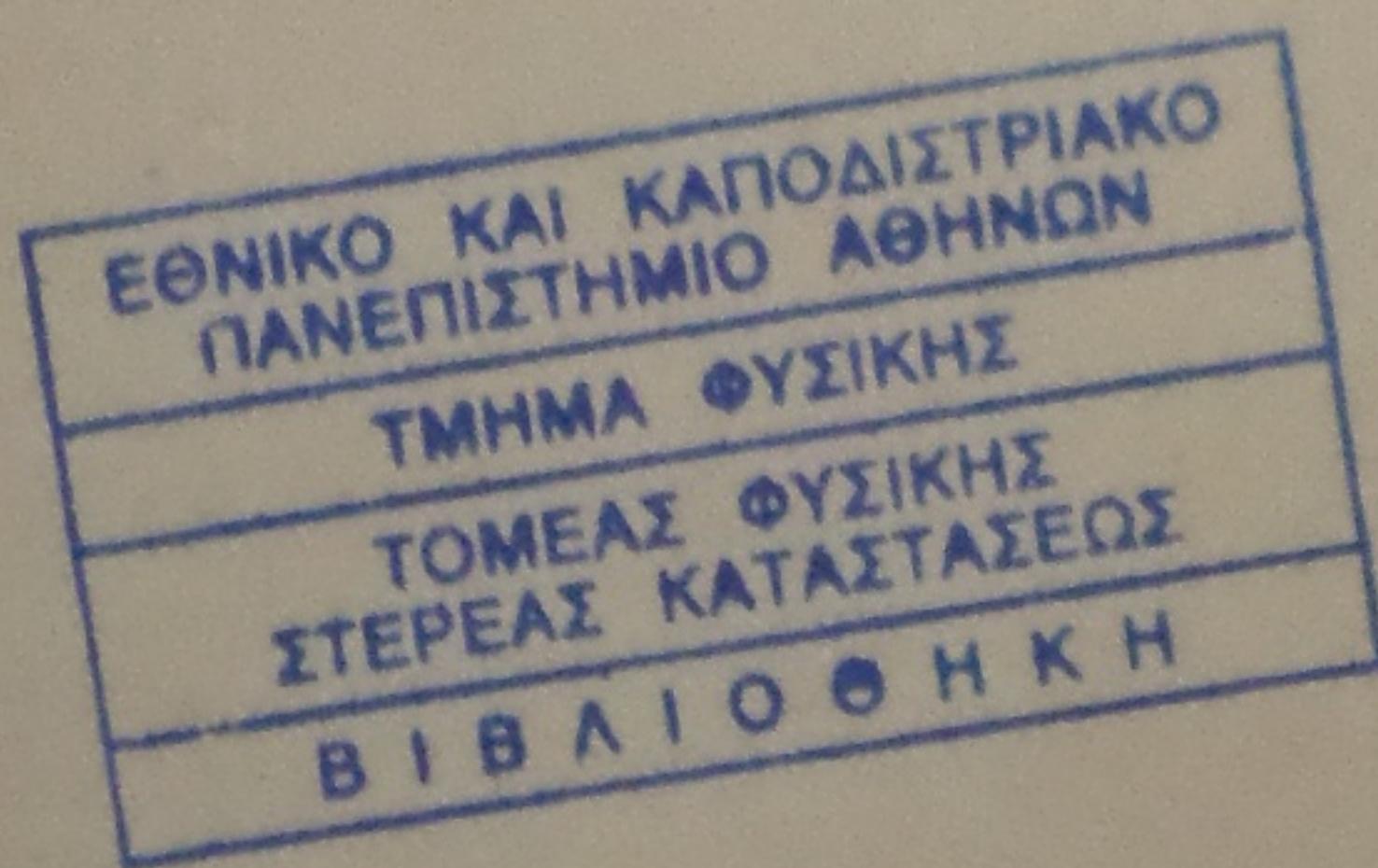


ΕΛΛΗΣ ΑΓΑΛΛΙΔΟΥ
ΠΤΥΧΙΟΥΧΟΥ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΒΙΒΛΙΟΦΗΜΑ
ΤΗΣ ΕΧΩΣ ΣΕ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ

ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ ΡΙΖΩΝ ΕΠΙ ΤΟΥ ΠΑΡΑΫΔΡΟΓΟΝΟΥ



Διατριβή έπι διδακτορίας όποιηθείσα εις τήν Φυσικομαθηματικήν Σχολήν τοῦ Εθνικού καὶ Καποδιστριακοῦ Πανεπιστημίου Αθηνῶν.

