

JELENA M. JAKŠIĆ<sup>1</sup>  
MILAN M. JAKŠIĆ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Fakultet za fizičku hemiju,  
Beograd

<sup>2</sup>Poljoprivredni fakultet,  
Beograd-Zemun

## OSVEŽIMO NAŠA SEĆANJA

# HEMIJSKA TERMODINAMIKA I KINETIKA OD VAN'T HOFF-A DO ARRHENIUS-A

*Ove godine navršava se 100 godina kada je prvi put dodeljena Nobelova nagrada za hemiju. U ovom radu analiziraju se naučna saznanja Jacobusa Henricusa van't Hoff-a i Sventa Augusta Arrhenius-a za koja su dobili ovu nagradu 1901, odnosno 1903. godine.*

### Jacobus Henricus van't Hoff

Jacobus Henricus van't Hoff (1852–1911) je prvi dobitnik Nobelove nagrade za hemiju 1901. stečene u znak priznanja "za izuzetne doprinose na otkrivanju zakona hemijske dinamike, hemijske ravnoteže i osmotskog pritiska u rastvoru". Bio je rođen u Roterdamu, a samostalno se opredelio za hemijske nauke, pa je najpre studirao Politehniku u Delftu, čiji je trogodišnji program završio za dve godine, a zatim nastavio sa studiranjem matematike na univerzitetu u Lajdenu (1871). Ubrzo potom pridružio se Kekule-u u Bonu, da bi naredne godine položio kvalifikacioni doktorski ispit na univerzitetu u Utrehtu, a s proleća 1873. dospao u Pariz na studije organske hemije kod Wurtza. U Parizu je van't Hoff sreo i Le Bela, što je imalo velikog uticaja na njegovo opredeljivanje za izučavanje hemijskih nauka. Tako su nešto kasnije obojica, nezavisno jedan od drugoga, objavili teorijske osnove optičke izomerizacije, zasnovane na stereochemijskoj strukturi molekula u organskoj hemiji. Svoju doktorsku disertaciju je van't Hoff odbranio 1874. na univerzitetu u Utrehtu pod naslovom "Predlog za proširenje važenja formula koje su danas u upotrebi u hemiji na trodimenzionalni prostor, sa odgovarajućim primedbama na odnose između moći optičke rotacije i hemijske konstitucije organskih jedinjenja". Mnogi su smatrali da doprinos saznanju o optičkoj aktivnosti i hemijskoj konstituciji organskih jedinjenja, koji su dali osnove razvoju savremene stereochemije, predstavljaju mnogo značajnija dostignuća, od onih za koje je van't Hoff dobio Nobelovu nagradu. Nakon odbranjene disertacije van't Hoff je predavao u Utrehtu na Državnoj veterinarskoj školi, gde je napisao i svoj prvi udžbenik "Ansichten uber die organische Chemie" (1878), da bi potom bio naimenovan za profesora teorijske i fizičke hemije na univerzitetu u Amsterdamu, gde je u periodu do 1896. takođe predavao i hemiju, mineralogiju i geologiju i gde je bio šef katedre za hemiju. U svojoj uvodnoj

besedi na ovom univerzitetu, posredstvom jedne šire analize uspeha istaknutih naučnika, zastupao je uverenje da u prirodnim naukama uspeh i otkrića postižu samo oni pregaoci, koji imaju urođenu moć zapažanja i razvijenu imaginaciju. U tom smislu za van't Hoffa bi se moglo zaista reći da je bio nadareni naučnik invencije i moći zapažanja i da je bez matematičkih izvođenja, zapravo sa oskudnim znanjem matematike, karakterističnim za hemičare onog vremena, deduktivnim putem, jednim savršenim empirijskim pristupom otkrio neke od najznačajnijih zakona hemije, hemijske termodinamike i prirode uopšte. Tako je, na primer, definisao, mada u najprostijem obliku, Gibbs–Helmholtz–ovu jednačinu, ali je propustio da je izvede do kraja i da joj dâ potpunije termodinamičko značenje.

Posle odbranjene disertacije, van't Hoff se posvetio proučavanju hemijske termodinamike i hemijskog afiniteta, a od 1884. principima hemijske dinamike i ravnoteže. U periodu između 1885. i 1890. objavio je člucene radove o osmotskom pritisku, pri čemu se služio analogijom u ponašanju gasova i razblaženih rastvora i došao do uverenja da idealni rastvori takođe slede zakone koje su definisali Avogadro, Boyle i Gay-Lussac. Jacobus Henricus van't Hoff je 1897. postao i profesor univerziteta u Lajpcigu kada je izveo i vrlo značajnu generalizaciju, da osmotski pritisak, koji bi rastvorene supstance imale prevođenjem u gasovito stanje na istoj temperaturi, tačno odgovara zapremini datog tečnog rastvora. Na taj način bio je u stanju da primeni Avogardrov zakon na razblažene rastvore. Tako je izveo i poznati van't Hoff–ov broj ( $i$ ) kada se radi o elektrolitima ( $\Pi_i = i c_i RT$ ). Eksperimenti Hugo de Vries–a sa biljnim ćelijama i merenja Hargot Jacob Hamburgera sa crvenim krvnim zncima dali su izotonske koeficijente, koji su se savršeno slagali sa van't Hoff–ovim brojem ( $i$ ), pa je sam van't Hoff na taj način bio u stanju da zaključuje da su zakoni termodinamike podjednako valjani za gasovito stanje i razblažene (idealne) rastvore (J.H. van't Hoff, "Lois de l'equilibre chimique dans l'etat dilue gazeux ou dissous" (1886)). Zahvaljujući tome, bilo je moguće da se unapred izračuna osmotski pritisak iz poznate formule rastvorenog jedi-

Adresa autora: J. M. Jakšić, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd  
Rad primljen: Novembar 1, 2000.  
Rad prihvaćen: Decembar 25, 2000.

njenja, ili obratno, molarna masa rastvorka iz osmotskog pritiska razblaženog rastvora.

Odlazak u Nemačku podstakao je vlasti u Holandiji da udovolje njegovim ranijim zahtevima i obezbede sredstva za modernizaciju van't Hoff-ove laboratorije u Amsterdamu. Ona je završena 1891., ali se istaknuti naučnik ipak nije vratio u svoju zemlju, gde su njegova otkrića često nailazila na osporavanja, već se odazvao pozivu univerziteta u Berlinu 1896. gde je već bio izabran za člana Pruske akademije nauka. Svoja znamenita predavanja sa univerziteta objavio je najpre kao "Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie" (1898–1900), što je prevedeno na mnoge jezike, kao i "Die Chemischen Grundlehren nach Menge, Mass und Zeit" (1912). Ono što će, međutim, biti trajno upamćeno je da je 1987. bio inicijator zajedno sa Wilhelm Ostwald-om, u pokretanju publikovanja časopisa Zeitschrift für physikalische Chemie. To je vreme koje se danas usvaja kao početak razvoja fizičke hemije.

Jacobus Henricus van't Hoff se u svojim izučavanjima takođe bio posvetio problemima nastajanja, razdvajanja i konverzije dvojnih soli u rastvorima ("Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen", 1897), pa se u tom smislu u Berlinu posebno opredelio za ispitivanje problema nastajanja naslaga soli na okeanskom dnu sa aspekta Gibbs-ovog zakona faza. Metod se sastojao u određivanju fundamentalne invarijantne ravnoteže, koja karakteriše četvorokomponentni sistem sastavljen od pare, rastvarača i tri čvrste faze, za pojedine temperature. Radilo se prvenstveno o rastvaranju Strassfurt-skih minerala i nastajanju naslaga dvojnih soli na okeanskom dnu, što je imalo važne posledice za razvoj nemačke industrije kalijumovih soli ("Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen", 1905).

Jacobus Henricus van't Hoff je još za života bio izuzetno priznat i uvažen naučnik, pa ga je 1885. Holandska akademija nauka izabrala za svog redovnog člana, kao i Akademija nauka u Goettingen-u (1892), a nešto kasnije Američka akademija nauka (1905). Dobio je počasne doktorate nauka na univerzitetima Harvard i Yale (1901), Victoria univerzitet u Manchester-u (1903) i Univerziteta u Heidelberg-u (1908). Bio je nosilac Davy-eve medalje Kraljevskog društva u Londonu (1893) i Helmholtz-ove medalje Pruske akademije nauka (1911). Dodeljena mu je čast Chevalier de la Legion d'Honneur (1894), postao je senator Kaiser-Wilhelm Gesellschaft (1911), a bio je i počasni član Hemijskog društva u Londonu (1898).

