

6.

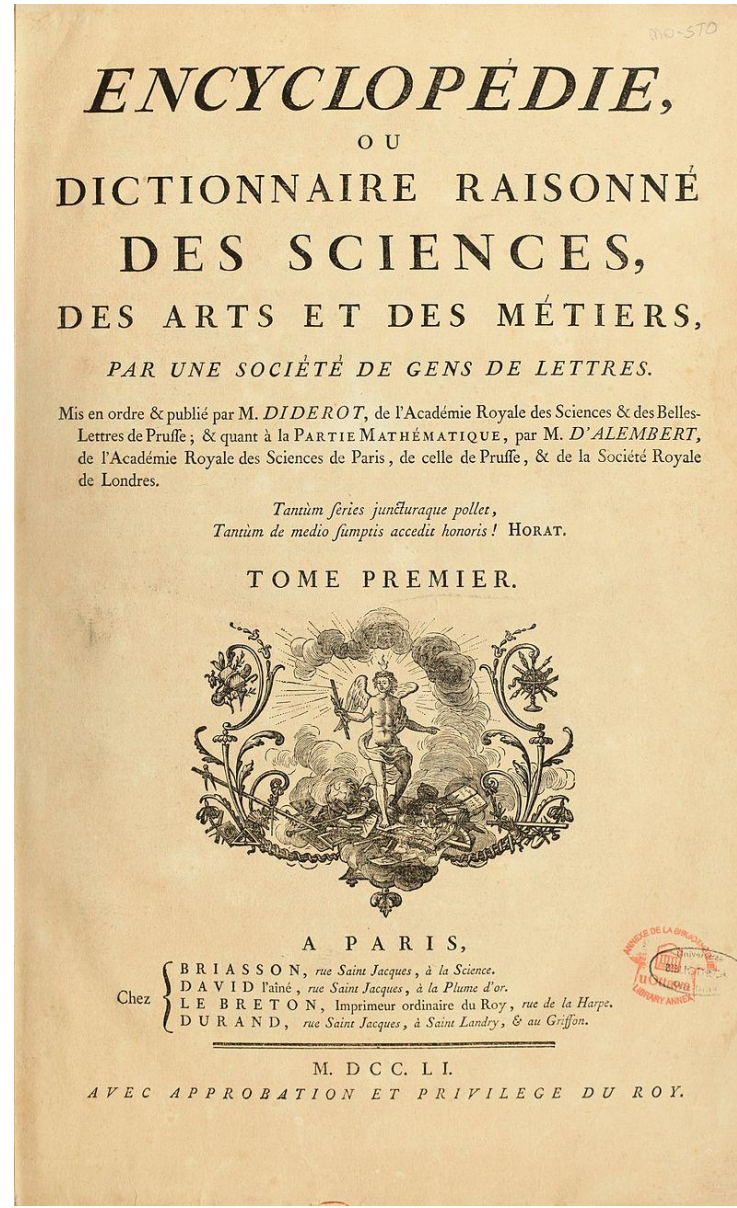
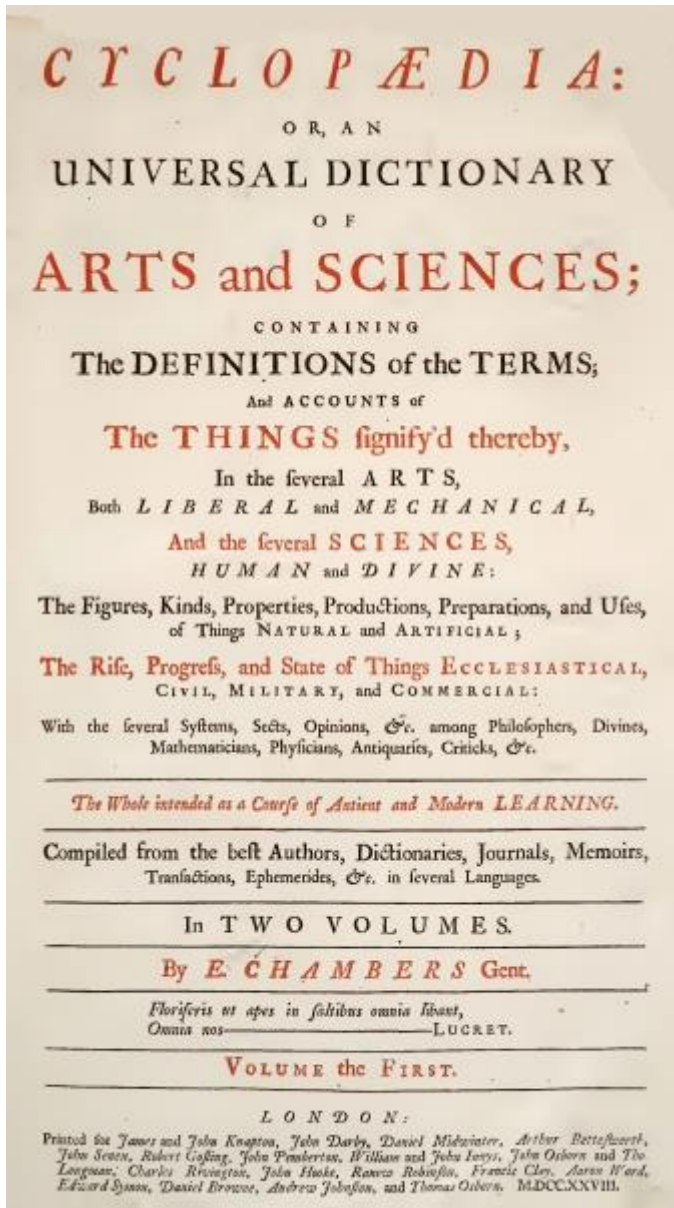
antiflogistonska
revolucija

Znanstvena revolucija

Promjena temeljne paradigme (T. Kuhn)

- 1. *normalna znanost* – aktivna dominantna paradigma (skup teorija i ideja koje definiraju što je smisleno i izvedivo te definiraju načine kako pristupiti istraživanju)
- 2. *izvanredno istraživanje* – vremenom se nakupljaju anomalije koje se ne uklapaju u dominantnu paradigmu koje dovode do krize u disciplini: istraživanje postaje ‘izvanredno’ (*extraordinary*) – istražuju se nove teorije, proširuju se granice spoznaje “...*proliferation of competing articulations, the willingness to try anything, the expression of explicit discontent, the recourse to philosophy and to debate over fundamentals...*”
- 3. prihvaćanje nove paradigme – kroz istraživanje uspostavi se nova paradigma
- 4. nova paradigma postaje dominantna u području, nastavlja se *normalna znanost*. Udžbenički tekstovi temeljeni na novoj paradigmi prikrivaju njezinu revolucionarnost i predstavljaju je kao standardnu.

XVIII. st. – prosvjetiteljstvo, empirizam, racionalizam, determinizam...





Paul-Henri Thiry, (Paul Heinrich Dietrich) baron d'Holbach (1723.–1789.)

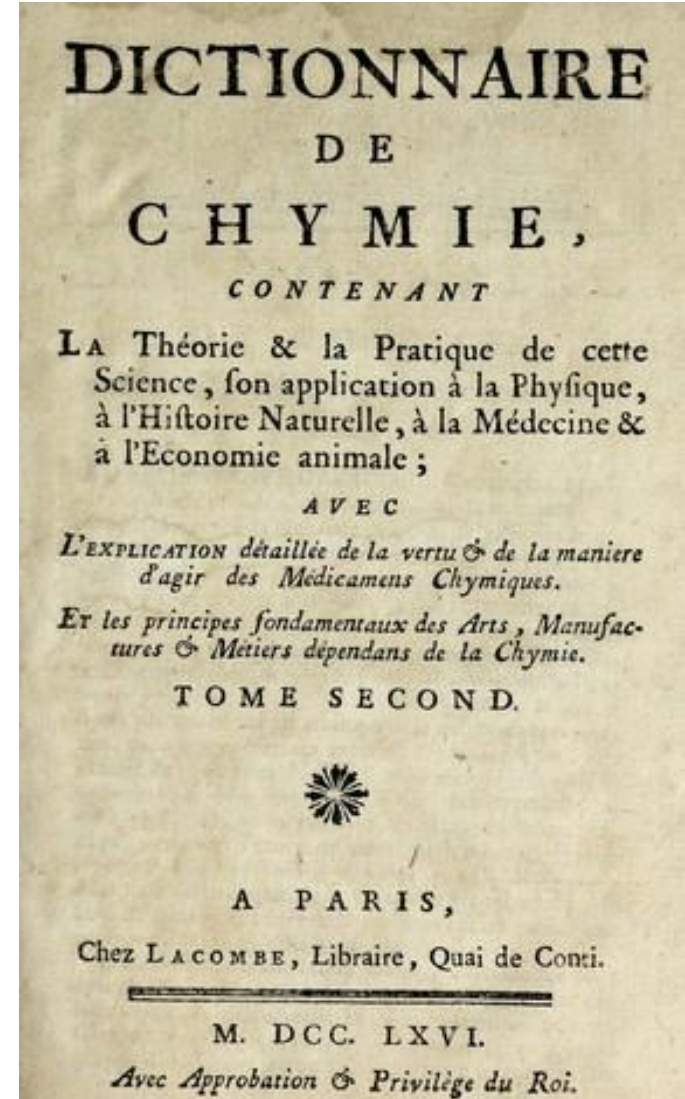


Co.

