



<https://doi.org/10.15255/KUI.2019.013>

KUI-45/2020

Stručni rad

Prispjelo 22. travnja 2019.

Prihvaćeno 7. lipnja 2019.

## Specijalna teorija relativnosti u kemiji

N. Raos\*

Ovo djelo je dano na korištenje pod  
Creative Commons Attribution 4.0  
International License



Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, 10 000 Zagreb

### Sažetak

Primjena specijalne teorije relativnosti u kemiji nije česta; potreba za njom javlja se tek pri proračunu svojstava teških atoma, u kojima se elektroni gibaju relativističkim brzinama. U članku su dati primjeri objašnjenja osebujne boje zlata, niskog tališta žive, boje bizmutovih i olovnih spojeva, utjecaja relativističke korekcije na proračun oblika klastera zlata, duljine veza u spojevima 11. skupine i lantanoida te napona olovnog akumulatora i baterije Zn/HgO. Usto su prikazane osnove specijalne teorije relativnosti i kvantne kemije.

### Ključne riječi

Nastava kemije, periodni sustav elemenata, boja zlata, olovni akumulator, atomske orbitale

## Uvod

Einsteinova specijalna teorija relativnosti danas – nakon više od 100 godina! – nije nikakva “teorija” (u smislu kojeg ta riječ ima u svakodnevnom govoru), dakle fantastična, nedokazana i nedokazljiva hipoteza, nego integralni dio fizike, pa i svakodnevnog života. To posljednje kažem zato što se pri satelitskom određivanju lokacije (GPS) primjenjuje korekcija vremena ne samo prema Einsteinovoj specijalnoj nego i prema općoj teoriji relativnosti.

Predložena u “čudesnoj” 1905. godini<sup>1</sup> – kada je Einstein objasnio fotoelektrični efekt i Brownovo gibanje – specijalna teorija nudi novo viđenje mase, prostora i vremena, čineći ih međuzavisnim veličinama.\*\* Prostor i vrijeme nisu više, kao za Newtona, nazavisni, apsolutni entiteti,\*\* dakle

invarijante sustava,<sup>2</sup> nego invarijanta postaje brzina svjetlosti u vakuumu,  $c$ , kao najveća fizički moguća brzina. Ona povezuje vrijeme,  $t$ , i prostorne koordinate ( $x, y, z$ ) u dva inercijska sustava, ( $x, y, z, t$ ) i ( $x', y', z', t'$ ), koji se kreću brzinom,  $v$ , u odnosu jedan prema drugom:

$$t' = (t - vx/c^2) (1 - v^2/c^2)^{-1/2} \quad (1)$$

$$x' = (x - vt) (1 - v^2/c^2)^{-1/2}, \quad (2)$$

s time da se mogu izvesti analogni izrazi za dvije preostale prostorne koordinate,  $y$  i  $z$ . Iz toga vidimo da svaki koordinatni (inercijski) sustav ima svoj prostor i svoje vrijeme ili, kao što reče Einstein, “ne možemo govoriti o prostoru apstraktno, nego samo o ‘prostoru koji pripada tijelu  $A'$ ”.<sup>3</sup>

Nama će međutim u kontekstu ovoga članka biti najvažnija treća Einsteinova jednačba, ona koja povezuje masu mirovanja,  $m_o$ , s masom gibanja,  $m$ :

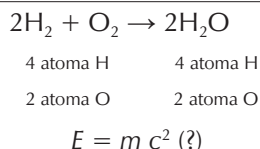
$$m = m_o (1 - v^2/c^2)^{-1/2}, \quad (3)$$

jer ćemo se baviti problemom građe atoma. Jasno je naime da se elektron giba oko jezgre i da elektron ima masu. No ta masa ( $m_e = 9,109383 \cdot 10^{-31}$  kg), koju nalazimo u tablicama kao fundamentalnu fizičku veličinu, zapravo je masa mirovanja,  $m_o$ , elektrona (slika 1). Ta se masa, jasno je, povećava u ovisnosti o brzini gibanja, pa stoga u atomima može doći – da dodemo do bitnoga – do pojave relativističkih učinaka. Kada do toga dolazi i koliko ti učinci utječu na strukturu atoma, a time i svojstva elemenata i spojeva, tema je ovoga članka.