#### ZAKONI VAN'T HOFF-OVE HEMIJSKE DINAMIKE I ZAVISNOST KONSTANTE RAVNOTEŽE OD TEMPERATURE

Jacobus Henricus van't Hoff je prema sopstvenoj definiciji stvorio zakone hemijske dinamike ili dinamičke osnove hemijske ravnoteže i time postavio čvrste temelje savremene hemijske termodinamike. Budući da zakoni hemijske termodinamike prvenstveno definišu uslove ravnoteže hemijske reakcije i spadaju u egzaktno zakone trajne vrednosti, kojima se razvojem hemijske i fizič-

ko-hemijske nauke gotovo ništa ne dodaje ili oduzima, van't Hoff-ovo ime ostaće zauvek upisano, upamćeno i ponavljano, pre svega po jednačini zavisnosti konstante ravnoteže od temperature, koja nosi njegovo ime. Mada ko da se van't Hoff-ova jednačina najčešće udžbenički koristi u vezi sa Gibsovom energijom, a u praksi mnogo češće radi sa koncentracijama, ovde će se do njegove čuvene jednačine doći drugačijim putem. Savremeni put u tom smislu danas svakako vodi preko fundamentalne Gibbs-Helmholtz-ove jednačine, koja u to doba van't Hoff-u nije bila poznata, pa će se ovde i do njenog alternativnog oblika doći posredstvom Helmholtz-ove energije (A), koja je po definiciji jednaka,

$$A = U - TS \quad (1)$$

gde je U – unutrašnja energije, S – entropija, a T – termodinamička temperatura. Po osnovnoj Helmholtz-ovoj definiciji Prvog zakona termodinamike unutrašnja energija sumarno daje zbir energetskih sadržaja izvesnog izolovanog sistema i za najprostiji slučaj jednokomponentnog gasa sastoji se od rada ( $dw = -pdV$ ) i toplote ( $dq = TdS$ ),

$$dU = TdS - pdV \quad (2)$$

Diferenciranjem jedn. (1) i uzimajući u obzir jedn. (2), neposredno sledi osnovni smisao Helmholtz-ove energije,

$$dA = -SdT - pdV = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV \quad (3)$$

koja za višekomponentne sisteme postaje osobito korisna za praćenje hemijskih procesa pri konstantnoj temperaturi i zapremini, jer u takvim uslovima otpadaju baš ova dva člana jednačine (3). U tom slučaju Helmholtz-ova energija predstavlja složenu funkciju stanja, zavisnu, pored T i V, od količine svih prisutnih komponentata ( $n_i$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots, j, \dots, n$ ).

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=0}^{i=n} \mu_i dn_i \quad (4)$$

tako da za uslove  $T, V = \text{const.}$ , definiše hemijski potencijal, ( $\mu_i$ ), posmatrane komponente,

$$\mu_i = A_i = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} \quad (5)$$

Iz jednačina (1) i (3) neposredno sledi jedan od oblika Gibbs-Helmholtz-ove jednačine,

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S = \frac{A - U}{T} \quad (6)$$

odnosno, posredstvom malo složenije diferencijacije,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{A}{T} \right) \right]_V = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V - \frac{A}{T^2} = \frac{1}{T} \frac{A - U}{T} - \frac{A}{T^2} = \frac{U}{T^2} \quad (7)$$

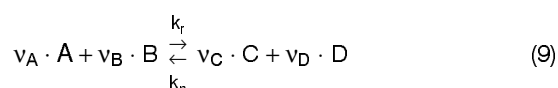
Dosledno termodinamičkoj činjenici da su merenju pristupačne samo promene veličina stanja i ako bi se radilo o promeni veličine stanja u odnosu na standardnu

vrednost odgovarajuće funkcije stanja ( $A^0$ ,  $U^0$ ), onda sledi,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta A^0}{T} \right) \right]_V = - \frac{\Delta U^0}{T^2} \quad (8)$$

a to je fundamentalna Gibbs–Helmholtz–ova jednačina, koja će se dalje iskoristiti da bi se došlo do van't Hoff–ove jednačine za zavisnost konstante ravnoteže od temperature.

Posmatrajmo sada opšti oblik stehiometrijske jednačine neke hemijske reakcije, koja posle izvesnog vremena, za date početne koncentracije reaktanata, dovodi do ravnoteže,



gde mala grčka slova označavaju stehiometrijski koeficijent, a velika slova hemijske simbole atoma ili molekula reaktanata i produkata. Zanimljivo bi bilo na ovom mestu podsetiti da je baš van't Hoff bio taj, ko je prvi upotrebio dvostruke strelice uzajamno usmerene u suprotnim pravcima, da bi time označio i izrazio stanje hemijske ravnoteže u stehiometrijskoj jednačini za homogene i heterogene reakcije.

Ako se pretpostavi odigravanje reakcije (9) u uslovima konstantne temperature i da se pri tom reaktanti i produkti pokoravaju Dalton–ovom zakonu idealne gasne smeše posredstvom jednačine gasnog stanja ( $pV = nRT$ ), izražene za svaku od komponenata ( $p_i \tilde{V}_i = v_i RT$ , gde je  $v_i = v_A, v_B, v_C, v_D$  u stehiometrijskoj jednačini (9)), iz jedn. (3) sledi,

$$dA_i = - p_i d\tilde{V}_i = -v_i RT \frac{d\tilde{V}_i}{\tilde{V}_i} \quad (10)$$

Budući da molarna zapremina predstavlja recipročnu vrednost koncentracije ( $\tilde{V}_i = 1/c_i$ ), integracija (jedn. (10)), od odabranog standardnog do posmatranog stanja, daje

$$\int_{A_i^0}^{A_i} dA_i = -v_i RT \int_{c_i^0}^{c_i} \frac{d(1/c_i)}{(1/c_i)} \quad (11)$$

odnosno,

$$\mu_i = A_i = A_i^0 + v_i RT \ln \frac{c_i}{c_i^0} \quad (12)$$

U skladu sa jednačinom (5) parcijalna molarna Helmholtz–ova energija predstavlja po definiciji hemijski potencijal. Po termodinamičkoj konvenciji, za standardno stanje idealnih rastvora bira se jedinična koncentracija. Kada se radi o realnim rastvorima, da bi i tada jednačina za hemijski potencijal idealnog rastvora imala punovažno značenje, uvodi se termodinamički korekcijski faktor ili koeficijent aktivnosti ( $f_i$ ), koji kao umnožak sa koncentracijom, daje odgovarajuću aktivnost posmatrane komponente.

$$a_i = f_i c_i \quad (13)$$

Isto tako, termodinamičkom konvencijom odabira se za standardno stanje jedinična aktivnost  $a_i^0 = 1$ ,

$$\mu_i = A_i = \mu_i^0 + v_i RT \ln \frac{a_i}{a_i^0} \quad (14)$$

Promenu Helmholtzove energije za hemijsku reakciju (9) u idealnom rastvoru, u svakom trenutku reagovanja daje razlika Helmholtzovih energija krajnjeg i početnog stanja, pa stoga uvrštavanjem jednačine (12), dalje sledi

$$\begin{aligned} \Delta A &= \Sigma A_i = (A_C + A_D) - (A_A + A_B) = \\ &= A_C^0 + A_D^0 - A_A^0 - A_B^0 + RT \ln \frac{C_C^{v_C} C_D^{v_D}}{C_A^{v_A} C_B^{v_B}} \end{aligned} \quad (15)$$

Kako algebarska suma na krajnjoj desnoj strani jedn. (15) definiše standardu promenu Helmholtz–ove energije

$$\Delta A^0 = \Sigma A_i^0 = A_C^0 + A_D^0 - A_A^0 - A_B^0 = \Sigma A_i^0 \quad (16)$$

a budući da u stanju ravnoteže nema promene Helmholtz–ove energije ( $\Delta A = 0$ ) i da sama dinamička ravnoteža podrazumeva dalju nepromenljivost koncentracija reaktanata i produkata sa vremenom odigravanja reakcije, jednačina (15) tada dobija sledeći oblik,

$$\frac{\Delta A^0}{RT} = - \ln \frac{C_C^{v_C} C_D^{v_D}}{C_A^{v_A} C_B^{v_B}} = - \ln K_c \quad (17)$$

Kako za uslove odigravanja reakcije pri konstantnoj temperaturi, leva strana jedn. (17) predstavlja konstantnu vrednost, ovim je dat čvrst termodinamički dokaz zakona hemijske ravnoteže, koji uzajamno povezuje standardnu promenu Helmholtz–ove energije ( $\Delta A^0$ ) i formalnu konstantu ravnoteže ( $K_c$ ), a koja sama za sebe u biti na kvantitativan način definiše afinitet hemijskog reagovanja. Drugim rečima, ovim je data mogućnost da se konstanta ravnoteže izračunava iz termodinamičkih veličina, a za poznate ravnotežne koncentracije reaktanata, da se odredi ravnomerna koncentracija produkata u stanju hemijske ravnoteže.

Sada nas, s obzirom na Gibbs–Helmholtz–ovu jednačinu (8), odavde smenom deli samo jedan korak,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta A^0}{T} \right) \right]_V = - \frac{\Delta U^0}{T^2} = - R \frac{d \ln K_c}{dT} \quad (18a)$$

do van't Hoff–ove zavisnosti konstante ravnoteže od temperature,

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (18b)$$

Budući da konstanta ravnoteže inače ne zavisi od ukupne zapremine, u jednačini (18) prešlo se sa parcijalnom na totalni diferencijal.

U udžbeničkoj literaturi fizičke hemije gotovo bez izuzetka se koristi jedan drugi oblik van't Hoff–ove je-

dnačine, do koga se dolazi istovetnim postupkom, polazeći od Gibbs-ove energije ( $G = H - TS$ ). Alternativni oblik van't Hoff-ove zavisnosti konstante ravnoteže od temperature ovde će, međutim, biti izveden na nešto drugačiji način, koji se u fizičko-hemijskoj literaturi obično ne izvodi i samo implicitno podrazumeva kao prisutan posredstvom opštih termodinamičkih relacija.

