

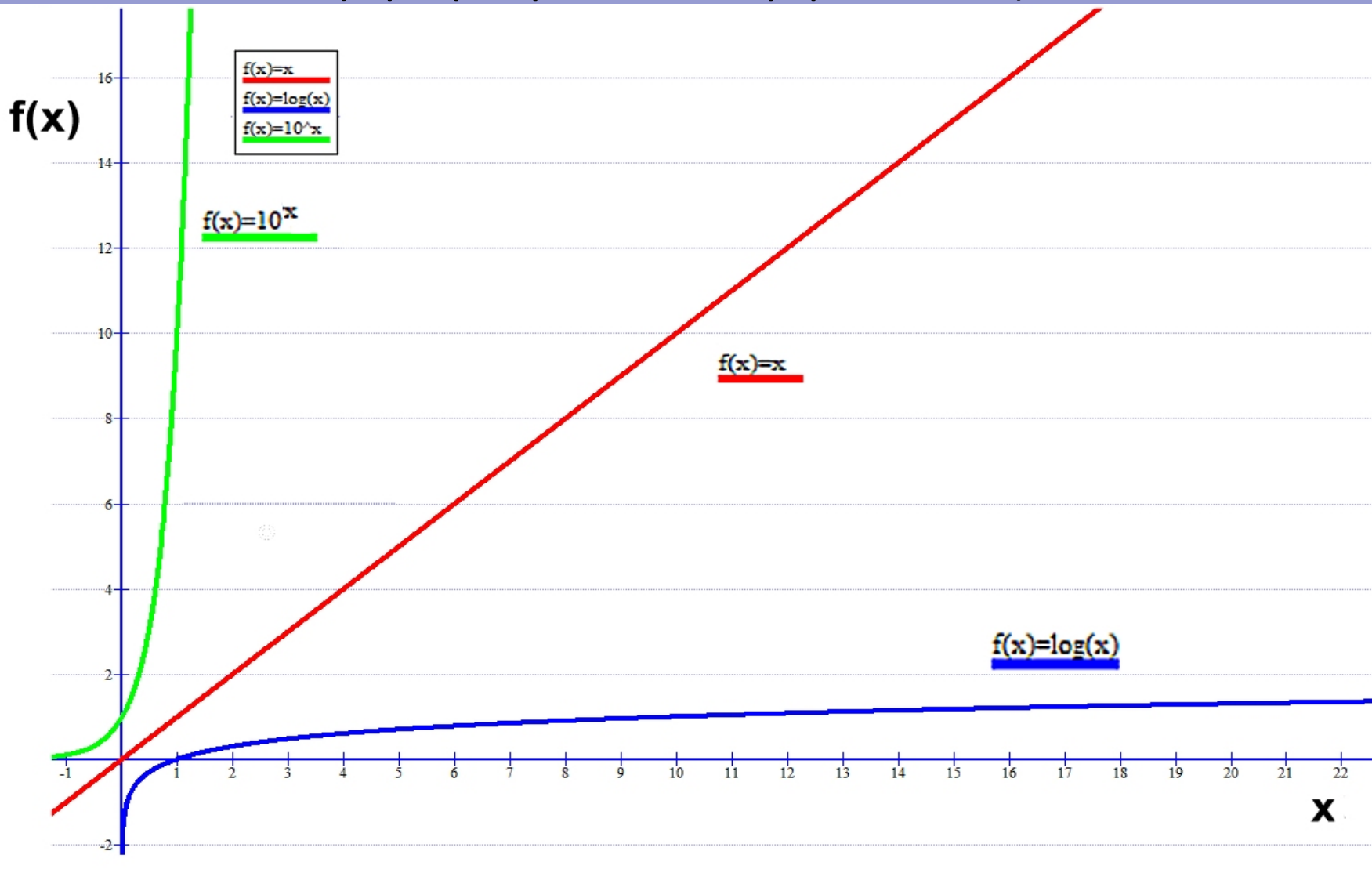
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΓΝΩΣΗΣ ΕΚΚΛΗΣΙΑΣΤΙΚΩΝ ΚΕΙΜΗΛΙΩΝ II

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ 4Α ΠΕΡΙ ΛΟΓΑΡΙΘΜΩΝ ΚΑΙ LAMBERT-BEER

6^ο εξάμηνο (Εαρινό)

ΑΕΑΑ 2019-2020

Λίγα μαθηματικά (περί των συναρτήσεων: x -γραμμική, $\log(x)$ - λογαριθμική, 10^x -δύναμη του δέκα)