\* Dr. sc. Nenad Raos  
e-pošta: raos@imi.hr

\*\* U specijalnoj teoriji relativnosti prostor i vrijeme stapaju se u jednu dimenziju, prostorvrijeme. Taj nam termin dolazi iz engleskog jezika (*spacetime*), kao prevedenica iz izvornog njemačkog (*Raumzeit*). Tu je riječ Einstein skovao sasvim u duhu njemačkog jezika, budući da je već postojala riječ *Zeitraum* (= razdoblje), što se ne bi moglo reći za hrvatsku riječ “prostorvrijeme”. Stoga mislim da bi se bilo bolje vratiti starom izrazu za isti pojam – “prostorno-vremenski kontinuum”.

\*\*\* Newtonove definicije prostora i vremena (ref. 24): “*Spatium Absolutum, natura sua absque relatione ad externum quidvis, semper manet simile et immobile.* (Apsolutni prostor po svojoj prirodi i bez odnosa spram bilo čega izvanjskoga ostaje uvijek jednak sebi i nepomičan.) *Tempus Absolutum, verum et mathematicum, in se et natura sua absque relatione ad externum quodvis, aequabiliter fluit, alioque nomine dicitur Duratio.* (Apsolutno, istinsko i matematičko vrijeme teče jednoliko po sebi i po svojoj prirodi i bez odnosa spram bilo čega izvanjskoga, a drugim se imenom zove trajanje.)”



Slika 1 – Zakon očuvanja mase je, zbog Einsteinove teorije, zapravo zakon očuvanja broja atoma u kemijskoj reakciji

Fig. 1 – The law of conservation of mass, due to Einstein's theory, is actually the law of conservation of the number of atoms in a chemical reaction

## Zagonetka atomske orbitale

Nema sumnje da se bez pojma atomske orbitale ne može razumjeti kemija u modernom smislu, dakle kao znanost o spajanju, povezivanju atoma u molekulu, a posebice elektronski procesi (prijelazi) u atomima i molekulama (ionizacija, emisija i apsorpcija u vidljivom i ultraljubičastom području elektromagnetskog zračenja). No s druge strane njihovo značenje, značenje atomskih orbitala daleko je od toga da bude jasno. Tim je tvorevinama teorijske fizike teško pripisati fizičko značenje.<sup>4</sup> Iako formalno izvedena iz valne teorije, iz De Broglieova izjednačavanja elektrona s "valom materije", valna funkcija nije "stojni elektronski val", kako je to mislio Erwin Schrödinger kada je izveo čuvenu valnu jednadžbu:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi, \quad (4)$$

ili određenije:

$$\hat{T} \Psi + V \Psi = E \Psi, \quad (5)$$

gdje su  $\hat{H}$ ,  $\hat{T}$  i  $V$  operatori ukupne, kinetičke i potencijalne energije, dok je  $E$  skup energija (vlastite energije) sustava. Varijabla  $\Psi$  označava valnu funkciju, no ta funkcija nema fizičko značenje (tj. nije mjerljiva), premda ga njezin kvadrat ( $\Psi^* \Psi$ ) ima (vjerojatnost nalaženja elektrona u nekom dijelu prostora). Pojam "orbitale" ne dugujemo međutim Schrödingeru, nego Heisenbergu, koji je u isto vrijeme objavio matrični model atoma (matrična mehanika) želeći novim terminom naglasiti kako se elektron ne giba oko jezgre po definiranoj putanju (orbiti).

Iako se bez pojma orbitale (i možebitno valne funkcije) ne može, kao što rekoh, razumjeti moderna kemija, s tim je pojmom povezana krucijalna zabluda, naime da se periodni sustav elemenata može izvesti, deducirati iz kvantne teorije, da se može – grubo rečeno – dobiti kao raspis Schrödingerove jednadžbe. Dužina perioda ne može se izvesti iz teorije, tvrdi američki povjesničar znanosti Eric R. Scerri<sup>5,6</sup> da bi potom oštro kritizirao udžbenike koji tvrde suprotno:<sup>7</sup>

Kao posljedica toga [nazovi-dedukcije periodnog sustava iz kvantne teorije] oni [autori udžbenika] podrazumijevaju da kvantna mehanika doista pruža potpuno prihvatljivo objašnjenje periodnog sustava. To opet potiče stvaranje općeg dojma kako je kemija posve objašnjena kvantnom fizikom, a to pak ima loše posljedice za kemijsku izobrazbu. Umjesto da se počne od kemijskih činjenica i svojstava elemenata, moderna je tendencija da se učenike upoznaje

s pravilima elektronske konfiguracije u vjeri da će se iz toga nekako izvesti kemija.

