

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ AUTOMATYKI, ELEKTRONIKI I INFORMATYKI
Instytut Automatyki
Kierunek: Automatyka i Robotyka
Specjalność: Systemy Pomiarowe

PRACA DYPLOMOWA

Dawid Sawielew

**Wpływ modelu współczynnika aktywności na niepewność pomiarów
potencjometrycznych**

Nr albumu:
137077

promotor:
dr inż. Józef Wiora

Gliwice 2008

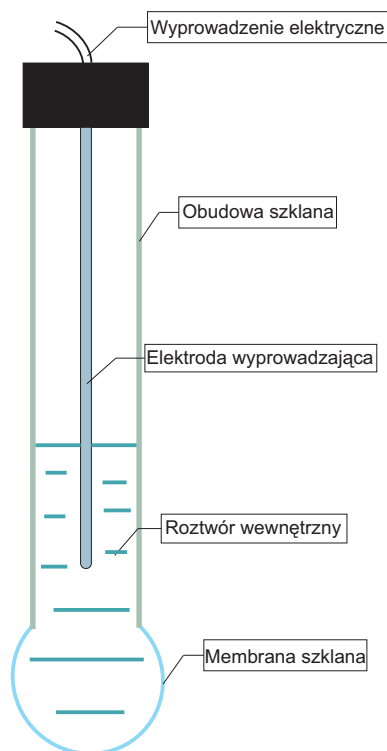
Spis treści

Rozdział 1. Wstęp	3
Rozdział 2. Cel i zakres pracy	5
Rozdział 3. Podstawy teoretyczne	6
3.1. Aktywność i współczynnik aktywności	6
3.2. Rola współczynnika aktywności w pomiarach potencjometrycznych	9
3.3. Niepewność w pomiarach potencjometrycznych	11
Rozdział 4. Modele współczynnika aktywności	14
4.1. Model Pitzera	14
4.2. Prawo graniczne Debye’a-Hückela	15
4.3. Model Debye’a-Hückela	16
4.4. Model Güntelberga	16
4.5. Model Daviesa	17
Rozdział 5. Aplikacja do obliczania współczynnika aktywności	18
5.1. Koncepcja interfejsu użytkownika	18
5.2. Ogólny przegląd zastosowanych procedur	25
5.3. Ogólny przegląd bazy danych	27
Rozdział 6. Wykorzystanie oprogramowania do obliczeń współczynnika aktywności dla różnych modeli i szacowanie niepewności	29
6.1. Model Pitzera jako wzorzec	29
6.2. Porównanie uproszczonych modeli współczynnika aktywności	31
6.2.1. Prawo graniczne	34
6.2.2. Model Debey’a-Hückela	37
6.2.3. Model Güntelberga	39
6.2.4. Model Daviesa	42
Rozdział 7. Podsumowanie	45
Bibliografia	47

Rozdział 1

Wstęp

Potencjometria jest metodą analityczną, za pomocą której bada się skład chemiczny roztworu. Wykorzystuje ona zależność między potencjałem półogniwa, którym w potencjometrii jest elektroda jonoselektywna (rys. 1.1), a aktywnością jonów znajdujących się w roztworze [12]. W rzeczywistym pomiarze układ do pomiaru składu chemicznego roztworu (rys. 3.1) składa się z dwóch półogniw, czyli elektrody pomiarowej i elektrody odniesienia.



rys. 1.1. Budowa elektrody szklanej

Aktywność nie jest wielkością fizyczną tylko teoretyczną. Jest ona wielkością bezwymiarową. Jej wartość można wyznaczyć jedynie w sposób pośredni. Jest ona powiązana ze stężeniem za pomocą współczynnika aktywności. Dla całkowicie zdysocjowanych elektrolitów zależność między stężeniem, a aktywnością wygląda następująco [8]:

$$a_B = \gamma_B \cdot m_B \quad (1)$$

Wprowadzono ją do opisu roztworów elektrolitów, których współczynnik aktywności jest różny od jedności. W praktyce, żeby osiągnąć współczynnik aktywności równy jeden trzeba mieć bardzo

rozcieńczony roztwór wodny. Dlatego do opisu zjawisk elektrochemicznych z powodu tego, iż roztwory rzeczywiste nie są dość rozcieńczone używa się pojęcia aktywności.

W literaturze występuje kilka najpopularniejszych modeli do obliczania współczynnika aktywności, które w niniejszej pracy zostaną omówione.

Rozdział 2

Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy dyplomowej jest pokazanie wpływu współczynnika aktywności, obliczonego za pomocą różnych modeli na wynik pomiaru potencjometrycznego i zobrazowanie zmienności stężenia jonów zawartych w roztworze w zależności od zastosowanego modelu współczynnika aktywności dla zmiennego potencjału elektrody. Badania będą przeprowadzone dla modelu wzorca oraz czterech modeli uproszczonych, za pomocą których obliczona będzie wartość współczynnika aktywności jonu znajdującego się w określonym elektrolicie. W symulacji przyjęto stałą temperaturę roztworu wynoszącą 25°C.

