Фрёлих)да кўриб чиқилмаган қатор моделлар таклиф қилинди. Бир атомли алициклик спиртлар бўйича экспериментал тадқиқотлар натижалари ушбу моделлар ёрдамида назарий ҳисоблаб топилган катталиклар билан мос келиши кузатилди.

***Калит сўзлар**: ассоциация, комплекслар, стерик факторлар, Стюарт моделлари, алициклик спиртлар.*

Исследовано влияние стерических факторов на процессы ассоциации и комплексообразования в некоторых алициклических одноатомных спиртах с помощью Стюартовских моделей, не рассмотренных ранее в существующих теориях (Онзагера-Кирквуда-Фрелиха). Наблюдается соответствие в результатах экспериментальных исследований и рассчитанных параметров в рамках предложенных моделей для одноатомных алициклических спиртов.

***Ключевые слова**: ассоциация, комплексы, стерические факторы, Стюартовские модели, алициклические спирты.*

The article studies the influence of steric factors on the processes of Association and Chelation in some alicyclic alcohols monoatomic use Stuart models not previously considered in existing theories (Onsager-Kirkwood-Frolich). There is a good correspondence in the results of the pilot studies and calculated parameters within the proposed models for monoatomic alicyclic alcohols.

***Keywords**: association, complexes, cyclic compounds, correlation factor alicyclic alcohols.*

Маълумки, энг замонавий назариялар асосида бирор физик жараён моҳиятини тўғри тушуниш учун, аввало, муайян жараёнлар ҳақидаги классик тасаввурларга таяниш, қиёслаш, янги ғоя ёки назариянинг классик тасаввурлардан афзал томонларини таҳлил қилиш керак бўлади. Қолаверса, классик тасаввурлар содда ва реалликка жуда яқин бўлади.

Физика фани ўз тараққиётининг барча босқичларида, аввало, моддалар тузилишини, уларнинг микроскопик ва макроскопик хоссалари ўзаро боғланишлари қонуниятларини, уларда содир бўлувчи физикавий жараёнлар механизмларини, кинетикасини ва улардан маиший ҳаётда қандай фойдаланиш масалаларини ўрганиш билан шуғулланиб келмоқда. Шундай мақсадли тадқиқотлар бугунги нанофизика, астрофизика ва физик материалшунослик каби кўплаб фан соҳаларининг пайдо бўлиши ва ривожланишига олиб келди.

Иккинчи томондан, энг содда физик катталикларни ўлчаш, уларнинг турли физик шарт-шароитларга боғлиқликларини ўрганиш орқали физика фани бугунги кунда ҳам моддаларнинг янги хусусиятларини ва уларнинг қўлланиш соҳаларини кашф қилиб бормоқда. Фанлар тараққиёти эса уларнинг интеграциясига ва бир-бирларини янада ривожлантиришига олиб келмоқда.

Суюқликлар молекуляр тузилишларининг эксперимантал ва назарий тадқиқотлари дастлаб Клаузус, Мосотти, Онзагер, Кирквуд, Фрелих ва бошқа қатор классик олимлар томонидан олиб борилган. Бу тадқиқотлар муҳитнинг диэлектрик сингдирувчанлиги ε ни ўлчашга асосланган бўлса-да, моддаларда содир бўлувчи ассоциацияланиш ва комплекслар ҳосил бўлишининг механизмлари ва кинетикасини ўрганиш соҳасида бугунги кунда ҳам долзарб бўлиб келмоқда. Бу тадқиқотлар кейинроқ МДУ профессорлари М.И.Шахпаронов, В.А.Дуров ва уларнинг шогирдлари томонидан эксперимантал ва назарий жиҳатдан янада чуқурроқ ўрганилди.

Онзагер, Кирквуд ва Фрелих томонидан таклиф этилган назарияга кўра, суюқликлар тузилишини статик диэлектрик сингдирувчанлиги ε_s ни ўлчаш орқали ўрганиш мумкин. Бу назарияга кўра, бир компонентли суюқликлар учун молекулаларнинг диполь моментлари квадрати статистик катталик бўлиб, қуйидаги ифода орқали аниқланади:

$$< \mu^2 >= \mu_v^2 g^{eks} = \frac{9k_c \mathrm{T} V_m}{4\pi \mathrm{N}_A} \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_s \left(\varepsilon_\infty + 2\right)^2} \quad (1)$$

Бу ифодада $< \mu^2 >$ – молекула диполь моменти квадратининг ўртача статистик қиймати, g^e – Кирквуднинг корреляция фактори; V_m – моляр ҳажм, μ_v – молекуланинг вакуумдаги диполь моменти; κ_B – Больцман доимийси, ε_∞ – деформация натижасидаги қутбланиш билан боғлиқ бўлган диэлектрик киритувчанлик, ε_c – статик диэлектрик киритувчанлик.

