



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ

Υπεύθυνη Εργαστηρίου

καθ. Γ. Παπαβασιλείου (email: ipapavas@upatras.gr)

Συνδιδάσκοντες

Π. Μπούτικος (email: panagiotisb@upatras.gr)

Κ. Παπαγεωργίου (email: cmng3190@upnet.gr)

Κ. Παπαδόπουλος (email: krpadop@chemeng.upatras.gr)

Στόχος του εργαστηρίου

- Εργαστηριακές ασκήσεις Φυσικοχημείας:

- 1) ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΕΙΣ. Μηχανισμοί αγωγιμότητας σε ιοντικά διαλύματα. Αγωγιμότητα και μοριακή αγωγιμότητα.
- 2) ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΛΥΣΗ. Ηλεκτροχημική αντίδραση. Ηλεκτροχημικό στοιχείο. Ηλεκτρόλυση.
- 3) ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV/VIS). Φάσματα εκπομπής-απορρόφησης. Νόμος Beer-Lambert. Μοριακός συντελεστής απορρόφησης.
- 4) ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΦΑΣΗΣ ΥΓΡΟΥ-ΑΤΜΟΥ. Νόμος Raoult. Ιδανικά και μη ιδανικά διαλύματα πτητικών υγρών. Αζεοτροπική σύσταση.
- 5) ΜΕΡΙΚΟΙ ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΟΙ ΟΓΚΟΙ. Μη ιδανικά διαλύματα υγρών. Προσδιορισμός μερικών γραμμομοριακών ιδιοτήτων.

Στόχος του εργαστηρίου

- **Επιδιωκόμενα Μαθησιακά Αποτελέσματα**

Με την ολοκλήρωση της επιτυχούς συμμετοχής στο εργαστηριακό αυτό μάθημα, ο φοιτητής θα μπορεί:

να έχει εξοικειωθεί με τις βασικές εφαρμογές της πειραματικής Ηλεκτροχημείας, κατανοώντας έμπρακτα τις έννοιες της αγωγιμότητας, της ιοντικής ευκινησίας, του αριθμού μεταφοράς και της ηλεκτρεγερτικής δύναμης

να έχει εμπεδώσει μια φασματοσκοπική μέθοδο ποσοτικής ανάλυσης

να εμπεδώσει μέσω πρακτικών εφαρμογών τη συμπεριφορά πραγματικών διαλυμάτων πτητικών υγρών και διαλυμάτων στερεών (ιοντικών και μοριακών) σε υγρούς διαλύτες.

Ημερολόγιο Εργαστηρίου

	Άσκηση	Μορφή έκθεσης
A1	Αγωγιμομετρικές Τιτλοδοτήσεις	Ατομική
A2	Ηλεκτρανάλυση	Ατομική
A3	Φασματοφωτομετρία UV-Vis	Ατομική
A4	Διάγραμμα Φάσης υγρού-ατμού	Ομαδική
A5	Μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι	Ατομική

Επισκόπηση του προγράμματος 2025
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ

Ημερομηνία	Ώρα	Άσκηση		
ΤΡΙΤΗ				
18.02.	11:00 ΧΜ5	Εισαγωγή στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας		
ΤΡΙΤΗ		Αγωγιμομετρικές Τιτλοδοτήσεις	Φασματοφωτο- μετρία UV-Vis	Μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι
25.02.	09:15-11:00	ΟΜΑΔΑ 1	ΟΜΑΔΑ 2	ΟΜΑΔΑ 3
	11:00-12:45	ΟΜΑΔΑ 4	ΟΜΑΔΑ 5	ΟΜΑΔΑ 6
	12:45-14:30	ΟΜΑΔΑ 7	ΟΜΑΔΑ 8	ΟΜΑΔΑ 9
ΤΕΤΑΡΤΗ				
26.02.	15:00-17:00	ΟΜΑΔΑ 10	ΟΜΑΔΑ 11	ΟΜΑΔΑ 12
	17:00-19:00	ΟΜΑΔΑ 13	ΟΜΑΔΑ 14	ΟΜΑΔΑ 15
ΤΡΙΤΗ				
04.03.	09:15-11:00	ΟΜΑΔΑ 16	ΟΜΑΔΑ 17	ΟΜΑΔΑ 18
	11:00-12:45	ΟΜΑΔΑ 19	ΟΜΑΔΑ 20	ΟΜΑΔΑ 21
	12:45-14:30	ΟΜΑΔΑ 2	ΟΜΑΔΑ 3	ΟΜΑΔΑ 1
ΤΕΤΑΡΤΗ				
05.03.	15:00-17:00	ΟΜΑΔΑ 5	ΟΜΑΔΑ 6	ΟΜΑΔΑ 4
	17:00-19:00	ΟΜΑΔΑ 8	ΟΜΑΔΑ 9	ΟΜΑΔΑ 7
ΤΡΙΤΗ				
11.03.	09:15-11:00	ΟΜΑΔΑ 11	ΟΜΑΔΑ 12	ΟΜΑΔΑ 10
	11:00-12:45	ΟΜΑΔΑ 14	ΟΜΑΔΑ 15	ΟΜΑΔΑ 13
	12:45-14:30	ΟΜΑΔΑ 17	ΟΜΑΔΑ 18	ΟΜΑΔΑ 16
ΤΕΤΑΡΤΗ				
12.03.	15:00-17:00	ΟΜΑΔΑ 20	ΟΜΑΔΑ 21	ΟΜΑΔΑ 19
	17:00-19:00	ΟΜΑΔΑ 3	ΟΜΑΔΑ 1	ΟΜΑΔΑ 2
ΤΡΙΤΗ				
18.03.	09:15-11:00	ΟΜΑΔΑ 6	ΟΜΑΔΑ 4	ΟΜΑΔΑ 5
	11:00-12:45	ΟΜΑΔΑ 9	ΟΜΑΔΑ 7	ΟΜΑΔΑ 8
	12:45-14:30	ΟΜΑΔΑ 12	ΟΜΑΔΑ 10	ΟΜΑΔΑ 11
ΤΕΤΑΡΤΗ				
19.03.	15:00-17:00	ΟΜΑΔΑ 15	ΟΜΑΔΑ 13	ΟΜΑΔΑ 14
	17:00-19:00	ΟΜΑΔΑ 18	ΟΜΑΔΑ 16	ΟΜΑΔΑ 17

