

высаливаемого электролита при бесконечном разбавлении в смешанном растворе определяется исходной концентрацией высаливателя. Коэффициент активности электролита 1 при бесконечном разбавлении в присутствии макроколичеств высаливателя 2 будет равен

$$\gamma_{01} = \frac{\nu_{01} m_{01}^{00} \gamma_{01}^{00}}{\nu_2 m_2} \quad (10)$$

Если имеется два раствора, в одном из которых в качестве микрокомпонента присутствует вещество 1 и макрокомпонента — вещество 2, а в другом — наоборот, то при равных ионных концентрациях макрокомпонентов отношение коэффициентов активности микрокомпонентов в этих растворах выразится соотношением

$$\frac{\gamma_{01}}{\gamma_{02}} = \frac{\nu_{01} m_{01}^{00} \gamma_{01}^{00}}{\nu_{02} m_{02}^{00} \gamma_{02}^{00}} \quad (11)$$

Робинсон и Стокс в работе [2] для смешанных растворов соляной кислоты и хлористого натрия установили «парадоксальный результат: коэффициент активности соляной кислоты в растворе, содержащем фактически только хлорид натрия, почти равен коэффициенту активности хлорида натрия в растворе, содержащем только соляную кислоту».

Объяснение этого результата следует из уравнения (11). Коэффициенты активности микрокомпонентов в таких двух растворах будут близки, если будут близки их величины $\nu m^{00} \gamma^{00}$. Для растворов соляной кислоты и хлористого натрия их отношение в широких пределах концентраций близко к единице.

Выводы

1. Предлагается использовать в качестве критерия высаливающего действия электролитов их изоиэстические осмотические коэффициенты, коэффициенты активности рассчитываются по уравнению Микулина.

2. На основе использования понятия изоиэстического осмотического коэффициента получены некоторые соотношения и следствия, имеющие отношение к термодинамике простых смешанных растворов.

Поступила в Редакцию 18/X 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Сеченов. Собрание сочинений, Т. I. М., 1907.
2. Р. Робинсон, Р. Стокс. Растворы электролитов. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
3. М. А. Розен. «Атомная энергия», 2, 445 (1957).
4. Г. Харрис, Б. Оуэн. Физическая химия растворов электролитов. М., Изд-во иностр. лит., 1952.
5. В. М. Вдовенко, М. А. Рязанов. «Радио-химия», 7, 545 (1965).
6. Ю. Г. Фролов, Н. В. Гаврилов. «Труды Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева», 56, 61 (1967).
7. А. Б. Здановский. «Труды соляной лаборатории АН СССР», 6, 1 (1936).
8. Г. И. Микулин. Рефераты докладов V Украинской республиканской конференции по физической химии. Киев, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 177; Тезисы докладов Симпозиума по проблеме всаливания — высаливания жидкости из растворов. Каунас, Литовская сельскохозяйственная академия. 1963, стр. 17.
9. В. М. Вдовенко, М. А. Рязанов. «Радио-химия», 7, 31 (1965).
10. А. Н. Киргинцев. «Докл. АН СССР», 157, 396 (1964).

Влияние изотопного замещения на вязкость газов

Н. Е. МЕНАБДЕ

УДК 621.039.3

В работах [1—7] показано, что различие в физических свойствах изотопных аналогов обусловлено не только различием в их массах, но и неоднородностью их энергии межмолекулярного взаимодействия. Ввиду того что межмолекулярные силы связывают общие свойства газов, исследование влияния изотопного замещения на вязкость газов представляет значительный интерес.

Согласно теории явлений переноса в газах [8], повышение молекулярного веса M при замещении одного изотопа его тяжелым анало-

гом сопровождается увеличением коэффициента вязкости η пропорционально $M^{1/2}$. Между тем при сравнении экспериментальных данных вязкости изотопов водорода [9—11] с результатами теории наблюдается расхождение, что проявляется в отличии величины $(\eta_T/\eta_L)_{\text{эксп}}$ от $(M_T/M_L)^{1/2}$, где «Т» и «Л» означают тяжелый и легкий изотопы. Учет дифракционных эффектов [8] не только не приводит к согласию экспериментальных и теоретических данных при средних температурах ($T \approx 300^\circ \text{K}$), а наоборот, увеличивает расхождение. По-види-