Definicija entalpije, kao termodinamičke funkcije stanja, koja daje toplotu hemijske reakcije (ili uopšte fizičku promenu prenosa toplote) pri konstantnom pritisku ( $\Delta H = -q_p$ ),

$$H = U + pV \quad (19)$$

sledi neposredno iz prvog zakona termodinamike i posredstvom jednačine gasnog stanja ( $pV = n_iRT$ ), omogućuje da se za uslove  $p, T = \text{const.}$ , dođe do sledeća dva izraza za standardne promene unutrašnje energije, koji slede jedan iz drugog,

$$\Delta U_s = \Delta H_s - p\Delta V = \Delta H^\circ - \Delta n_iRT \quad (20a)$$

odnosno,

$$\frac{\Delta U^\circ}{RT^2} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} - \frac{\Delta n_i}{T} \quad (20b)$$

Jednačina gasnog stanja omogućuje prelaz sa koncentracija na parcijalne pritiske pojedinih komponenta rastvora ( $p_i = c_iRT$ ) i obratno, pa u tom smislu vezu dveju odgovarajućih formalnih konstanti ravnoteže daje sledeća jednačina:

$$K_p = \frac{p_C^{\nu_C} p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}} = \frac{C_C^{\nu_C} C_D^{\nu_D}}{C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B}} (RT)^{\nu} \quad (21a)$$

gde je:  $\nu = (\nu_C + \nu_D) - (\nu_A + \nu_B)$ , odnosno,

$$K_p = K_c (RT)^{\nu} \quad (21b)$$

Logaritmovanjem i diferenciranjem ove poslednje jednačine po temperaturi ( $T$ ), dobija se

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} + \frac{\sum \nu_i}{T} \quad (22)$$

Poređenje jednačina (20b) i (22), neposredno daje drugi oblik van't Hoff-ove zavisnosti konstante ravnoteže od temperature,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (23)$$

Svi ovi izrazi izvedeni su dosledno na termodinamičkim osnovama i na zakonima idealnog gasa, tako da strogo važe samo za idealizovano stanje. Jacobus Henricus van't Hoff-ova termodinamička zakonitost, koja daje osmotski pritisak u zavisnosti od koncentracije u obliku jednačine idealnog gasnog stanja ( $\Pi_i = c_iRT$ ), osobito kada se danas izvede pomoću hemijskih potencijala, već tada je sugerisala uzajamne odnose gasnog i kondenzovanog stanja i traganje za izrazima koji ih povezuju. U tom smislu Rault-ov zakon, koji definiše linearnu zavisnost napona pare od koncentracije komponenta rastvora i definiciju idealnog rastvora, još je više približio van't Hoff-ove jednačine kondenzovanim sistemima.

Uvođenjem pojma aktivnosti i saznanjem o termodinamičkom smislu faktora aktiviteta, došlo se do proširenja važenja van't Hoff-ovih relacija za zavisnost konstante ravnoteže od temperature i na realne rastvore i za veće koncentracije elektrolita. Zanimljivo je, međutim, da je svoj opšti termodinamički zakon van't Hoff formulisao empirijski, direktno iz obilja eksperimentalnih rezultata, dakle bez termodinamičkog izvođenja. Izraz je imao sledeći oblik,

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{q_v}{2T^2} \quad (24)$$

gde je  $q_v$  – toplota hemijske reakcije pri konstantnoj zapremini (van't Hoff-ova izohora), tako da ustvari strogo uzevši, kao van't Hoff-ova relacija prvenstveno se smatra jedn. (18b). Jacobus Henricus van't Hoff je primenio svoju izohoru kako na homogene i heterogene hemijske reakcije, tako isto i na fizičke ravnoteže, kao što su fazne promene i promene stanja termodinamičkih sistema. U svojoj raspravi "Conditions electriques de l'equilibre chimique" (1886), van't Hoff je takođe dao fundamentalnu zavisnost koja povezuje formalnu konstantu ravnoteže reakcije ( $K_c$ ) i standardnu elektromotornu silu ( $E = EMS$ ) galvanske ćelije,

$$\ln K_c = -\frac{E}{2T} \quad (25)$$

U dve poslednje jednačine (24) i (25) dvojka u imeniocu na d.s.j. ima ulogu i približnu vrednost gasne konstante ( $R = 1,987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Na ovom mestu van't Hoff je gotovo dotakao Gibbs-ovu i Helmholtz-ovu termodinamičku funkciju.

Danas se van't Hoff-ove relacije za zavisnost konstante ravnoteže od temperature (jednačine (18) i (23)), primenjuju i za realne rastvore, samo se tada operiše sa hemijskim potencijalom reaktanata i produkata ( $\mu_i$ ), a standardnu konstantu ravnoteže  $K^\circ$  određuju aktivnosti ( $a_i = f_i c_i$ ),

$$\frac{\Delta A^\circ}{RT} = -\ln \frac{C_C^{\nu_C} C_D^{\nu_D}}{C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B}} \cdot \frac{f_C^{\nu_C} f_D^{\nu_D}}{f_A^{\nu_A} f_B^{\nu_B}} = -\frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} = -\ln K^\circ \quad (26)$$

Da bi se integrisala van't Hoff-ova izohora (jedn. (18b)), neophodno je da se poznaje zavisnost promene standardne unutrašnje energije od temperature za posmatranu reakciju (jedn. (9)) u funkciji temperature, što bi nam dao modifikovan oblik Kirchhoff-ovog zakona, izveden posredstvom toplote reakcije pri konstantnoj zapremini. Bilo da se radi o toploti reakcije ( $\Delta q_v = \Delta U$ ) ili zagrevanju ili hlađenju reaktanata, odnosno produkata, dakle jednostavnoj fizičkoj (termičkoj) izmeni toplotnog sadržaja, prvi zakon termodinamike nam u oba slučaja daje istovetnu polaznu zavisnost,

$$dU = dq_v = C_v dT \quad (27)$$

Ako bismo sada zamislili dve mogućnosti:

a) da reaktanti (A i B) najpre reaguju pri stalnoj zapremini na temperaturi  $T_1$ , a potom da se produkti (C i D) bez promene zapremine zagreju na višu temperaturu ( $T_2$ ), odnosno

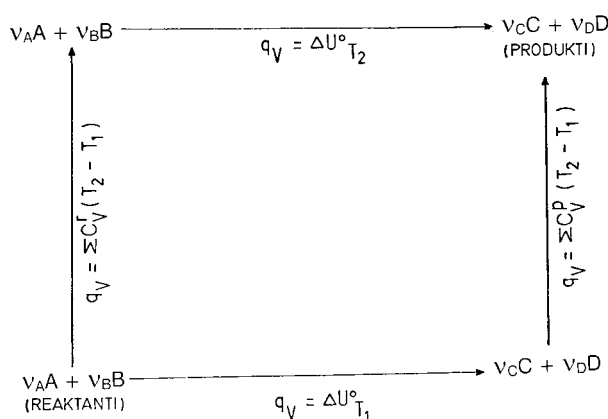
3) da se prvo reaktanti zagreju sa temperature  $T_1$  na temperaturu  $T_2$  pri nepromenjenoj zapremini, a da onda izreaguju na višoj temperaturi bez izmene zapremine, imali bismo dva nezavisna termodinamička puta od početnog do krajnjeg stanja (slika 1).

Budući da unutrašnja energija predstavlja termodinamičku funkciju stanja i samim tim ima svojstvo potpunog diferencijala, njene promene ne zavise od puta, već samo od krajnjih tačaka puta, pa dosledno tome (posmatramo promene standardnih stanja da bismo ostali u neposrednom odnosu sa konstantom ravnoteže), posredstvom jednog takvog egzaktnog Huber–Born–ovog ciklusa (slika 1), sledi,

$$\Delta U_{T_1}^0 + \Sigma C_V^{\text{prod.}} (T_2 - T_1) = \Delta U_{T_2}^0 + \Sigma C_V^{\text{reakt.}} (T_2 - T_1)$$

odnosno,

$$\frac{\Delta U_{T_2}^0 - \Delta U_{T_1}^0}{T_2 - T_1} = \Sigma (C_V^{\text{prod.}} - C_V^{\text{reakt.}}) = \Delta C_V \quad (29)$$



Slika 1. Shematski prikaz Haber–Bornovog ciklusa za izvođenje zavisnosti promene toplote pri konstantnoj zapremini ( $q_v = \Delta U$ ) od temperature u duhu Kirchoff–ovog i Hess–ovog zakona. Toplota pri stalnoj zapremini po termodinamičkoj definiciji jednaka je promeni unutrašnje energije, pa samim tim predstavlja termodinamičku funkciju stanja i kao takva ispoljava svojstva potpunog diferencijala, što će reći da njene promene ne zavise od puta, već samo od krajnjih tačaka ovog puta. Termodinamički ciklus zatvaraju dva posebna puta, u kome po prvom, reaktanti najpre reaguju dajući produkte uz oslobađanje ili vezivanje izvesne toplote reakcije, a potom se produkti greju do više temperature. Po drugom termodinamičkom putu reaktanti se najpre zagrevaju na višu temperaturu, što je praćeno određenom promenom unutrašnje energije, a potom reaguju na višem energetskom (temperaturskom) nivou da bi bili dovedeni u istovetno krajnje stanje. Energetski posmatrano dva termodinamička puta međusobno su jednaka.