ΕΘΝΙΚΟ & ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΒΙΒΛΙΟΦΗΜΑ
ΤΗΣ ΕΧΩΣ ΝΕΤΙΚΕΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΑΡΙΘΜ. ΚΤΗΜ.:
ΤΑΞ. ΑΡ.: ΑΝΑ Αγαθ. Ε 1939

Βιβλιοθήκη
Θετικών
Επιστημών

ΑΝΑ
Αγαθ

ε
1939

ΕΚΔΟΣΙΣ "ΧΗΜΙΚΩΝ ΧΡΟΝΙΚΩΝ,,
ΑΘΗΝΑΙ—ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 1939

ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ ΡΙΖΩΝ ΕΠΙ ΤΟΥ ΠΑΡΑΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

I. Όρισμός των δύο μορφών του ύδρογόνου.

Τὸ ἄτομον τοῦ ύδρογόνου ἀποτελεῖται ἀπὸ ἓν πρωτόνιον, ὡς πυρῆνα, περὶ τὸ δποῖον περιστρέφεται ἔν ἡλεκτρόνιον, καὶ δύο τοιαῦτα ἄτομα συνέρχονται πρὸς σχηματισμὸν τοῦ μορίου τοῦ ύδρογόνου. Ἡ κυματομηχανικὴ καὶ ἡ ἀρχὴ τοῦ Pauli καθορίζουν τελείως τὴν κατάστασιν τῶν δύο ἡλεκτρονίων τοῦ μορίου, ἐνῷ ἀντιθέτως ὑπάρχουν δύο δυνατοὶ τρόποι συνδυασμοῦ τῶν πρωτονίων, τῶν ἀποτελούντων τὸν πυρῆνα τοῦ μορίου, οὕτως ὅστε νὰ ἐμφανίζωνται εἰς τὴν φύσιν τὰ μόρια τοῦ ύδρογόνου ὑπὸ δύο διαφόρους μορφάς.

Διὰ τὰ πρωτόνια, ἀκριβῶς ὅπως καὶ διὰ τὰ ἡλεκτρόνια, παραδεχόμεθα, ὅτι ἐκτελοῦν περιστροφικὴν κίνησιν περὶ ἄξονα διερχόμενον διὰ τοῦ κέντρου βάρους των. Ἡ κινητικὴ ροπὴ κάθε περιστροφικῆς κίνησεως εἶναι, ὡς γνωστόν, κβαντοποιημένη, εἶναι δηλαδὴ πολλαπλάσιον μιᾶς τιμῆς $\frac{\hbar}{2\pi}$ καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ίδιας αὐτῆς περιστροφικῆς κίνησεως τῶν ἡλεκτρονίων καὶ τῶν πρωτονίων λαμβάνει τὴν τιμὴν $p_s = s \frac{\hbar}{2\pi}$, ὅπου s δὲ κβαντικός ἀριθμὸς περιστροφῆς παρίσταται δι' ἀνύσματος, τοῦ δποῖου ἢ διεύθυνσις δίδει τὴν φοράν τῆς περιστροφῆς μὲ ἀπόλυτον τιμὴν $1/2$, καὶ καλεῖται spin.

Ἐκ τούτου προκύπτει, ὅτι δύο εἶναι οἱ δυνατοὶ συνδυασμοὶ τῶν πρωτονίων εἰς τὸ μόριον τοῦ ύδρογόνου. Ἡ ίδια περιστροφή των ἢ ἔχει καὶ εἰς τὰ δύο τὴν αὐτὴν φοράν, δπότε τὰ spin εἶναι παράλληλα καὶ αἱ τιμαὶ των ἀθροίζονται, ἢ ἔχει ἀντίθετον φοράν, δπότε τὰ spin εἶναι ἀντιπαράλληλα καὶ ἀλληλαναίρονται. Οὕτω τὸ μόριον ἔχει κινητικὴν ροπὴν τοῦ πυρῆνος ἢ ισην πρὸς μηδὲν καὶ καλεῖται παραυδρογόνον, ἢ διπλασίαν τῆς ροπῆς ἐνὸς πρωτονίου καὶ καλεῖται όρθουδρογόνον. Αἱ δυναταὶ αὗται τῶν δύο μορφῶν προϊλθον ἐξ ἀντιστοιχίας πρὸς τὸ όρθο- καὶ παρα- ἥλιον, ἀν καὶ πρέπει ίδιαιτέρως νὰ τονισθῇ, διὰ τοῦ ἥλιου ἡ διαφορὰ ἔγκειται