Chymie.



Pierre-Joseph Macquer (1718.–1784.)





Antoine-Laurent de Lavoisier

Rođen 26. kolovoza 1743. kao A.-L. Lavoisier (bez 'de')

1754–1764: školovanje (pravo i znanosti)

1768: Član francuske Kraljevske akademije znanostî & mlađi partner (asistent) u *Ferme générale*

1771: oženio se s A.-M. P. Paulze (13)

1780: puni partner (*Fermier*) u *Ferme générale*

1789. – Početak Revolucije

1791: Ukinuta *Ferme générale*

1793: Zatvorena Akademija

1793 (studeni): svi preostali *Fermiers* uhićeni

J.-B. Coffinhal: '*La République n'a pas besoin de savants ni de chimistes; le cours de la justice ne peut être suspendu.*'

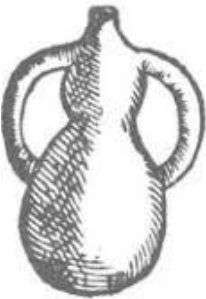
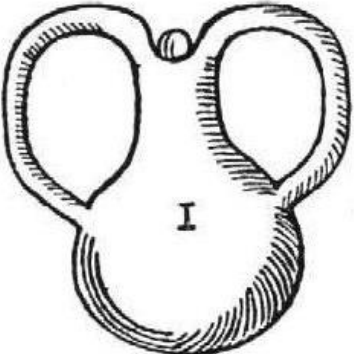
Giljotiniran 8. svibnja 1794.

J.-L. David, *Portrait de Monsieur de Lavoisier et sa femme Marie-Anne Pierrette Paulze*, 1788.

Kvantitativna metoda

Zakon očuvanja mase (1774.)

Pretvorba vode u zemlju (1772.)



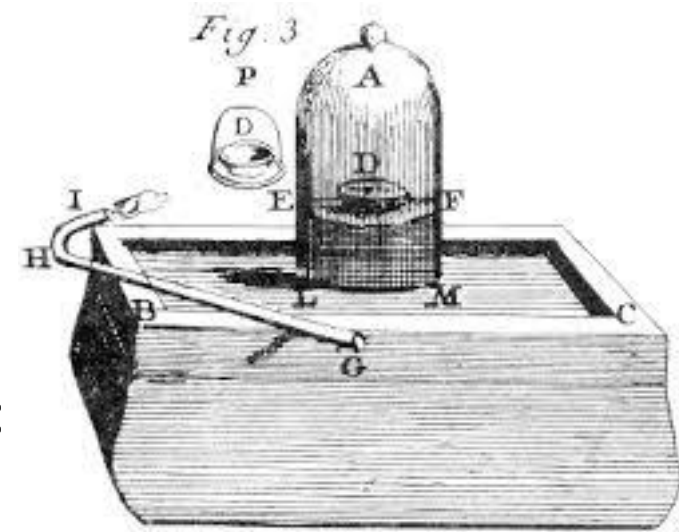
Opovrgavanje flogistona: Lavoisier

1772: predao zapečaćeni dopis na čuvanje u Akademiji (otvoren i pročitao 1773.):

- sumporu i fosforu se gorenjem u zraku povećava masa, a dio zraka se pri tome apsorpira
- *'ono što je opaženo pri izgaranju sumpora i fosfora, moglo bi se događati u slučaju svih stvari koje gorenjem dobijaju na masi: uvjeren sam da se povećanje mase metalnih vapna zbiva uslijed istog uzroka.'*

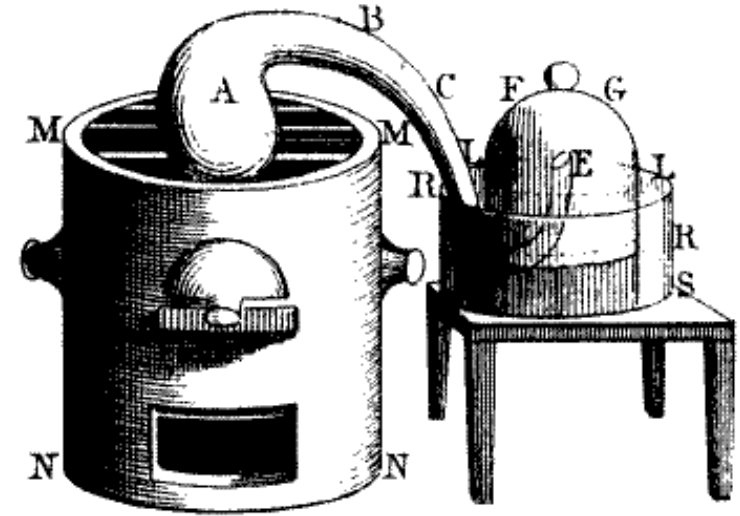
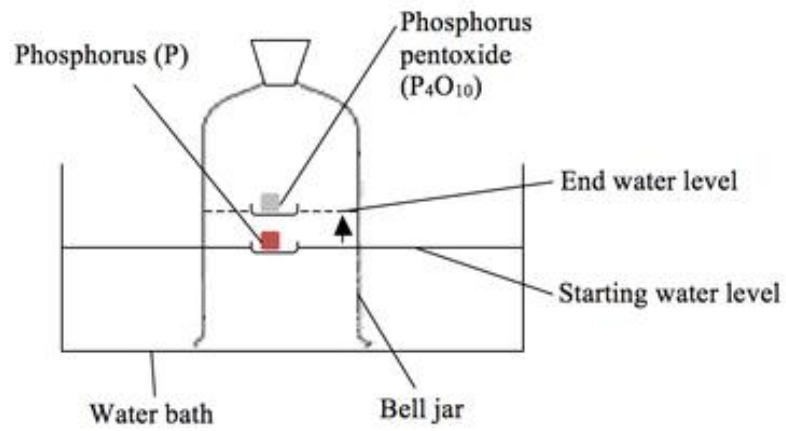
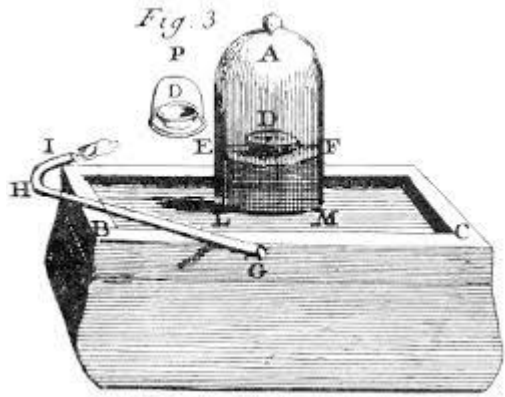
1773./4: opis spaljivanja fosfora nad živom

- 1/5 zraka je nestala – povećanje mase fosforne kiseline odgovara tom gubitku
- 1774. (travanj): spaljivanje kositra i olova u zapečaćenim posudama:
 - ukupna masa se ne mijenja – metali su *upili* dio zraka