Iako se ta tvrdnja može smatrati pretjeranom (pa je doživjela osporavanja drugih znanstvenika),<sup>8</sup> nju podržava zdrav otpor kemičara da se kemija svede na fiziku. No ne valja u otporu pretjerivati pa atomske orbitale smatrati suvišnostima, maglovitom teorijom koja nema dodirne točke s kemijskim pokusom, a ponajmanje s praksom u kemijskom laboratoriju. Elektronska se konfiguracija atoma može protumačiti iz energija ionizacije (ionizacijskih spektara) elemenata posve empirijski (dakle bez kvantno-kemijskog proračuna), a te se energije mogu opet povezati sa svojstvima elementarnih tvari (istraživački miniprojekt za učenike).<sup>9</sup> Stoga bi najsigurnije bilo reći da o atomskim orbitalama treba učiti, no s njima ne treba pretjerivati. One nastavniku trebaju poslužiti za tumačenje učenih svojstava elemenata i spojeva, atoma i molekula, a ne za izvođenje kemije u duhu teorijske fizike.

## Brzina i kinetička energija elektrona

Prema Heisenbergovom principu neodređenosti ne može se istodobno točno znati položaj i brzina elektrona ( $\Delta x \cdot \Delta p \approx h$ ). Drugačije rečeno, elektron u atomu nije određen, kao predmeti u našem svijetu (makrosvijetu), trima prostornim ( $x, y, z$ ) koordinatama te brzinom ( $\mathbf{v}$ ) ili impulsom ( $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ ), koji zajedno čine fazni prostor ( $x, y, z, \mathbf{p}$ ). Elektron se ne nalazi u faznom nego u Hilbertovom prostoru, čije su koordinate valne funkcije. Iz toga bi se moglo zaključiti da elektron nema brzinu, ili da mu je brzina posve neodređena. No nije baš tako, jer iz jednadžbe (5) proizlazi da elektron ima kinetičku energiju, pa stoga nužno mora imati i brzinu ( $E_k = mv^2/2$ ). Ipak, ni brzinu ni kinetičku energiju elektrona ne treba shvaćati u klasičnom smislu, kao određene, stalne i mjerljive, nego kao usrednjene veličine.

Srednja se brzina gibanja elektrona oko vodikove jezgre ( $Z = 1$ ) može izračunati već iz Bohrova modela. Taj model polazi od pretpostavke da je kinetička energija kruženja elektrona jednaka njegovoj potencijalnoj energiji u električnom polju jezgre:

$$m_e v^2/2 = 1/4\pi\epsilon_0 (Z e^2/2r) \quad (6)$$

iz čega slijedi:

$$v = e (Z/4\pi\epsilon_0 r m_e)^{1/2}, \quad (7)$$

pa uvrštavanjem odgovarajućih vrijednosti Bohrova radijusa ( $r = a_0 = 5,3 \cdot 10^{-11}$  m), naboja i mase elektrona ( $e = 1,60210 \cdot 10^{-19}$  C,  $m_e = 9,109383 \cdot 10^{-31}$  kg), uz  $Z = 1$ , dolazimo do vrijednosti  $v = 2,2 \cdot 10^6$  m s<sup>-1</sup>, što je manje od 1 % brzine svjetlosti. Stoga je utjecaj brzine na masu elektrona u vodikovu atomu malen, iznosi samo 27 ppm.\* Ipak, i ta mala razlika u masi može utjecati na spektar vodika.

\* Za usporedbu: kod fuzijske reakcije "vodikove bombe" ( $^2\text{H} + ^3\text{H} \rightarrow ^4\text{He} + \text{n}$ ,  $Q = 17,6$  MeV) defekt mase iznosi 0,092 % ili 920 ppm.