Granična vrednost ovog izraza, kada  $T_1 \Rightarrow T_2$ , odnosno kada  $DT \Rightarrow 0$ , daje diferencijalni oblik modifikovanog zakona zavisnosti promene unutrašnje energije od temperature (Kirchhoff–ov zakon),

$$\frac{d\Delta U^0}{dT} = \Delta C_V \quad (30)$$

odnosno u slučaju formalne reakcije definisane jednačinom (9),

$$d\Delta U^0 = \Delta C_V dT =$$

$$= [v_C C_{V(C)} + v_D C_{V(D)} - v_A C_{V(A)} - v_B C_{V(B)}] dT \quad (31a)$$

Kako se svaki molarni toplotni kapacitet može prikazati kao polinom od  $T$ , što su nam termofizička merenja manje–više ostavila u nasleđe još iz prošlog veka,

$$C_{V(i)} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \dots \quad (32)$$

gde su  $a, b, c, d, \dots$  specifične konstante, sada je moguće smenom ovakvih izraza za svaki reaktant i proizvod (jednačina (9), doći do novog polinoma koji ukazuje na promenu toplotnog kapaciteta reakcione smeše usled hemijske reakcije koja se izvodi u uslovima konstantne zapremine,

$$\Delta C_V = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 \dots \quad (33)$$

Nakon integracije jednačine (31a), dobija se zavisnost standardne promene unutrašnje energije od temperature ( $\Delta U^0$ ) za datu hemijsku reakciju (jedn. (9)). Smenom tako izvedenog izraza u jednačinu van't Hoff–ove izohore (jedn. (18b)) moguće je posle odgovarajuće integracije doći do zavisnosti konstante ravnoteže od temperature ( $K_c$ ).

Do Kirchhoff–ove zavisnosti promene standardne unutrašnje energije od temperature može se doći i kraćim termodinamičkim putem. Naime, ako reakcioni put od reaktanata do produkata definiše jednačina (9), svaka termodinamička promena vezana za ovu reakciju, kada se radi o termodinamičkim veličinama stanja koje po definiciji ispoljavaju svojstvo potpunog diferencijala, daje zbir datih veličina stanja u krajnjem stanju, umanjeno za sumu ovih vrednosti u početnom stanju. U ovde razmatranom slučaju to se dobija iz razlike standardnih unutrašnjih energija svih produkata i reaktanata, jer produkti daju krajnji, a reaktanti početni položaj reakcionog puta, dakle,

$$d\Delta U^0 = v_C C_{V(C)} dT + v_D C_{V(D)} dT - v_A C_{V(A)} dT - v_B C_{V(B)} dT = \Delta C_V dT \quad (31b)$$

Do Kirchhoff–ove jednačine kada se radi o promenama standardne entalpije ( $d\Delta H^0 = C_p dT$ ), dolazi se na istovetan način preko molarnih toplotnih kapaciteta pri stalnom pritisku, što se obično nalazi svuda u uobičajenoj udžbeničkoj literaturi fizičke hemije.

Ono što je predstavljalo pravi trijumf teorijske termodinamičke misli s kraja devetnaestog veka, jeste činjenica da se Kirchhoff–ova zavisnost promene entalpije od temperature ( $\Delta H^0$ ) ili unutrašnje energije ( $\Delta U^0$ ) hemijskog reagovanja dobija iz čisto fizičkih veličina i osnovnih individualnih svojstava samih reaktanata i produkata, dakle posredstvom njihovih toplotnih kapaciteta i fizičkih zakona izmene toplote. Krajnje konsekventno, to isto važi za hemijski afinitet i konstantu ravnoteže.

## ARRHENIUS–OVA ZAVISNOST KONSTANTE BRZINE HEMIJSKOG REAGOVANJA OD TEMPERATURE

Zanimljivo je da je van't Hoff deduktivnim putem, nezavisno od Guldberg–a i Waage–a, postavio zakon o dejstvu masa, pa je čak uveo i pojam energije aktivacije i u svemu pripremio put Svante Arrheniusu da bi došao

do zavisnosti konstante brzine hemijske reakcije od temperature. Naime, kako konstanta ravnoteže može da se izrazi kao količnik konstanti brzine u dva suprotna smeru hemijske reakcije u ravnoteži van't Hoff je već u svojim studijama hemijske dinamike došao do sledeće relacije,

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{d \ln k_r}{dT} - \frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{q_v}{2T^2} = \frac{A_c}{T^2} + B \quad (34)$$

gde bi  $A_c$  po njegovoj definiciji bila odgovarajuća konstanta koja je u vezi sa energijom aktivacije ( $A_c = \frac{E_a}{R}$ ) a  $B$  – jedna druga sporna konstanta, budući da se integracijom dobija još jedan član koji zavisi od temperature. Arrhenius je, međutim, termodinamički dosledno, smenio toplotu reakcije pri konstantnoj zapremini sa standardnom promenom unutrašnje energije ( $\Delta U^0 = q_v$ ) i došao do relacije,

$$\frac{d \ln k_r}{dT} - \frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{U_p^0}{RT^2} - \frac{U_r^0}{RT^2} \quad (35)$$

odakle je samo nedostajao logičan zaključak da, uopšte, za konstantu brzine važi zavisnost,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (36)$$

gde je  $E_a$  – Arrhenius–ova energija aktivacije. Oдавde se integracijom dolazi do Arrhenius–ove zavisnosti konstante brzine hemijskog reagovanja od temperature,

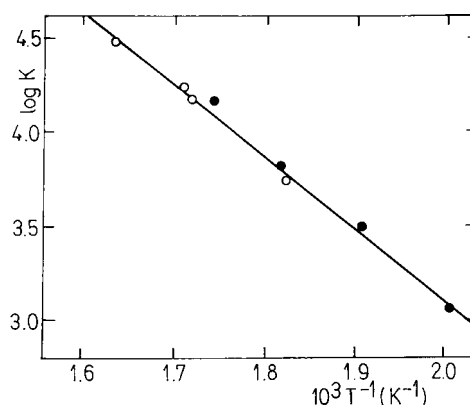
$$\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (37)$$

gde je  $A$  – Arrhenius–ov predeksponencijalni ili faktor učestanosti u nešto drugačije napisanom ovom istom izrazu,

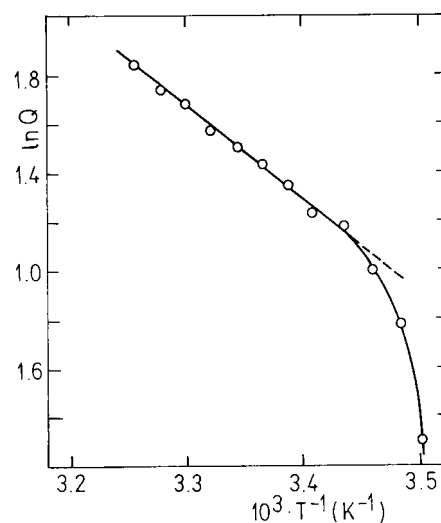
$$k = A \exp \left\{ - \frac{E_a}{RT} \right\} \quad (38)$$

Za razliku od integracije van't Hoff–ove jednačine za zavisnost konstante ravnoteže od temperature, gde se takođe podrazumeva zavisnost standardne promene unutrašnje energije ( $\Delta U^0$ ) i standardne promene entalpije ( $\Delta H^0$ ) od temperature i da bi se izvela sama integracija, poziva u pomoć Kirchhoff–ov zakon iz 1858. godine, koji preko toplotnih kapacitivnosti daje polinome jedne ovakve zavisnosti neophodne za integrisanje (jedn. (33)), Arrhenius je pretpostavio da energija aktivacije ne zavisi od temperature i izveo uprošćenu integraciju jednačine (36). Zanimljivo je, međutim, da Arrhenius–ova zavisnost konstante brzine od temperature ne samo da gotovo bez izuzetka važi za hemijske i biohemijske reakcije, već se pokazalo da ima i znatno širi fizičko–hemijski smisao i značenje. U tom pogledu treba imati u vidu da obe zavisnosti, van't Hoff–ova i Arrhenius–ova, imaju tipičan oblik Boltzman–Maxwell–ovog zakona raspodele i da samim tim dobijaju i ispoljavaju univerzalno značenje u fizici i fizičkoj hemiji. Višestruki i širi smisao Arrhenius–ove zavisnosti konstante brzine hemijske reakcije od temperature ilustruće se sa nekoliko karakterističnih

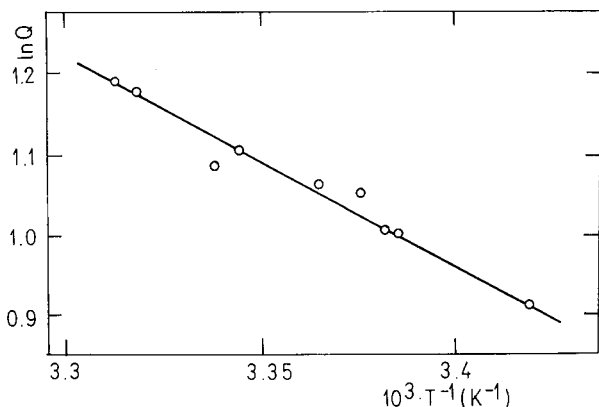
primera. U prvom redu to se odnosi na klasičnu hemijsku reakciju atoma broma i molekula vodonika sa početka ovog veka (slika 2). Arrhenius–ovu jednačinu gotovo savršeno sledi broj otkucaja srca američke barske kornjače (slika 3), učestanost svetlosnih signala kod svitaca (slika 4) ili frekvencija cvrkutanja cvrčaka i zrikavaca (slika 5). Hoagland je na psihološkoj ravni ispitivao računanje vremenskih intervala kod osoba, čija je telesna temperatura varirala za nekoliko stepeni i takođe našao zavisnost subjektivnog osećanja vremena kod ljudi (slika 6) koje se može definisati Arrhenius–ovom jednačinom. Ako se pođe od osnovne pretpostavke da su sva ispoljavanja mentalnih i fizičkih senzacija rezultat svakako složenih biohemijskih procesa i reakcija u organizmima živih bića, ne bi trebalo da iznenađuje ovakva jasno izražena zavisnost od temperature koja se može definisati Arrhenius–ovom jednačinom.