εἰς τὰς ίδιας περιστροφὰς τῶν ἡλεκτρονίων καὶ οὐχὶ τοῦ πυρῆνος.

Ἡ διαφορὰ αὕτη τῶν δύο μορφῶν τοῦ ύδρογόνου φαίνεται ἐκ πρώτης ὅψεως μηδαμινὴ καὶ ἄνευ σημασίας, μία δμως ἐκ τῆς κβαντομηχανικῆς προκύπτουσα ἐπέκτασις τῆς ἀρχῆς τοῦ Pauli τὴν καθιστᾷ λίαν αἰσθητήν. Ὡς γνωστόν, τὸ μόριον ὡς δλον ἐκτελεῖ περιστροφικὰς κινήσεις μὲ κβαντοποιημένην κινητικὴν ροπὴν $p_s = n \frac{\hbar}{2\pi}$, εἰς τὴν δποῖαν δὲ κβαντικός ἀριθμὸς

περιστροφῆς n λαμβάνει ἀκεραίας τιμάς. Ἀποδεικνύεται λοιπόν, ὅτι εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν διὰ τὸ όρθο- υδρογόνον, δηλαδὴ διὰ τὴν παράλληλον κατάταξιν τῶν spin εἶναι δυνατοὶ μόνον οἱ περιττοὶ κβαντικοὶ ἀριθμοὶ περιστροφῆς, ἐνῷ ἀντιθέτως διὰ τὸ παρα- υδρογόνον, δηλαδὴ διὰ τὴν ἀντιπαράλληλον κατάταξιν τῶν spin, μόνον οἱ ἀρτιοι. Ἡ διαφορὰ αὕτη ἔχει μεγίστην σημασίαν διὰ τὰς φυσικὰς ίδιότητας τῶν δύο μορφῶν, καθὼς θὰ δείξωμεν περαιτέρω.

Εἰς τὴν φύσιν ἐμφανίζονται καὶ αἱ δύο μορφαὶ τοῦ ύδρογόνου καὶ δὴ εἰς μίαν ἀναλογίαν καθοριζομένην τελείως ἀπὸ τὴν κβαντομηχανικὴν καὶ τὴν στατιστικὴν καὶ ἔξαρτωμένην ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Διὰ κάθε θερμοκρασίαν δηλαδὴ ὑφίσταται μία ωρισμένη Ισορροπία μεταξὺ τοῦ παρα- καὶ τοῦ όρθο- υδρογόνου, ἀποκαθισταμένη ταχέως ἢ βραδέως, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν.

Τὰ μόρια N ἐνδὲ οἰουδήποτε ἀερίου ἐκτελοῦν περιστροφικὰς κίνησεις μὲ διαφόρους κινητικὰς ροπὰς ἀντιστοιχούσας εἰς τοὺς διαφόρους δυνατοὺς κβαντικούς ἀριθμούς $n=1,2,3,4$ κ.λ. Ἡ πιθανότης δμως κατανομῆς τῶν μορίων εἰς τὰς κινητικὰς ταύτας καταστάσεις διαφόρων ροπῶν, τὰς καλουμένας στάθμας περιστροφῆς, εἶναι τελείως καθωρισμένη καὶ δίδεται διὰ τῆς ἔξης ἐξισώσεως (ἀρχὴ τοῦ Boltzmann):

$$N = A + Ae^{-\epsilon_1/kT} + Ae^{-\epsilon_2/kT} + \dots + Ae^{-\epsilon_j/kT} \\ (1) \quad N = A \sum_{e=1}^{\infty} e^{-\epsilon_e/kT}$$

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Εις τὴν εἰσαγωγὴν περιγράφονται ἀρχικῶς τὰ γενικὰ γνωρίσματα τῶν π-Η₂ καὶ ο-Η₂, δλόγος τῆς ἐμφανίσεως τῶν δύο μορφῶν, αἱ ίδιότητές των, ὁ τρόπος μετρήσεως, καθὼς καὶ ὁ τρόπος ἀναστροφῆς αὐτῶν ἀπὸ τὴν μίαν εἰς τὴν ἄλλην μορφήν.