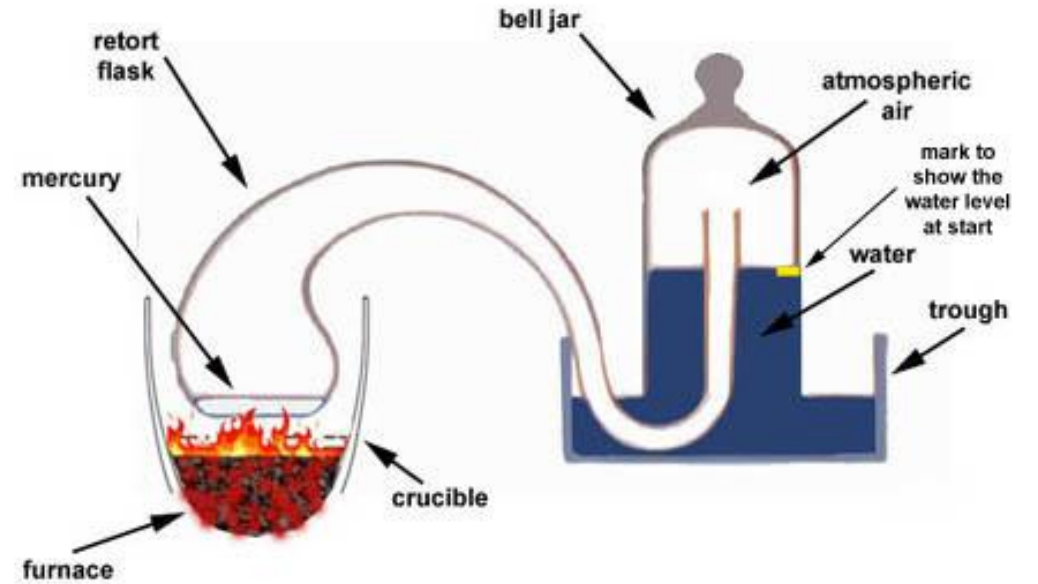
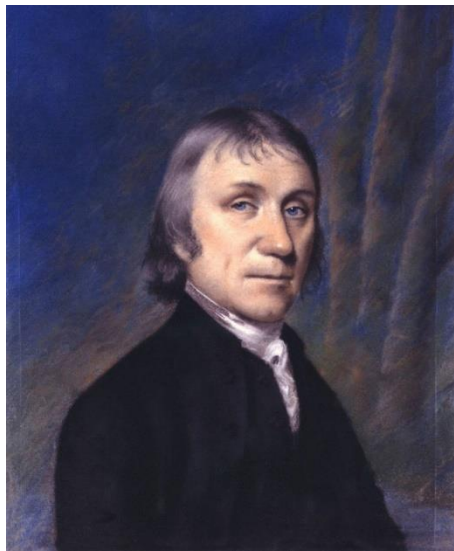


Zrak se spaja s metalima stvarajući vapna (a s fosforom i sumporom kiseline)!

Gorenje – zrak (1772.)



Gorenje – kisik (1778.) (Sheele & Priestly, 1774.)



1777. (1780.)

1774. (listopad): Priestly u Parizu, upoznaje Lavoisiera na večeri i priča mu o *deflogistoniranom zraku* kojega je dobio *'from Precip. per se and also red lead; [...] all the company, and Mr and Mrs Lavoisier as much as any, expressed great surprise.'*

1774. (studeni) – 1775. (ožujak): Lavoisier ponavlja Priestlyjeve pokuse; 1775 (svibanj): dopis Akademiji – s metalima pri gorenju se spaja *'sâm cijeli zrak'* koji je *'još čišći od zraka u kojemu živimo'*

[1777. – Objavljena (napokon) Scheeleova knjiga]

1778: Dopis iz svibnja 1775. nanovo objavljen – ~~*'sam cijeli zrak'*~~ → *'zdraviji i čišći dio zraka'*, *'dio zraka savršen za disanje'*

Dopis iz travnja 1774. nanovo objavljen – *'sav zrak u atmosferi nije pogodan za disanje; onaj zdravi dio zraka spaja se s metalima tijekom kalcinacije, a zaostaje specifično nezdravo isparenje [moffete], koje ne može podržavati disanje životinja niti gorenje tijelâ.'*

'Antiflogistonska' teorija gorenja

1. Prilikom svakog izgaranja oslobađa se tvar vatre ili svjetlosti
2. Tijelo može goriti samo u *čistom zraku*
3. Dolazi do 'uništenja ili razlaganja' *čistog zraka* i povećanje mase izgoranoga tijela jednako je masi *čistog zraka* koji je 'uništen ili razložen'.
4. Tijelo koje je izgorilo postaje kiselina uslijed dodatka tvari koja joj povećava masu
5. *Čisti zrak* je spoj tvari vatre ili svjetla s bazom. Pri gorenju, goruće tijelo oduzima bazu koju privlači jače nego tvar vatre, čime se tvar vatre oslobađa i izlazi u obliku plamena, topline i svjetla.

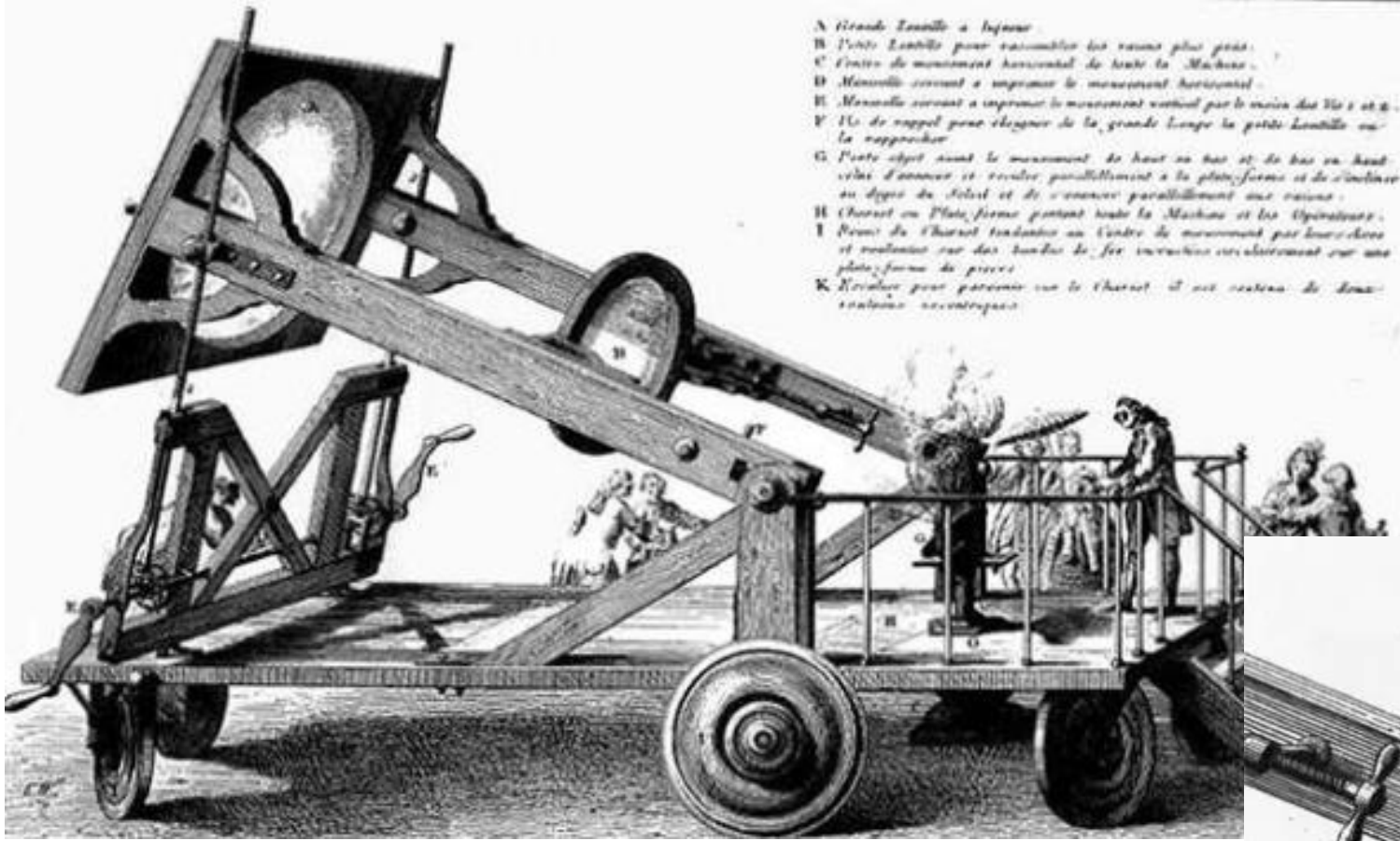
A. Lavoisier, *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences* 1777 (1780), 592-600