Ημερολόγιο Εργαστηρίου

ΤΡΙΤΗ				
25.03.	09:15-11:00	ΟΜΑΔΑ 21	ΟΜΑΔΑ 19	ΟΜΑΔΑ 20
	11:00-12:45			
	12:45-14:30			

Δραστηριότητες - Βαθμολόγηση

Εργαστηριακές Ασκήσεις

- ✓ Παραδόσεις με χρήση διαφανειών, πριν την πραγματοποίηση των ασκήσεων.
- ✓ Πραγματοποίηση ομαδικά των εργαστηριακών ασκήσεων **διάρκειας ~2h**.
- ✓ Συγγραφή και παράδοση ατομικής/ομαδικής αναφοράς των αποτελεσμάτων της κάθε άσκησης **15 ημέρες** μετά την πραγματοποίηση της άσκησης, αποκλειστικά σε ηλεκτρονική μορφή (**.pdf**) μέσω του **e-class**.
- ✓ Επιτρέπεται **ΜΙΑ δικαιολογημένη** απουσία. Εάν η απουσία πραγματοποιηθεί σε **ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ**, η **άσκηση** μπορεί να πραγματοποιηθεί με κάποια από τις επόμενες ομάδες. **Αν δεν επαναληφθεί μηδενίζεται** η συγκεκριμένη άσκηση. Για παραπάνω απουσίες το εργαστήριο επαναλαμβάνεται. Η παρουσία στην παράδοση της θεωρίας είναι **ΥΠΟΧΡΕΩΤΙΚΗ**.

Δραστηριότητες - Βαθμολόγηση

Βαθμολόγηση

Οι φοιτητές/φοιτήτριες βαθμολογούνται σε κάθε άσκηση. Η συνολική βαθμολογία του μαθήματος προκύπτει από τα εξής:

- A. **ΜΟ βαθμός εργασιών**: Ο μέσος όρος που υπολογίζεται από όλες τις εργασίες πρέπει να είναι μεγαλύτερος ή ίσος από πέντε (≥ 5) για να γίνει δεκτός στην εξέταση του εργαστηρίου.
- B. **Βαθμός εξέτασης**: Για να περάσει κάποιος το μάθημα πρέπει να είναι μεγαλύτερος ή ίσος από πέντε (≥ 5).

Η συνολική βαθμολογία του μαθήματος προκύπτει από **60% ΜΟ εργασιών** και **40% βαθμός εξέτασης**.

ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ
ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ UV-Vis

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Κατά τη διάρκεια του δεύτερου παγκόσμιου πολέμου η κυβέρνηση των ΗΠΑ επιθυμούσε οι στρατιώτες της να τρέφονται σωστά. Όμως οι επιστήμονες δεν γνώριζαν τι βιταμίνες περιείχαν οι τροφές και κυρίως σε τι ποσότητα. Η κυβέρνηση χρειαζόταν μια γρήγορη και αποτελεσματική μέθοδο για τον προσδιορισμό των βιταμινών στις τροφές. Τη δεκαετία του 1930, η έρευνα σχετικά με τις ιδιότητες των βιταμινών έδειξε ότι πολλές βιταμίνες και ιδιαίτερα η βιταμίνη Α, απορροφούν το υπεριώδες (ultraviolet, UV) φως. Η νέα τεχνική της φασματοσκοπίας UV υποσχόταν πολλά, αλλά οι συσκευές UV ήταν ακριβές και «χειροποίητες».

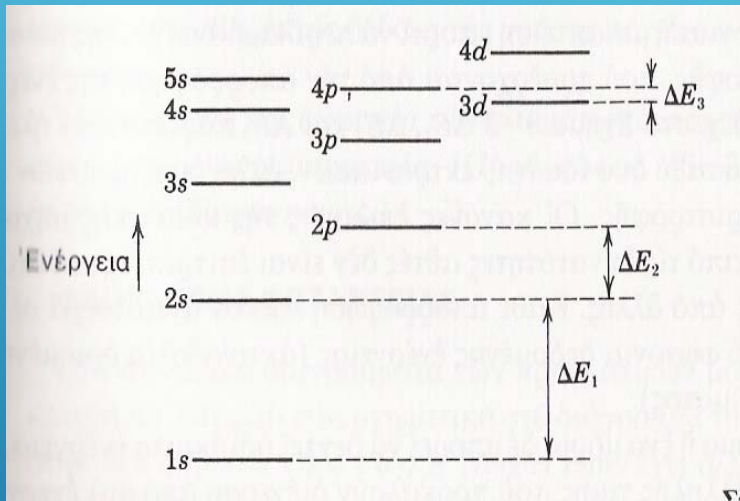
Το **1941** κατασκευάστηκε το **Beckman DU φασματοφωτόμετρο UV-Vis** και ο προσδιορισμός των βιταμινών στις τροφές από μια επίπονη διαδικασία αρκετών ημερών ή ακόμη και εβδομάδων, μετατράπηκε σε μία γρήγορη (εντός λίγων λεπτών) και εύκολη λήψη ενός φάσματος με μεγάλη ακρίβεια.

