

7.

atomska teorija

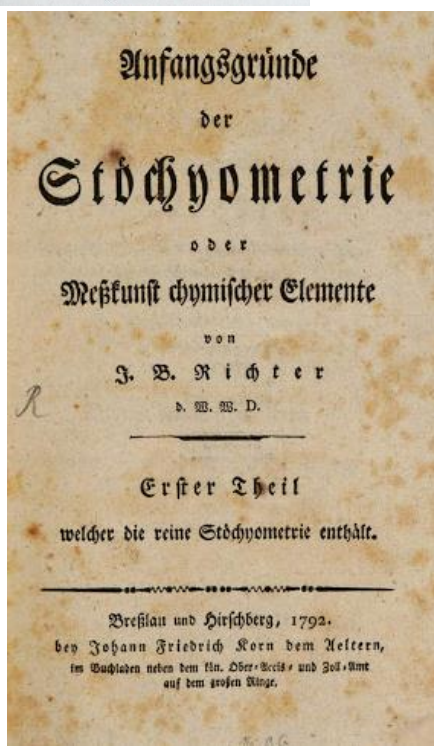
Tvari reagiraju u određenim omjerima

- H. Cavendish:
 - 1766. Za neutralizaciju iste mase neke kiseline trebaju različite (*'ekvivalentne'*) mase različitih baza
 - 1788. Mase sumporne i dušične kiseline koje neutraliziraju istu masu potaše reagiraju s istom masom mramora – omjer masa kiselina jednak za različite baze
- Carl Friedrich Wenzel (oko 1740.–1793.):
 - 1777. *Lehre von Verwandtschaft der Körper*
- Torben Olaf Bergmann (1735.–1784.)
 - 1783. Sadržaj flogistona u različitim metalima: taloženje iz otopine: 100 dijelova srebra taloži 234 dijelova olova ili 31 dio bakra
- Richard Kirwan, (1733.–1812.)
 - 1783. Količine metala i baza potrebne za zasićenje triju (poznatih) mineralnih kiselina



Jeremias Benjamin Richter (1762.–1807.)

- 1789. : doktorirao (mentor I. Kant) na temu 'Primjena matematike u kemiji' – **stehiometrija**
- 1791. '*zakon neutralnosti*': u reakciji dvostruke izmjene (kalcijev acetat i kalijev tartarat) otopina nakon taloženja je i dalje neutralna → ako su sastojci dvaju neutralnih spojeva (A i B) $A - a$ i a te $B - b$ i b , tada maseni omjeri u spojevima nastalim dvostrukom izmjenom moraju biti $(A - a) : b$ i $(B - b) : a$.
- 1792.-4. (*Anfangsgründe er Stöchiometrie oder Messkunst chemischer Elemente*): 'elementi moraju biti u određenim međusobno fiksnim masenim omjerima'
- 1795. **Zakon o ekvivalentima (z. recipročnih omjera, ekvivalentnih omjera, stalnih udjela):**



Ako element A reagira s elementima B i C, tada će, ukoliko B reagira s C, omjer masa B i C koje reagiraju bit će jednak omjeru masa B i C koje reagiraju s A.

Ernst Gottfried Fischer (1754.–1831.)

- 1802. u prijevodu Bertholletove *Recherches sur les lois de l'affinitié* – tablice ekvivalenata kiselina i baza (1803. 18 kiselina i 30 baza)



<i>Alumina</i>	525	Ugljična kiselina	577
<i>Magnezija</i>	615	<i>Murijatična kiselina</i>	712
Vapno	793	Fosforna kiselina	979
Gašeno vapno	793	Oksalna kiselina	755
<i>Soda</i>	859	Sumporna kiselina	1000
<i>Potaša</i>	1605	<i>Aqua fortis</i>	1405
<i>Barita</i>	2222	Octena kiselina	1480



