

11.

Fizikalna kemija u
XIX. stoljeću

Afinitet

ca 1200. Albertus Magnus – *affinitas* = težnja *tijela* k međusobnom spajanju

Od XVII. st. – ‘sila’ koja ‘pogoni’ kemijske reakcije

‘elektivni afinitet’ – uzrok različitog oslobađanja topline pri gorenju različitih tvari

1674. Boyle: ‘...and I have long thought , that, in divers case , the **quantity** of a menstruum may much more compensate its want of strength, than chemists are commonly aware of.’

↩	⊖	⊙	⊕	▽	⊖	⊕	SM	△	♀	♂	♀	☾	♂	☑	▽
⊖	2	♂	△	⊕	⊕	⊕	⊖	⊖	⊙	☾	♀	♂	☑	♂	▽
⊕	☑	♀	⊖	⊙	⊙	⊙	⊕	♂	☾	♀	PC	♀	☾	♀	⊖
▽	♀	♂	⊕	⊖	⊖	⊖	⊕	♀	♂						
SM	☾	♀	▽		⊕		⊕	♂	♀						
	♀	☾	♂		△			☾	♂						
			♀					☑	☑						
			☾					♀							
	⊙							⊙							

↩ Esprits acides.

⊖ Acide du sel marin.

⊙ Acide nitreux.

⊕ Acide vitriolique.

⊖ Sel alcali fixe.

⊕ Sel alcali volatil.

▽ Terre absorbante.

SM Substances metalliques.

♀ Mercure.

☑ Regule d'Antimoine.

⊙ Or.

☑ Argent.

♂ Cuivre.

♂ Fer.

♂ Plomb.

2 Etain.

♂ Zinc.

PC Pierre Calaminaire.

♂ Soufre mineral. [Principe.

△ Principe huileux ou Soufre.

⊕ Esprit de vinaigre.

▽ Eau.

⊖ Sel.

▽ Esprit de vin et Esprits ar.

Tablica afiniteta (Geoffroy, 1718.)

‘Nepotpunost’ kemijskih reakcija



DESCRIPTION
DE L'ÉGYPTE,
OU
RECUEIL
DES OBSERVATIONS ET DES RECHERCHES
QUI ONT ÉTÉ FAITES EN ÉGYPTE
PENDANT L'EXPÉDITION DE L'ARMÉE FRANÇAISE,
PUBLIÉ
PAR LES ORDRES DE SA MAJESTÉ L'EMPEREUR
NAPOLÉON LE GRAND.

I – PLANCHES.



A PARIS,
DE L'IMPRIMERIE IMPÉRIALE.

M. DCCC. IX.

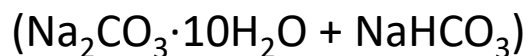




Claude Louis Berthollet (1748. – 1822.)