“UV-Vis spectrophotometer is probably the most important instrument ever developed toward the advancement of bioscience.”
Bruce Merrifield, Nobel laureate

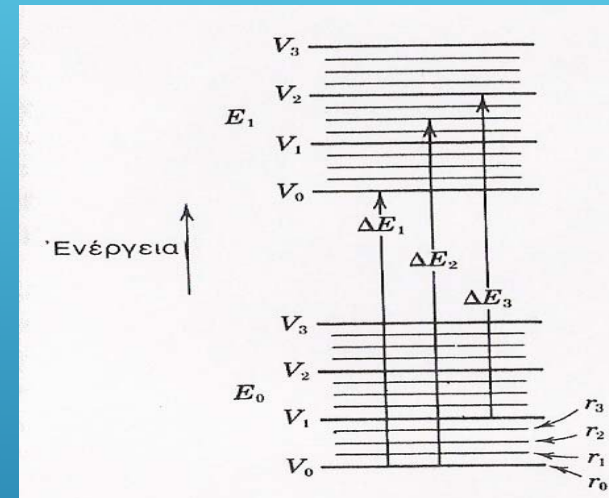
Βασική αρχή

Η Φασματοσκοπία UV-Vis στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας-ύλης. Ειδικότερα, η **απορρόφηση ακτινοβολίας** από ένα δείγμα μπορεί να οδηγήσει σε ποσοτική ανάλυση του δείγματος. Μια δέσμη της ακτινοβολίας κατευθύνεται στο δείγμα και μετράται η ένταση της εξερχόμενης δέσμης. Για να έχουμε απορρόφηση, τα φωτόνια που προσκρούουν στο δείγμα πρέπει να έχουν ενέργεια ίση με αυτή που χρειάζεται για να προκληθεί μια κβαντισμένη ενεργειακή μεταβολή. Το κλάσμα της ενέργειας της ακτινοβολίας που απορροφάται εξαρτάται από την πιθανότητα της ενεργειακής μεταβολής. Η απορρόφηση αυτή προκαλεί ελάττωση της έντασης της ακτινοβολίας, η οποία σχετίζεται με τη συγκέντρωση της ουσίας που απορροφά.