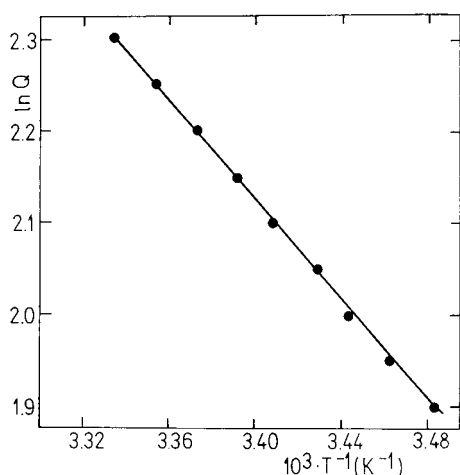
Slika 2. Eksperimentalno određivanje energije aktivacije za reagovanje atoma broma i molekula vodonika prema Arrhenius–ovoj temperaturnoj zavisnosti konstante brzine: • – Bodenstein i Lind, *Z.Phys.Chem.*, **57** (1907) 168; ○ – Bach, Bonhoeffer i Moelwyn–Huges, *Z.Phys.Chem.*, **B27** (1934) 71, prema E.A. Moelwyn–Huges, "Physical Chemistry", Second Rev. Ed., Pergamon Press, Oxford, 1961.



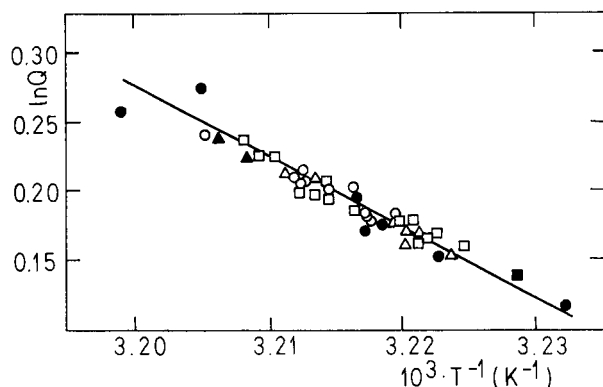
Slika 3. Arrhenius–ova temperaturna zavisnost učestalosti broja otkucaja srca američke barske kornjače ( $E_a = 18,3$  kcal/mol), E.G. Martin, *Amer.J.Physiol.*, **11** (1904) 370.



Slika 4. Arrhenius-ova temperaturna zavisnost učestalosti svetlosnih signala poljskih svitaca ( $E_a = 12,2$  kcal/mol), C.D. Snyder, A. van't Hoff Snyder, *Amer.J.Physiol.*, **51** (1920) 536, prema Keith J. Laidler, *J.Chem.Ed.*, **49** (1972) 343.



Slika 5. Arrhenius-ova temperaturna zavisnost ritma crkutanja *Oecanthus* cvrčaka ( $E_a = 12,2$  kcal/mol), C.A. Bessey i E.A. Bessey, *Amer.Natur.*, **32** (1898) 263; R.T. Edes, *Amer.Natur.*, **33** (1899) 935; A.F. Schulls, *Can.Entomol.*, **39** (1907) 213; prema Keith J. Laidler, *J.Chem.Ed.*, **49** (1972) 343.



Slika 6. Arrhenius-ova temperaturna zavisnost subjektivnog osjećanja vremena prilikom računanja kratkih vremenskih intervala kod ljudi, čija je telesna temperatura varirala za nekoliko stepena ( $E_a = 24,0$  kcal/mol), H. Hoagland, "Some Biochemical Considerations of Time", u knjizi "Voice of Time", J.T.Fraser, ed., George Braziller, New York, 1966; H. Hoagland, *Sci.Mon.*, **56** (1943) 56; prema Keith J. Laidler, *J.Chem.Ed.*, **49** (1972) 343.

## Svante August Arrhenius

Švedski hemičar Svante August Arrhenius (porodično ime potiče od sela Arena, odakle vodi poreklo) također jedan od utemeljivača moderne nauke fizičke hemije, bio je sasvim drugačiji tip naučnika i imao je potpuno drugačiji životni put u odnosu na van't Hoffa, mada su im se staze života jednom ukrstile, odakle su proistekla dalekosežna teorijska ostvarenja za savremenu hemijsku nauku. Rođen je 1859. godine u Wijk-u, na obali jezera Malar kraj Upsale. Opismenjen je u trećoj godini detinjstva, a briljantno i u rekordnom roku završio Cathedral School u Upsalu, u koju je stupio neposredno u peti razred, sa osam godina starosti. Ispoljavao je superiornost u odnosu na znatno starije učenike. Na univerzitetu je studirao fiziku, matematiku i hemiju. Nasuprot J.J. Berzelius-a, koji je u Upsalu došao iz gimnazije u Linköping-u sa sledećom preporukom upravnika škole: "mlad čovek sa dobrim prirodnim sposobnostima, lošim vladanjem i sumnjivim očekivanjima", Svante Arrhenius je posedovao provereno uverenje nastavnika o darovitosti i prilježnosti učenju.

Bilo je doba neposredno posle otkrića zakona elektrolize (Faraday), kada je Kohlrausch uveliko izvodio eksperimente iz provodljivosti elektrolita, tako da je svet već znao da rastvori soli, baza i kiselina provode električnu struju. Međutim, još se nije pouzdano znalo ukoliko je rastvarač polaran da li joni nastaju dejstvom električnog polja ili u samom rastvoru i samim tim *a priori* predstavljaju elektrolite sastavljene od naelektrisanih čestica, koje se slobodno kreću u fazi rastvarača. Pažnju Arrhenius-a privukli su upravo električno provođenje struje i pitanje egzistencije elektrolita, pa je, inače nesahvaćen u svojoj rodnoj sredini i od svog profesora Per T. Cleve-a (1840-1905), otišao na univerzitet u Stockholm kod profesora Erika Edlunda da bi uradio disertaciju i odgovorio na pitanja elektrolize i izazove elektrolitičke disocijacije, mada su njegovi profesori u Upsali pokušali da ga odvrte od takvog "zaludnog" posla. Naime, već u toku studija na univerzitetu u Upsali došlo je do suštinskog sukoba koncepcija sa poznatim fizičarem svoga doba (Tobiasa R. Thalen), koji je prvenstveno preferirao i zastupao sud i koncept egzaktnosti i preciznosti eksperimenta. Sam Arrhenius se hvalisao da nikada i nije izveo nijedan savršeno tačan i ozbiljniji eksperiment u životu. Arrhenius-a je privlačila lucidnost teorijske misli, postavljanje teorijskih osnova i potvrđivanje teorije sa racionalnim, manjim brojem, u osnovi približnih merenja. Drugim rečima Arrhenius je bio okrenut otkrivanju fenomena, a zadovoljavao se generalnim potvrdama teorijskih postavki. Svoj prvi rad o teorijskim osnovama elektrolitičke disocijacije objavio je 1883. i saopštio Švedskoj akademiji nauka u Stockholmu, a već sledeće godine (1884), na univerzitetu u Upsali pristupio je odbrani svoje doktorske teze. Švedska je pre Arrhenius-a već imala tradiciju i značajna dostignuća u hemijskim i fizičkim naukama. U ovoj sredini bili su afirmisani i priznati mnogi naučnici iz oblasti hemijske nauke kao što su J.J. Berzelius, C. Scheele, A.J. Angstrom, Karla Linneaus i drugi. I pored