Zdraviji i čišći dio zraka → *principe oxigine* → *(gaz) oxygéné*

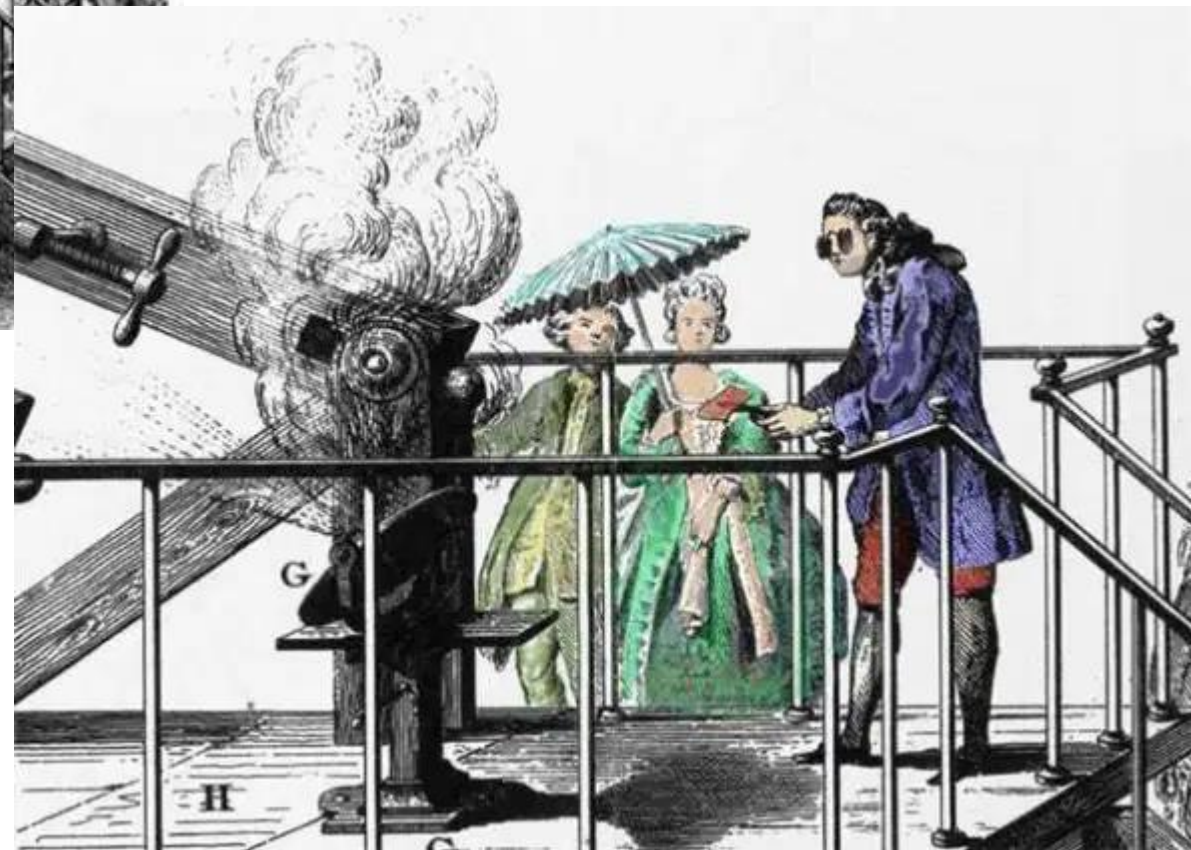
1778.

1781.

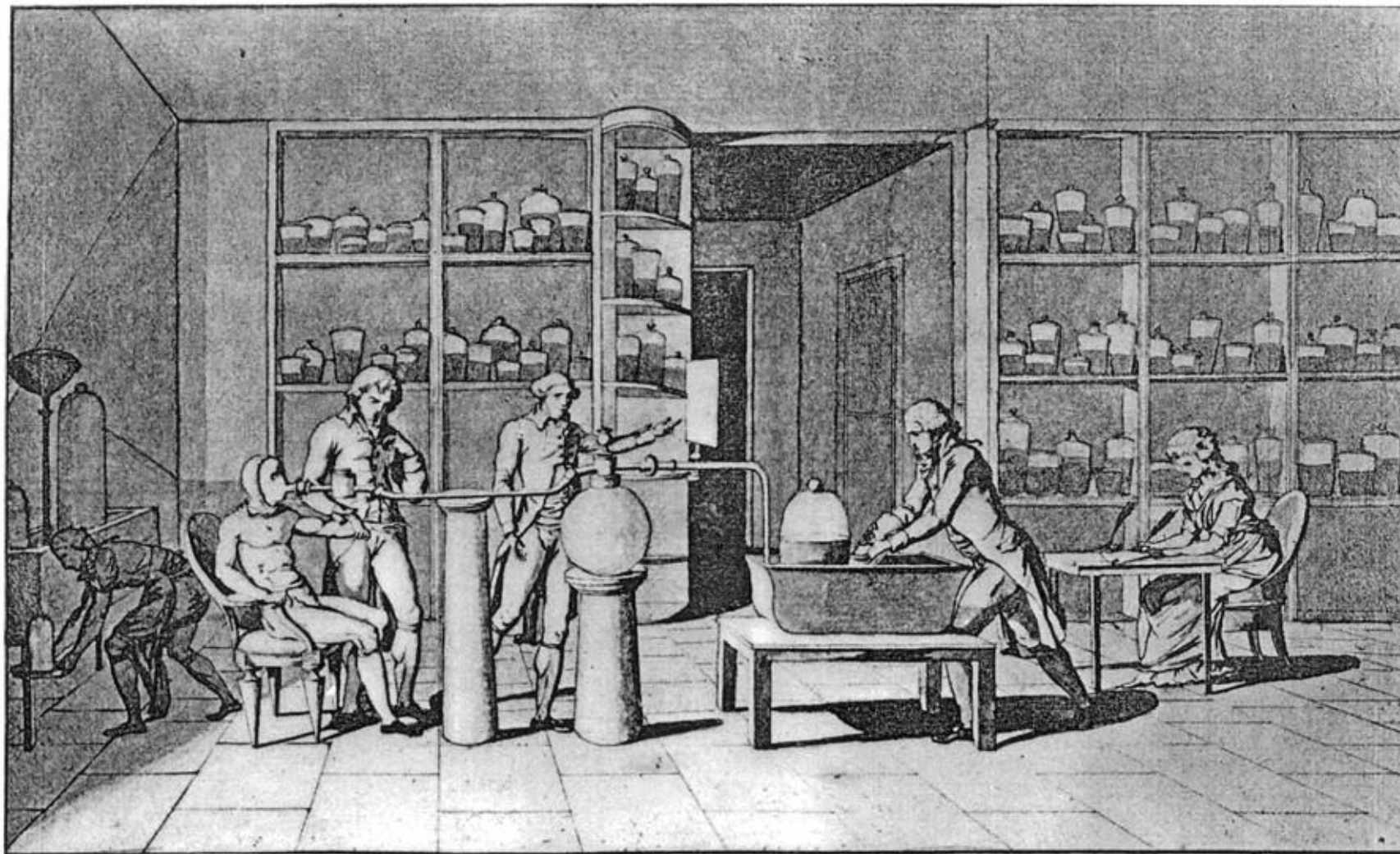
1789.



- A Grande Lentille à l'usage
- B Vents Lentille pour rassembler les rayons plus près.
- C Centre de mouvement horizontal de toute la Machine.
- D Manivelle servant à imprimer le mouvement horizontal.
- E Manivelle servant à imprimer le mouvement vertical par le moyen des Vis 1 et 2.
- F Vis de rappel pour élever de la grande Loupe la petite Lentille ou la rapprocher.
- G Plate objet sous le mouvement de haut en bas et de bas en haut selon l'usage et servir parallèlement à la plate-forme et de s'incliner au degré du Soleil et de s'élever parallèlement aux rayons.
- H Chariot en Plate-forme portant toute la Machine et les Opérateurs.
- I Pneu du Chariot tendant au Centre de mouvement par deux-Arcs et roulant sur des bandes de fer incrustées verticalement sur une plate-forme de pierre.
- K Niveau pour garantir sur le Chariot et ses parties de deux-entrées concentriques.



1772. Gorenjem dijamnta nastaje samo vezani zrak => dijamant je čisti ugljik



1783. Disanje = sporo gorenje u unutrašnjosti pluća

Lavoisierova Antiflogistonska teorija (oko 1780.)