Ενεργειακές μεταβολές σε άτομα και μόρια



Ενεργειακές στάθμες ατόμου

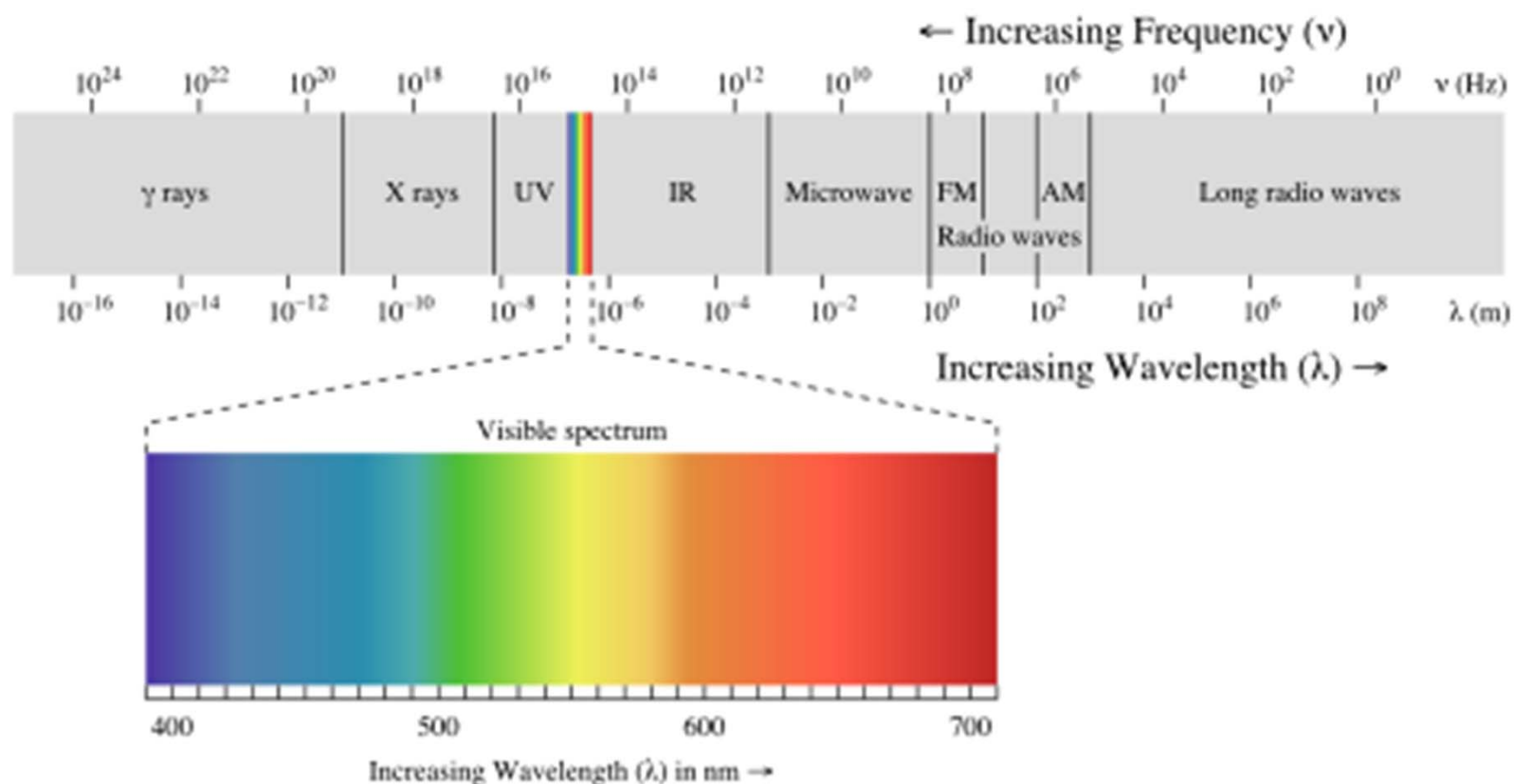


Ενεργειακές στάθμες μορίου



Κάθε απορρόφηση αντιστοιχεί σε ενεργειακή μεταφορά από φωτόνια ορισμένης ενέργειας, δηλ. ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος.

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα



Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Στο υπεριώδες διακρίνουμε δύο περιοχές:

α) το εγγύς υπεριώδες (400 με 190 nm) και

β) το άπω υπεριώδες (190 με 100 nm).

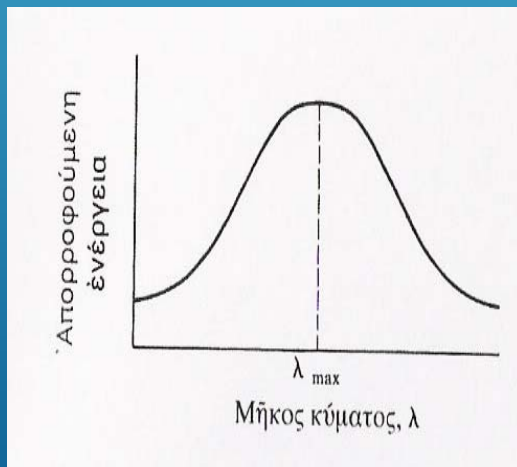
Η ενέργεια των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων είναι της τάξης μερικών eV, δίνεται δε από τον τύπο

$$E = h \cdot \nu \quad (eV) \quad c = \lambda \cdot \nu$$

όπου E η ενέργεια, h η σταθερά του Planck, ν η συχνότητα της ακτινοβολίας και λ το μήκος κύματος.

Σκοπός της άσκησης

Σκοπός της άσκησης είναι η **λήψη φασμάτων απορρόφησης** υδατικών διαλυμάτων ακετόνης ($\text{H}_2\text{O}/\text{AcOH}$) στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας και η επεξεργασία τους με στόχο τον υπολογισμό της ενέργειας μετάπτωσης, της συγκέντρωσής τους και της πιθανότητας να συμβεί η μετάπτωση.



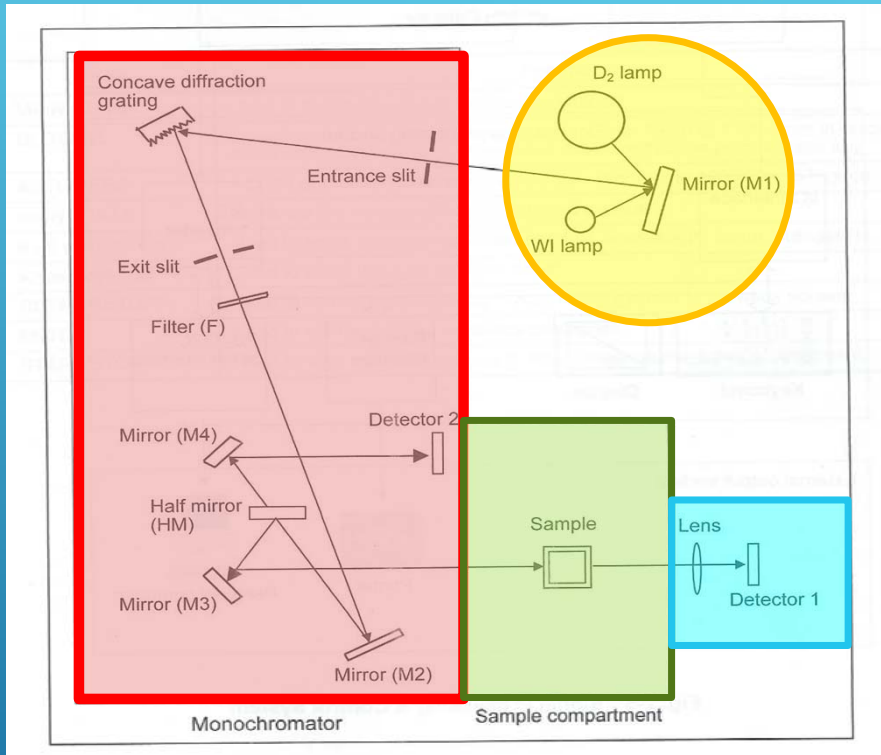
Ένα φάσμα απορρόφησης είναι η γραφική παράσταση της απορροφούμενης ενέργειας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος «λ» της ακτινοβολίας.