Λίγα μαθηματικά (περί των συναρτήσεων: x -γραμμική, $\log(x)$ -λογαριθμική, 10^x -δύναμη του δέκα)

x	$f(x)=x$
1	1
2	2
....	...
10	10

x	$f(x)=10^x$
0	1
1	$10^1 = 10$
2	$10^2 = 100$
.....
5	$10^5 = 10000$

x	$f(x)=\log x$
0	μείον ∞
$1=10^0$	0
2	0,3
3	0,48
4	0,60
5	0,69
$10=10^1$	1
20	1,30
30	1,48
40	1,60
50	1,70
$100=10^2$	2
$100000=10^5$	5

Λίγα μαθηματικά (περί ΔΥΝΑΜΕΩΝ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥΣ)

ΟΡΙΣΜΟΣ ΔΥΝΑΜΗΣ: $\alpha^x = \alpha \cdot \alpha \cdot \alpha \dots \alpha$ (x φορές)

π.χ. αν $\alpha=3$ και $x=4$ $\alpha^x=3^4=3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3$,

αν $\alpha=5$ και $x=6$ $\alpha^x=5^6=5 \cdot 5 \cdot 5 \cdot 5 \cdot 5 \cdot 5$

βασικές ιδιότητες των δυνάμεων με βάση α .
αν θετικό πραγματικό αριθμό και εκθέτη έναν ρητό αριθμό.

- $\alpha^x \cdot \alpha^y = \alpha^{x+y}$ π.χ. $10^4 \cdot 10^2 = (10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10) \cdot (10 \cdot 10) = (10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10) = 10^{(4+2)} = 10^6$
- $(\alpha \cdot \beta)^x = \alpha^x \cdot \beta^x$ π.χ. $(2 \cdot 3)^3 = (2 \cdot 3) \cdot (2 \cdot 3) \cdot (2 \cdot 3) = (2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3) = (2 \cdot 2 \cdot 2) \cdot (3 \cdot 3 \cdot 3) = 2^3 \cdot 3^3$
- $\alpha^x : \alpha^y = \alpha^{x-y}$ π.χ. $10^4 / 10^2 = (10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10) / (10 \cdot 10) = (10 \cdot 10) = 10^2 = 10^{(4-2)}$
- $(\alpha^x)^y = \alpha^{xy}$ π.χ. $(10^4)^2 = (10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10) \cdot (10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10) = 10^{4 \cdot 2} = 10^8$
- $1/\alpha^x = \alpha^{-x}$ π.χ. $1/10^2 = 10^{-2}$

Στην περίπτωση που ο εκθέτης είναι ρητός αριθμός της μορφής $\frac{\mu}{\nu}$, όπου μ και ν ακέραιοι και $\nu > 0$, ορίζουμε δύναμη με βάση έναν θετικό αριθμό α και εκθέτη έναν ρητό αριθμό, την εξής παράσταση :

$$\alpha^{\frac{\mu}{\nu}} = \sqrt[\nu]{\alpha^{\mu}} \quad \text{π.χ. αν } \mu=1, \nu=2, \alpha^{1/2} = \sqrt[2]{\alpha}$$

Λίγα μαθηματικά (περί ΛΟΓΑΡΙΘΜΩΝ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥΣ)
ΟΡΙΣΜΟΣ ΔΕΚΑΔΙΚΟΥ ΛΟΓΑΡΙΘΜΟΥ

$$\log_{10} \theta = \log \theta = x \Leftrightarrow 10^x = \theta$$

π.χ. αν $\theta=1000$, $\log 1000=x \Leftrightarrow 10^x=1000=10^3 \Leftrightarrow x=3$

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ:

$$\log 1 = \log 10^0 = 0,$$

$$\log 10 = \log 10^1 = 1$$

$$\log 100 = \log 10^2 = 2$$

$$\log 1000 = \log 10^3 = 3$$

$$\log 10000 = \log 10^4 = 4 \text{ κ.ό.κ.}$$

$$1) \log (\theta_1 \cdot \theta_2) = \log \theta_1 + \log \theta_2$$

$$2) \log (\theta_1 / \theta_2) = \log \theta_1 - \log \theta_2$$

$$3) \log (1/\theta_2) = \log 1 - \log \theta_2 = 0 - \log \theta_2 \text{ κ.ά.}$$