trona



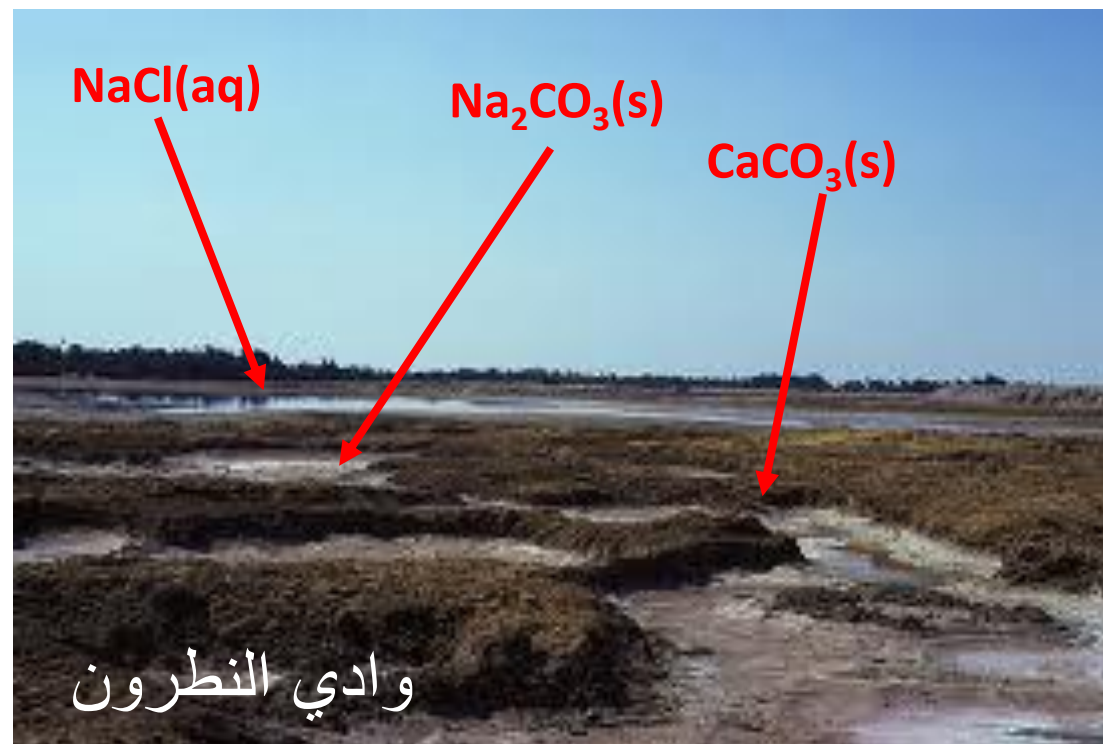
Nastajanje trone:



Taloženje kalcijeva karbonata:



**1803. – neke kemijske reakcije mogu ići ‘u oba smjera’
Kemijske reakcije mogu biti reverzibilne**



1842. (Henirich Rose) – Bertholletov princip djelotvornih masa nije nespojiv s zakonom stalnih omjera

1850. (Ludwig Wilhelmy) – *inverzija šećera*: brzina promjene zakretnog kuta proporcionalna trenutnoj količini saharoze u otopini

1855. (John Hall Gladstone) – reakcija željeza(III) i tiocijanata: *'a change in the mass of one of the binary compounds brings about a change in the amount of each of the other binary compounds, and that in a regularly progressive ratio'*

1857. (Canizzaro) / 1858. (Kekulé i Hermann Kopp) – 'iznimke' od Avogadrova pravila (PCl_5 , H_2SO_4 , NH_4Cl ,...) posljedica su (djelomične) disocijacije molekula u plinovitom stanju.

1862./3. (Berthelot i Léon Péan de Sainte-Gilles) – esterifikacija nikad nije potpuna već teži ravnotežnom stanju u kojem su sve komponente prisutne. Isto se stanje postiže hidrolizom estera. Brzina esterifikacije proporcionalna koncentraciji alkohola i koncentraciji kiseline.

Zakon o djelovanju masa

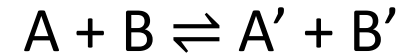


Portrait: W. H. Engelmann, Leipzig

Photographer: H. Riffert, Berlin

C. M. Guldberg. Waage

1864. / 1867. (Guldberg i Waage) – u reakciji



p i q su *aktivne mase* (= broj molekula u jedinici volumena) reaktanata, a p' i q' su aktivne mase produkata.

Sila koja uzrokuje pretvorbu A i B u A' i B' je

$$f = k \cdot p \cdot q,$$

a sila koja uzrokuje pretvorbu A i B u A' i B' je

$$f' = k' \cdot p' \cdot q'$$

(k i k' = 'koeficijenti afiniteta'), U ravnoteži sile su jednake pa je

$$k \cdot p \cdot q = k' \cdot p' \cdot q'$$

odnosno

$$(p \cdot q) / (p' \cdot q') = k' / k = K$$

1877. (Van't Hoff) – f i $f' \rightarrow v$ i v' = brzina reakcije; u ravnoteži

$$v - v' = 0$$

1884. *Le Chatélierovo načelo* (Henry Louis Le Chatelier)

Cato Maximilian Guldberg (1836.–1902.)