Πειραματικό Μέρος-Οργανολογία

Οπτικό σχέδιο του ΦΦΜ U-1800.

Τα κύρια εξαρτήματα ενός φασματοφωτόμετρου είναι:

1. Μια σταθερή **πηγή ακτινοβολίας**
2. Ένας **μονοχρωμάτορας** για την ανάλυση της ακτινοβολίας σε επί μέρους μήκη κύματος. Ένα **σύστημα φακών, καθρεπτών και σχισμών** που ορίζουν τη δέσμη
3. Μια διαφανής **κυψελίδα** για το δείγμα
4. Ένας **ανιχνευτής ακτινοβολίας** μ' ένα σύστημα μέτρησης



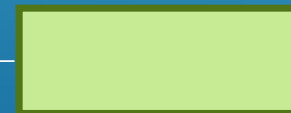
Σχηματική διάταξη
φασματοφωτόμετρου



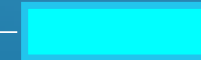
Πηγή



Μονοχρωμάτορας



Κυψελίδα
απορρόφησης

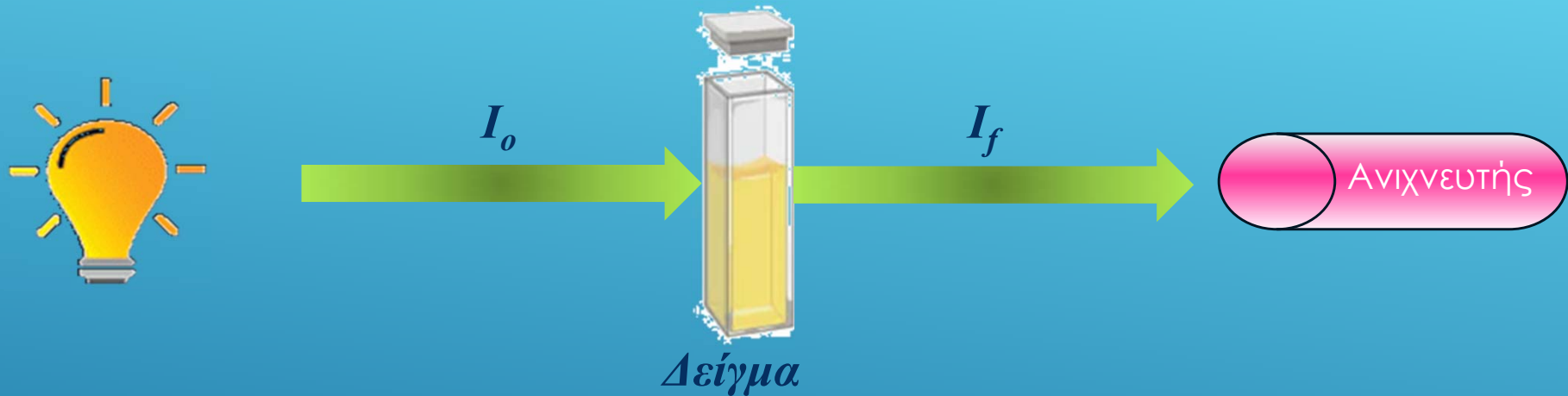


Ανιχνευτής



Καταγραφέας

Ποσοτικοί νόμοι στη φασματοφωτομετρία UV-vis σχέση **BEER-LAMBERT**



Αν I_o είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και I_f της εξερχόμενης ακτινοβολίας, l το πάχος της κυψελίδας και c η συγκέντρωση ισχύει:

$$I_f = I_o e^{-\alpha c l}$$

όπου α ο συντελεστής απορρόφησης που εξαρτάται από το μελετούμενο μόριο και τη συχνότητα του φωτός. **Ισχύει για αραιά διαλύματα!!!**

Σε λογαριθμική μορφή έχουμε

$$\log I_f/I_o = -\epsilon c l$$

όπου ϵ είναι ο **μοριακός συντελεστής απορρόφησης** και συνδέεται με το α με τη σχέση