1. Prilikom svakog izgaranja oslobađa se tvar vatre ili svjetlosti
2. Tijelo može gorjeti samo u *čistom zraku*
3. Dolazi do 'uništenja ili razlaganja' *čistog zraka*; povećanje mase izgorenoga tijela jednako je masi *čistog zraka* koji je 'uništen ili razložen'.
4. Tijelo koje je izgorilo postaje kiselina uslijed dodatka tvari koja joj povećava masu
5. *Čisti zrak* je spoj tvari vatre ili svjetla s bazom. Pri gorenju, goruće tijelo oduzima bazu koju privlači jače nego tvar vatre, čime se tvar vatre oslobađa i izlazi u obliku plamena, topline i svjetla.

Gorenje metala:

gaz oxygène = kisik + toplina

metal + *gaz oxygène* → vapno + toplina

metal + (kisik + toplina) → (metal + kisik) + toplina

Otapanje metala u kiselinama:

metal + kiselina → sol + *zapaljivi zrak*

budući da vapno + kiselina → sol

metal + kiselina → (metal + **kisik** + kiselina) +

zapaljivi zrak

???

Rješenje se javlja u Engleskoj

Priestly, 1781: eksplozijom smjese zapaljivog i deflogistoniranog zraka nastaje vlaga –
'common air deposits its moisture when phlogisticated'

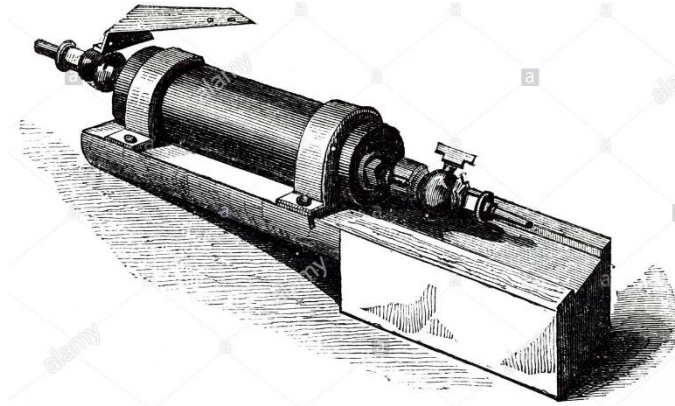
Cavendish, (1781.-83.): *'When inflammable air and common air are exploded in proper proportions, almost all of the inflammable air and near one-fifth of the common air lose their elasticity and are condensed into a dew which lines the glass [...] it seemed pure water'*

Eksplozija zapaljivog i deflogistoniranog zraka je najjača ako su u volumnom omjeru **2,02:1**

1784: *'[...] dephlogisticated air is in reality water deprived of its phlogiston [...]; and that inflammable air is either pure phlogiston or else water united to phlogiston.'*

Sastav vode – Cavendish

2,02 : 1
zapaljivi zrak + deflogistonirani zrak → voda



Dakle

deflogistonirani zrak + φ = voda

i

zapaljivi zrak = φ

ili

zapaljivi zrak = voda + φ

dokaz:

nitrozni zrak (NO) + deflogistonirani zrak ^{sobna temp.} → dušična kiselina

ali

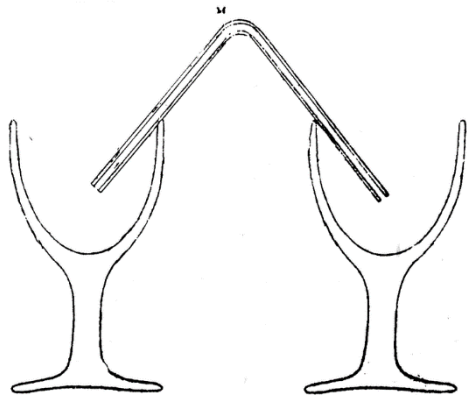
zapaljivi zrak + deflogistonirani zrak ^{zapaljenje} → voda

Dakle slijedi

(voda - φ) + (voda + φ) → voda
 deflogistonirani zrak zapaljivi zrak

je vjerojatnije od

(voda - φ) + φ → voda
 deflogistonirani zrak zapaljivi zrak



„...commonly recieved principle of phlogiston explains all phaenomena, at least as well as Mr Lavoisier's.”

The Water Controversy, Cavendish vs. Watt...

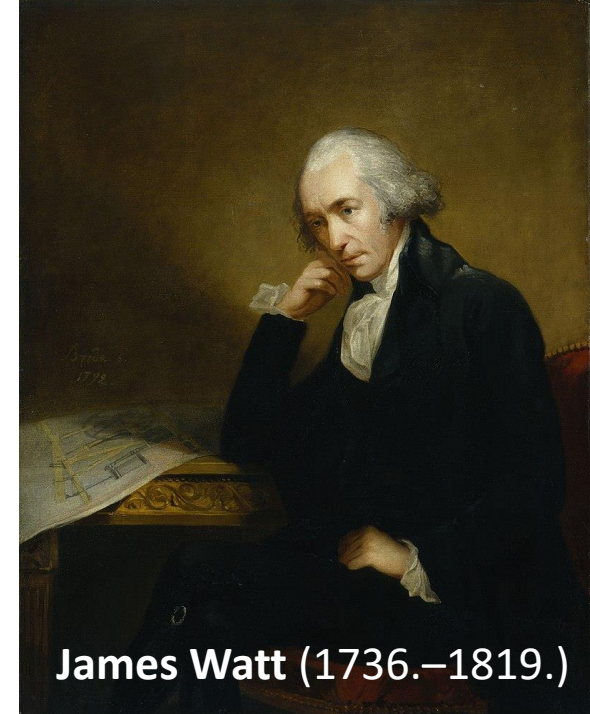
Priestly, 1782./3: masa vode koja se eksplozijom dobije jednaka je masi 'razloženog zraka'

Watt, 26. travnja 1783: 'water is composed of dephlogisticated air and phlogiston deprived of part of their latent or elementary heat'

deflogistonirani zrak + zapaljivi zrak → voda + toplina
voda = deflogistonirani zrak + φ – toplina

15. siječnja 1784. – Cavendishev članak (pokusi iz 1781.–3.) pročitano u Kraljevskom društvu

22. i 29. travnja – pročitana Wattova pisma.



James Watt (1736.–1819.)



Jean-André Deluc (de Luc;
1727.–1817.)

...vs. Lavoisier...

1777. –1782: Lavoisier bezuspješno traži koja kiselina nastaje gorenjem zapaljivog zraka.

Svibanj/lipanj 1783: Blagden u Parizu – obavještava Lavoisiera o Cavendishevima rezultatima

24. lipnja 1783: Lavoisier izvodi (kvalitativni!) pokus

25. lipnja 1783: šalje u Akademiju dopis – voda se *'sastoji, masu za masu od zapaljivog i vitalnog zraka'*

12. studenog 1783. u Akademiji pročitana:

Mémoire lu par M. Lavoisier, sur la nature de l'Eau, si sur des expériences qui paroissent prouver que cette substance n'est point un élément proprement dit, mais qu'elle est susceptible de décomposition et de recomposition.

[Puni tekst (u koautorstvu s Laplaceom) prerađen i objavljen iza svibnja 1784.]



Sir Charles Brian Blagden
(1748.–1820.)

...vs. Monge

ca lipanj-listopad 1783: Monge in Mézièresu (CH); objavio 1786.

– eksplozijom smjese zapaljivog i deflogistoniranog zraka nastaju **voda**, **toplina** i **svjetlost**.

Dva moguća objašnjenja:

1: dva plina su otopine različitih tvari u vatrenom fluidu, kada se zapale te tvari gube otapalo i sjedinjuju se u vodu.



2: dva plina su vodene otopine dvaju elastičnih fluida; oni zapaljenjem gube vodu koja ih otapa, spajaju se i time tvore vatreni fluid i svjetlost koji izlaze kroz stijenke posude.