Значения отношения коэффициентов вязкости для изотопных аналогов

Таблица 1

Температура, °C	$\rho_{\text{эксп}} = \eta_T/\eta_{\text{л}} [11]$			Коэффициент вязкости $\eta \times 10^{-6}$, г·см ⁻¹ сек ⁻¹								
				окись азота			аммиак			трифтористый бор		
	D ₂ /H ₂	Ne ²² /Ne ²⁰	N ₂ ¹⁵ /N ₂ ¹⁴	N ¹⁵ O ¹⁶	N ¹⁴ O ¹⁶	$\rho_{\text{эксп}}$	N ¹⁵ H ₃	N ¹⁴ H ₃	$\rho_{\text{эксп}}$	B ¹¹ F ₃	B ¹⁰ F ₃	$\rho_{\text{эксп}}$
20	1,392	1,047 ₃	1,021 ₆	192,85	189,90	1,0155	100,75	98,50	1,0229	166,60	165,40	1,0072
0	1,392	1,047 ₂	1,021 ₀	182,25	179,25	1,0156	93,95	91,85	1,0228	156,50	155,35	1,0072
-20	1,395	1,047 ₂	1,020 ₄	170,70	168,10	1,0155	86,50	84,60	1,0224	145,85	144,80	1,0072
-40	1,398	1,047 ₂	1,020 ₄	159,10	156,70	1,0153	79,35	77,60	1,0225	135,10	134,45	1,0071
-60	1,398	1,047 ₀	1,020 ₅	147,10	144,80	1,0158	72,30	70,72	1,0222	124,00	123,15	1,0069
-80	1,398	1,047 ₇	1,020 ₇	134,45	132,40	1,0155	—	—	—	—	—	—
-100	1,398	1,047 ₈	1,020 ₉	121,50	119,66	1,0159	—	—	—	102,05	101,45	1,0059
-120	1,395	1,048 ₀	1,021 ₄	108,09	106,40	1,0150	—	—	—	—	—	—
-140	1,388	1,047 ₄	1,020 ₉	94,45	93,00	1,0156	—	—	—	—	—	—
-160	1,386	1,045 ₉	1,021 ₇	80,00	78,80	1,0152	—	—	—	—	—	—
-180	1,382	1,046 ₀	1,018 ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-195	1,371	1,0390	1,016 ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—

тому, наиболее вероятной причиной этого расхождения является то, что при расчете коэффициентов вязкости изотопов различие в их силовых полях не учитывалось.

В настоящей работе приводятся результаты измерений коэффициентов вязкости следующих высокообогащенных изотопных газов, выполненные в определенном температурном режиме: изотопных аналогов окиси азота N¹⁴O¹⁶, N¹⁵O¹⁶ (с содержанием 99,6% N¹⁴ и 99,7% N¹⁵), при температуре +20 ÷ -160° C; аммиака N¹⁴H₃, N¹⁵H₃ (с содержанием 99,9% N¹⁴, 99,3% N¹⁵), при температуре +20 ÷ -70° C; трифтористого бора -B¹⁰F₃, B¹¹F₃ (с содержанием 98,5% B¹⁰, 97,8% B¹¹), при температуре +20 ÷ -100° C.

Измерения были выполнены методом колеблющегося диска, который обеспечивает довольно высокую точность относительных измерений вязкости газов. Степень обогащения и чистота образцов контролировалась с помощью масс-спектрометра. Общее количество примесей не превышало 0,4%. Как показали расчеты, такое количество примеси не вносит заметной погрешности в определение величин вязкости.

В табл. 1 приведены результаты измерений, а также величины отношения коэффициентов вязкости изотопных аналогов $\rho_{\text{эксп}} (\eta_T/\eta_{\text{л}})$ для различных температур. В этой же таблице даны величины $\rho_{\text{эксп}}$ в зависимости от температуры для изотопов водорода (H₂, D₂), неона (Ne²⁰, Ne²²) и азота (N₂¹⁴, N₂¹⁵), полученные ранее [11]. Из табл. 1 следует, что при замещении легкого изотопа его тяжелым аналогом, хотя вязкость и возрастает пропорционально

$M^{1/2}$, величина $\rho_{\text{эксп}}$ в случае H₂ — D₂, N₂¹⁴ — N₂¹⁵, N¹⁴H₃ — N¹⁵H₃ при учете ошибок измерения (табл. 2) меньше теоретического значения, равного $\rho_{\text{теор}} = (M_T/M_{\text{л}})^{1/2}$. Для остальных изотопных систем (Ne²⁰ — Ne²², N¹⁴O¹⁶ — N¹⁵O¹⁶, B¹⁰F₃ — B¹¹F₃) в пределах ошибок измерения относительной вязкости $\rho_{\text{эксп}} \approx \rho_{\text{теор}}$.

Кроме того, из табл. 1 видно, что величина $\rho_{\text{эксп}}$ в пределах погрешности измерения с по-

Значения относительной погрешности измерения коэффициентов вязкости

Таблица 2

Изотопные молекулы	Температура, °C	Относительная погрешность измерения вязкости, %	$\rho_{\text{эксп}}$	$\rho_{\text{классич}}$
H ₂ (D ₂)	20	0,10 (0,12)	1,393±0,006	1,414
	-195,8	0,20 (0,22)	1,371±0,008	
Ne ²⁰ , Ne ²²	20	0,06	1,0473±0,0012	1,0488
	-195,8	0,12	1,0390±0,0025	
N ₂ ¹⁴ , N ₂ ¹⁵	20	0,15	1,0212±0,0035	1,0350
	-195,8	0,20	1,0164±0,0045	
N ¹⁴ O ¹⁶ , N ¹⁵ O ¹⁶	20	0,07	1,0155±0,0010	1,0165
	-160	0,09	1,0152±0,0015	
N ¹⁴ H ₃ , N ¹⁵ H ₃	20	0,09	1,0226±0,0017	1,0288
	-70	0,12	1,0222±0,0022	
B ¹⁰ F ₃ , B ¹¹ F ₃	20	0,07	1,0072±0,0012	1,0074
	-100	0,10	1,0059±0,0020	