$$\epsilon = \alpha/2.303$$

Το γινόμενο $\epsilon c l$ ονομάζεται **απορρόφηση A (absorbance)**

$$A = \epsilon c l$$

Ο λόγος I_f/I_o ονομάζεται **διαπερατότητα T (transmittance)**

$$T = I_f/I_o$$

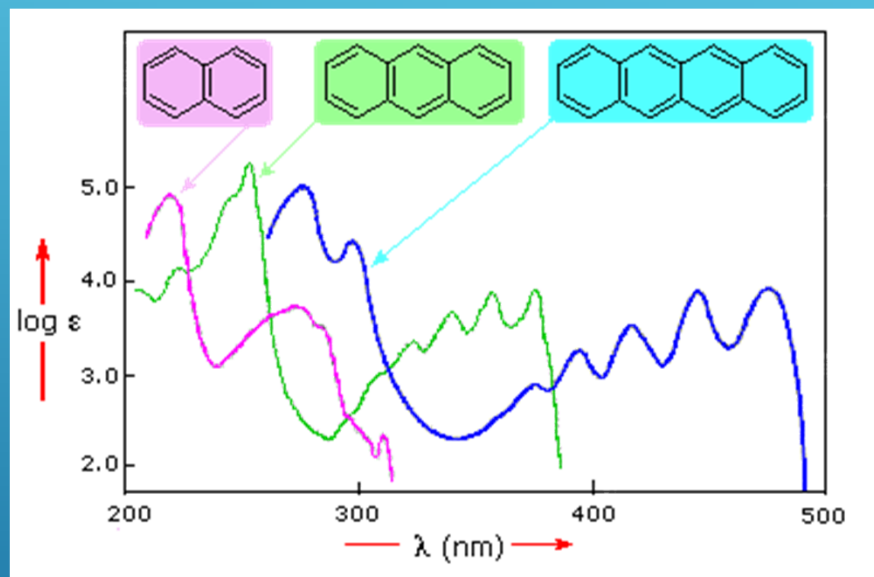
Όπως προκύπτει

$$A = -\log T = \epsilon c l$$

$$A = -\log T = \epsilon c l$$



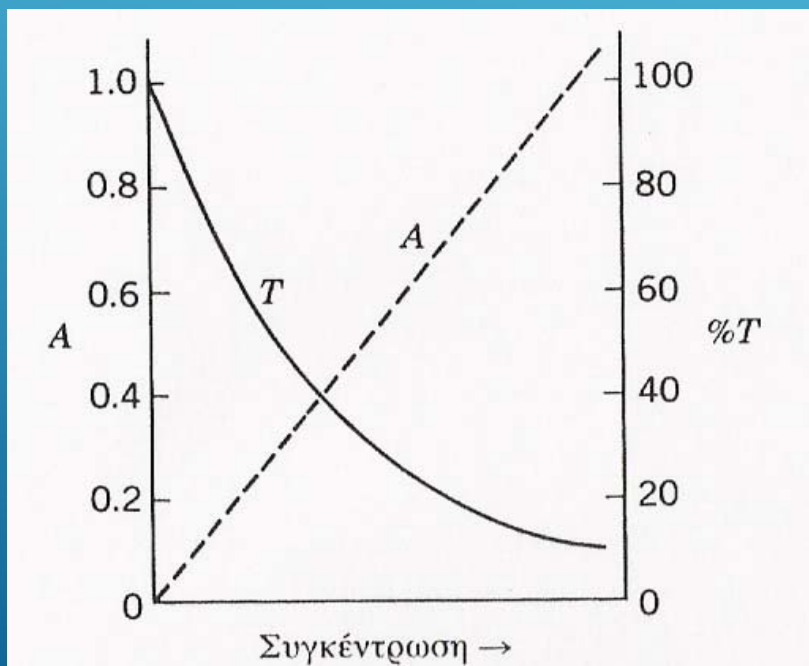
το ϵ εξαρτάται από το μόριο που απορροφά και από τη συχνότητα



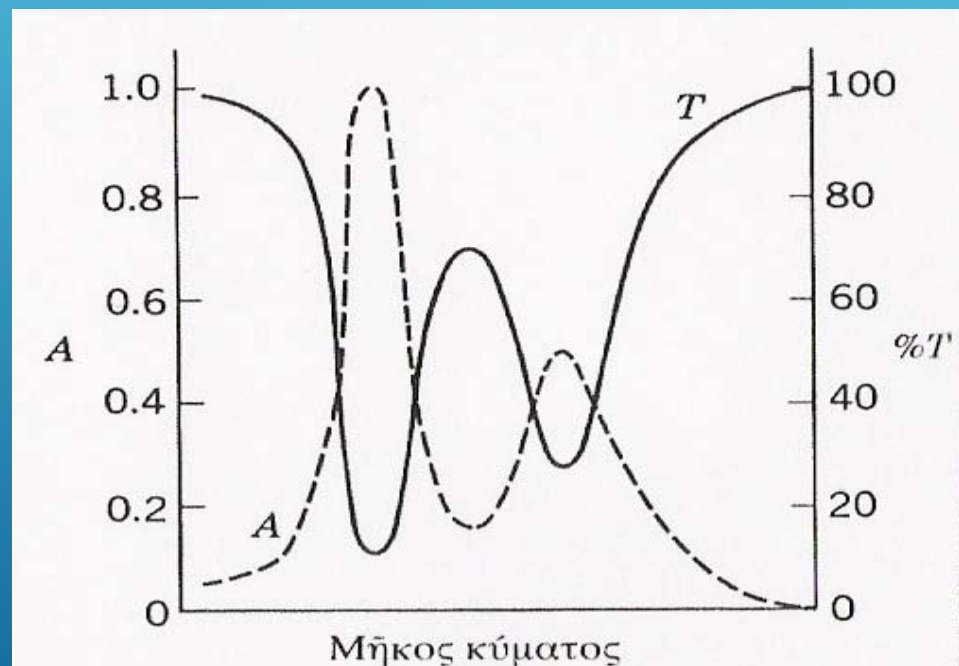
Από την παραπάνω σχέση γίνεται φανερό ότι ο προσδιορισμός της απορρόφησης ή της διαπερατότητας μας δίνει τη συγκέντρωση του διαλύματος.

Τα σύγχρονα όργανα είναι βαθμολογημένα με απ' ευθείας ένδειξη της απορρόφησης ή της διαπερατότητας.