Tablica 1 – Hartree-Fockove energije (u Hartreejevim jedinicama,  $4,3597 \cdot 10^{-18}$  J) dviju konfiguracija prijelaznih metala izračunate nerelativističkim, NR, i relativističkim, R, pristupom (sakupljeno u ref. 6)

Table 1 – Hartree-Fock energies (in Hartree units,  $4,3597 \cdot 10^{-18}$  J) for two configurations of transition elements by nonrelativistic, NR, and relativistic approach, R (compiled in Ref. 6)

Element	Z	$E_{NR}$	$\Delta E_{NR}$	$\Delta E_R$	$E_{NR} - E_R$	Konfiguracija Configuration
Sc	21	-759,73571776	0,0724	0,0769	3,4354	4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>
		-759,66328045			3,4310	4s <sup>1</sup> 3d <sup>2</sup>
Cr	24	-1043,141755	0,0343	0,0421	6,1029	4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>
		-1043,17611655			6,1101	4s <sup>2</sup> 3d <sup>4</sup>
Ni	28	-1506,87090774	0,0469	0,0600	11,8153	4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>
		-1506,82402795			11,8024	4s <sup>1</sup> 3d <sup>9</sup>
Cu	29	-1638,9637416	0,0136	0,0018	13,7055	4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>
		-1638,95008061			13,7210	4s <sup>2</sup> 3d <sup>9</sup>

Prema Bohrovom modelu srednja brzina gibanja elektrona u orbitali 1s,  $\langle v \rangle_{1s}$ , proporcionalna je s atomskim brojem, Z, pa se može jednostavno napisati:<sup>10,11</sup>

$$\langle v \rangle_{1s} = Z, \quad (8)$$

s time da je brzina svjetlosti u tom sustavu jedinica  $c \approx 137$ .<sup>\*</sup> To znači da će relativistički efekt rasti s atomskim brojem, Z, jer će brzina elektrona biti veća, što slijedi iz jednadžbi (3) i (7): povećava se masa, a s njome se smanjuje Bohrov radijus ( $a_0$ ) budući da vrijedi:

$$a_0 = Ze^2\hbar/m_e n^2 e^2. \quad (9)$$

Egzaktnije govoreći, nerelativističkoj energiji elektrona kvantnog broja  $n$ :

$$E_{NR} = -Z^2/2n^2 \quad (10)$$

treba pribrojiti relativističku korekciju približnog iznosa:

$$\Delta E_R \approx -Z^4/2n^3 c^2. \quad (11)$$

Iz toga očito slijedi  $E_{NR} > E_{NR} + \Delta E_R$ , tj. atom dobiva na stabilnosti ako se provede potpuni, relativistički proračun.

## Primjeri i primjene

Utjecaj relativističkog povećanja mase elektrona na strukturu atoma može biti neznatan, nalaziti se u granicama pogreške kvantno-kemijske metode. Uspoređujući proračune Hartree-Fockovom metodom za atome skandija, kroma, bakra i nikla (tablica 1), Eric R. Scerri (str. 237)<sup>6</sup> dolazi do neizbježnog zaključka kako nema bitne razlike u rezultatima relativističke i nerelativističke metode. Konkretno, oba su pristupa točno predvidjela konfiguraciju skandija, 4s<sup>2</sup> 3d<sup>8</sup> (umjesto 4s<sup>1</sup> 3d<sup>9</sup>) i nikla, 4s<sup>2</sup> d<sup>8</sup> (umjesto 4s<sup>1</sup> 3d<sup>9</sup>), dok su oba pristupa krivo predvidjela stabilniju konfiguraciju

u slučaju kroma (4s<sup>2</sup> 3d<sup>5</sup>, a ne 4s<sup>1</sup> 3d<sup>5</sup>) i bakra (4s<sup>2</sup> 3d<sup>9</sup>, a ne 4s<sup>1</sup> 3d<sup>10</sup>). Takav ga rezultat nije međutim doveo do zaključka kako je uvođenje relativističke korekcije u kvantnu mehaniku nepotrebno, nego do potvrde svojega skeptičnog stava o primjenjivosti kvantno-kemijskih proračuna za predviđanje stvarne elektronske konfiguracije atoma. Rezultat takvih proračuna umnogome ovisi o baznome skupu, no on nije unaprijed (*a priori*) zadan, nego je empirijski uvjetovan.