toga, Arrhenius–ova teorija elektrolitičke disocijacije i uvođenje pojma slabih i jakih elektrolita predstavljala je pravi šok, izazvala skandal, iz osnova uzbukala duhove u tadašnjim švedskim naučnim krugovima i izdrmala temelje na kojima je počivala tadašnja hemijska nauka. Komisija se, za vreme odbrane njegove doktorske disertacije, objavljene na francuskom jeziku ("Recherches sur la conductibilité galvanique des electrolytes", pisana na oko 150 stranica), sasvim podelila u uverenjima i bučno prepirala. Cleve je uz podsmeh uzvikivao "Veličanstvena ideja!", dok je Thalen odlučno odbijao da prihvati Arrhenius–ove tvrdnje i govorio da bi kandidat jednostavno pao na ispitu iz njegovog predmeta. Samo su se profesori Peterson, Ekstrand i Hammersten blagonaklono odnosili i podržavali teorijski koncept kandidata. Arrhenius je veoma mlad, sa dvadeset pet godina starosti, doktorirao sa najnižom prelaznom ocenom (*cu laude approbatur*, treći stepen za odbranu, *non sine laude approbatur*, četvrti stepen za teorijsku obradu teze) što mu je doduše donelo naučni stepen doktora nauka, ali nije davalo mogućnost izbora za profesora na univerzitetu. Svoju disertaciju Arrhenius je izložio u obliku nekoliko teza, pri čemu je, posle eksperimenata sa razblaženim rastvorima uveo pojmove razgraničenja jakih od slabih elektrolita, stepena disocijacije ili po njegovoj sopstvenoj definiciji, "aktivnosti" kiselina, baza i soli, stepena hidrolize i način njegovog izračunavanja, i pokazao da priroda produkta reagovanja višekomponentnih jonskih rastvora ne zavisi od oblika i stanja u kome se nalaze joni (A, B, C i D) polaznih soli, kiselina i baza (AB, AC, AD, BC, BD ili CD). Ovo su bili dalekosežni i revolucionarni zaključci onog doba. Većina tadašnjeg naučnog sveta držala se sasvim uzdržano prema Arrheniusovoj teoriji elektrolitičke disocijacije. Mnogi su bili skeptični, a neki su je smatrali čak za čistu besmislicu. Sama teza je nezgrapno svrstavana negde između fizike i hemije. Zamerke su bile zasnovane na uverenju da ova teorija eventualno objašnjava samo ponašanje slabih elektrolita. Dileme o ponašanju jakih elektrolita mnogo kasnije će razjasniti N. Bjerrum, P. Debye i E. Hückel, na bazi Coulombovih sila sledeći Arrhenius–ove teorijske postavke.

Arrhenius je u vreme pisanja svoje disertacije bio pod snažnim uticajem norveških hemičara Guldberg–a i Waage–a, koji su pre njega uveli zakon o dejstvu masa, pa je ponesen njihovim pojmom "aktivne mase", onome što se danas naziva stepen disocijacije, dao naziv "aktivnost" ili "koeficijent aktivnosti". Arrhenius se u biti nezgrapno izrazio, rekavši da se "vodi dodaju dva konstituenta, naime aktivni (elektrolitički) i neaktivni (neelektrolitički deo), pri čemu sa razblaženjem rastvora aktivni deo raste, a neaktivni se smanjuje". Odavde bi se moglo shvatiti da se kiseline, baze i soli i pre unošenja u vodene rastvore sastoje od disociranog i nedisociranog dela. Obrazlažući svoju teoriju, Arrhenius je, međutim, dosledno spomenuo da su Williamson 1851. i Clausius 1857. imali ideju o disocijaciji soli kao i da je još 1839. Gay–Lussac zastupao slično uverenje.

Ostwald je iste 1884. godine došao iz Rige u Upsalu da bi podržao Arrheniusove ideje ("Pored nekoliko

spornih mesta, disertacija je sadržavala tako mnogo i toliko dubokih novih misli, da sam se ubrzo uverio u njihov fundamentalni značaj", pisao je tada Ostwald). Kasnije je opisao svoja sećanja na ovu posetu: "Još uvek su mi sveža sećanja na scenu u hemijskoj laboratoriji u Upsali, gde me je šef katedre, Cleve, inače eminentni hemičar, vatreno upitao, pokazujući na pehar sa vodenim rastvorom: I vi takođe verujete da natrijumovi atomi plivaju ovde uokolo u takvom obliku?! Kada sam se složio, naglo me je pogledao na takav način, kao da je imao znatnu sumnju o mojoj hemijskoj racionalnosti".

"Ideja o elektrolitičkoj disocijaciji, pisao je kasnije Arrhenius, javila mi se jedne noći, 17. maja 1883. i tada nisam mogao da zaspijem sve dok je nisam razrešio".

Švedska akademija nauka pod uticajem Edlunda ocenila je da mora da postoji izvesno racionalno jezgro u Arrheniusovoj teoriji, pa mu je dodelila stipendiju i on je 1886. na poziv Ostwalda pošao na univerzitet u Rigu, gde je već ranije dobio podršku za svoje naučne poglede i teorijska razmatranja i nastavio merenja na električnoj provodljivosti rastvora. Nešto kasnije iz toga će proisteći Ostwald–ov zakon razblaženja, sa kojim je priznati profesor pretekao svog mlađeg kolegu i nosioca ideje o elektrolitičkoj disocijaciji. Arrhenius je umnožio svoju doktorsku disertaciju i razaslao je svim poznatim ljudima toga doba u hemiji i fizici, koji su bili u stanju da proniknu u osnove njegove teorije i u najvećem broju slučajeva dobio je podršku za svoje koncepcije o elektrolitičkoj disocijaciji. Letnji semestar 1886/87 godine Arrhenius je proveo u F.W. Kohlrausch–ovoj Laboratoriji za elektrolitičku provodljivost u Würzburg–u, gde su već bila sakupljena čitava brda rezultata iz konduktometrijskih merenja i postavljeni pojmovi molarne (tada "ekvivalentne") provodljivosti pri beskonačnom razblaženju i za konačne koncentracije elektrolita i gde se već nazirao Kohlrausch–ov zakon kvadratnog korena zavisnosti molarne provodljivosti od koncentracije iz 1900. odnosno Kohlrausch–ov zakon o nezavisnom putovanju jona. Samom Kohlrausch–u je promaklo da zapazi, a Arrhenius je odmah uočio da odnos aktuelne i molarne provodljivosti pri beskonačnom razblaženju tačno definiše i određuje njegov ("koeficijent aktivnosti") stepen disocijacije,

$$\alpha = \frac{\lambda_i}{\lambda_i^\infty} \quad (39)$$

S tim u vezi Arrhenius je 1887. godine pisao van't Hoff–u: "Pri beskonačnom razblaženju svi molekuli soli su potpuno disocirani. Stepem disocijacije može se jednostavno naći na bazi ovakve pretpostavke iz količnika molarne provodljivosti posmatranog rastvora i njegove molarne provodljivosti pri beskonačnom razblaženju".

U Gracu će se 1887. prilikom posete Boltzmann–u, koji je tada vodio katedru za fiziku, Arrhenius sresti i zbliziti sa W. Nernst–om, što će imati dalekosežne posledice na razvoj nauke o elektrolitima i hemijsku kinetiku. Posetio je M. Planck–a u Kill–u, ali je bez sumnje najznačajniji za dalji prodor i priznanje teorije elektrolitičke disocijacije bio Arrhenius–ov rad u van't Hoff–ovoj laboratoriji u Amsterdamu tokom 1888. van't Hoff je već bio objavio



svoju poznatu studiju o "Hemijskoj ravnoteži u sistemima gasova i razblaženih rastvora" (1885), u kojoj je bilo ustanovljeno da su stvarno sniženje temperature topljenja, povišenje temperature ključanja, smanjenje napona para i vrednosti osmotskog pritiska rastvora soli, baza i kiselina bitno drugačiji, nego što to daje računica po Rault-ovom zakonu ili kada se radi o molekulima koji podležu elektrolitičkoj disocijaciji. Arrhenius se osobito posvetio van't Hoff-ovom broju  $i$ , koji je doveo u vezu sa svojim stepenom disocijacije ( $\alpha$ ) i pretpostavio da za svaki molekul podložan disocijaciji na  $v$  jonskih vrsta, u rastvoru egzistira ukupno ( $v\alpha$ ) disociranih i  $(1 - \alpha)$  nedisociranih čestica, odnosno sumarno,

$$i = 1 - \alpha + v\alpha \quad (40)$$

("Označio sam, pisao je Arrhenius tada, za stepen disocijacije odnos između broja aktivnih molekula i zbiru aktivnih i inaktivnih molekula. Saglasno tome, kod beskonačnog razblaženja, stepen disocijacije elektrolita biće jedinica". U svojoj disertaciji, pisao je takođe: "Označio sam one molekule, čiji se joni kreću nezavisno jedni od drugih kao aktivne, a ostale molekule, čiji su joni blisko vezani, kao inaktivne. Na isti način, dao sam mogućnost, da se pri beskonačnom razblaženju svi inaktivni molekuli preobrazu u aktivne"). Kada je Arrhenius u jednačini (40) smenio stepen disocijacije iz Kohlrausch-evih konduktometrijskih merenja (jedn. (39)), za iste elektrolite sa kojima je van't Hoff odredio svoj broj ( $i$ ) iz osmotskih ispitivanja, dakle kada je uzajamno povezao rezultate dve potpuno nezavisne metode i dobio savršeno slaganje, bila je to sjajna i temeljita potvrda teorije o elektrolitičkoj disocijaciji, da više nije bilo nikakvih sumnjičavosti, dilema i oponentata. Iz saradnje sa van't Hoff-om, međutim, proisteći će, kao što smo napred videli, čuvena Arrhenius-ova jednačina zavisnosti konstante brzine hemijskog reagovanja od temperature, pojmovi energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora (faktora učestanosti) po kojima je danas Arrhenius možda i češće spominjan i poznat u nauci nego po samoj svojoj teoriji elektrolitičke disocijacije za koju je dobio Nobelovu nagradu 1903. godine.