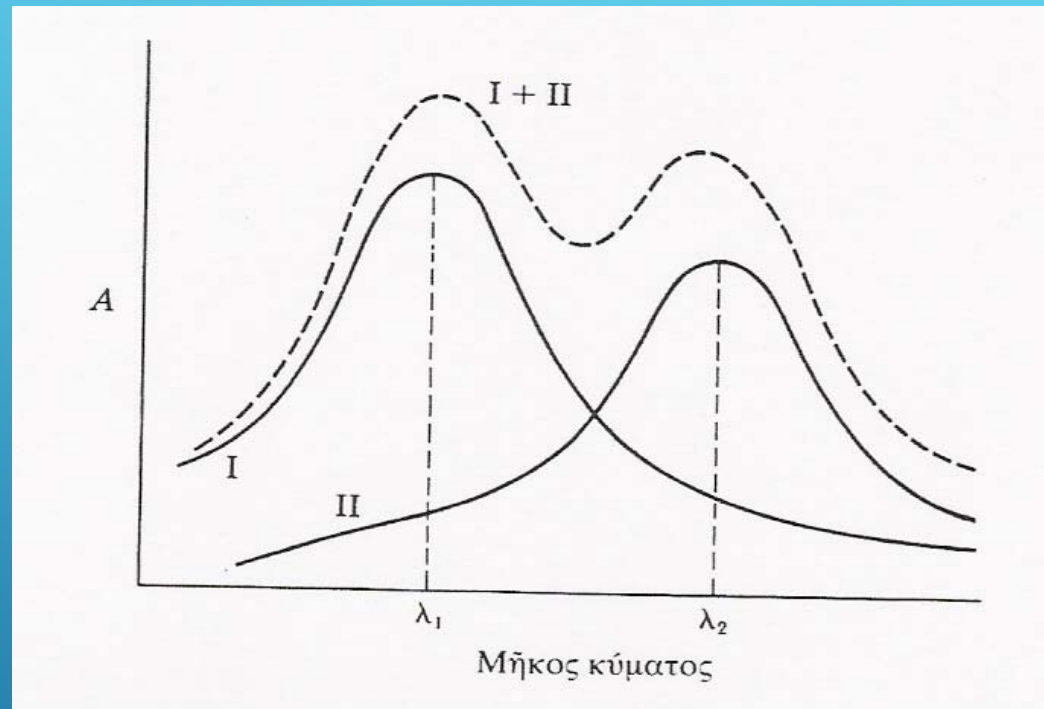
Σχέση μεταξύ απορρόφησης,
διαπερατότητας και συγκέντρωσης
σ' ένα μήκος κύματος



Τυπικό φάσμα απορρόφησης



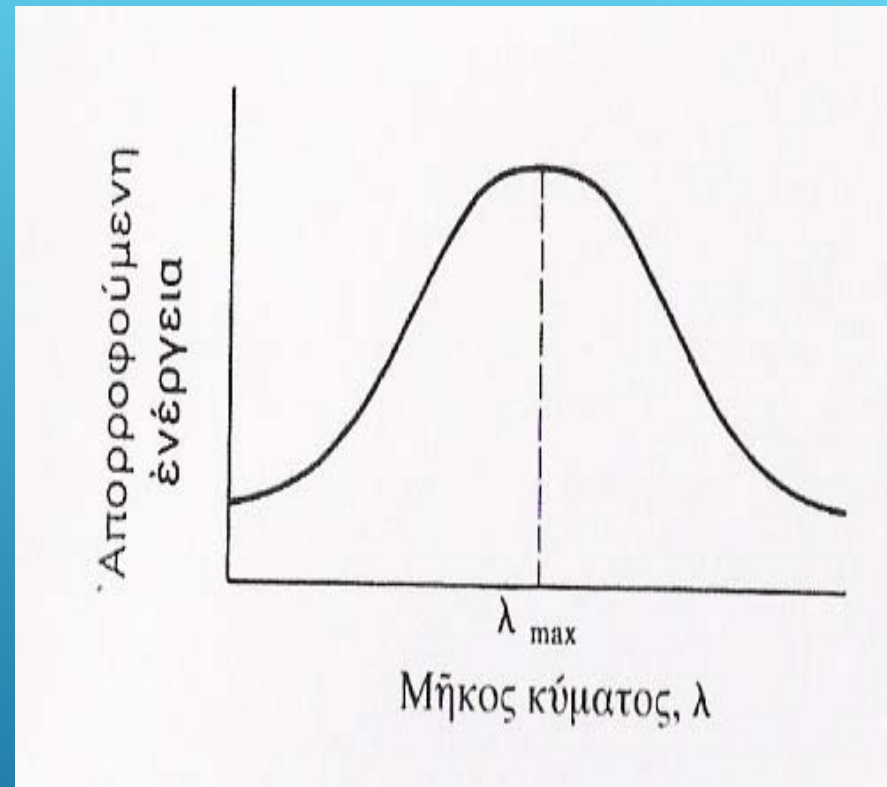
Αλληλοεπικάλυψη κορυφών



Πολλές φορές το φάσμα απορρόφησης παρουσιάζει δύο κορυφές που αλληλοκαλύπτονται, είτε επειδή μία ουσία απορροφά σε δύο κοντινά μήκη κύματος, είτε επειδή το διάλυμα περιέχει δύο ουσίες. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται η διαδικασία της ανάλυσης (αποσυνέλιξης, deconvolution) κορυφών κατά Gauss.