Zakres pracy obejmuje:

- Przedstawienie teoretycznych zagadnień związanych z pomiarami potencjometrycznymi, a w szczególności obliczanie współczynnika aktywności.
- Przygotowanie witryny internetowej, która umożliwia porównanie modeli współczynnika aktywności występujących w literaturze pod względem ich dokładności, przy wykorzystaniu głównie języka php oraz html. W pracy wykorzystany zostanie też obiektowo-skryptowy język programowania java script. Wszystkie dane obliczone za pomocą tego programu mogą być zapisywane w bazie danych mysql. Do wizualizacji zastosowany będzie program Gnuplot, za pomocą którego będzie można m.in. z punktów pomiarowych narysować wykres.
- W części badawczej porównane zostaną modele współczynnika aktywności, które wpływają na wynik pomiaru potencjometrycznego.

Rozdział 3

Podstawy teoretyczne

3.1. Aktywność i współczynnik aktywności

Potencjał elektrody jonoselektywnej w pomiarach potencjometrycznych jest zależny od aktywności jonów, czyli od aktywności zdysocjowanego¹ składnika B. Po przekształceniu definicji potencjału chemicznego podanej przez Lewisa i Randala, uzyskuje się [6, 8, 9]:

$$a_B = \exp\left(\frac{\mu_B - \mu^0}{RT}\right) \quad (2)$$

gdzie:

μ_B – molowy potencjał chemiczny składnika B;

μ^0 – standardowy potencjał chemiczny, którego definicja zależy od wybranego stanu standardowego;

R – stała gazowa;

T – temperatura bezwzględna.

Aktywność jest wielkością bezwymiarową, choć w niektórych źródłach podaje się jej jednostkę. Tą jednostką może być mol/kg lub mol/dm³. Różnice w zapisie jednostki aktywności wyjaśnione są w dalszej części tego rozdziału.

Zawartość substancji rozpuszczonej w rozpuszczalniku można określić pojęciami stężenie molowe albo stężenie molalne.

Stężenie molowe, inaczej molarność, jest to ilość substancji rozpuszczonej B w 1 dm³ roztworu². Jednostką jest najczęściej mol/dm³, można spotkać też mol/m³.

Żeby przygotować roztwór o konkretnym stężeniu molowym trzeba do kolby miarowej nalać troszeczkę rozpuszczalnika i postawić całość na wadze. Teraz trzeba wyzerować wagę. Wsypać do kolby odpowiednią ilość substancji. Dokładnie wymieszać i dolać rozpuszczalnika aż do określonej objętości. Należy pamiętać iż stężenie molowe zmienia nieznacznie swoją wartość w zależności od temperatury, bo gęstość rozpuszczalnika zmienia się wraz z temperaturą, a co za tym idzie zmienia się objętość całej substancji.

Stężenie molalne, inaczej molalność, jest to ilość substancji B dodanej do określonej masy rozpuszczalnika. Jednostką jest mol/kg.

¹ Przykładowo jeżeli mamy substancję CaCl₂ to dysocjuje ona na składnik Ca²⁺ i składnik Cl⁻.

² Roztwór zawiera zarówno rozpuszczalnik jak i substancję rozpuszczoną.

Do przygotowania tego roztworu potrzebna jest konkretna ilość składnika B. Po czym trzeba dodać ją do 1kg rozpuszczalnika. Molalność nie jest zależna od temperatury.

Dla małych stężeń wartość liczbowa molalności i molarności jest taka sama. Im wyższe wartości stężeń tym bardziej obie wielkości odbiegają od siebie.

Zależność między stężeniem molowym, a molalnym dla roztworu posiadającego tylko jedną substancję rozpuszczoną wygląda następująco [8,9]:

$$m_B = \frac{c_B}{\rho - M_B c_B} \quad (3)$$

gdzie:

m_B – stężenie molowe wyrażone w mol/dm³;

c_B – stężenie molalne wyrażone w mol/kg;

ρ – gęstość roztworu w danej temperaturze i o danym stężeniu wyrażona w kg/dm³;

M_B – masa molowa³ substancji B wyrażona w kg/mol.

Dla mieszaniny o większej liczbie rodzajów jonów relacja ta ma następującą postać [9]:

$$m_B = \frac{c_B}{\rho - \sum_i M_i c_i} \quad (4)$$

gdzie przez i oznaczono wszystkie substancje rozpuszczone.