Ακολούθως ἀναλύονται περιληπτικῶς αἱ προϋποθέσεις διὰ τὴν ἐμφάνισιν τοῦ παραμαγνητισμοῦ εἰς τὰ διάφορα σωμάτια (ἴόντα, ἄτομα, μόρια) καὶ τίθεται ὡς θέμα ἐρεύνης ἡ ἀναστροφὴ τῶν μορφῶν τοῦ ύδρογόνου δι᾽ ἐλευθέρων ἀτόμων ἡ ριζῶν. Πειράματα πρὸς μέτρησιν τῆς ἀναστροφῆς τοῦ ύδρογόνου διὰ ἐλευθέρων ἀτόμων τῶν ἀλκαλίων καὶ τῶν ἀλογόνων ἀπέτυχον, καθόσον δὲν κατωρθώθη νὰ ληφθῇ διὰ τὰ σώματα αὐτὰ ἡ ἀπαίτουμένη συγκέντρωσις.

Διὰ τῶν ἐλευθέρων ριζῶν τῶν τριαρυλομε-

θυλίων ἀπεναντίας ἐπιτυγχάνεται μετρητὴ ἀναστροφή, ἀποδεικνύεται δὲ οὕτως, ὅτι ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος ἀναστροφῆς ἔχει τὴν αὐτὴν ἀκριβῶς τιμὴν διὰ τὰ ἀνόργανα ίόντα καὶ διὰ τὰς ριζας, ὥστε νὰ ἐπαληθεύεται ἡ ύπὸ τοῦ E. Hückel ἐκδοχή, κατὰ τὴν ὅποιαν τὸ ἡλεκτρόνιον σθένους καὶ τὸ ἀντιστοίχως ἀνομοιογενὲς μαγνητικὸν πεδίον του διαμοιράζονται στατιστικῶς εἰς διλόκληρον τὴν ἐπιφάνειαν τῆς ριζης.

Ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω θεωρητικῶν συμπερασμάτων προκύπτει ἔτι καὶ ὡς πρακτικὸν ἀποτέλεσμα ἀκριβῆς καὶ ἀπλῆ μέθοδος διὰ τὴν ἐρευναν τῶν ριζῶν καὶ διὰ τὴν μέτρησιν τῆς συγκεντρώσεως αὐτῶν ἀνευ μετατοπίσεως τῆς θέσεως τῆς ισορροπίας ἐν σχέσει πρὸς τὴν διμερῆ των μορφῆν.

Μόναχον, Χημικὸν Ἐργαστήριον Πανεπιστημίου.
Πειραιεύς, Ἐργαστήριον Φυσικοχημείας, Ἰνστιτοῦτον «Νικόλαος Κανελλόπουλος».