Διάγραμμα της γραμμικής συνάρτησης $f(x)=x$
 (κόκκινη γραμμή)
 και της λογαριθμικής συνάρτησης
 $f(x)=\log(x)$ (μπλε γραμμή)
 (σχεδιασμένες σε οριζόντιο άξονα x
 λογαριθμικής κλίμακας)



x	$f(x)=x$
1	1
2	2
....	...
10	10

x	$f(x)=\log x$
0	μείον [∞]
$1=10^0$	0
$10=10^1$	1
$100=10^2$	2
.....
$100000=10^5$	5

Λίγα μαθηματικά (περί ΛΟΓΑΡΙΘΜΩΝ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥΣ)
ΟΡΙΣΜΟΣ ΦΥΣΙΚΟΥ Η ΝΕΠΕΡΕΙΟΥ ΛΟΓΑΡΙΘΜΟΥ

$$\log_e \theta = \ln \theta = x \Leftrightarrow e^x = \theta \text{ φυσικός ή νεπέρειος}$$

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ:

$$\ln e^0 = \ln 1 = 0,$$

$$\ln e^1 = 1,$$

$$\ln e^2 = 2,$$

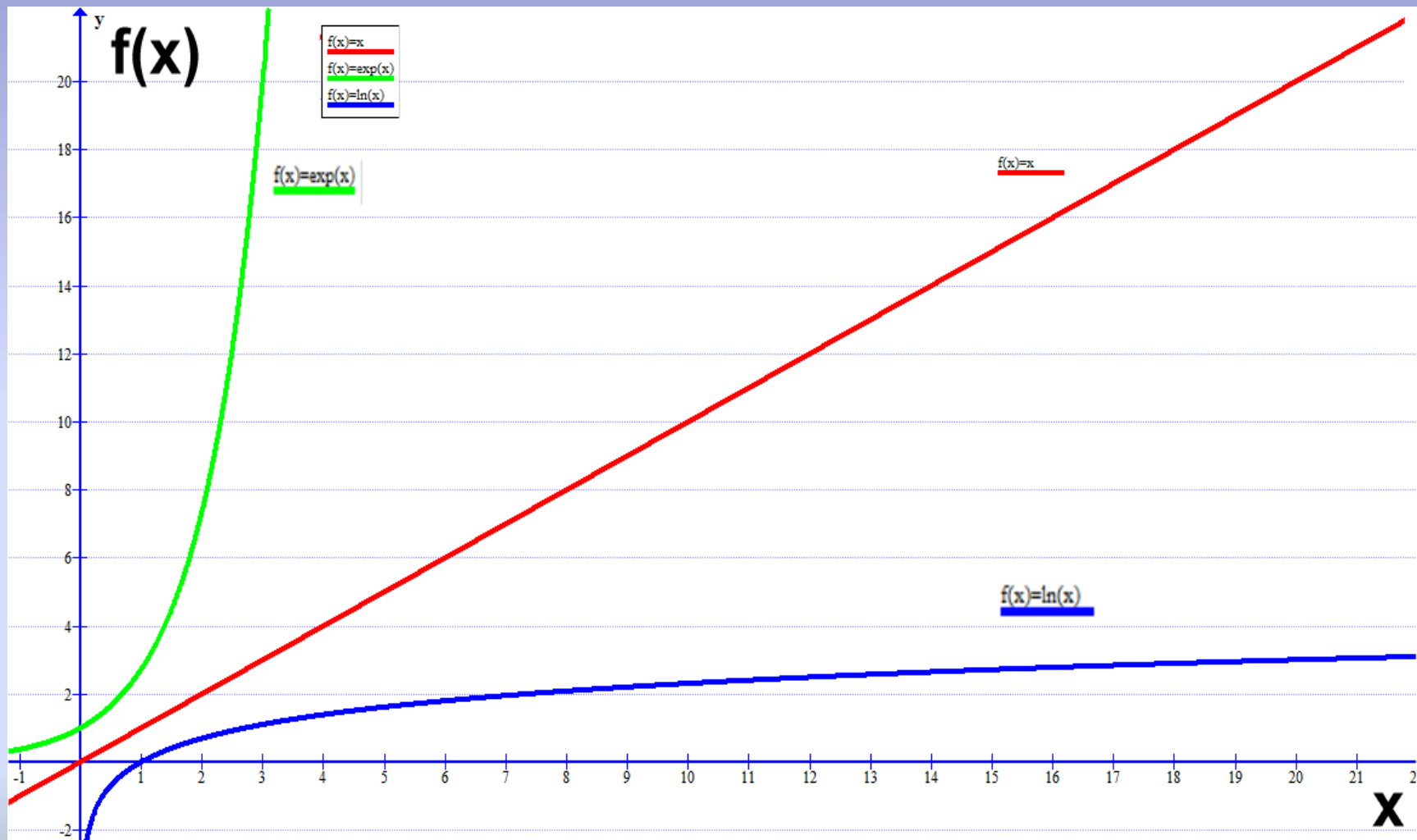
$$\ln e^3 = 3 \text{ κ.ό.κ.}$$

$$1) \ln (\theta_1 \cdot \theta_2) = \ln \theta_1 + \ln \theta_2$$

$$2) \ln (\theta_1 / \theta_2) = \ln \theta_1 - \ln \theta_2$$

$$3) \ln (1/\theta_2) = \ln 1 - \ln \theta_2 = 0 - \ln \theta_2 \text{ κ.ά.}$$

Λίγα μαθηματικά (περί των συναρτήσεων: x -γραμμική, $\ln(x)$ -φυσικός
λογάριθμος, e^x -εκθετική συνάρτηση- $e=2,71\dots$)



Όργανα μέτρησης του χρώματος

Φασματοφωτόμετρα UV-VIS(spectrophotometers)

Μέτρηση απορρόφησης - διαπερατότητας (Νόμος Lambert - Beer)

Η συγκέντρωση (ποσότητα) μιας χρωστικής σε διάλυμα, π.χ. λουτρό βαφής ή και σε διαφανές υλικό, π.χ. φιλμ, προσδιορίζεται με βάση το νόμο των Lambert - Beer:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (14.2.1.1)$$