Powyższe pojęcie zostały wprowadzone, gdyż stężenie zarówno molowe jak i molalne jest wprost proporcjonalne do aktywności. Aktywność jako wielkość bezwymiarowa zależna jest od stężeń zgodnie z równaniami [1]:

$$a_B = \gamma_B^m \frac{m_B}{m^0} \quad (5)$$

$$a_B = \gamma_B^c \frac{c_B}{c^0} \quad (6)$$

gdzie:

γ_B^m – molalnościowy współczynnik aktywności składnika B;

γ_B^c – molarnościowy współczynnik aktywności składnika B;

m_B – stężenie molalne wyrażone w mol/kg;

m^0 – molalność standardowa, zwykle równa 1 mol/kg;

c_B – stężenie molowe wyrażone w mol/dm³;

c^0 – molarność standardowa, zwykle równa 1 mol/dm³.

W starszych źródłach można spotkać aktywność posiadającą jednostkę i wtedy [8]:

$$a_B = \gamma_B \cdot c_B \quad (7)$$

gdzie:

³ Masę molową pierwiastków możemy odczytać z układu okresowego pierwiastków. Należy zwrócić uwagę na fakt, że w układzie okresowym masa molowa wyrażona jest w g/mol.

γ_B – molarnościowy współczynnik aktywności składnika B;

c_B – stężenie molowe wyrażone w mol/dm³.

Chcąc uzyskać jednostkę mol/kg to zamiast c_B (molarności) stosuje się m_B (molalność) oraz molalnościowy współczynnik aktywności.

Wracając do równania (2), chcąc liczyć aktywność w sposób eksperymentalny za pomocą elektrod jonoselektywnych stosuje się aktywność molową bezwymiarową. W dalszej części tej pracy o takiej aktywności będzie mowa.

W powyższych równaniach można zauważyć pojawienie jeszcze jednej wielkości oprócz stężenia, a mianowicie współczynnika aktywności, który powstał dlatego, żeby powiązać właściwości jonów w roztworach z ich stężeniem. Ten oto współczynnik aktywności jest wielkością bezwymiarową i można go obliczyć za pomocą istniejących modeli lub wyznaczyć eksperymentalnie. Jeżeli posiadamy bardzo rozcieńczony roztwór to aktywność jest liczbowo równa stężeniu molowemu lub molalności [9]. Dla większych stężeń równość pomiędzy molalnością (ewentualnie molarnością), a aktywnością nie zachodzi⁴. Przyczyną takiej niedoskonałości roztworów jonowych są głównie oddziaływania międzyjonowe [4].

Współczynnik aktywności w zależności od stosowanego rodzaju stężenia może być molalnościowy lub molarnościowy. Związek pomiędzy tymi współczynnikami jest następujący [8, 9]:

$$\gamma_B^c = \gamma_B^m \frac{m \cdot \rho}{c} \quad (8)$$

gdzie:

γ_B^c – molarnościowy współczynnik aktywności;

γ_B^m – molalnościowy współczynnik aktywności;

m – molalność jonu B w mol/kg;

ρ – gęstość rozpuszczalnika w kg/dm³;

c – stężenie molowe jonu B w mol/dm³.

W obliczeniach elektrochemicznych stosowane są terminy średni współczynnik aktywności, średnie stężenie zarówno molowe jak i molalne oraz średnia aktywność. Ze względu na elektroobojętność roztworu⁵ nie jest możliwe określenie wartości eksperymentalnej współczynników aktywności dla jednego rodzaju jonów. Można je natomiast obliczyć teoretycznie. Jeżeli elektrolit dysocjuje według reakcji [8]:



gdzie:

⁴ W określonych warunkach i przy określonym stężeniu (dużym) może się zdarzyć, iż współczynnik aktywności będzie równy jedności.

⁵ Nie da się zmienić stężenia indywidualnych jonów w sposób niezależny.

K, A – kation i anion zdysocjowanych substancji;

ν_+, ν_- – liczba stechiometryczna kationu i anionu;

z^+, z^- – wartościowość kationu i anionu;

to jego średni współczynnik aktywności wygląda następująco:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (10)$$

$$\nu = \nu_+ + \nu_-$$

γ_+, γ_- – współczynniki aktywności kationu i anionu.

Podobne zależności występują przy obliczaniu średniej aktywności i średniego stężenia.

3.2. Rola współczynnika aktywności w pomiarach potencjometrycznych

Końcowym wynikiem w pomiarze potencjometrycznym powinno być stężenie badanego składnika. Dochodzi się do niego w sposób pośredni, gdyż wielkością mierzoną bezpośrednio jest siła elektromotoryczna (SEM). W pomiarach stężenia wykorzystuje się zależność potencjału elektrody pomiarowej od aktywności badanego składnika. Potencjału elektrody pomiarowej nie da się zmierzyć - potrzebna jest do tego druga elektroda, która jest nazwana elektrodą odniesienia. Ta elektroda powinna mieć stały i znany potencjał. Tworzy się go zanurzając pręt metalowy w roztworze, w którym znajdują się jony tego metalu. Ustala się wtedy równowaga elektrochemiczna, którą opisuje równanie Nernsta (12) i uzyskuje się stały potencjał elektrody, która jest połączona z roztworem badanym przez klucz elektrolityczny. Jako elektrody odniesienia stosuje się elektrody chlorosrebrowe lub kalomelowe. Natomiast jako elektrody pomiarowe stosuje się najczęściej elektrody z polichlorku winylu (PCW) oraz szklane (rys. 1.1) [7]. Do opisu zjawiska potencjometrycznego niech posłużą schemat przedstawiony na rysunku 3.1.