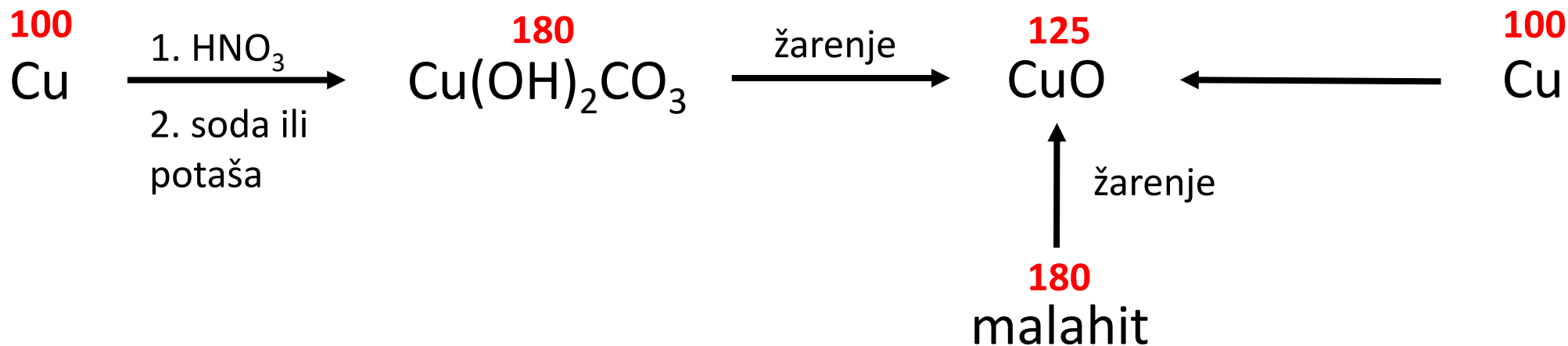
Joseph Louis Proust (1754.–1826.)

- 1797. Zakon stalnih omjera:

Dani kemijski spoj uvijek sadrži elemente od kojih se sastoji u istom omjeru (masa), koji ne ovisi o tome kako je spoj dobiven.

„Moramo prepoznati nevidljivu ruku koja drži vagu pri tvorenju kemijskih spojeva. Spoj je tvar kojoj Priroda pripisuje fiksne udjele; ona je, ukratko, biće koje Priroda nijada ne stvara bez vage u ruci, pondere et mensura.”

1799. dokaz: umjetni bazični bakrov karbonat ($\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$) identičan prirodnom (malahitu)



Berthollet vs. Proust



Claude Louis Berthollet
(1748.–1822.)

1. Metali (Cu, Sn Pb) prilikom zagrijavanja vežu kisik *kontinuirano* – sadržaj kisika kontinuirano raste do određene granice: postoji **kontinuirani niz oksida različitog sastava**

2. Taloženje iz otopina netopljivih baza (npr CuO) u kiselinama (npr. sumpornoj) dodatkom lužine stvara **bazične soli** u kojima je to manje kiseline što je više lužine bilo dodano

3. Živa otopljena u dušičnoj kiselini stvara **niz soli (kontinuirano) varijabilnog sastava**