Poučno je kako je Arrhenius, izlažući Faraday-ovo predavanje na hemijskom društvu u Londonu, 1914. sažeto saopštio njegove misli i dostignuća u oblasti elektrolitičke disocijacije:

"U 1883. ispitivao sam električnu provodljivost različitih elektrolita i došao do zaključka da molarna provodljivost raste na račun drugih neprovodnih molekula. Pri beskonačnom razblaženju svi molekuli elektrolita su provodnici. Ova hipoteza vodila je do sledećih glavnih zaključaka. Molarna provodljivost pri beskonačnom razblaženju predstavlja aditivno svojstvo svih elektrolita, a ne samo izvesnih grupa elektrolita sličnog sastava, kako je smatrao Kohlrausch za molarnu provodljivost razblaženih elektrolita. Saglasno termohemijskim podacima Berthelot i Thomsen-a, što je jača kiselina, tim je veća njena molarna provodljivost. Električno provodni molekuli su prema tome istovetni sa hemijski reagujućim molekulima, čiju su prirodu karakterisali Williamson i Clausius. Pri beskonačnom razblaženju sve kiseline stoga moraju

biti iste jačine. U saglasnosti sa ovim idejama, brzina reakcije izazvana od strane jedne kiseline proporcionalna je broju električno provodnih molekula po jedinici zapremine. Ovakva tvrdnja se mogla proveriti samo kvalitativno i samo u nekoliko slučajeva, jer su bila potrebna dalja eksperimentalna određivanja. Toplota razvijena neutralizacijom jednog ekvivalenta neke kiseline, koja se sastoji u celosti samo od provodnih molekula, sa bazom slične vrste, uvek je istovetna i jednaka toploti oslobođenoj kada se jedan ekvivalent provodnih molekula vode pretvori u ekvivalent neprovodnih molekula. Prema tome, toplota neutralizacije jakih kiselina sa jakim bazama pri velikom razblaženju, kao što je slučaj u Thomsen-ovim eksperimentima, kada su one sastavljene gotovo sasvim od provodnih molekula, gotovo uvek je ista za sve kiseline i baze u ekvivalentnim količinama. Kada neka so, kao što je to kalijum ferocijanid,  $K_4C_6N_6Fe$ , čiji su joni  $K$  i  $C_6N_6Fe$ , uđe u reakciju sa drugom solju u vodenom rastvoru, tada nastaju ferocijanidi i kalijumove soli, ali ne i fero ili feri soli, jer je uvek rezultat reakcije samo preraspodela jona.

Takvi su bili zaključci izvedeni iz sasvim malog broja eksperimentalnih rezultata i ja se nisam čudio što su moje kolege odbijale da uzmu u obzir ove ideje, koje su im se činile sasvim inkompatibilne sa pretežnim brojem koncepcija koje se tiču hemijske prirode soli. Uskoro pošto se moj rad pojavio, Ostwald je objavio svoja merenja iz provodljivosti 34 vrste kiselina i pokazao da je njihova molarna provodljivost gotovo proporcionalna brzini reakcije katalizovane kiselinom (inverzija saharoze, hidroliza estara). Nešto kasnije Ostwald je takođe potvrdio da relativna jačina slabih kiselina, u poređenju sa jakim kiselinama, raste sa razblaženjem, tako da sve kiseline ispoljavaju težnju da postanu jednake jačine pri beskonačnom razblaženju. Oba ova zakona bila su predskazana mojim radom iz 1884. Prema tome, ovde se radilo o dva različita fenomena, molarnoj provodljivosti i hemijskoj aktivnosti kiselina, koji su kvantitativno vodili do istovetnog zaključaka.

Sve ovo, međutim, nije bilo dovoljno da bi poduprlo smelu hipotezu da su soli, uključujući kiseline i baze, većim delom disocirane na jone. Srećom nisam morao duže da čekam na dalju potvrdu ove ideje. U 1886. van't Hoff je objavio svoj revolucionarni rad o analogiji između razblaženih rastvora i gasova".

Arrhenius-u je 1891. ponuđena katedra na univerzitetu u Giessen-u u Nemačkoj, gde je pola veka ranije Liebig već bio dao snažan pečat i zamah novijim shvatanjima u učenju hemije, ali se radije vratio u Stokholm na Royal Institute of Technology, gde i danas u okviru univerziteta u Stokholmu postoji znamenita Arrhenius-ova laboratorija, podignuta u njegovu čast. Ubrzo, 1894. postaće profesor fizike, a sledeće godine i rektor ove škole. Makako da su Arrhenius-ov ugled i priznanja u svetu rasli neslućenom brzinom, Švedska akademija nauka izabrala ga je za svog člana tek 1901. godine. Sledeće godine Arrheniusu će biti dodeljena Davy-eva medalja Royal Society of London. Najzad, 1903. godine, devetnaest godina od neslavne odbrane doktorske disertacije, za te iste doprinose nauci, Svante August Ar-

rhenius postaće prvi Šveđanin i prvi fiziko-hemičar koji će dobiti Nobelovu nagradu za ostvarenja na polju elektrohemijske ("za izvanredne doprinose koje je pružio razvoju hemije preko svoje teorije elektrolitičke disocijacije", tačno tako piše u odluci Nobelove fondacije). Inauguracionim govorom Clevea prilikom dodele Nobelove nagrade, kada je korektno izneo kontrastiranja u mislima među tadašnjim protagonistima hemijske nauke definitivno će biti "zakopane ratne sekire" joničara i oponenta elektrolitičke disocijacije. Arrhenius-u je ponuđena katedra na univerzitetu u Berlinu (1905), kao najveća počast koja je dotle uopšte ikada bila ukazana jednom akademskom hemičaru, ali je iz patriotskih razloga on tu ponudu odbio i prihvatio da bude direktor Nobelovog instituta za fizičku hemiju u Stokholmu, koji je bio osnovan u njegovu čast i gde je ostao do kraja života. Posetio je SAD 1911. da bi primio prvu Gibbs-ovu medalju i da bi održao Silliman-ovo predavanje na Yale univerzitetu, koje će potom biti publikovano kao "Teorija rastvora" (1912). Umro je 2. oktobra 1927. godine u Stokholmu.

Arrhenius je bio naučnik za ono vreme izuzetno neobičnog kova. Imao je savršenu memoriju i izvanrednu pronicljivost i inventivnost, pa je, za razliku od svojih kolega i okruženja, svoje teorije ili potvrđivao iz savršeno malog i racionalno skromnog broja (najčešće aproksimativno tačnih) eksperimenata, ili ih je izvodio iz tuđih istraživanja i rezultata merenja. Bio je i to jedan od razloga što je u doba naglašenog empirizma i beskrajnih eksperimentisanja krajem devetnaestog veka, u početku delovao neubedljivo i sasvim neobično svojim savremenici. Stil pisanja radova bio mu je koncizan, lakonski i često nezgrapno, što je usporavalo širenje njegove naučne misli. Pisao je uostalom veoma malo i uopšte je ostavio malo radova za sobom ("Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie", 1898), ali je ostvario dva nezaobilazna otkrića kojima je zadužio hemijsku nauku: elektrolitičku disocijaciju i zavisnost konstante brzine od temperature, po kojima će ostati trajno spominjan i nezaboravan, a mnogi ova dostignuća Svante Arrhenius-a smatraju za izvorne početke razvoja savremene nauke fizičke hemije. Voleo je prirodu, a bio je sasvim indiferentan prema beletristici i likovnim umetnostima. Opseg njegove naučne radoznalosti dosezao je i u oblasti imunohemije i imunologije, gde je dao pionirske radove o toksinima i antitoksinima. Zanimao se kvantitativnim zakonima biološke hemije tragajući za otkrićima fundamentalnih zakona prirode, da bi se najzad posvetio geologiji i kosmologiji ("Svet u nastajanju", 1908), mada u tim oblastima, i pored originalnih ideja, nije došao do značajnijih otkrića i nije ostavio zapaženija ostvarenja.

Kao što to obično u ovom svetu biva, dok je nailazio na otpore i osporavanja, a pomet mladalačkim polemikom i neodoljivom stvaralačkom energijom, a inače obdaren lucidnošću ideja. Svante Arrhenius je dosega do epohalnih saznanja i otkrića. Kada je postao slavan, kada je sav svet hrlilo u njegovu laboratoriju, kada je najzad postao shvaćen i u svojoj rodnoj sredini i kad mu se švedsko društvo odužilo izvanrednom i vodećom laboratorijom onoga doba, kad mu je sve stavilo na raspolaganje da bi stvorilo i pružilo savršene uslove za rad,

makako da je i dalje obilovao lucidnošću ideja, a sasvim posvećen radu i nauci, Arrhenius se suprotno prethodnom dobu, svojski raspisao, pisao je i pisao, ali više nije bilo tako vrednih saznanja i otkrića.

## Zahvalnost

Zahvalni smo potomcima Svante Arrheniusa, pre svega nećaku Dr. Gustafu Arrheniusu, profesoru Kalifornijskog univerziteta u San Diego-u i njegovoj unuci, gospođi Anna-Lisa Arrhenius-Wold, kao i profesoru Dag Noreusu sa Arrheniusovog instituta u Stokholmu i nasleđnicima van't Hoff-a u Holandiji, osobito profesor M. Sluyters-Rehbach sa univerziteta u Utrehtu, koji su nam velikodušno stavili na raspolaganje obilje izvornog materijala i omogućili da se potpunije upoznamo sa naučnim i životnim putevima dvojice hemijskih velikana i da bismo na taj način bili u stanju da napišemo i upotpunimo ovaj prikaz.