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) *W. F. Giauque*. Jour. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 4816.
 (2) *K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck*. Z. physik. Chem. (B) 4 (1929) 113.
 (3) *A. Eucken u. K. Hiller*. Z. physik. Chem. (B) 4 (1929) 100.
 (4) *E. Wigner*. Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 28.
 (5) *A. Farkas*. Z. physik. Chem. (B) 10 (1930) 420.
 (6) *K. H. Geib u. P. Harteck*. Z. physik. Chem. Bodenstein - Festband (1931) 166.
 (7) *F. London*. Phys. Z. 46 (1924) 455, 50 (1928) 24.
 (8) *E. Müller*. Liebigs Ann. Chem. 520 (1935) 235.
 (9) *A. Farkas u. G. Sachsse*. Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 1.
 (10) *A. Farkas u. G. Sachsse*. Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 19.
 (11) *E. D. Mc Alister*. Smithsonian Misc. Coll. 87 (1933) 17.
 (12) *K. Hilferding u. W. Steiner*. Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 399.
 (13) *K. Ziegler*. Liebigs Ann. Chem. 473 (1929) 163.
 (14) *E. Hückel*. Z. physik. Chem. B 34 (1936) 335.
 (15) *G.-M. Schwab und H. Martin*. Z. Elektrochem. 43 (1937) 617.
 (16) *Th. Tsatsas*. Diss. München 1930.
 (17) *M. Gomberg*. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 39 (1906) 3286.
 (18) *J. Schmidlin*. Das Triphenylmethyl. Stuttgart 1914, 83 ff.
 (19) *M. Gomberg u. C. S. Schäpfle*. J. Amer. Chem. Soc. 39 (1917) 1664.
 (20) *E. Müller u. J. Müller-Rudloff*. Liebigs Ann. Chem. 521 (1935) 89.
 (21) *Gmelin*. Handbuch der anorg. Chem. System Nr 2: Wasserstoff, 117.
 (22) *W. Schlenk u. A. Herzenstein*. Liebigs Ann. Chem. 372 (1910) 1.
 (23) *E. Müller, J. Müller-Rudloff*. Liebigs. Ann. Chem. 520 (1935) 235.
 (24) *G.-M. Schwab, E. Agallidis*. Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 59.

Η έργασία αυτή έχετελέσθη εἰς τὸ χημικὸν ἐργαστήριον τοῦ Πανεπιστημίου τοῦ Μονάχου. Εύχαριστω θερμῶς τὸν διδάσκαλόν μου κύριον Georg M. Schwab διὰ τὴν ὑπόδειξιν τοῦ θέματος καὶ διὰ τὴν καθοδήγησιν κατὰ τὴν διεξαγωγὴν τῶν πειραμάτων, καθὼς καὶ τὸν διευθυντὴν τοῦ Χημείου καθηγητὴν κ. H. Wieland διὰ τὴν φιλοξενίαν του εἰς τὸ ἐργαστήριόν του.

ΠΙΝΑΞ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Εἰσαγωγή

Σελίς

I	Όρισμὸς τῶν δύο μορφῶν τοῦ ύδρογόνου
II	Φυσικαὶ ίδιότητες
III	Μέτρησις συγκεντρώσεως τοῦ π-Η ₂
IV	Παρα-ορθο-αναστροφὴ
	1) Γενικὰ περὶ ἀποκαταστάσεως τῆς ισορροπίας . . .
	2) Ἐτερογενῆς κατάλυσις
	3) Ὁμογενῆς κατάλυσις
	α') Ἀτομα ύδρογόνου ως καταλύτης
	β') Παραμαγνητικά σωμάτια ως καταλύτης

Πειραματικὸν μέρος

I	Γενικὰ περὶ παρασκευῆς τοῦ π-Η ₂ καὶ προσδιορισμοῦ τῆς συγκεντρώσεώς του
	1) Πειραματικὴ διάταξις
	2) Τρόπος ἐργασίας
	α') Σχηματισμὸς τοῦ π-Η ₂
	β') Μέτρησις περιεκτικότητος τοῦ π-Η ₂
	γ') Ἐκτίμησις τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν μετρήσεων
II	Ἐλεύθερα ἀτομα ως καταλύτης
	1) Ἀλκάλια
	2) Ἀλογόνα
	α') Πειραματικὴ διάταξις
	β') Τρόπος ἐργασίας
	γ') Ἀποτελέσματα μετρήσεων
	δ') Συμπεράσματα
III	Ἐλεύθεραι ρίζαι ως καταλύτης
	1) Γενικὰ περὶ ἐλευθέρων ριζῶν
	2) Πειραματικὴ διάταξις
	3) Παρασκευὴ τῶν διαλυμάτων τῶν ἐλευθέρων ριζῶν .
	4) Μέτρησις τῆς συγκεντρώσεως τῆς ρίζης
	5) Πειραματικὰ ἀποτελέσματα
	α') Τριφαινυλομεθύλιον
	β') Φαινυλοδι-διφαινυλομεθύλιον καὶ τριδιφαινυλομεθύλιον
	Συμπεράσματα
	Περίληψις
	Βιβλιογραφία