Ο καλύτερος τρόπος για να προσδιορισθεί η απορρόφηση ενός μορίου για μια συγκεκριμένη κορυφή είναι να χρησιμοποιηθεί η ποσότητα ϵ_{max} , η οποία εκφράζει το μοριακό συντελεστή απορρόφησης στο μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης. Τότε ισχύει

$$A_{max} = \epsilon_{max} c l$$



Απόλυτη Ένταση μιας Κορυφής

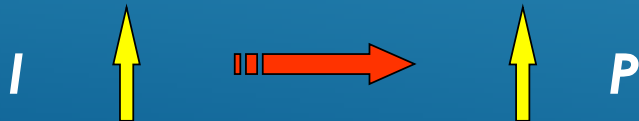
Επειδή οι περισσότερες κορυφές στα φάσματα απορρόφησης είναι πλατιές, για μια πλήρη εικόνα της συμπεριφοράς του μορίου απαιτείται ένα διάγραμμα του μοριακού συντελεστή απορρόφησης ϵ ως προς τον κυματαριθμό $\bar{\nu}$.

Η απόλυτη ένταση μιας κορυφής δίνεται από το εμβαδόν της επιφάνειας κάτω από την κορυφή, που απεικονίζεται σ' ένα διάγραμμα του ϵ ως προς $\bar{\nu}$.

Η απόλυτη ένταση μιας κορυφής δίνεται από τη σχέση

$$I = \int \epsilon d\bar{\nu}$$

Η απόλυτη ένταση συνδέεται με την πιθανότητα να γίνει η συγκεκριμένη μετάπτωση.



Δύναμη ταλαντωτή

- ▶ Ένα άλλο μέγεθος έκφρασης της πιθανότητας να συμβεί μια μετάπτωση είναι η **δύναμη ταλαντωτή f** .
- ▶ Το μέγεθος f είναι αδιάστατο.

- ▶ $f = 4,32 \times 10^{-9} (M \text{ cm}^2) I$

όπου I είναι η απόλυτη ένταση

- ▶ Για τις πάρα πολύ πιθανές μεταπτώσεις η τιμή του f τείνει προς τη μονάδα, ενώ για λιγότερο πιθανές είναι μικρότερη της μονάδας.

Φασματοφωτόμετρο Hitachi U-1800



Στη συγκεκριμένη άσκηση χρησιμοποιείται φασματοφωτόμετρο Hitachi U-1800, διπλής δέσμης. Το όργανο χρησιμοποιεί σαν φωτεινή πηγή λάμπα βολφραμίου για την ορατή περιοχή (900-340 nm) και λάμπα δευτερίου για την περιοχή του υπεριώδους (350-190 nm).

Πειραματική Διαδικασία

- Διατίθενται έτοιμα διαλύματα ακετόνης/νερού γνωστής συγκέντρωσης 0.025M και 0.045M και τρία διαλύματα ακετόνης με άγνωστη συγκέντρωση.
- Τοποθετούμε μέσα στις κυψελίδες χαλαζία τα διαλύματα και τα τοποθετούμε στις ειδικές υποδοχές του οργάνου.
- Πρώτα τοποθετούμε σε μια κυψελίδα τον διαλύτη, δηλαδή το νερό, (τυφλό δείγμα ή δείγμα αναφοράς) και δίνουμε στο όργανο την εντολή “baseline correction” οπότε το ΦΦΜ παίρνει το φάσμα απορρόφησης του νερού και στη συνέχεια αυτόματα το αφαιρεί από τα φάσματα των διαλυμάτων.
- Λαμβάνουμε τα φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους, των διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης
- Στη συνέχεια λαμβάνουμε τα φάσματα απορρόφησης των διαλυμάτων άγνωστης συγκέντρωσης.

Πειραματικοί Υπολογισμοί

1. Υπολογισμός της ενέργειας μετάπτωσης

Η ενέργεια μετάπτωσης έχει σχέση με το μήκος κύματος και υπολογίζεται στο $\lambda_{\max}$.

2. Καταγραφή των φασμάτων απορρόφησης των διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης

Τα φάσματα απορρόφησης να γίνουν με τη βοήθεια κάποιου υπολογιστικού προγράμματος

3. Υπολογισμός του μοριακού συντελεστή απορρόφησης $\epsilon_{\max}$

Από τα φάσματα να υπολογισθεί το $\lambda_{\max}$ και για τα τρία διαλύματα. Να συγκριθεί η τιμή που βρήκατε με τη βιβλιογραφική.

4. Καταγραφή των φασμάτων απορρόφησης των διαλυμάτων άγνωστης συγκέντρωσης

Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση των διαλυμάτων.

5. Γραφική απεικόνιση του ϵ σε συνάρτηση με τον κυματαριθμό.

Για ένα μόνο διάλυμα, θα γίνει η γραφική απεικόνιση του ϵ σε συνάρτηση με τον κυματαριθμό.

6. Υπολογισμός της απόλυτης έντασης I.

Στη γραφική παράσταση του ερωτήματος 5 θα υπολογισθεί το εμβαδόν που περικλείεται μεταξύ καμπύλης και άξονα x. **Προσοχή!** Στην παραπάνω κορυφή υπάρχει η συμμετοχή και της δεύτερης κορυφής της ακετόνης στα 190 nm. Να αφαιρεθεί το εμβαδόν που οφείλεται σε αυτή την κορυφή.

7. Υπολογισμός της ισχύος ταλαντωτή f.

Βιβλιογραφία

- ▶ R. Pescok, D. Shiels, T. Cairns and I.Mc. William in “Σύγχρονες Μέθοδοι στην Χημική Ανάλυση» (απόδοση στα Ελληνικά από Σ. Βολιώτη), εκδ. Γ.Α. Πνευματικός, Αθήνα 1980, κεφ.9.
- ▶ Κ. Τσιτσιλιάνης, «Σημειώσεις Εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Υλικών ΙΙ», Πάτρα 1990.