Peter Waage (1833.–1900.)

Termokemija

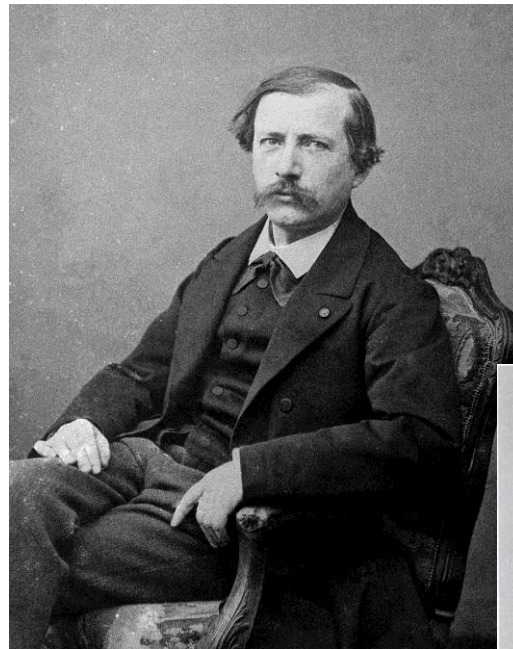
1840. (Hess) – ukupna toplina koja se razvije tijekom neke kemijske reakcije jednaka je bez obzira dogodila se reakcija u jednom koraku ili u više njih.

1858. (Kirchhoff) – $d\Delta H/dT = \Delta C_p$.

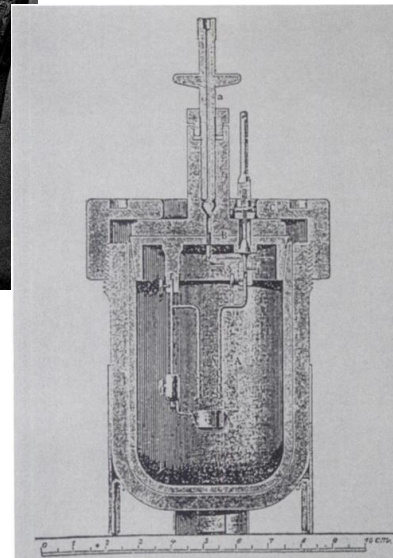
1850-ih – 1870-ih (Thomsen i Berthelot): toplina razvijena tijekom reakcije kao mjera za afinitet.



Germain Henri (Heinrich Hermann) **Hess**, (Герман Генрих Иванович Гесс; 1802.–1850.)



Pierre Eugène
Marcellin Berthelot
(1827.–1907.)



Hans Peter Jørgen
Julius Thomsen
(1826.–1909.)

Termodinamika

1798. (Rumford) – mehanički ekvivalent topline

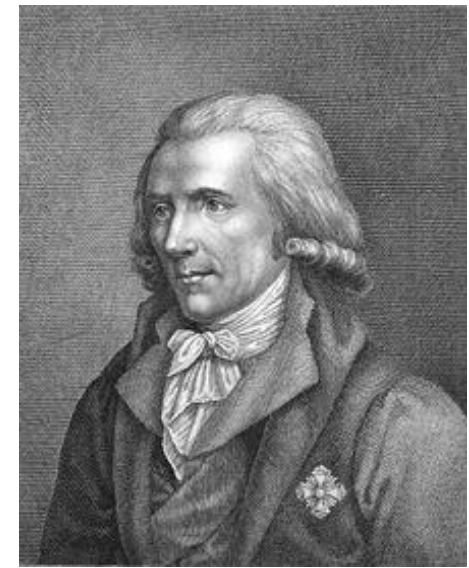
1824. (Carnot) – učinkovitost toplinskih strojeva je ograničena