4. Otopine, legure, amalgami i stakla nastaju iz sastojaka pomiješanih u cijelim rasponima omjerâ



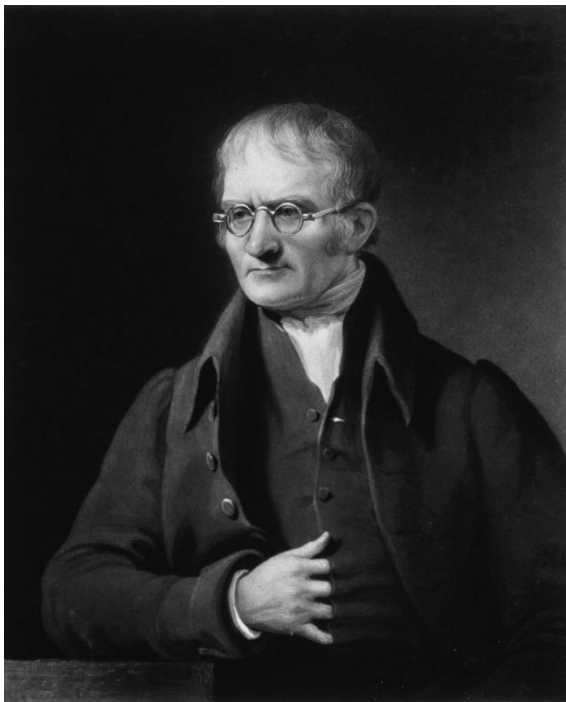
Joseph Louis Proust
(1754.–1826.)

1. Kositar ima dva oksida oksida, svaki od njih točno određenog sastava, tijekom oksidacije prisutne **smjese dvaju oksida** (isto vrijedi za Cu i Pb)

2. ‘Bazične soli’ su **smjese** ‘pravih’ soli i ‘slobodne baze’

3. Živa otopljena u dušičnoj kiselini stvara **dvije soli definiranog sastava u različitim omjerima**

4. Otopine su smjese, ne spojevi. O ostalome se još ne zna dovoljno...



John Dalton (1766.–1844.)

1802. Nitrozni oksid (NO) + zrak u uskoj posudi nad vodom reagiraju u omjeru volumena 36 : 100, a u širokoj 72 : 100, ali u nikojem omjeru između

1804. **Zakon višestrukih omjera :**

Ako dva elementa tvore međusobno više od jednog spoja, omjeri masa drugog elementa koji su u dva spoja vezani s fiksnom masom prvoga uvijek će biti omjeri malih cijelih brojeva.

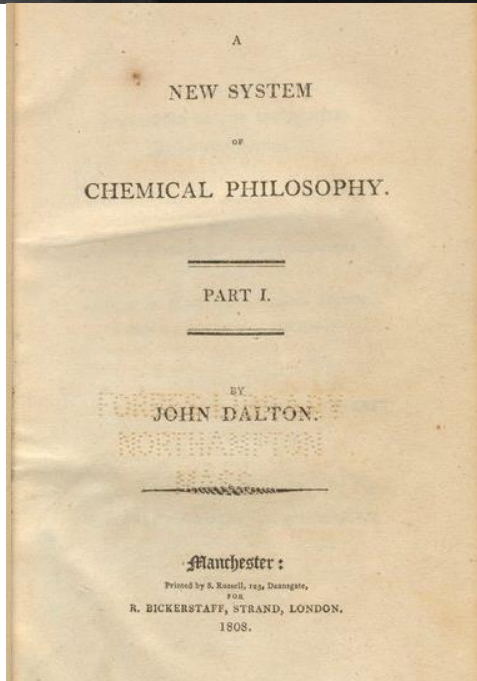
1792. Bertrand Pelletier – dana količina kositra reagira s određenom količinom kisika kada tvori jedan oksid, a dvostruko većom kad tvori drugi.

Proust – jedan oksid 87 dijelova kositra : 13 dijelova kisika; drugi 78,4 dijelova kositra : 21,6 dijelova kisika

$$[87 : 13 = 100 : 14,9$$

$$78,4 : 21,6 = 100 : 27,6$$

$$14,6 : 27,9 = 1 : 1,85 \approx \mathbf{1 : 2} \quad]$$



1803. Atomska teorija:

1. Kemijski elementi sastoje se od malenih nedjeljivih čestica tvari, zvane **atomi**, koje zadržavaju svoju individualnost u svim kemijskim pretvorbama
2. Svi atomi jednoga elementa su jednaki u svim pogledima, posebno u masi. Različiti elementi imaju atome koji se razlikuju u masi. Svaki je element određen masom svojih atoma
3. Kemijsko spajanje odvija se sjedinjavanjem atoma elementata u jednostavnim brojčanim omjerima, n.pr. 1 atom A + 1 atom B; 1 atom A + 2 atoma B; 2 atoma A + 1 atom B: 2 atoma A + 3 atoma B, i t.d.





