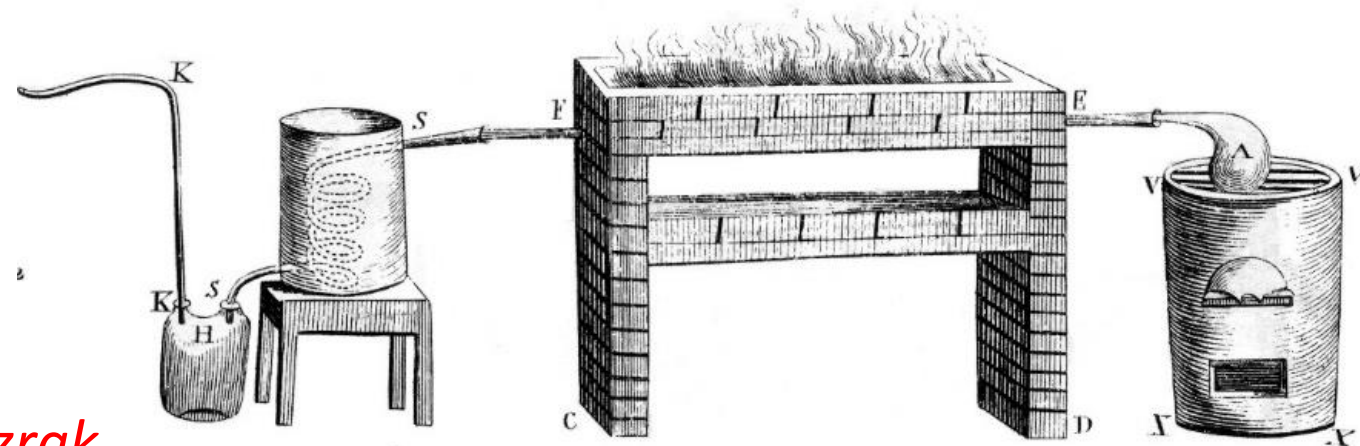
Gaspard Monge, grof de Péluse (1746.–1818.)

Lavoisier tijekom 1784.

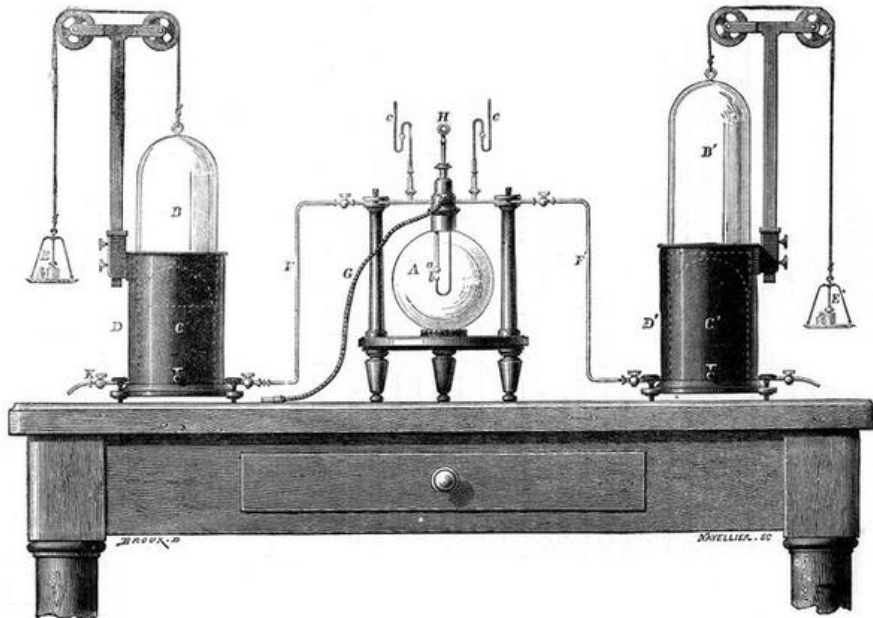
Razlaganje vode u usijanoj puščnoj cijevi

željezo + voda + toplina \rightarrow vapno + zapaljivi zrak

željezo + (kisik + vodik) + toplina \rightarrow (željezo + kisik) + (vodik + toplina)



Kvantitativno mjerenje reakcijskih volumena



O and H reagiraju u omjeru volumena **12 : 22,924345**

The Water Controversy – četiri kandidata

Watt: *'my assertion was simply that air was water deprived of its phlogiston and united to heat'*



'I have often said that if water could be heated red hot or something more, it would probably be converted into some kind of air, because steam would in that case have lost all its latent heat ...'

Cavendish: *'we must suppose, that water consists of inflammable air united to dephlogisticated air ... and indeed ... Adding dephlogisticated air to a body comes to the same thing as depriving it of its phlogiston and adding water to it'*



Monge: *'Nisam znao de je Mr. Cavendish izvršio svoja opažanja nekoliko mjeseci ranije u Engleskoj (mada u manjem mjerilu); niti da su ih GG. Lavoisier i Laplace to uradili ugrubo u isto vrijeme u Parizu...'*

Lavoisier: 1786. Blagden javno optužio Lavoisiera da je plagirao Cavendisha. Lavoisier optužbe nije zanijekao...

Sastav vode – rješenje Lavoisierova problema s kiselinama

1783: pismo od Laplacea – kada metali reagiraju s kiselinama,
vodik i kisik dolaze iz vode!

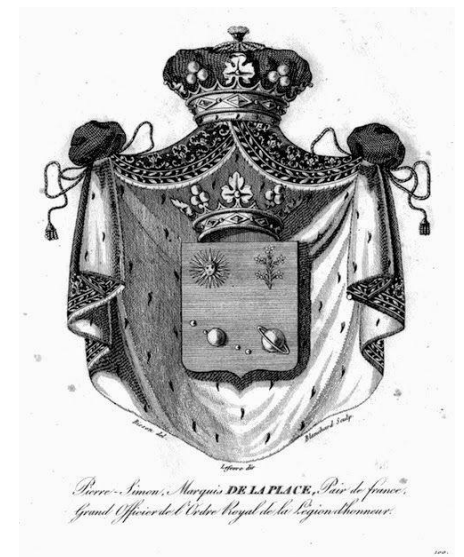
metal + kiselina + **voda** → sol + *zapaljivi zrak*

metal + kiselina + (**kisik + vodik**) → ((metal + **kisik**) + kiselina) + **vodik**

zapaljivi zrak = *gaz hydrogène* = vodik + **toplina(!)**

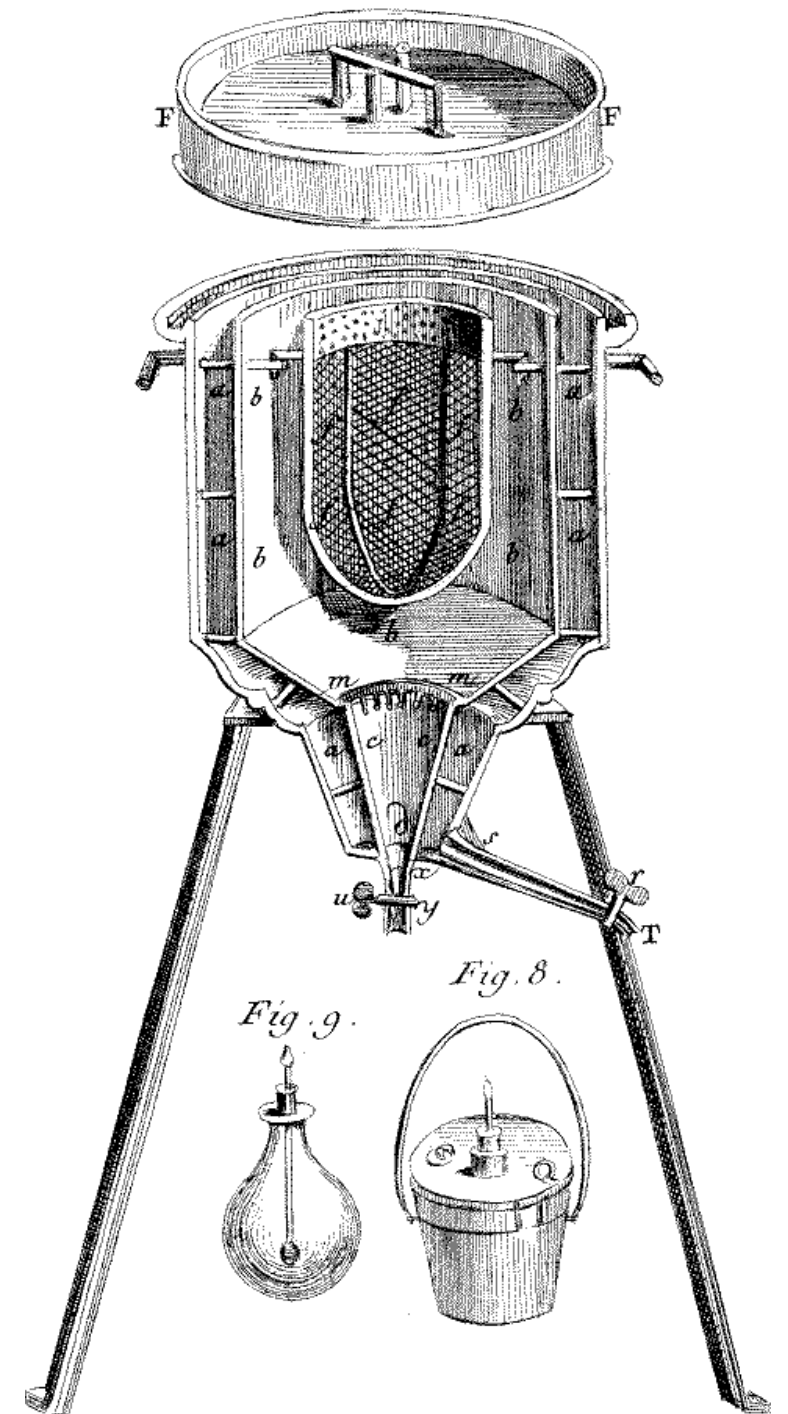


Pierre-Simon, markiz de
Laplace (1749. –1827.)