Онзагер назариясига кўра g^e – корреляция фактори суюқлик молекулалари диполь моментлари ориентацияланишларининг ўзаро корреляцияларини характерлайди. Бу катталик молекулаларнинг қисқа вақт давом этувчи ўзаро таъсирлари билан боғлиқ бўлади. Бундай ҳолатда қуйидаги учта шарт ўринли бўлиши мумкин. Агар корреляция фактори $g < 1$ бўлса, суюқлик молекулаларининг диполлари антипараллел жойлашишга мойил эканлиги келиб чиқади. Аксинча, g>1 бўлган ҳолда эса суюқлик молекулаларида ассоциацияланиш рўй бераётганини ва молекулалар диполь моментлари асосан параллел йўналишга эга бўлиб қолишини ифодалайди. Агар корреляция фактори бирга яқин бўлса ($g \approx 1$), молекулалар диполь моментлари тартибсиз, бир-бирларини компенсация қиладиган ҳолатда жойлашиб қолишини кўрсатади.

Тажрибаларнинг кўрсатишича, O-H…O водород боғланишларини ҳосил қилувчи, яъни ассоциацияланувчи суюқликларда молекуляр ўзаро таъсирлар натижасида корреляция фактори –g бирдан анча катта бўлади ва температура ортиши билан монотон ҳолда 1 га интилиб, камайиб боради.

Демак, корреляция фактори g^e нинг қийматини (1) дан фойдаланиб ҳисоблаймиз

$$g^e = \frac{9k_c \mathrm{T} V_m}{4\pi \mathrm{N}_A} \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_s \left(\varepsilon_\infty + 2\right)^2} \quad (2)$$

Юқорида эслатилган назарияга кўра, корреляция фактори g^{T} ни қуйидаги ифодадан топиш мумкин.

$$g^{\mathrm{T}} = \frac{1}{\mu_v^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{C_o} < \mathrm{M}_n^2 > \quad (3)$$

Бу ифодада g^{T}- корреляция факторининг назарий ҳисобланадиган қиймати, C_n – n типдаги ассоциатларнинг моляр концентрацияси, $< \mu_n^2 > -n$ типдаги ассоциатлар диполь моменти квадратининг ўртача қиймати, C_o - мономер молекулаларга нисбатан олинган концентрация (моль/л). Унинг қиймати

$$C_0 = \sum_{n=1}^{\infty} n c_n \quad (4)$$

ифодадан аниқланади.

Ассоциацияланадиган суюқликларда содир бўлувчи жараёнлар механизмларини ўрганиш борасидаги назарий тадқиқотлар натижасида МДУ профессори В.А.Дуров томонидан димерлар ва кўп молекулали (n-мерлар) ассоциатлар учун (3) ифоданинг хусусий кўринишлари келтириб чиқарилган. Ўтказилган экспериментал тадқиқотлар ва кўплаб моддалар молекулаларининг Стюарт моддалар асосида ушбу тенглама ёрдамида ҳисоблаб топилган g^{T} ва экспериментал йўл билан аниқланган g^e ларнинг қийматлари ўлчаш аниқликлари даражасида жуда яхши мос келиши кузатилган.

Умумий ҳолда g^{T}ни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$g^{\mathrm{T}} = 1 + \frac{2c_1^2}{\mu_v^2 c_o} \vec{\mu}_v \{(\mathrm{K} \otimes \mathrm{E}_s)\left[\mathrm{E}_{sq} - c_1(\mathrm{K} \otimes \mathrm{E}_s)\right]^{-1} \|\mathrm{T}\|. \\ \left[\mathrm{E}_{sq} - c_1(\mathrm{K} \otimes \mathrm{E}_s)\|\mathrm{T}\|\right]^{-1} \cdot \left[\mathrm{E}_{sq} - c_1(\mathrm{K} \otimes \mathrm{E}_s)\right]^{-1} \left(\mathrm{I}_q \otimes \mathrm{E}_o\right)\} \quad (5)$$

Бу ерда $\hat{\overline{\mathrm{K}}} = \left[\mathrm{K}_1 \mathrm{K}_2 ... \mathrm{K}_q\right]$, $\tilde{\overline{\mu}}_v = \left[\mu_{v1} \mu_{v2} .. \mu_{vq}\right]$ ифодалар вектор сатрларни билдиради. T- матрица 3q*3q тартибидаги диагонал матрицадир.