[posljedice su zakoni stalnih i višestrukih omjera **masa**, ali ne i volumena – **N + O → 2 NO!**]

1803. Atomske težine:

1. Ako je poznat samo jedan spoj dvaju elemenata, predpostavlja se da je spoj *binaran* (1 atom A + 1 atom B), osim ako postoji razlog za smatrati drugačije
2. Ako su poznata dva spoja, pretpostavlja se da su *binarni* (A + B) i *ternarni* (2A + B ili A + 2B)
3. Kada su poznata tri spoja, jedan je *binarni*, a druga dva su *ternarni*
4. Kada su poznata četiri spoja, jedan je *binarni*, dva su *ternarni*, a četvrti je *kvaterni* (A + 3B ili 3A + B)

[atomi istog elementa međusobno se odbijaju, binarni spojevi su najstabilniji]

1803. Odredio atomske težine kisika, dušika, ugljika i sumpora (relativno prema vodiku čija je atomska težina 1)

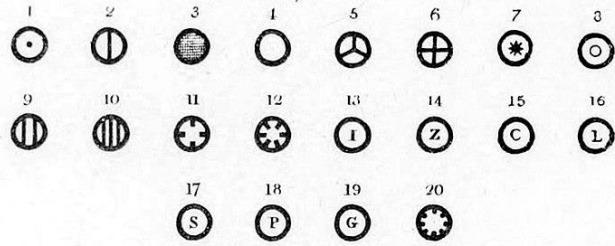
ELEMENTS			
	wt		wt
	Hydrogen. 1		Strontian 46
	Azote 5		Barytes 68
	Carbon 5		Iron 50
	Oxygen 7		Zinc 56
	Phosphorus 9		Copper 56
	Sulphur 13		Lead 90
	Magnesia 20		Silver 190
	Lime 24		Gold 190
	Soda 28		Platina 190
	Potash 42		Mercury 167

