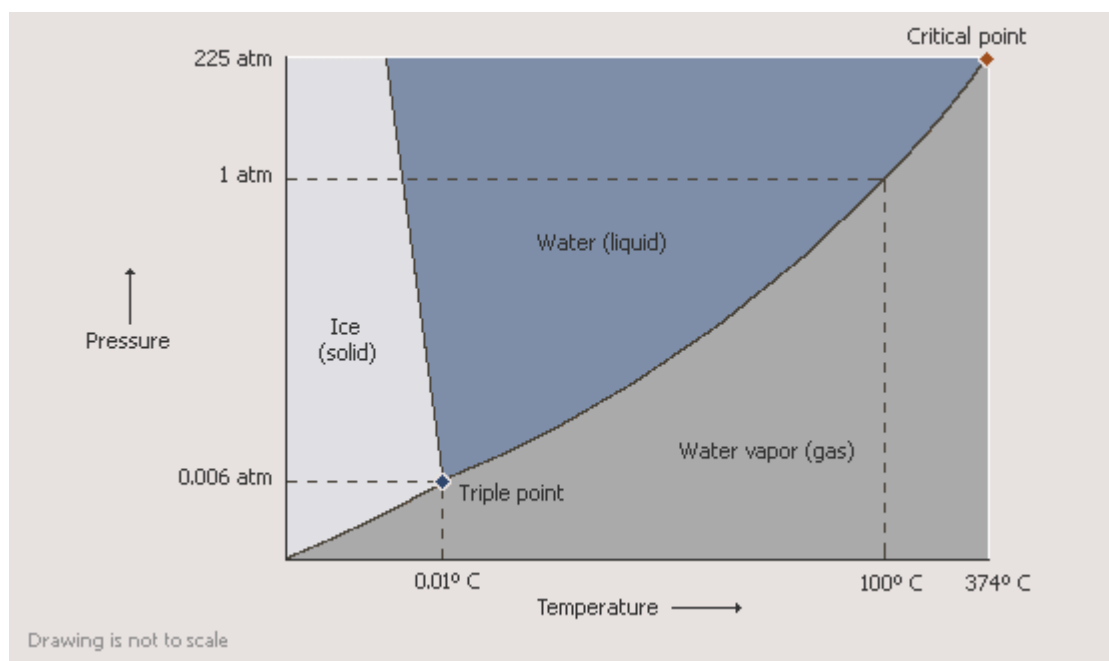


Задача 8. Дмитрий Иванович Менделеев – что кроме Периодического закона?

Решение

а) Речь идет о критической точке вещества. Д.И. Менделеев говорил о существовании «абсолютной температуры кипения» еще в 1860. Приводимое определение совпадает с современным. Т. Эндрюс ввел понятия критической температуры и критической точки в 1869 году.

б) На диаграмме состояния воды критической температурой заканчивается линия фазового равновесия «жидкость-пар» (см. рисунок).



в) Критическая температура рассчитывается из параметров уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

Для воды расчет дает

$$T_c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{8 \cdot 5.464 \cdot 101.3}{27 \cdot 8.314 \cdot 0.03049} = 647 \text{ K} = 374 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Мы видим, что оценка «абсолютной температуры кипения воды», сделанная Менделеевым, дает значение на 170 градусов выше современного.

2) Из массового соотношения компонентов раствора находим мольное:

$$\frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{W(\%)}{46}}{\frac{100 - W(\%)}{18}} = \frac{18W}{46(100 - W)}$$

На графике видны три точки излома при $W = 17.5, 46$ и 88% . Этим точкам соответствуют молярные отношения спирта к воде 1:12, 1:3, 3:1, то есть гидраты состава $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Менделеев считал, что в растворе существуют соединения спирта с водой, «гидраты спирта», трех указанных составов.

Однако, найденные Менделеевым особые точки не имеют отношения к составу водки. Для водки (объемное содержание спирта 40%) массовая доля спирта равна:

$$W\% = \frac{40 \cdot 0.794}{40 \cdot 0.794 + 60 \cdot 1.000} \cdot 100 = 34.6\%$$

В этой области на графике нет особых точек!

С точки зрения физической химии состав водки ничем не примечателен!