## REFERENCE

- [1] J.H. van't Hoff, "Sur les formules de structure dans l'espace", Archives neerlandaises des sciences exactes et naturelles, 9 (1874) 445-454.
- [2] J.H. van't Hoff, "La chimie dans l'espace", Rotterdam, 1875; nemački prevod F. Hermann "Die Lagerung der Atome im Raume", Braunschweig, 1877, 1894, 1908; engleski prevod J.E. Marsh "Chemistry in Space", Oxford, 1891 i prevod A.Eiloart "The Argument of Atoms in Space", London, New York, Bombay, 1898.
- [3] J.H. van't Hoff, "Structural Formulas in Space", u knjizi "The Foundations of Stereo Chemistry, Memoirs by Pasteur, van't Hoff, Le Bel and Wislicenus", G.M. Richardson, editor, str. 37-46, New York, 1901.
- [4] J.H. van't Hoff, "La chimie dans l'espace, Dix années dans l'histoire d'une théorie", Rotterdam, 1887.
- [5] J.H. van't Hoff, "Stereochemie", Paris, 1892.
- [6] J.H. van't Hoff, "Isomerie en atoomligging", odgovor Buys Ballot-u, Maandblad voor natuurwetenschappen, 6 (1875) 37-45.
- [7] J.H. van't Hoff, "Ansichten über die organische Chemie", Vol. I i II, Braunschweig, 1878-1881.
- [8] J.H. van't Hoff i L. Dunsch, "Studien zur chemischen Dynamik", "Etudes de dynamique chimique", Amsterdam, 1884, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1985.
- [9] J.H. van't Hoff, "L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux, ou dissous à l'état dilué", Archives neerlandaises des sciences exactes et naturelles, 20 (1886) 239-302.
- [10] J.H. van't Hoff, "Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous", Kungliga Svenska vetenskapsakademiens handlingar, 21 (17) (1886) 3-41.
- [11] J.H. van't Hoff, "Une propriété générale de la matière diluée", Kungliga Svenska vetenskapsakademiens handlingar, 21 (17) (1886) 42-49.
- [12] J.H. van't Hoff, "Conditions électriques de l'équilibre chimique", Kungliga Svenska vetenskapsakademiens handlingar, 21 (17) (1886) 50-58.
- [13] J.H. van't Hoff, "the Foundations of the Theory of Dilute Solutions", Alembic Club Edinburgh, Reprints No. 19 (1929) 5-42.
- [14] J.H. van't Hoff, "Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen", Z. physik. Chemie, 1 (1887) 481-508.
- [15] J.H. van't Hoff, "Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Depolsalzen", Leipzig, 1897.
- [16] J.H. van't Hoff, "Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie", Vol. I, II i III, Braunschweig, 1898-1900 i 1901-1903; engleski prevod R.A. Lehfeldt "Lectures on Theoretical and Physical Chemistry", London, 1899-1900.
- [17] J.H. van't Hoff, "Ueber feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern", Z. Phys. Chem., 5 (1890) 322-339.
- [18] J.H. van't Hoff, "Physical Chemistry in the Service of the Science", prevod A. Smith, University of Chicago, Chicago, 1903.

- [19] J.H. van't Hoff, "Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen", Vol. I i II, Friedrich Vieweg, Braunschweig, 1905–1909.
- [20] J.H. van't Hoff, "Zur Bildung der natürlichen Salzlager", Berlin, 1908.
- [21] J.H. van't Hoff i E. Cohen, "Die chemischen Grundlehren nach Menge, Mss und Zeit, Vieweg, Braunschweig, 1912.
- [22] J.H. van't Hoff, "Osmotic Pressure and chemical Equilibrium", Nobel Lectures, Chemistry, 1901–1921, 5–10, Amsterdam, London, New York, 1966.
- [23] J.H. van't Hoff i S.A. Arrhenius, "The Foundations of the Theory of Dilute Solutions"; papers on Osmotic Pressure by J.H. van't Hoff and on Electrolytic Dissociation by Svante Arrhenius, The Alembic Club, Edinburg, 1929.
- [24] E. Cohen i J.H. van't Hoff, Jacobus Henricus van't Hoff: sein Leben und Wirken, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1912.
- [25] Karl Heining, Editor, "Biographien bedeutender Chemiker, Eine Sammlung von Biographien", Vok und Wissen Volkseigener Verlag, Berlin, 1977; ruski prevod V.A. Kritsman "Biografii velikih himikov", Izd. "Mir", Moskva, 1981.
- [26] Michele Giua, "Storia della Chimica", Union Tipographico-Editrice torinese, 1962, ruski prevod G.V. Bykov, "Istoriya Khimii", Izd. "Mir", 1975.
- [27] Carl Benedicks, "Svante Arrhenius, 1859–1927", Levnadsteckningar over K.Svenska Vetenskapsakademiens ledamoter, 109 (1938) 1–42, Almquist & Wiksells Boktryckeri A.B., Stockholm.
- [28] Olof Arrhenius, "Svante Arrhenius, Det Forsta Kvartseket", Levnadsteckn., 155 (1962) 287–308.
- [29] Olof Arrhenius, "Slakten Arrhenius", Levnadsteckn., 154 (1962) 279–285.
- [30] Anna-Lisa Arrhenius-Wold, "Svante Arrhenius och Utvecklingsoptimismen", Levnadsteckn., 156 (1962) 309–344.
- [31] Gustaf O.S. Arrhenius, "Svante Arrhenius" Contribution to Earth Science and Cosmology", Levnadsteckn., 157 (1962) 345–359.
- [32] Arne Olander, "Arrhenius och den Elektrolytiska Dissociationsteoring", Levnadsteckn., 158 (1962) 361–389.
- [33] S. Arrhenius, "The Theory of Electrolytic Dissociation", Faraday Lecture, May 25, 1914, "Faraday Lectures, 1869–1928", The Chemical Society (London), Burlington House.
- [34] S. Arrhenius, "Über die Dissociation des in Wasser Gelosten Stoffe", Z.Phys.Chem., 1 (1887) 631.
- [35] E. Farber, "Great Chemists" Interscience, New York, 1961.
- [36] S. Arrhenius, "World in the Making", Harper, New York, 1908.
- [37] H. von Euler, "Arrhenius", Chem.Ind. (London), 1959, 245.
- [38] E. Riesenfeld, "Arrhenius", Ber.Deutch.Chem.Ges., 63A (1930) 1.
- [39] S. Arrhenius, J.Am.Chem.Soc., 34 (1912) 353.
- [40] W. Nernst, Z.Elektrochem., 33 (1927) 537.
- [41] W. Ostwald, Z.phys.Chem., 69 (1909) (Arrhenius Jubelband, V–XX, portr.)
- [42] W. Ostwald, Chem.Ztg., 51 (1927) 781.
- [43] S. Arrhenius, "Larobok i teoretisk elektrokemi", Stockholm, 1900; prevod H. Euler, "Lehrbuch der Elektrochemie", Leipzig, 1901.

## SUMMARY

### CHEMICAL THERMODYNAMICS AND KINETICS from Van't Hoff to Arrhenius

Jelena M. Jakšić<sup>1</sup> and Milan M. Jakšić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Physical Chemistry, Faculties of Sciences

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Agriculture, University of Belgrade, Belgrade, Yugoslavia

Jacobus Henricus van't Hoff (1852–1911) was the first recipient of the Nobel prize awarded in 1901 for contributions in chemical sciences. Svante Arrhenius (1859–1927) was the first Swedish scientist to become a Nobel laureate in 1903 for his inventive achievements in the theory and experimental confirmation of electrolytic dissociation. Their life paths crossed at the most critical moment of their brilliant careers (1888) which was most decisive for the definite triumph of the electrolytic theory of solutions. Their far-reaching theories were some of the first to establish physical chemistry. Their laws of chemical dynamics and equilibrium, experimentally discovered and formalated by van' Hoff and the consequently resulting kinetic laws of the temperature dependence of the reaction rate constant, together with electrolytic dissociation and the consequent definition of strong and weak electrolytes, discovered by Svante Arrhenius, have held up to numerous checks during a whole century and belong to the unavoidable and most frequently used and elaborated laws in chemical and physico-chemical laboratories all over the world, all the time being fresh as originally defined: nothing to add, nothing to subtract; neither improved, nor criticized or challenged. Thus, the names of van't Hoff and Arrhenius belong to the most frequently used, mentioned and cited in university text books and scientific papers in chemistry and their contributions chemists are considered by chemists to be eternal. The present paper presents the main thermodynamic and kinetic approaches to chemical equilibrium and reaction rate in the theory of van't Hoff and Arrhenius on a rather more modern theoretical contemporary basis and in an unusual manner, while dealing with molar concentrations, Helmholtz enthalpy and internal energy to define the temperature dependence of the equilibrium and rate constant, the alternative Gibbs-Helmholtz equation and the extended Kirchoff law of reaction heat. The most characteristic details from the lives of the two outstanding chemical giants decisive for their scientific achievements and worldwide recognition of their theories, are also presented and compared.



$$V_{AA} + V_{BB}$$

$$V_{CC} + V_{DD}$$

$$V_{AA} + V_{BB}$$

$$V_{CC} + V_{DD}$$

$$V_{AA} + V_{BB}$$

$$V_{CC} + V_{DD}$$