Różnica potencjałów, mówiąca o aktywności danego składnika wygląda następująco [9]:

$$E = E_{\text{Ref}} + E_{\text{Mem}} + E_{\text{LJ}} \quad (11)$$

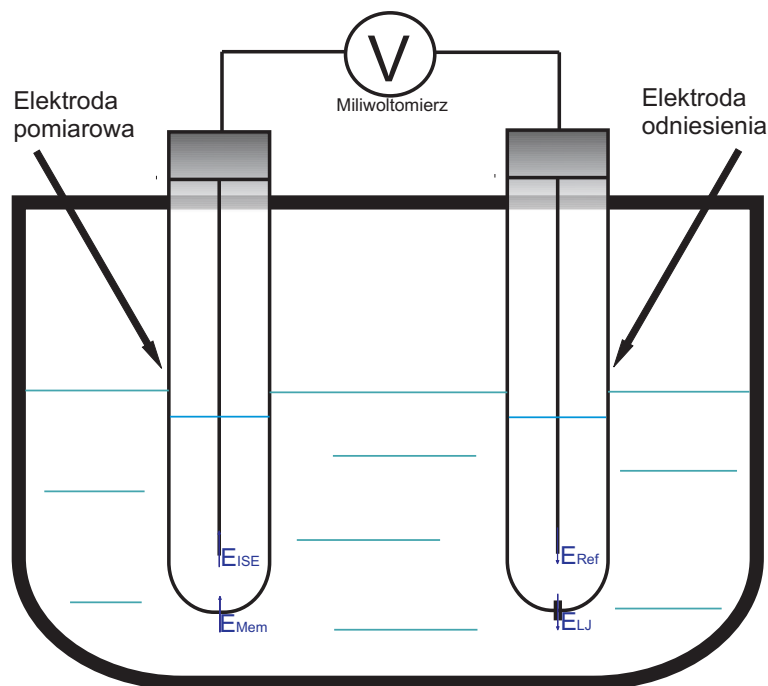
gdzie:

E – siła elektromotoryczna (SEM);

$E_{\text{Ref}}, E_{\text{ISE}}$ – potencjał standardowy ogniwa, w skład którego wchodzi różnica potencjałów pomiędzy drutem połączeniowym, a roztworem wewnętrznym;

E_{Mem} – potencjał membranowy;

E_{LJ} – potencjał złącza ciekłego.



Rys. 3.1. Schemat układu pomiarowego. Opis oznaczeń w tekście tego rozdziału

Podstawowym równaniem, które opisuje odpowiedź układu na aktywność danego składnika jest równanie Nernsta [5, 7]:

$$E = E_0 + S \lg(a_x) \quad (12)$$

gdzie:

$$S = 2,303 \frac{RT}{zF} \quad (13)$$

oraz:

E – potencjał elektrody pomiarowej mierzony w stosunku do elektrody odniesienia wyrażony w mV;

E_0 – potencjał odniesienia wyrażony w mV;

S – współczynnik Nernsta, mówiący o nachyleniu charakterystyki elektrody jonoselektywnej;

R – stała gazowa $R = 8,3143 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$;

T – temperatura bezwzględna wyrażona w K;

z – wartościowość jonu oznaczonego;

F – stała Faradaya $F = 96484 \text{ C/mol}$;

a_x – aktywność jonu oznaczonego.

Model Nernsta uwzględnia wpływ temperatury i aktywność jonów głównych na potencjał elektrody jonoselektywnej, nie uwzględnia wpływu jonów zakłócających. Jednak dla stężeń o średnich wartościach jest dobrym przybliżeniem charakterystyki statycznej elektrody jonoselektywnej.

Mierząc różnice potencjałów między elektrodą pomiarową, a odniesienia oraz znając wartościowość badanego składnika, przy utrzymaniu stałej temperatury roztworu można obliczyć aktywność badanego składnika za pomocą poniższego równania:

$$\lg a_x = \frac{E - E_0}{S} \quad (14)$$

Jest to pomiar bezpośredni wykorzystujący model Nernsta. Dzięki specjalnym technikom takim jak dodanie związków kompleksujących można usunąć z roztworu jony zakłócające. W tym wypadku zakłócenia nie będą miały większego wpływu na wynik pomiaru.