Lavoisier & Laplace

1782. Kalorimetar (prema Blackovoj ideji iz 1761.)



Preostali Lavoisierovi problemi

Eksplorzija baruta ($C(s) + S(s) + KNO_3(s)$) – osloboda se toplina, nema plinovitih reaktanata

Eksplorzija praskavog zlata ($\approx Au(NH_2)_x(NH_3)_{4-x}Cl_{3-x}$) – izgaranje bez kisika (Martinovics)

Mehanički ekvivalent topline – gibanje čestica, a ne tvar (Rumford)

Kiseline koje ne sadrže kisik: pruska kiselina (*vodita modrikovina*, HCN), sumporovoik (H_2S), solna kiselina (HCl)

Elektroliza – produkti nastaju na različitim elektrodama (*flogiston = elektron*)

J. Banks u pismu W. Herschelu, 24. ožujka 1800: *'I think all my friends are of the oppinion that the French system of Chemistry (...) allready totters on its base and is likely soon to be subverted.'*



Ignatius Martinovics
(1755.–1795.)



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

Memento: zamjena stare teorije novom

- Da bi se općeprihvaćena teorija zamijenila novom, nova teorija mora biti

1. Znanstvena
2. Ispravna/ispravnija od stare – mora objašnjavati **sve** što objašnjava stara kao i dotane pojave/opažanja
3. Korisna – mora omogućavati daljnji razvoj područja
4. Mora se svoditi na oblik stare teorije u posebnim slučajevima (npr. kvantna mehanika postaje klasična za $l \gg \lambda$, relativnost pri $v \ll c$...

(5. Često je također potrebna i smjena generacija...)

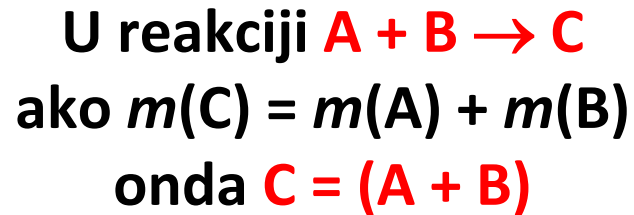


Zašto Lavoisier – od principâ do elemenata

'...acids, vegetable acids, fixed air, sulphur, phosphorus, charcoal and metals [...] are the subject of many, and the instruments of all chmical operations; without a knowledge on their composition, and a clear perception of their mode of action, it will be imposible to form even an approximation to a solid theory of this science...'

R. Kirwan, *Essay on Phlogiston*, 1787.

Lavoisier o sastavu: 1774, – očuvanje mase



Lavoisier o sastavu (1789,): *'...ako upotrijebimo pojam element ili princip tvari, za iskazivanje onoga što smatramo najdaljom točkom koja se može doseći analizom, moramo kao elemente prihvatiti sve one supstancije na koje možemo, na bilo koji način, svesti tvari razlaganjem.'*

	Noms nouveaux.	Noms anciens correspondans.	
<i>Substances simples qui appartiennent aux trois règnes, & qu'on peut regarder comme les élémens des corps.</i>	Lumière	Lumière. Chaleur. Principe de la chaleur. Fluide igné. Feu. Matière du feu & de la chaleur.	
	Calorique.....	Air déphlogistiqué. Air empiréal. Air vital. Base de l'air vital.	
	Oxygène	Gaz phlogistiqué. Mofète. Base de la mofète. Gaz inflammable. Base du gaz inflammable.	
	Azote.....	Soufre.....	
	Hydrogène.....	Phosphore.....	
	<i>Substances simples non métalliques & acidifiables.</i>	Soufre.....	Phosphore. Charbon pur.
		Phosphore.....	Radical muriatique . Inconnu. Radical fluorique... Inconnu. Radical boracique. . Inconnu.
		Carbone.....	Radical boracique. . Inconnu.
		Radical muriatique .	Radical boracique. . Inconnu.
		Radical fluorique...	Radical boracique. . Inconnu.
Radical boracique. .		Radical boracique. . Inconnu.	
Antimoine.....		Antimoine.....	
Argent.....		Argent.....	
Arsenic.....		Arsenic.....	
Bismuth.....		Bismuth.....	
<i>Substances simples métalliques oxidables & acidifiables.</i>	Cobalt.....	Cobalt.....	
	Cuivre.....	Cuivre.....	
	Etain.....	Etain.....	
	Fer.....	Fer.....	
	Manganèse.....	Manganèse.....	
	Mercure.....	Mercure.....	
	Molybdène.....	Molybdène.....	
	Nickel.....	Nickel.....	
	Or.....	Or.....	
	Platine.....	Platine.....	
<i>Substances simples salifiables terreuses.</i>	Plomb.....	Plomb.....	
	Tungstène.....	Tungstène.....	
	Zinc.....	Zinc.....	
	Chaux.....	Terre calcaire, chaux.	
	Magnésie.....	Magnésie, base du fel d'epfom.	
Baryte.....	Barote, terre pesante.		
Alumine.....	Argile, terre de l'alun, base de l'alun.		
Silice.....	Terre siliceuse, terre vitrifiable.		

M. Mosley 1789

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE DE CHIMIE,

PRÉSENTÉ DANS UN ORDRE NOUVEAU
ET D'APRÈS LES DÉCOUVERTES MODERNES;

Avec Figures :

Par M. LAVOISIER, de l'Académie des Sciences, de la Société Royale de Médecine, des Sociétés d'Agriculture de Paris & d'Orléans, de la Société Royale de Londres, de l'Institut de Bologne, de la Société Helvétique de Bâle, de celles de Philadelphie, Harlem, Manchester, Padoue, &c.

TOME PREMIER.



A PARIS,

Chez CUCHET, Libraire, rue & hôtel Serpente.

M. DCC. LXXXIX.

Sous le Privilège de l'Académie des Sciences & de la Société Royale de Médecine.