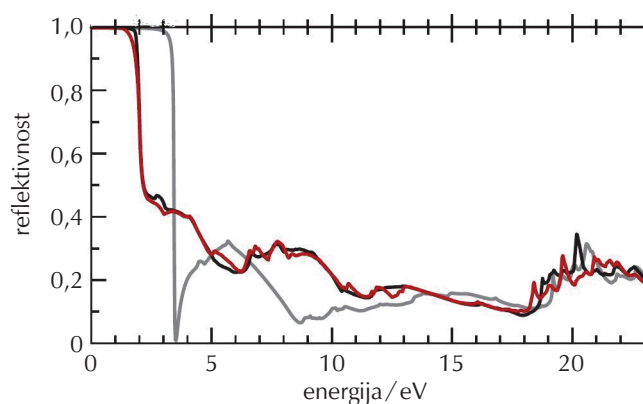
Podatci iz tablice otkrivaju nam još nešto. Iz njih se vidi kako proračuni uz relativističku korekciju daju niže vrijednosti energije, oko tri Hartreejeve jedinice po jedinici atomskog broja, a to se moglo i očekivati iz jednadžbi (10) i (11).

Drugačiji (i širi) pristup toj temi nudi finski znanstvenik Pekka Pyykkö. On smatra da bi relativistički efekti trebali biti (više) zastupljeni u udžbenicima te navodi osam udžbenika (1987. – 1998.), među njima i jedan srednjoškolski (iz 1994.), u kojima je spomenut relativistički efekt.<sup>11</sup> No važnije od pukog spominjanja je navođenje pojava u kojima se on očituje.

**Osebjuna boja zlata** najpoznatija je posljedica povećanja mase elektrona uslijed njegova brzog kretanja oko teške jezgre ( $Z = 79$ ). Boja zlata potječe od elektronskog prijelaza 5d  $\rightarrow$  6s (konfiguracija zlata je [Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>1</sup>). Taj je prijelaz povezan s promjenom energije od 2 eV ( $\lambda = 620$  nm), što je u skladu s relativističkim proračunima, no nerelativistički proračun daje energiju od čak 3,6 eV, dakle refleksiju u nevidljivom, ultraljubičastom dijelu spektra ( $\lambda = 345$  nm), slika 2.<sup>12</sup> Drugim riječima, bez relativističkog efekta zlato bi bilo bijeli metal, poput srebra ili platine. Sličan problem je i **nisko talište žive** ( $-38,5$  °C), koja bi – da nije specijalne teorije relativnosti – imala talište iznad 80 °C.<sup>13</sup>

**Relativističke boje** bizmutovih ( $Z = 83$ ) i olovnih ( $Z = 82$ ) spojeva očituju se u ljubičastoj boji pentafenilbizmuta, Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, i žutoj boji heksakloroplumbata(IV), PbCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, za razliku od bezbojnih analognih spojeva antimona ( $Z = 51$ ) i kositra ( $Z = 50$ ). To se tumači relativističkom stabilizacijom najniže nezauzete molekularne orbitale (LUMO) u navedenim spojevima bizmuta i olova.<sup>14</sup>

<sup>\*</sup> Iz ovoga proizlazi da nije moguće postojanje kemijskog elementa  $Z > 137$ , jer bi se elektron u orbitali 1s gibao brže od svjetlosti! No problem nije jednostavan, budući da elektroni djeluju jedan na drugog, pa su moguće elektronske konfiguracije i težih atoma (ref. 25,26).



Slika 2 – Rezultati nerelativističkog (sivo) i dva relativistička proračuna (crveno i crno) za reflektivnost zlata (ref. 11)

Fig. 2 – Results of nonrelativistic (grey) and two relativistic calculations (red and black) for the reflectivity of gold (Ref. 11)

**Utjecaj na duljinu veze** vidi se u relativističkoj kontrakciji,  $C$ , veze:

$$C = R_{NR} - R_R \quad (12)$$

gdje je  $R_{NR}$  duljina veze izračunata bez, a  $R_R$  duljina veze izračunata s relativističkim članom. Za spojeve elemenata iste skupine periodnog sustava može se napisati regresijska formula:

$$C = c_z Z^2. \quad (13)$$

Vrijednost parametra  $c_z$  varira; najveći je za 11. skupinu (Cu, Ag, Au),  $c_z = 0,0032(7)$  pm.<sup>15,16</sup> Još je veća ovisnost (9 – 23 %) opažena kod trihalida lantanoida,  $\text{LnX}_3$ ,  $Z(\text{Ln}) = 57 - 71$ .<sup>17</sup>