Mając pomiar aktywności i obliczając z jednych z modeli⁶ współczynnik aktywności, który będzie podany w postaci np. zależności stężenia molowego od współczynnika aktywności, można wyliczyć stężenie molowe składnika znajdującego się w badanym roztworze stosując wzór (6). Błąd pomiaru tego stężenia będzie zależny m.in. od modelu jakim wyznacza się współczynnik aktywności.

3.3. Niepewność w pomiarach potencjometrycznych

Celem pomiaru jest wyznaczenie najbardziej prawdopodobnej wartości wielkości mierzonej $\hat{x}$ i przedziału wartości $[\hat{x} - U, \hat{x} + U]$, w którym z przyjętym prawdopodobieństwem (czyli na pewnym poziomie ufności), znajduje się wartość poprawna wielkości mierzonej X [2, 9].

$$\hat{x} - U \leq X \leq \hat{x} + U \quad (15)$$

$$U = k \cdot u_c$$

gdzie:

X – wartość prawdziwa wielkości mierzonej;

$\hat{x}$ – estymowana wartość mierzona x , wyznaczona na podstawie wielkości wejściowych $\hat{x}_1, \dots, \hat{x}_j$, z uwzględnieniem błędów systematycznych;

U – niepewność rozszerzona;

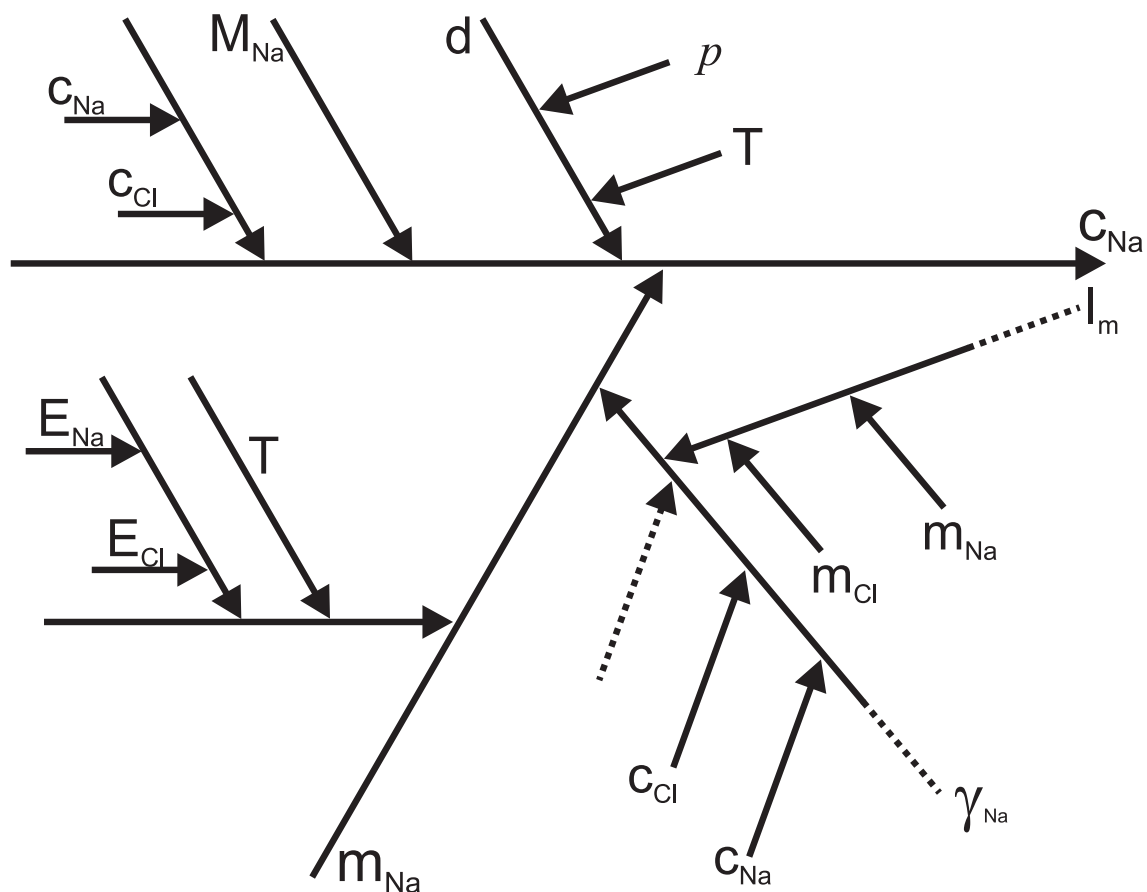
u_c – złożona niepewność standardowa;

k – współczynnik rozszerzenia zapewniający przyjęty poziom ufności.

Aby z dużą dokładnością wyznaczyć wartość wielkości mierzonej trzeba przeanalizować cały proces pomiaru i wykryć zjawiska mogące mieć istotny wpływ na wynik. W pomiarach potencjometrycznych na niepewność końcowego wyniku pomiaru wpływają wielkości wejściowe takie jak:

⁶ Te modele będą omówione w następnym rozdziale.