1808. Simboli atoma / elemenata

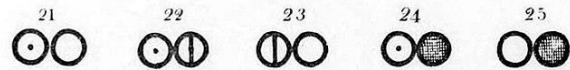
ELEMENTS

Platz 4

Simple



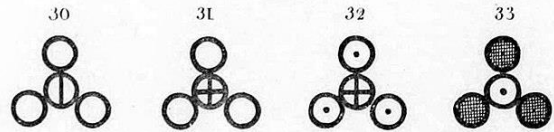
Binary



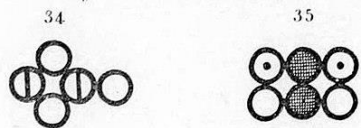
Ternary



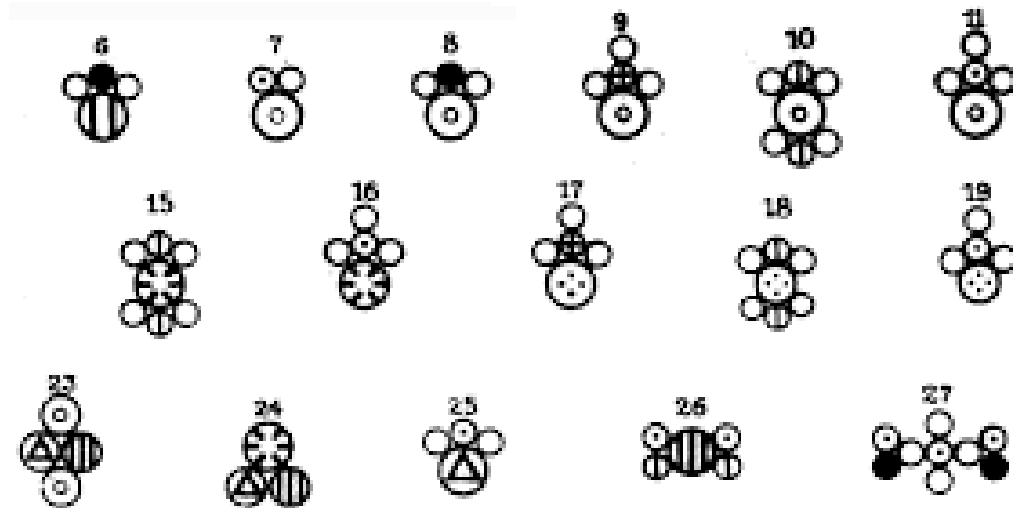
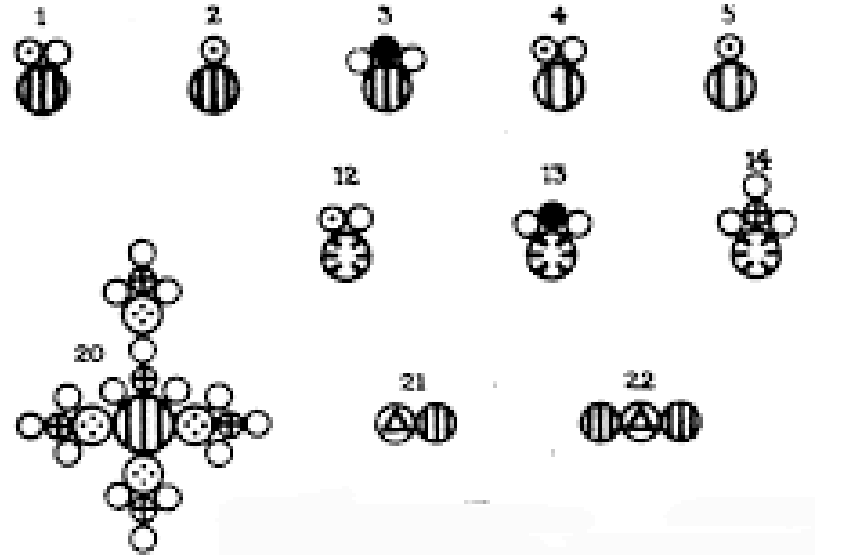
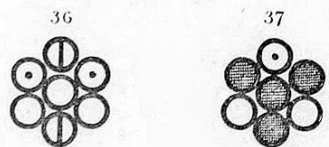
Quaternary



Quinquary & Sextenary



Septenary



Plinski zakoni



**Jacques Alexandre César
Charles (1746.–1823.)**

Charles, ca 1780.

Volumen određene masa plina pri stalnom tlaku linearno raste s temperaturom



**Joseph Louis Gay-Lussac
(1778.–1850.)**

Gay-Lussac, 1802.:

Tlak određene masa plina pri stalnom volumenu linearno raste s temperaturom



Gay-Lussac, 1808: Zakon o volumnim omjerima plinova

1808. Kisik i vodik reagiraju (dajući vodu) tako da 100 volumnih dijelova kisika reagira s 199,89 dijelova vodika (omjer volumena skoro točno **1 : 2**)

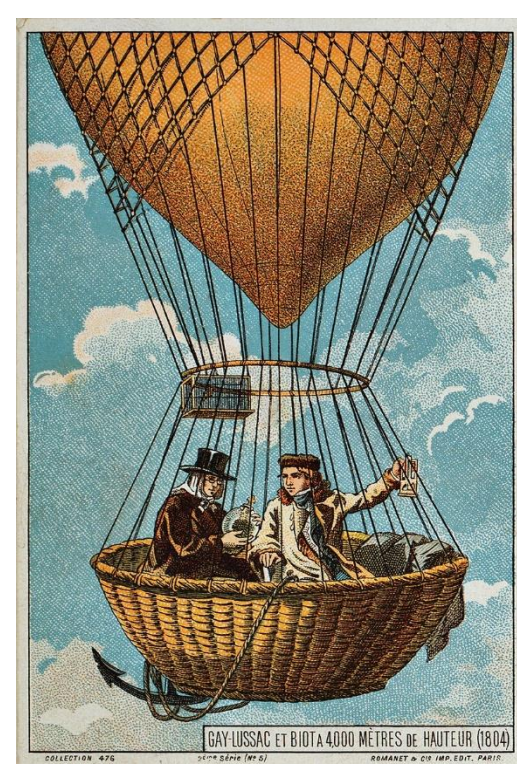
Klorovodik i amonijak reagiraju u omjeru volumena **1 : 1**