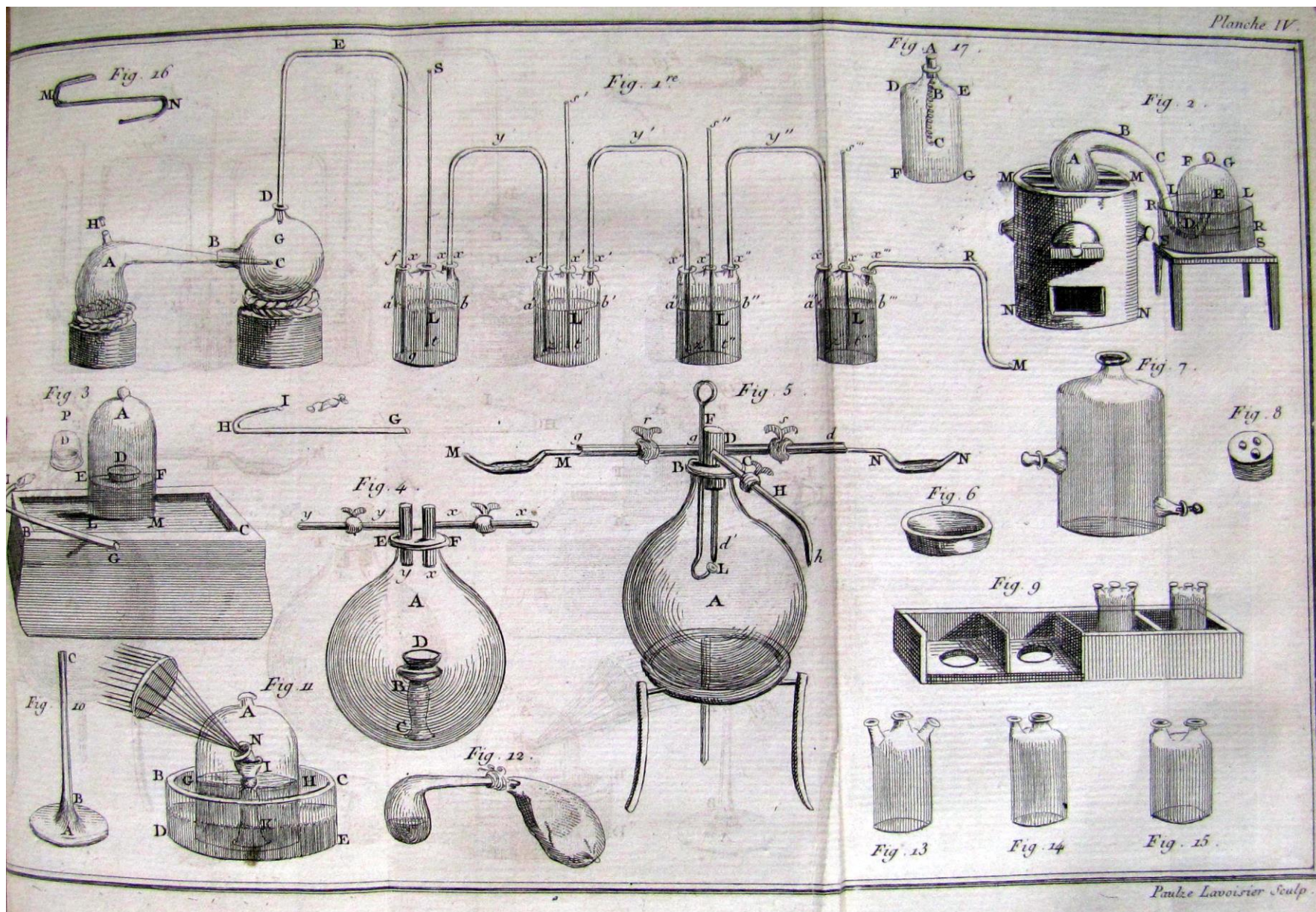


Planche IV.

Paulze Lavoisier Sculp.



Louis-Bernard Guyton baron de Morveau (Louis-Bernard Guyton-Morveau, 1737.–1816.)

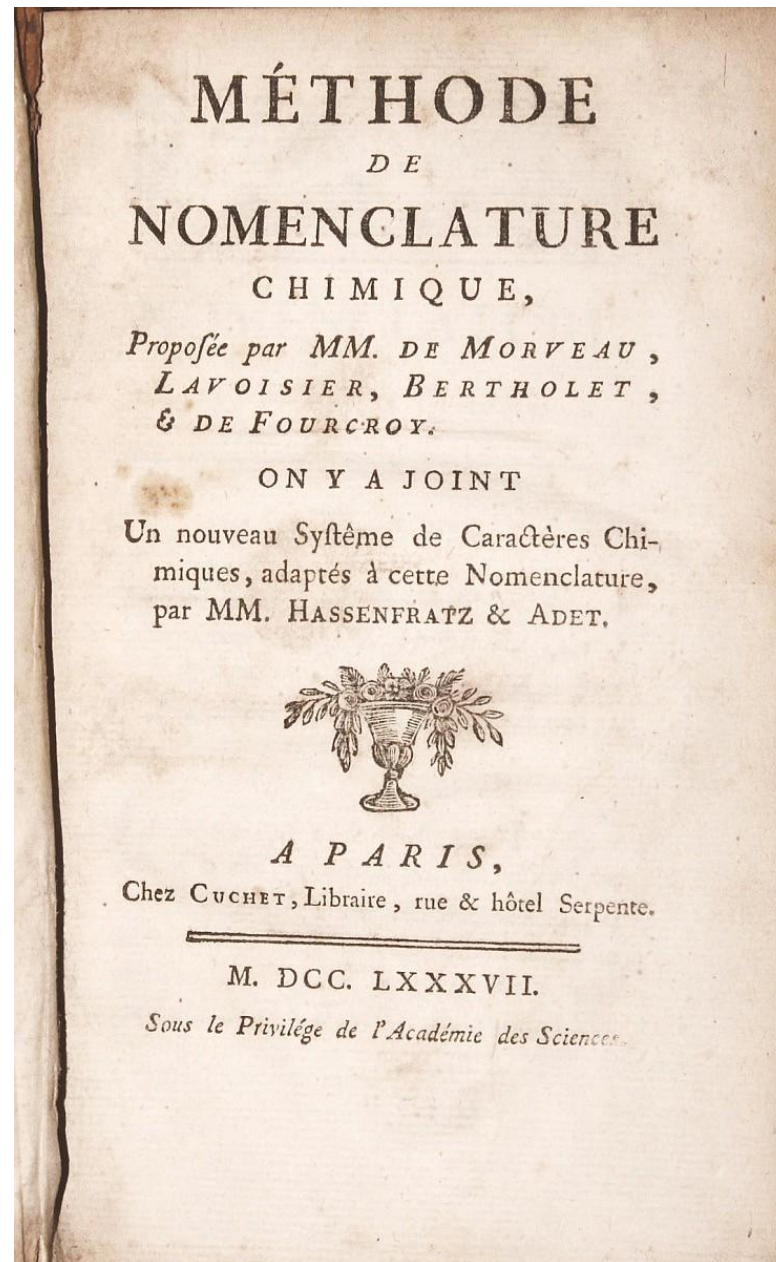


TABLEAU DE LA NOMENCLATURE CHIMIQUE.

PROPOSÉE PAR MM. DE MORVEAU, LAVOISIER, BERTHOLET ET DE FOURCROY, en Mai 1787.

I.		II.		III.		IV.		V.		VI.	
SUBSTANCES NON DÉCOMPOSÉES.		MISES A L'ÉTAT DE GAZ PAR LE CALORIQUE.		COMBINÉES AVEC L'OXIGÈNE.		OXIGÉNÉES GAZEUSES.		OXIGÉNÉES AVEC BASES.		COMBINÉES SANS ÊTRE PORTÉES A L'ÉTAT D'ACIDE.	
NOMS NOUVEAUX, OU ADOPTÉS.	NOMS ANCIENS.	NOMS NOUVEAUX, OU ADOPTÉS.	NOMS ANCIENS.	NOMS NOUVEAUX, OU ADOPTÉS.	NOMS ANCIENS.	NOMS NOUVEAUX, OU ADOPTÉS.	NOMS ANCIENS.	NOMS NOUVEAUX, OU ADOPTÉS.	NOMS ANCIENS.	NOMS NOUVEAUX, OU ADOPTÉS.	NOMS ANCIENS.
Lumière.											
Chlorique.	<i>Chaleur latente, ou matière de la chaleur.</i>										
Oxigène.	<i>Base de l'air vital.</i>	Gaz oxigène. <i>Nota. Il paroît que la lumière concourt à le mettre en état de gaz.</i>	<i>Air déphlogistiqué, ou air vital.</i>								
Hydrogène.	<i>Base du gaz inflammable.</i>	Gaz hydrogène.	<i>Gaz inflammable.</i>	Eau.	<i>Eau.</i>						
Azote, ou Radical nitrique.	<i>Base de l'air phlogistiqué, ou de la mofète atmosphérique.</i>	Gaz azotique.	<i>Air phlogistiqué, ou mofète atmosphérique.</i>	Base du gaz nitreux. Acide nitrique. <i>Et avec excès d'azote, Acide nitreux.</i>	<i>Base du gaz nitreux. Acide nitreux blanc. Acide nitreux fumant.</i>	Gaz nitreux. Gaz acide nitreux.		Nitrate de potasse. de soude, &c. Nitrite de potasse.		<i>Nitre commun. Nitre cubique.</i>	
Carbone, ou Radical carbonique.	<i>Charbon pur.</i>			Acide carbonique.	<i>Air fixe, ou Acide crayeux.</i>	Gaz acide carbonique.	<i>Air fixe, air méphitique.</i>	Carbonate { de chaux. de potasse, &c. de fer, &c.		<i>Craie. Alkalis effervescens. Rouille de fer, &c.</i>	Carbure de fer. Plombagine.

Elementi

Spojevi s toplinom

Spojevi s kisikom

Plinoviti oksigenati

Oksigenati s bazama

‘Spojeni bez pretvorbe u kiselo stanje’