- zjawiska fizykochemiczne zachodzące w roztworze, elektrodach pomiarowych i odniesienia;
- zjawiska zachodzące w części elektrycznej układu pomiarowego;
- dokładność przyjętych modeli do obliczania np. współczynnika aktywności.



RYS. 3.2. Diagram przyczynowo-skutkowy przedstawiający źródła niepewności w potencjometrycznym pomiarze stężenia jonu Na

Strzałki ciągłe przedstawiają sposób propagacji niepewności, a strzałki przerywane niepewność modeli.

Oznaczenia:

c_{Na} , c_{Cl} – stężenie molowe wapnia i chlorku;

m_{Na} , m_{Cl} – molalność wapnia i chlorku;

M_{Na} – masa molowa wapnia;

d – gęstość roztworu;

p – ciśnienie;

T – temperatura;

E – siła elektromotoryczna ogniwa;

I_m – siła jonowa zdefiniowana o molalność;

γ_{Na} – współczynnik aktywności wapnia.

Przenoszenie się źródeł niepewności w tym m.in. przyjętego modelu współczynnika aktywności na niepewność pomiaru w sposób graficzny przedstawia się za pomocą diagramu przyczynowo-skutkowego [9]. Jest on przedstawiony na rys. 3.2 i przedstawia źródła niepewności wpływające na pomiar stężenia jonu Na w elektrolicie NaCl.

Każda strzałka przedstawia źródło niepewności. Można zauważyć, że na niepewność stężenia jonu wpływa niepewność molalności tego jonu. Niepewność molalności ma też swoje źródła niepewności. Jednym z nich jest niepewność wyznaczania współczynnika aktywności. Ten diagram pokazuje jak bardzo złożonym procesem jest obliczanie niepewności wielkości mierzonej, z drugiej strony pokazuje w bardzo przejrzysty sposób źródła niepewności wielkości mierzonej. Schemat ten choć jest bardzo złożony nie przedstawia wszystkich źródeł niepewności np. źródeł niepewności potencjału elektrod. W niniejszej pracy przedstawione będzie jedno ze źródeł wpływające na niepewność pomiaru stężenia, a mianowicie obliczanie współczynnika aktywności.

Rozdział 4

Modele współczynnika aktywności

4.1. Model Pitzera

Najprostsze modele, za pomocą których oblicza się wartość współczynnika aktywności uwzględniają wzajemne oddziaływanie między parą jonów przeciwnego znaku, podczas gdy model Pitzera uwzględnia interakcję pomiędzy dwoma jonami, trzema jonami oraz pomiędzy jonem i cząsteczką neutralną. Umożliwia to, obliczenia współczynnika aktywności nie tylko dla jednoskładnikowego roztworu, lecz też dla roztworów wieloskładnikowych o dużej sile jonowej [9, 13]. Model ten jest bardzo dokładny, jednak jego matematyczna reprezentacja jest bardzo złożona. Uproszczona jego forma wygląda następująco [9, 14]:

$$\begin{aligned}
 \lg \gamma = & F(I, \dots) + \\
 & + \sum_a f(Ma) + \sum_c f(cX) + \\
 & + \sum_c f(Mc) + \sum_a f(Xa) + \\
 & + \sum_c \sum_a f(Mca) + \sum_a \sum_c f(cXa) + \\
 & + \sum_a \sum_{<a'} f(Maa') + \sum_c \sum_{<c'} f(cc'X) + \\
 & + \sum_c \sum_a f(ca) + \sum_n \sum_a f(nM) + \sum_n \sum_a f(nX)
 \end{aligned} \tag{16}$$

gdzie

indeksy: c , M , a , X , n oznaczają odpowiednio kation, kation badanej cząsteczki,

anion, anion badanej cząsteczki, cząsteczka;

$F(I, \dots)$ – funkcja wyprowadzona z równania Debye-Hückla .

Pełną wersję równania znaleźć można w książce K.S Pitzera [13] wraz z dokładnym opisem poszczególnych parametrów.

Główną zaletą modelu Pitzera jest to, iż wartości współczynników występujących w modelu matematycznym nie są zależne od elektrolitu tylko od rodzaju jonów występujących w roztworze. W Internecie dostępny jest algorytm¹ napisany w języku Fortran obliczający współczynnik

¹ Algorytm dostępny jest na stronie internetowej Water Resources of the United States pod następującym adresem: <http://water.usgs.gov/software/phrqpitz.html>

aktywności za pomocą tego modelu. O aplikacji tej napisał K.S. Pitzer [13], że nadaje się do obliczeń komputerowych współczynnika aktywności. Model ten stosowany był w ważnych obliczeniach geochemicznych:

- w reakcjach asocjacji między roztworami wodnymi;
- wieloskładnikowej słonej wody;
- w rozpuszczalności atmosferycznego gazu w naturalnej wodzie.