Ugljikov monoksid i kisik u omjeru **2 : 1**

Kad se amonijak razlaže na vodik i dušik, oni nastaju u omjeru volumena **3 : 1**

31. XII. Na sastanku *Societé Philomatique*:

Volumeni plinova koji međusobno reagiraju pri konstantnoj temperaturi i tlaku odnose se kao mali cijeli brojevi.



Dalton o omjerima volumenâ

Iz atomske teorije nužno proizlaze zakoni stalnih i višestrukih omjera **masa, ali ne i volumena!**

Nitrozni oksid (NO) + zrak u uskoj posudi nad vodom reagiraju u omjeru volumena 36 : 100, a u širokoj 72 : 100.

Omjeri volumena su samo približni – reakcijom jednakih volumena kisika i dušika nastaje **približno dvostruki** volumen nitroznog oksida (NO) – **u stvarnosti** uvijek **nešto manje** (jer je došlo do spajanja atoma!).

Ako bi se prihvatilo Gay-Lussacova opažanja kao apsolutni zakon, atomi bi morali biti djeljivi!

Kako objasniti Gay-Lussacove rezultate bez odbacivanja atomske teorije?



Carlo Lorenzo Romano
Amedeo Avogadro,
conte di Quaregna e
Cerreto (1776.–1856.)

1811. *Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons*

„Mora se priznati da postoje vrlo jednostavni odnosi između volumena plinovitih tvari i broja **jednostavnih ili sastavljenih molekula** koje ih tvore. Prva hipoteza koja se nameće u vezi s time, a čini se i jedina prihvatljiva, jest pretpostavka da je **broj sastavnih molekula u svim plinovima uvijek jednak za iste volumene...**

...omjeri masa molekula su tada isti ako i oni gustoća različitih plinova pri istom tlaku i temperaturi, a omjer broja molekula ujedno je dan i volumnim omjerom”

=> U plinovitom stanju elementi se ne sastoje od ‘**jednostavnih**’ nego od ‘**sastavljenih**’ molekula koje se pri reakciji rastavljaju na ‘**jednostavne**’, a one se pak rekombiniraju u ‘**sastavne**’ molekule

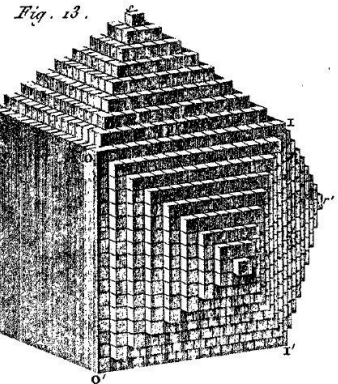
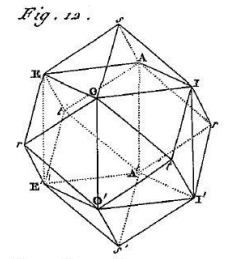