нижением температуры остается постоянной. Исключение составляют $H_2 - D_2$, Ne^{20} , Ne^{22} и в меньшей степени $N_2^{14} - N_2^{15}$, для которых, начиная с определенной для каждого вещества температуры (для $H_2 - D_2$ и $N_2^{14} - N_2^{15}$ с $T \approx -180^\circ C$ и $Ne^{20} - Ne^{22}$ с $T \approx -160^\circ C$), это отношение уменьшается, что можно объяснить заметным влиянием квантовомеханического эффекта (эффект дифракций), обусловленного различием масс изотопных аналогов [8].

В табл. 2 представлены данные о точности измерения относительной вязкости изотопных молекул и погрешности в определении величины $\rho_{\text{экср}}$ при двух крайних температурах, связанные с измерением логарифмического декремента затухания ($\pm 0,04\%$) периода колебания диска ($\pm 0,01\%$) и температуры опыта ($\pm 0,1^\circ C$). Экстраполяция экспериментальных данных вязкости к значениям для чистых компонентов показала, что ошибки в определении величины $\rho_{\text{экср}}$, связанные с наличием примесей изотопных аналогов в количестве 0,1–0,6% и около 3% для изотопной разновидности трехфтористого бора, незначительны. Для изотопов H_2 и D_2 , значения коэффициентов вязкости которых значительно различаются между собой (до 40%), наличие примеси изотопных аналогов около 0,2% занижает абсолютное значение $\rho_{\text{экср}}$ на 0,15% при $T = 20^\circ C$ и на 0,08% при $T = -195,8^\circ C$.

По температурной зависимости коэффициента вязкости рассчитывались эмпирические параметры ϵ/K и σ потенциальной функции (6–12) Леннарда — Джонса, где K — постоянная Больцмана.

Для полярных газов (окись азота, аммиак) определялись параметры функции, учитывающие дипольное взаимодействие:

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{2\mu^2}{r^3}.$$

При этом предполагалось, что дипольный момент μ для изотопных аналогов одинаков.

Расчеты параметров, которые проводились для температурного интервала, где $\rho_{\text{экср}} = \text{const}$, показали, что $(\epsilon/K)_T = (\epsilon/K)_L$; при этом $\sigma_T \approx \sigma_L$ для случая $\rho_{\text{экср}} \approx \rho_{\text{теор}}$ и $\sigma_T > \sigma_L$ для случая $\rho_{\text{экср}} < \rho_{\text{теор}}$. В табл. 3

приведены расчетные значения параметров ϵ/K и σ .

Значения ϵ/K и σ

Таблица 3

Газ	$\epsilon/K, ^\circ K$	$\sigma, \text{ \AA}$
H_2 D_2	$36,8 \pm 0,2$	$2,925 \pm 0,002$ $2,946 \pm 0,002$
N_2^{14} N_2^{15}	$91,5 \pm 0,2$	$3,680 \pm 0,002$ $3,707 \pm 0,002$
Ne^{20} Ne^{22}	$34,9 \pm 0,2$	$2,788 \pm 0,002$ $2,790 \pm 0,002$
$N^{14}O^{16}$ $N^{15}O^{16}$	$119,3 \pm 0,3$	$3,464 \pm 0,002$ $3,466 \pm 0,002$
$N^{14}H_3$ $N^{15}H_3$	$180,3 \pm 0,5$	$3,275 \pm 0,002$ $3,284 \pm 0,002$
$B^{10}F_3$ $B^{11}F_3$	$169,7 \pm 0,2$	$4,270 \pm 0,002$

Пользуюсь случаем выразить искреннюю благодарность И. Г. Гвердцителли за постоянный интерес к работе и обсуждение результатов.

Поступила в Редакцию 16/VIII 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Michels et al. Physica, **26**, No. 6, 393 (1960).
2. И. Б. Рабинович и др. «Докл. АН СССР», **120**, 566 (1958); **122**, 844 (1958).
3. R. Bell. Proc. Roy. Soc. A, **174**, 504 (1940).
4. J. de Boer. Physica, **10**, 357 (1943).
5. P. Beartshi, W. Kuhn. Helv. Chem. Acta, **40**, 1084 (1957).
6. H. Knaap, J. Veenaeker. Physica, **27**, 523 (1961).
7. A. K. Barua, A. Saran. Physica, **29**, 1393 (1963).
8. Дж. Гиршфельдер и др. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
9. A. Van Itterbeek et al. Physica, **5**, 938 (1938); **7**, 265 (1940); **24**, 557 (1958); **25**, 205 (1959).
10. J. Kestin, W. Leidenfrost. Physica, **25**, 1033 (1959).
11. Н. Е. Менабде. «Атомная энергия», **17**, 307 (1964); **19**, 453 (1965).