Тенгламадан кўринадики, g^{T} нинг қиймати ассоциацияланиш жараёнининг термодинамик параметрларига, мувозанат константаси К га, ассоциациянинг тузилишига бевосита боғлиқ бўлган <T> матрицага, концентрация ва молекулалар диполь моментларига боғлиқ бўлади.

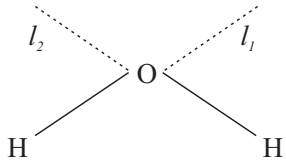
Мономерлар концентрацияси C_1, C_o ва молекулаларнинг ўртача ассоциацияланиш даражаси $\overline{n}$ каби катталиклар, ассоциация жараёнининг мувозанат доимийси К га боғлиқ бўлиб, қуйидаги формулалар билан ифадаланади:

$$C_o = C_1 + \sum_n \sum_{\{l_i\}} nc_{1(li)} = C_1 + C_2^2 \overline{\overline{K}}_1 \left(2E_q - KC_1\right)\left(E_q - KC_1\right)^{-2} I_q$$

$$C = C_1 + \sum_n \sum_{\{l_i\}} \ell_n \{li\} = C_1 + C_2^2 \overline{\overline{K}}_1 \left(E_q - KC_1\right)^{-2} \vec{I}_q$$

$$\bar{n} = \frac{C_o}{C} = \frac{1 + KC_1\left(2E_q - KC_1\right)\left(E_q - KC_1\right)^{-2} I_q}{1 + \overline{\overline{K}}C_1\left(E_1 - KC_1\right)^{-1} I_q}$$

Бу ерда $\overline{\overline{K}}_1 = \left[\underbrace{K_1 \ldots\ldots\ldots K_1}_{i}\right]$ вектор сатр, E_q - бирлик матрицани билдиради. Бу катталикларнинг қийматлари ассоциацияланиш жараёнида O-H…O водород боғланишларда корреляция бор ёки йўқлигига боғлиқ бўлади. Масалан, сув ва бир атомли спиртлар учун O-H…O боғланиш орқали ассоциацияланиш икки хил вазиятда амалга оширилади. Сув молекуласи



тасвирланган текисликда бу ҳолат юқорига йўналган бўлиб, улар ℓ_1, ℓ_2 ҳолатлар билан белгиланади. Бундай водород боғларининг энтальпияси ~14кЖ/моль га, баъзан эса ~36кЖ/моль қийматларга эга бўлишини тажрибалар тасдиқлайди. Занжирли n та ассоциатда водород боғларини ҳосил қила оладиган 2 n та ҳолат мавжуд бўлса-да, улардан фақат n тасигина боғланишни ҳосил қилиши кузатилди. Бу ҳолни $\{\ell i\}$ тўплам билан тасвирлаш мумкин. Бу ҳолатларнинг геометрик-стерик факторлари жуда кўплаб моддалар молекулаларининг Стюарт моделларида мукаммал ўрганилди ва шундай тажрибалар асосида циклик бирикмалар учун ассоциацияланиш ва комплекслар ҳосил бўлишининг қатор моделлари таклиф қилинди. Бир атомли алициклик спиртлар учун экспериментал тадқиқотлар натижаларининг ушбу назария асосидаги таҳлили кейинги мақолаларда эълон қилинади.

Адабиётлар:

1. Дуров В.А. О структуре и диэлектрических свойствах однокомпонентных жидких фаз. // Журн. физ.химии.- 1981.- т.55.- С.2833-2841.

2. Дуров В.А. К теории статической диэлектрической проницаемости жидких одноатомных спиртов. // Журн. физ.химии.- 1982.- т.56, № 2.- С.384-390.

3. Дуров В.А., Артыков А., Лифанова Н.В., Ромм Ф.А. К исследованию равновесных диэлектрических свойств и молекулярной структуры некоторых одноатомных алициклических спиртов и их растворов.- В кн.: Всесоюзная конференция по электрическим свойствам молекул.- Казань. 1982.- С.79.

4. Дуров В.А, Артыков А., Лифанова Н.В. Равновесные диэлектрические свойства жидких бинарных растворов циклогексана и его производных. // Журнал физ. хим.- 1986.- т. 60, №11.- С. 2740-2744

Андижон давлат университети,
2016 йил 25 июнда қабул қилинган
(Тақризчи: проф. И.Каримов)