**Olovni akumulator** temelji se na oksidaciji Pb u  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\text{PbSO}_4$ ) na anodi te na redukciji  $\text{Pb}^{4+}$  ( $\text{PbO}_2$ ) u  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\text{PbSO}_4$ ) na katodi (pražnjenje akumulatora). Stoga je jasno da će Gibbsova energija, pa stoga i napon akumulatora ovisiti o stabilnosti tvari koje sudjeluju u njegovu radu, naime Pb,  $\text{PbO}_2$  i  $\text{PbSO}_4$ . Jednostavan proračun metodom DFT, bez uvođenja relativističkog člana, dao je napon od samo +0,39 V, daleko manji od eksperimentalno određenog, +2,107 V. No uvođenjem relativističkog člana dobiven je napon od +2,13 V, dakle gotovo jednak eksperimentalnoj vrijednosti. Razlog uspjehu je relativistička stabilizacija orbitale 6s, koja povećava energiju spojeva olova(IV), dakle  $\text{PbO}_2$ .<sup>18</sup> Ista je metoda primijenjena na bateriju Zn/HgO, elektrodne reakcije  $\text{Zn(s)} + \text{HgO(s)} \rightarrow \text{ZnO(s)} + \text{Hg(l)}$ . Pokazalo se da se trećina napona baterije (+1,35 V) može pripisati relativističkom učinku.<sup>19</sup>

Relativistički se učinci vide i u **geometriji klastera zlata**. Riječ je naime o nanočesticama sastavljenima od atoma zlata (*clusters*) koje ovisno o broju atoma i naboju poprimaju plošnu (2D) ili prostornu (3D) strukturu.<sup>20,21</sup> Za čestice s manjim brojem atoma (do približno  $\text{Au}_{10}$ ,  $\text{Au}_{11}^-$ ,  $\text{Au}_7^+$ ) stvaraju se plošni klasteri, a za one veće prostorni. Pokazalo se međutim da relativistički efekt potiče stvaranje plošnih

struktura,<sup>22</sup> dok veće klastera ( $\text{Au}_{58}$ ) čini gotovo sferičnima ("relativistička rekonstrukcija površine").<sup>23</sup>

## Zaključak

Zaključak ovog kratkog prikaza je očit: relativistički utjecaj na svojstva atoma i molekula oštro raste s protonskim brojem ( $Z$ ) elementa. Najjednostavnije rečeno, što je naboj jezgre veći to će se elektroni oko nje brže gibati dok ne dostignu, kod najtežih elemenata, relativističke brzine.

U relativističkim brzinama elektrona teških atoma leži razlog zašto se o temi ovoga članka malo, ako ikako čuje u školi, pa i na fakultetu. Učenici naime uče kemiju upoznavajući se sa svojstvima lakih elementima, onima iz prve tri periode, dok se ostali spominju tek uzgredice, bilo kao predstavnici svoje skupine (alkalijski i zemnoalkalijski metali, halogeni elementi, plemeniti plinovi itd.) bilo zbog tehnološke važnosti (željezo, bakar, živa, cink, olovo, srebro, zlato...). Stoga učenik ima malo prilike da upozna teže elemente u čisto kemijskom smislu, dakle da nauči nešto o strukturi njihovih spojeva i osebujnim im svojstvima. Učenje o težim elementima svodi se uglavnom na prikazivanje tendencija unutar periodnog sustava, tališta, ionskog i kovalentnog radijusa, energije ionizacije, metalčnosti i slično.

Drugi razlog zanemarivanja relativističkog pristupa u kemiji je što učenik teško da ima ikakvu predodžbu o gibanju elektrona u atomu. Ako je i nešto naučio o modelima atoma, nije ništa saznao o brzini gibanja elektrona i njihovoj kinetičkoj energiji. Informaciju o tome ne daje mu nauka o orbitalama, koji ionako prihvaća samo formalno. Stoga učenik ne može znati kako elektroni mogu i u atomu postići relativističke brzine, dakle brzine bliske brzini svjetlosti, što je osnovni uvjet za smislenu primjenu specijalne teorije relativnosti u kemiji.