Ampèreova hipoteza

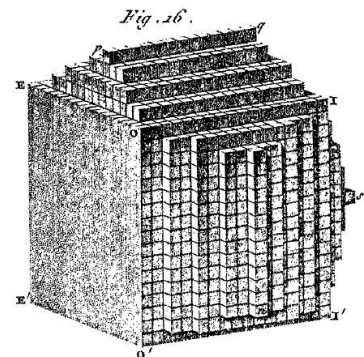
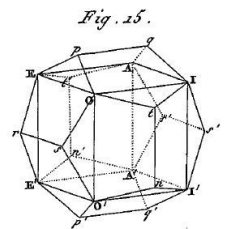
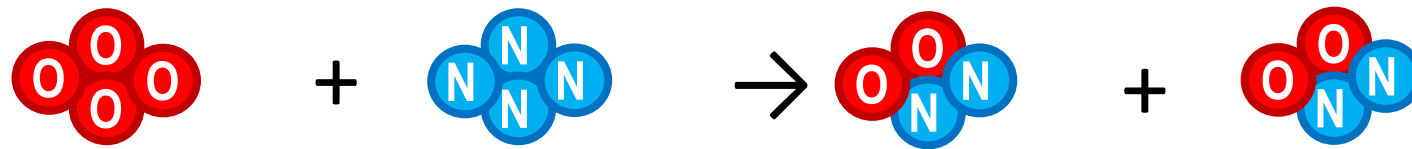


René Just Haüy
(1743.–1822.)

1784. Haüy, *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*
– kristali se sastoje od poliedarskih **sastavnih molekula** koje se periodički slažu u 3 dimenzije stvarajući makroskopski oblik kristala
– Postoji 6 *primitivnih formi* kristala koje odgovaraju oblicima molekula



1814. Ampère,
– molekule moraju biti istog oblika u plinu kao i u kristalima
– najjednostavnija *primitivna forma* je tetraedar – pretpostavimo da su molekule elementarnih plinova tetraedri od po 4 atoma!



„nakon što sam dovršio ovo pismo, saznao sam da se **gosp. Avogadro** koristio istom zamisli u svom radu o odnosima elemenata u kemijskim spojevima”



André-Marie Ampère
(1775.–1836.)



Jean Baptiste André Dumas (1800.–1884.)

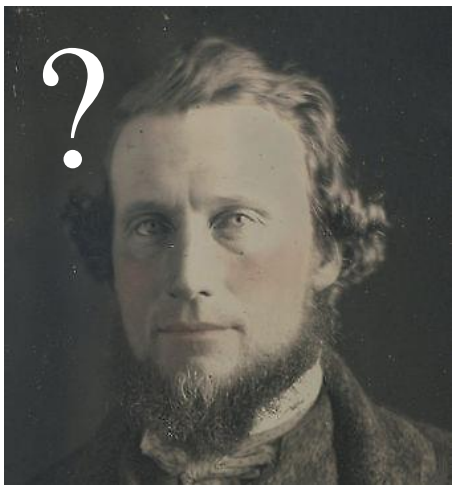
Dumasov protuargument

1826. Gustoće para žive, sumpora, fosfora i arsena nisu u skladu s odgovarajućim (dvostrukim) atomskim težinama kako bi trebalo 'po Avogadru'

Berzeliusove formule (H^2O , NH^3) polaze od proizvoljne pretpostavke da omjeri volumena reagirajućih plinova odgovaraju brojevnom omjeru atoma – sigurno znamo samo omjere mase, treba pretpostaviti najjednostavniji omjer 'atoma' (**HO**, **NH**) $\Rightarrow A_r(\text{O}) = 8$, $A_r(\text{C}) = 6$

„Da sam ja šef, izbrisao bih riječ 'atom' iz znanosti, jer sam uvjeren da se njome ide dalje od eksperimenta, a to u kemiji nikada ne valja činiti!”