1843. (Joule) – zakon očuvanja energije (1. stavak termodinamike)

1848. (Kelvin) – apsolutna temperatura

1854. (Clausius) – entropija (2. stavak termodinamike)

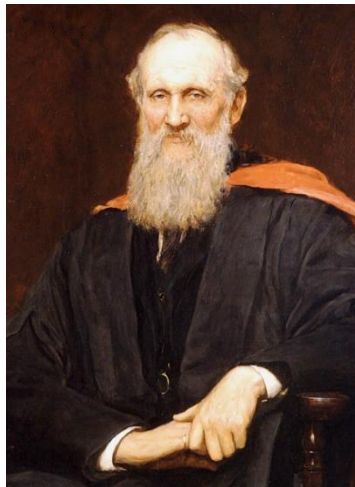
1877. (Boltzmann) – statistička definicija entropije



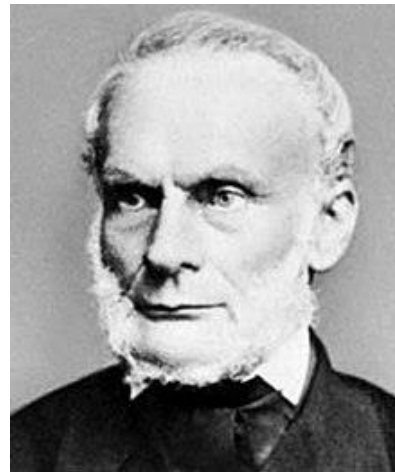
Sir Benjamin Thompson, **grof Rumford** (*Reichsgraf von Rumford*; 1753.–1814.)



James Prescott Joule
(1818.–1889.)



William Thomson, prvi
barun **Kelvin** od Laargsa
(1824.–1907.)



Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822.–1888.)



Ludwig Eduard Boltzmann
(1844.–1906.)



Nicolas Léonard **Sadi Carnot** (1796.–1832.)

Kemijska termodinamika

do 1866. (Deville) – disocijacija vode, CO_2 , SO_2 , HCl i CO pri visokim temperaturama

1873. (Horstmann) – primjena 2. stavka termodinamike u objašnjavanju reakcija disocijacije

1876. (Gibbs) – spajanje prvog i drugog stavka (veza unutrašnje energije i entropije), kemijski potencijal

1882. (Helmholtz) – mjera *afiniteta* nije toplina nego najveći mogući rad (*sobodna energija*)

1867./8. (Deville & Debray) – disocijacija CaCO_3 – tlak ovisi samo o temperaturi

1876. (Gibbs) – **pravilo fazâ** ($P + F = C + 2$)

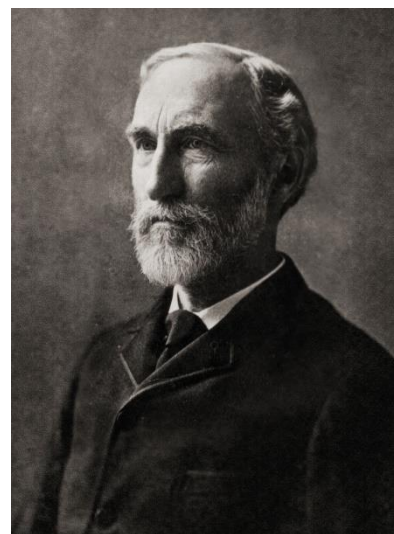
1884. (Bakhius Rozeboom) – hidrati sumporovodika: primjena pravila fazâ



Henri Étienne Sainte-Claire
Deville (1818–1881)



August Friedrich
Horstmann (1842–1929)



Josiah Willard Gibbs
(1839–1903)



Hermann Ludwig Ferdinand
von Helmholtz (1821–1894)

Otopine – koligativna svojstva

1748. (Jean-Antoine Nollet) – osmoza

1877. (Wilhelm Pfeffer) – umjetne polupropusne membrane za mjerenje osmotskog tlaka