Unatoč temi ovoga članka, i trudu uloženom u njegovo pisanje, ipak ne smatram kako bi Einsteinovoj teoriji trebalo u kemiji dati veću važnost nego zaslužuje. Ne treba ići u detalje, no ipak je treba spomenuti. Prvi je razlog da bi učenici dobili zornu predodžbu o brzini procesa koji se zbivaju u atomima i molekulama. Drugi je razlog što relativistička kvantna kemija odgovara na pitanja na koja se bez nje ne bi moglo odgovoriti, primjerice odakle potječe osebujna boja zlata. Postoji i treći razlog, a to je što primjeri iz kemije pružaju zoran i osebujan uvid u Einsteinovu teoriju, pa stoga mogu biti korisni i na satu fizike. Einsteinova teorija ne očituje se samo u svemiru, među zvijezdama, nego – kako vidimo iz ovog članka – i u radu akumulatora u našem automobilu. Štoviše, pruža nam priliku da postavimo intrigantna pitanja, primjerice:

1. U kemijskoj reakciji troši se energija (endogena reakcija). Na što je energija utrošena? Je li veća masa reaktanata ili masa produkata? Gdje se nalazi "dodatna" masa?
2. Za razlaganje jednog mola vodene pare na plinoviti vodik i kisik troši se, pri standardnim uvjetima, 228,6 kJ

energije. Koliko je veća masa produkata (vodika i kisika) od mase reaktanta (vode)?

- Analitičke vage važu s najvećom točnošću od 1  $\mu\text{g}$  (0,000 001 g) pri odvagi od 10 g. Može li kemičar zamenariti Einsteinov defekt mase? Koliku bi točnost vaga morala imati da se on opazi?
- Najčešća brzina gibanja vodikova atoma, H, na  $T = 1273 \text{ K}$  (1000 °C) iznosi  $u_{\text{max}} = 4600 \text{ m s}^{-1}$ . Koliko se puta brže od atoma giba njegov elektron?
- Zbog čega nema smisla govoriti o primjeni Einsteinove opće teorije relativnosti u kemiji? (Izračunajte vrijednost gravitacijske i elektrostatske sile kojom proton privlači elektron na udaljenosti Bohrova radijusa,  $a_0 = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ , te ih usporedite.)

Inventivni će nastavnik znati smisliti slična pitanja te ih povezati s nastavnim gradivom. Svi su čuli za Alberta Einsteina i njegovu teoriju, pa stoga učenicima može biti zanimljivo da nešto čuju i o tome kakvu je primjenu našla u kemiji.