Z tych powodów podczas porównań z innym modelami za odniesienie przyjęto model Pitzera, którego forma numeryczna dostępna jest w internecie.

4.2. Prawo graniczne Debye’a-Hückela

Debye’a-Hückel rozważał efekt stabilizujący danego jonu na nadmiar jonów o ładunku przeciwnym, które wykazują tendencję do otaczania tego jonu, mimo zakłócających jonów ciepłych [4]. Dzięki takiemu rozważaniu powstało prawo graniczne, stanowiące ważną zależność dotyczącą roztworów rozcieńczonych. Pełne wyprowadzenie tego prawa znajduje się w książce Adolfa Kisha [8] lub Gordona Barrow [4]. Ostatecznym wynikiem jest wyrażenie na średni współczynnik aktywności [4, 8, 9]:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I_c} \quad (17)$$

oraz na współczynnik aktywności dodatniego albo ujemnego jonu centralnego o ładunku z [4, 8, 9]:

$$\lg \gamma_B = -A z_B^2 \sqrt{I_c} \quad (18)$$

gdzie:

A – parametr, który jest zależny od stałej dielektrycznej rozpuszczalnika i i temperatury;

I_c – siła jonowa zdefiniowana o stężenie molowe;

z – wartościowość jonu B;

z_+ , z_- – wartościowość odpowiednio kationu i anionu.

Model ten można stosować do obliczania współczynnika aktywności w rozcieńczonych roztworach elektrolitów, których stężenie nie przekracza $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Prawo graniczne powstało w 1923 r. i umożliwia wyznaczania molarnościowego współczynnika aktywności.

4.3. Model Debye’a-Hückela

W pierwszej wersji teorii Debye’a-Hückela dotyczącej granicznie rozcieńczonych roztworów przyjęto, że jony stanowią ładunki punktowe. Ten model zakłada, że jony mają skończony rozmiar czyli posiadają promień [8]. Po odpowiednich przekształceniach współczynnik aktywności wyznaczony przy użyciu tego modelu jest funkcją siły jonowej I_c i efektywnej średnicy uwodnionego jonu a , czyli minimalnej odległości, na jaką mogą się zbliżyć jony różnoimienne. Parametrami występującymi jeszcze w tym modelu są $A(T, \epsilon)$ i $B(T, \epsilon)$, które zależą od temperatury i stałej dielektrycznej rozpuszczalnika. Średni współczynnik aktywności obliczany za pomocą tego modelu wynosi [8, 9]:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I_c}}{1 + Ba\sqrt{I_c}} \quad (19)$$

Współczynnik aktywności dla pojedynczego jonu wyznacza się ze wzoru:

$$\lg \gamma_B = -\frac{Az_B^2 \sqrt{I_c}}{1 + Ba\sqrt{I_c}} \quad (20)$$

gdzie dla wody w temperaturze 298,15 K:

$$A = 0,509 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$$

$$B = 3.286 \cdot 10^9 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ m}^{-1}$$

a – suma promieni kationu i anionu w przypadku liczenia średniego współczynnika aktywności. Średnica jonu gdy liczony jest współczynnik aktywności dla pojedynczego jonu B;

I_c – siła jonowa zdefiniowana o stężenie molowe;

z – wartościowość jonu B;

z_+ , z_- – wartościowość odpowiednio kationu i anionu.

Równanie to znajduje zastosowanie do roztworów o siłach jonowych rzędu 0,1 mol/dm³.

4.4. Model Güntelberga

W 1926 r. Güntelberg doszedł do wniosku, że często iloczyn $B \cdot a$ jest bliski jedności. Dlatego zastosował uproszczoną postać modelu Debye’a-Hückela [8, 9]:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{\frac{I_c}{I_c^0}}} \quad (21)$$

Wartość współczynnika aktywności dla pojedynczego jonu wyznacza się ze wzoru:

$$\lg \gamma_B = - \frac{A |z_B^2 -| \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{\frac{I_c}{I_c^0}}} \quad (22)$$

$I_c^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$ Reszta oznaczeń podana jest w rozdziale 4.3.

Zaletą tej postaci jest możliwość obliczenia przybliżonej wartości współczynnika aktywności dla elektrolitów o sile jonowej nie przekraczającej $0,1 \text{ mol/dm}^3$ bez konieczności poszukiwania parametru B oraz a .