1878.-82. (Raoult) – sniženje ledišta (umnožak sniženja ledišta otopine 1 g tvari u 100 g vode i M_r tvari je konstantan – ne ovisi o tvari)

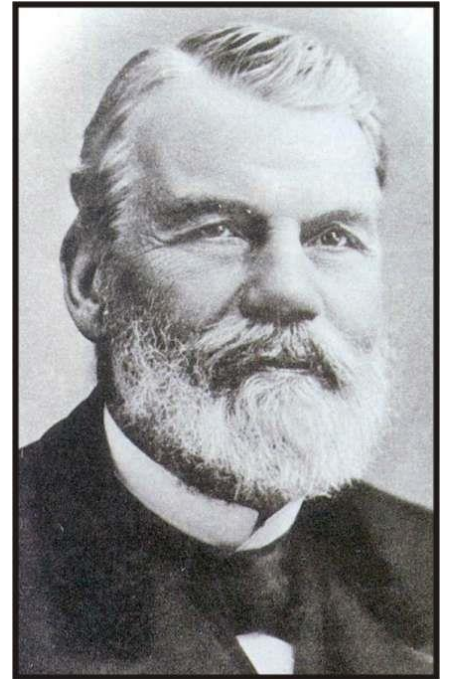
1884. (Raoult) – ne vrijedi za soli: proporcionalno je ‘radikalima koji tvore soli, kao da su u otopini ti radikali jednostavno pomiješani’

1886. (Van’t Hoff) – $\pi = cRT$ (po analogiji s plinovima, kod soli zacijelo dolazi do nekakve disocijacije u otopini.

1887. – Raoultov zakon (tlak para otopine)

1889. Ernst Beckmann – ebulioskopija (*Ebuliometrie*) kao metoda za određivanje molarne mase)

1891. (Ostwald) – tri vrste svojstava otopljene tvari: *koligativna*, *aditivna* i *konstitucionalna*



François-Marie Raoult
(1830.-1901.)

Otopine – elektrolitska disocijacija

1853.-9. (Johann Wilhelm Hittorf) – u otopini elektrolita pojedini ioni ne prenose struju jednako

1874. (Friedrich Kohlrausch) – molarna provodnost soli pri ‘beskonačnom razrjeđenju’ (Λ_{∞}) je zbroj molarnih provodnosti pojedinih ionâ

1883. (Arrhenius) – stupanj disocijacije računat temeljem smanjenja vodljivosti pri višim koncentracijama soli ($\Lambda / \Lambda_{\infty}$) jednak je onome izračunatom iz odstupanja od Raoultovog pravila sniženja ledišta → sol disocira na nabijene čestice (ione)

1888. (Ostwald) – zakon o djelovanju masa primjenjiv na disocijaciju (slabih) elektrolita: zakon razrjeđenja → konstanta disocijacije

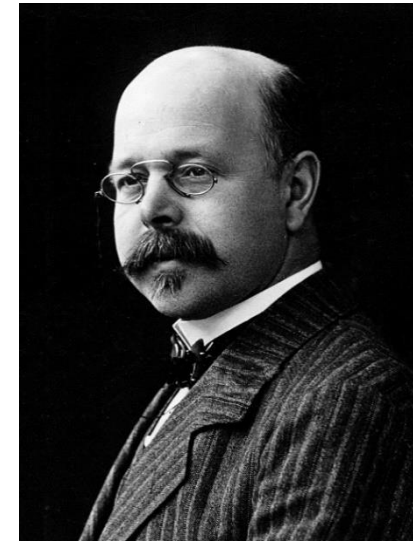
1889. (Nernst) – elektromotivnost u galvanskom članku ovisi o koncentracijama



**Svante August
Arrhenius (1859–1927)**



**Friedrich Wilhelm
Ostwald (1853–1932)**



**Walther Hermann
Nernst (1864–1941)**