Όπου

A = απορρόφηση (absorbance)

ϵ = μοριακός συντελεστής απόσβεσης ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) για ορισμένο μ.κ. (λ_{max}), (αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά κάθε χρωστικής που εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση σε κάποιο μ.κ.)

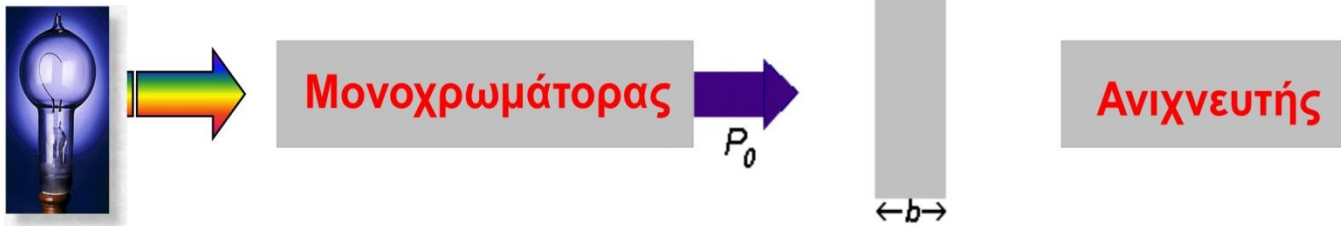
c = συγκέντρωση σε mol / L και

d = το πάχος του διαλύματος σε cm

Ο νόμος αυτός ισχύει για μονοχρωματική ακτινοβολία σε διαλύματα μικρών συγκεντρώσεων και για μεγέθη μορίων που δεν σκεδάζουν το φως, εφόσον δεν υφίσταται σύζευξη της διαλυμένης ουσίας με το διαλύτη.

Ποσοτική ανάλυση

Ο νόμος των Beer-Lambert



ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΙΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

(1)



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Ενόργανη Ανάλυση II

Κατηγορία Ακτινοβολίας	Μετρούμενη ένταση ακτινοβολίας	Σχέση με την συγκέντρωση	Τύπο αναλυτικής τεχνικής
Εκπομπή	Εκπεμπόμενη, I	$I = kc$	Ατομική Εκπομπή
Φωταύγεια	Φωταυγάζουσα, I	$I = kc$	Ατομική και μοριακό φθορισμός, φωσφορισμός και χημειοφωταύγεια
Σκέδαση	Σκεδαζόμενη, I	$I = kc$	Σκέδαση Raman, θολωσιμετρία και νεφελομετρία
Απορρόφηση	Εισερχόμενη I_0 και διερχόμενη I	$-\log(I/I_0) = kc$	Ατομική και μοριακή Απορρόφηση