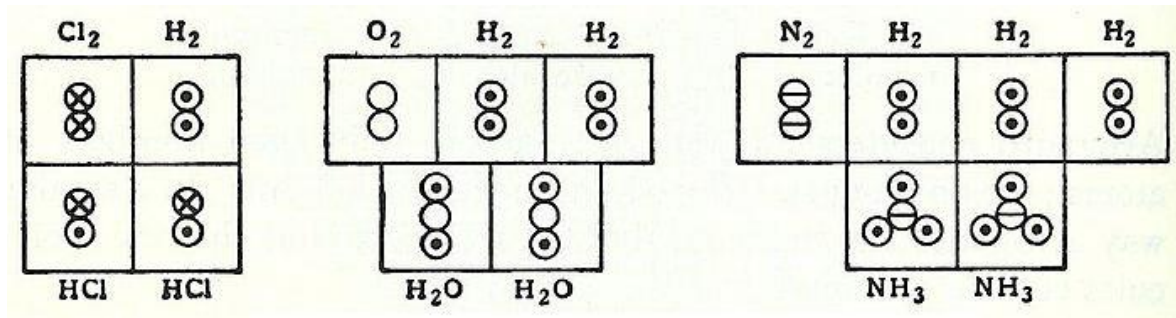




Gaudinova obrana (Ampèrea)

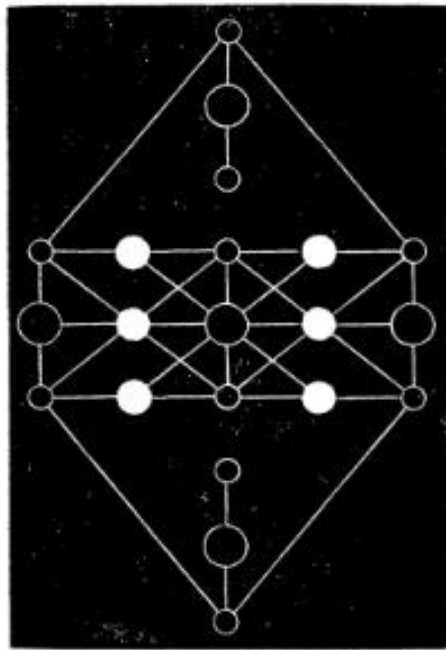
Molekule kisika, vodika, dušika... se sastoje od dva atoma, Dumasove 'anomalije' sadrže molekule drugačijeg broj atoma – živa jedan, sumpor šest

Marc Antoine Auguste Gaudin
(1804.–1880.)



1833.

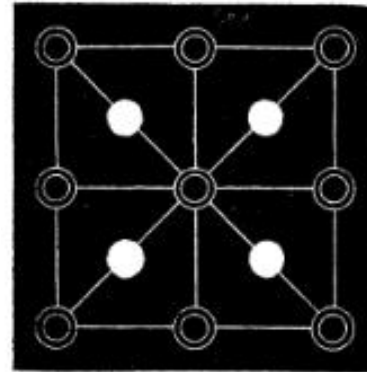
Fig. 39.



Coupe.

1873.

Sucre de canne.
Fig. 38.



Projection.

Molekula saharoze ($C_6H_{10}O_5$!) iz *L'architecture du monde des atomes*, 1873.

Otpor prema Avogadrovoj hipotezi

Problemi s Avogadrovom hipotezom

- Nepostojanje dokaza za postojanje molekula elemenata
- Nepovezivanje gustoća plinova s atomskim masama
- Neusklađenost s trenutnim shvaćanjem sastava tvari (Berzelius)
- Svi primjeri koje razmatra su dvoatomne molekule (Dumas)

Problemi s Avogadrovim člankom

- *J. Phys. Chim. Hist. Nat.* – opskurni časopis nepoznat kemičarima
- Tekst članka mjestimično teško razumljiv, bez slika, (s mnoštvom jezičnih pogrešaka)

Problemi s Avogadrom

- Nesklon putovanju
- Nesklon korespondenciji s drugim znanstvenicima (*“Skroman i nepoznat fizičar na „krivoj strani Alpa, misaono odvojen od glavnih kemijskih strujanja”*)

Problem s Avogadrom vremenom

- 1811. mali broj i jednostavnost poznatih spojeva nisu zahtijevali nova dodatna objašnjenja