## Literatura

## References

- M. Grba, Fizika nakon čuda 1905., Alfa, Zagreb, 2016.
- B. Pavlović, Filozofija prirode, Enciklopedija filozofskih disciplina, Naprijed, Zagreb, 1978., str. 153–191.
- A. Einstein, The Meaning of Relativity, Routledge Classics, Routledge, London and New York, 2003, p. 3. (A. Einstein, Vier Vorlesungen über Relativitätstheorie, Vieweg, 1922.).
- M. Grba, Što je atomska orbitala?, Kem. Ind. 67 (9-10) 421–426, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2018.035>.
- E. R. Scerri, Just how *ab initio* is *ab initio* quantum chemistry, Found. Chem. 6 (2004) 93–116, doi: <https://doi.org/10.1023/B:FOCH.0000020998.31689.16>.
- E. R. Scerri, The Periodic Table. Its Story and Its Significance. Oxford Univ. Press, Oxford, 2007., p. 232.
- E. R. Scerri, Have orbitals really been observed?, J. Chem. Educ. 77 (2000) 1492–1494, doi: <https://doi.org/10.1021/ed077p1492>.
- E. R. Scerri, Has quantum mechanics explained the periodic table?, Found. Chem. 6 (2004) 117–132.
- P. Vrkljan, Građa atoma i periodni sustav elemenata, u: Nove Slike iz kemije (ur. N. Raos), Školska knjiga i Hrvatsko kemijsko društvo, Zagreb, 2004., str. 253–280.
- P. Pyykkö, Relativistic quantum chemistry, Adv. Quantum Chem. 11 (1978) 353–409, doi: [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60241-5](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60241-5).
- P. Pyykkö, Relativistic effects in chemistry: More common than you thought, Annu. Rev. Phys. Chem. 63 (2012) 45–64, doi: <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143755>.
- K. Glantschnig, C. Ambrosch-Draxl, Relativistic effects on the linear optical properties of Au, Pt, Pb and W, New J. Phys. 12 (2010) 103048, doi: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/10/103048>.
- F. Calvo, E. Pahl, M. Wormit, P. Schwerdtfeger, Evidence for low temperature melting of mercury due to relativity, Angew. Chem., Int. Ed. 52 (2013) 7583–7585, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201302742>.
- B. D. El-Issa, P. Pyykkö, H. M. Zanati, MS X $\alpha$  studies of the colors of BiPh<sub>5</sub>, PbCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, and WS<sub>4</sub><sup>2-</sup>: Are relativistic effects on the LUMO important?, Inorg. Chem. 30 (1991) 2781–2787, doi: <https://doi.org/10.1021/ic00013a015>.
- T. Ziegler, J. G. Snijders, E. J. Baerends, On the origin of relativistic bond contraction, Chem. Phys. Lett. 75 (1980) 1–4, doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80451-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80451-9).
- P. Pyykkö, J. G. Snijders, E. J. Baerends, On the effect of d orbitals on relativistic bond-length contractions, Chem. Phys. Lett. 83 (1981) 432–437, doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(81\)85495-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(81)85495-4).
- C. Clavaguéra, J. P. Dognon, P. Pyykkö, Calculated lanthanide contractions for molecular trihalides and fully hydrated ions: the contributions from relativity and 4f-shell hybridization, Chem. Phys. Lett. 429 (2006) 8–12, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.07.094>.
- R. Ahuja, A. Blomqvist, P. Larsson, P. Pyykkö, P. Zeleski-Ejgierd, Relativity and the lead-acid battery, Phys. Rev. Lett. 106 (2011) 018301, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.018301>.
- P. Zeleski-Ejgierd, P. Pyykkö, Relativity and the mercury battery, Phys. Chem. Phys. 13 (2011) 16510–16512, doi: <https://doi.org/10.1039/C1CP21738K>.
- P. Pyykkö, Theoretical chemistry of gold. III., Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 1967–1997, doi: <https://doi.org/10.1039/b708613j>.
- V. Bonačić-Koutecký, J. Burda, R. Mitrić, M. F. Ge, G. Zampella, P. Fantucci, Density functional study of structural and electronic properties of bimetallic silver-gold clusters: comparison with pure gold and silver clusters, J. Chem. Phys. 117 (2002) 3120–3131, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1492800>.
- H. Häkkinen, M. Moseler, U. Landman, Bonding in Cu, Ag, and Au clusters: relativistic effects, trends, and surprises, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 033401, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.033401>.
- W. Huang, M. Ji, C. D. Dong, X. Gu, L. M. Wang, X. G. Gong, L. S. Wang, Relativistic effects and the unique low-symmetry structures of gold nanoclusters, ACS Nano 2 (2008) 897–904, doi: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn800074b>.
- I. Newton, Philosophiae naturalis principia mathematica, London, 1687.
- I. Pomeranchuk, Ya. Smorodinsky, On the energy levels of systems with  $Z > 137$ , J. Phys. USSR 9 (1945) 97–100.
- T. C. Tucker, L. D. Roberts, C. W. Nestor, Jr., T. A. Carlson, F. B. Malik, Calculation of the electron binding energies and X-ray energies of superheavy elements 114, 126 and 140 using relativistic self-consistent field atomic wave functions, Phys. Rev. 174 (1968) 118–124, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.174.118>.

## SUMMARY

### Special Theory of Relativity in Chemistry

*Nenad Raos*

Application of Einstein's special theory of relativity in chemistry seems to be superfluous; energies are too low. The average velocity of electron in hydrogen atom ( $1s^1$ ) is  $1/135 c$ , making its actual mass only 26,6 ppm larger than the rest of the mass. However, for heavier elements (about  $Z > 60$ ), relativistic effects have to be taken into account and, more than that, many phenomena cannot be explained without ascribing a new mass to electrons, in accordance with Einstein's theory. In this paper, such phenomena are described: colour of metallic gold and Bi and Pb compounds, low melting point of mercury, contraction of Ln-X bond of lanthanoide trihalides, voltage of lead-acid and Zn/HgO battery, and the shape of gold clusters. In addition, essentials of Einstein's theory and quantum chemistry are presented, as well as the problems concerning the validity of Lavoisier's law.

#### **Keywords**

*Chemical education, periodic system of elements, colour of gold, lead-acid battery, atomic orbitals*

*Institute for Medical Research and  
Occupational Health  
Ksaverska c. 2  
10 000 Zagreb, Croatia*

Professional paper  
Received April 22, 2019  
Accepted June 7, 2019