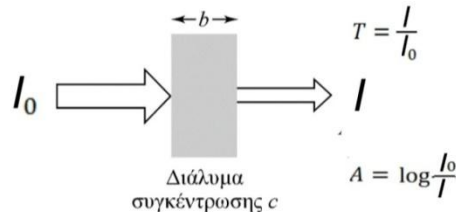
Θωμαΐδης Νικόλαος
Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΙΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (2)

Με βάση τον παραπάνω πίνακα για τις τεχνικές εκπομπής, φωταύγεια και σκέδασης και συνδυάζοντας τις εξισώσεις θα προκύψει:

$$I = k \cdot c$$

Αντίθετα ο τεχνικές απορρόφησης απαιτούν δύο μετρήσεις, πριν εισέλθει στο δείγμα (I_0) και μετά το δείγμα (I).



Διαπερατότητα (transmittance) T: το κλάσμα της εισερχόμενης ακτινοβολίας το οποίο διέχεται από το μέσον:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$T\% = \frac{I}{I_0} \times 100$$

Απορρόφηση (Absorbance) A: ενός οπτικού μέσου ορίζεται ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της διαπερατότητας.

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I}$$



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Ενόργανη Ανάλυση II

Θωμαΐδης Νικόλαος

Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T = \epsilon \cdot b \cdot c \quad \text{Ο νόμος του Beer}$$

Όπου : A = η απορρόφηση (absorbance) ή οπτική
πυκνότητα (optical density) ή απόσβεση
του διαλύματος

b = πάχος της στοιβάδας του διαλύματος

(πλάτος της κυψελίδας) σε cm

c = η συγκέντρωση του διαλύματος σε mol/L

ϵ = ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon \cdot b \cdot c \quad \text{άρα:}$$

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\epsilon \cdot b \cdot c \quad \text{και} \quad \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon \cdot b \cdot c}$$

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot b \cdot c}$$

Ενδεικτικές ασκήσεις

A.

Έχουμε ένα διάφανο μεν, ελαφρά χρωματισμένο δε υγρό που έχει συγκέντρωση $c=0,002M$ (δηλαδή mol/l), μοριακή απορρόφηση $\epsilon=2 \cdot 10^2 l/(mol \cdot cm)$, μέσα σε δοκιμαστικό σωλήνα πάχους b . Στέλνουμε μονοχρωματική ακτινοβολία η οποία διέρχεται από το παραπάνω υγρό. Αν η απορρόφηση που υφίσταται η ακτινοβολία διερχόμενη μέσα από το υγρό είναι $A=0,6$ να βρείτε τη το πάχος του δοκιμαστικού σωλήνα b σε cm . Θεωρείστε ότι ισχύει ο νόμος Lambert-Beer.

B.

Έχουμε ένα διάφανο μεν, ελαφρά χρωματισμένο δε υγρό που έχει συγκέντρωση $c=0,002M$ (δηλαδή mol/l) μέσα σε δοκιμαστικό σωλήνα πάχους $b=4 cm$. Στέλνουμε μονοχρωματική ακτινοβολία η οποία διέρχεται από το παραπάνω υγρό. Αν η απορρόφηση που υφίσταται η ακτινοβολία διερχόμενη μέσα από το υγρό είναι $A=0,8$ να βρείτε τη μοριακή απορρόφηση ϵ σε $l/(mol \cdot cm)$. Θεωρείστε ότι ισχύει ο νόμος Lambert-Beer.

NΟΜΟΣ ΤΟΥ ΒΕΕR: Για μια μονοχρωματική ακτινοβολία, η απορρόφηση είναι ανάλογη με την *οπτική διαδρομή* b μέσα από το υλικό και την *συγκέντρωση* C του απορροφούντος σωματιδίου

$$A = \epsilon b C$$

ϵ εξαρτώνται από τις μονάδες του b , C

Επομένως

ϵ : γραμμομοριακή απορροφητικότητα με μονάδες $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Μαθηματική έκφραση του νόμου του Beer σε μίγματα

Ο νόμος του Beer εφαρμόζεται και σε υλικά που περιέχουν περισσότερα του ενός απορροφούντα συστατικά με την προϋπόθεση ότι **δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ τους**. Η ολική απορρόφηση του συστήματος δίνεται από την σχέση:

$$A_{\text{ολική}} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n = \epsilon_1 b c_1 + \epsilon_2 b c_2 + \epsilon_3 b c_3 + \dots + \epsilon_n b c_n$$



ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΤΟΥ BEER

Προϋποθέσεις για να ισχύει ο νόμος του Beer:

1. Η ακτινοβολία να είναι **μονοχρωματική**
2. Μοναδικό φαινόμενο η απορρόφηση
3. Ομοιόμορφος όγκος του διαλύματος
4. Κάθε σωματίδιο να απορροφά ανεξάρτητα και να μην αλληλεπιδρά με τα με τα άλλα σωματίδια του διαλύματος



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Ενόργανη Ανάλυση II

Θωμαΐδης Νικόλαος
Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

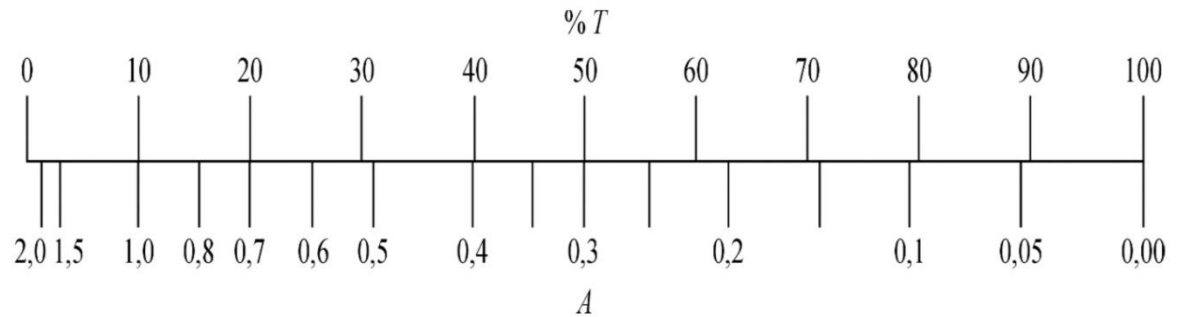
ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ BEER

**Ο νόμος του Beer δεν ισχύει για πυκνά διαλύματα
($C > 0,01M$)**

ΚΛΙΜΑΚΑ ΑΝΑΓΝΩΣΗΣ ΕΝΟΣ ΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ

Μέτρηση Διαπερατότητας:

- **Ρύθμιση 0% T:** κενή η κυψελίδα πέτασμα κλειστό
- **Ρύθμιση 100%T:** κυψελίδα με διαλύτη του δείγματος και πέτασμα ανοικτό



ΔΥΟ ΚΛΙΜΑΚΕΣ:

- **Διαπερατότητα (%T):** Δεκαδική κλίμακα
- **Απορρόφηση (A):** Λογαριθμική κλίμακα (μεγάλη αβεβαιότητα στην ανάγνωση)



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

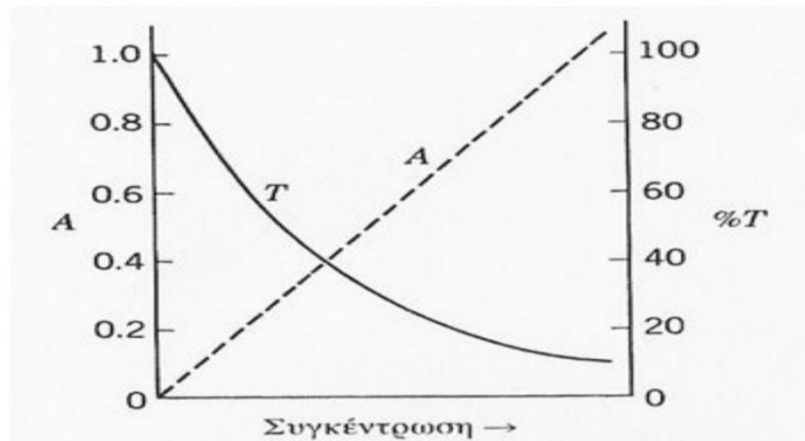
Ενόργανη Ανάλυση II

Ενότητα 3: Εισαγωγή στις φασματομετρικές
τεχνικές

Θωμαΐδης Νικόλαος
Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας



Σχέση μεταξύ απορρόφησης, διαπερατότητας και συγκέντρωσης σ' ένα μήκος κύματος



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Ενόργανη Ανάλυση II

Ενότητα 3: Εισαγωγή στις φασματομετρικές
τεχνικές

Θωμαΐδης Νικόλαος
Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

Τυπικό φάσμα απορρόφησης