4.5. Model Daviesa

W celu rozszerzenia zakresu sił jonowych, do prawej strony równania dodaje się człon liniowy względem siły jonowej $c \frac{I_c}{I_c^0}$. Przy czym stałą c dobiera się w oparciu o doświadczenia. Robinson i Stokes przypisali ją jako wpływ oddziaływań jonów z rozpuszczalnikiem [8]. W modelu Daviesa za stałą c podstawiana jest wartość $0,1 |z_+ z_-|$ dla średniego współczynnika aktywności albo $0,1 z_B^2$, kiedy oblicza się współczynnik aktywności dla jonu B. Model ten do wyznaczania współczynnika aktywności dla pojedynczego jonu B wygląda następująco [9]:

$$\lg \gamma_B = - \frac{A z_B^2 \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{\frac{I_c}{I_c^0}}} + 0,1 z_B^2 \frac{I_c}{I_c^0} \quad (23)$$

Dla średniego współczynnika aktywności:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{\frac{I_c}{I_c^0}}} + 0,1 |z_+ z_-| \frac{I_c}{I_c^0} \quad (24)$$

Rozdział 5

Aplikacja do obliczania współczynnika aktywności

5.1. Koncepcja interfejsu użytkownika

Do obliczania współczynnika aktywności została utworzona witryna internetowa i umieszczona na serwerze. W ten oto sposób każdy może obliczyć ten współczynnik na własne potrzeby. Za pomocą tej strony, dalej zwaną także aplikacją, można obliczyć współczynnik aktywności za pomocą różnych modeli. Otrzymane wyniki można ze sobą porównać m.in. dlatego, iż w tej aplikacji jest możliwość zapisywania wyników do bazy danych. Ważnym udogodnieniem jest możliwość zilustrowania na wykresie współczynnika aktywności, który jest zależny od stężenia składnika.

Wpisując do przeglądarki adres <http://gamma.wiora.pl/> ukaże się okno powitalne aplikacji przedstawione na rys. 5.1.



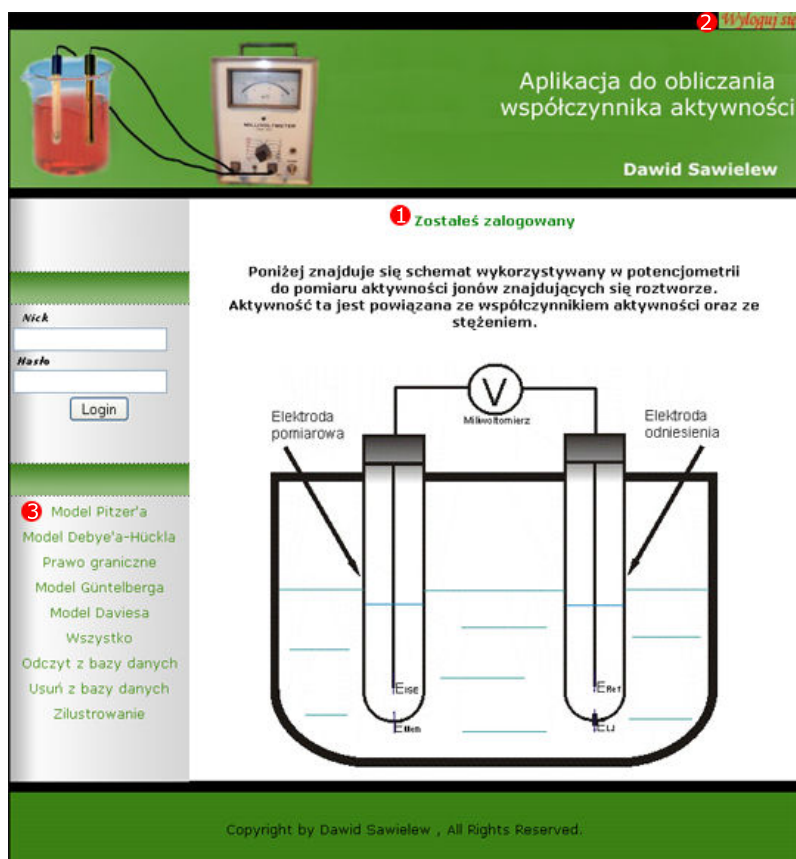
Rys. 5.1. Okno powitalne witryny internetowej

Górna część aplikacji to logo, które pokazuje główną treść tej strony. Po naciśnięciu na nazwisko twórcy (1) otworzy się program pocztowy z adresem e-mail wykonawcy tej strony. Po lewej stronie jest menu nawigacyjne umożliwiające poruszanie po stronie WWW. Zaraz obok jest główna część aplikacji, gdzie są wyświetlane wyniki wykonanych operacji oraz informacje od twórcy strony. Na samym dole znajduje się stopka informacyjna.

Aby móc korzystać z tej strony trzeba najpierw zarejestrować się. Można to uczynić za pomocą przycisku znajdującego się w prawym górnym rogu strony (2) lub przyciskając w tekście powitania odsyłacz o nazwie „zarejestrowanie się” (3). Jak się rejestrować zostanie omówione w dalszej części tego rozdziału.

Po zarejestrowaniu należy zalogować się wpisując swój nick i hasło w pola logowania (4).

Po zalogowaniu na ekranie pojawi się obraz jak na rys. 5.2.



Rys. 5.2. Ekran, który pojawia się po zalogowaniu

W głównej części naszej strony pojawia się tekst „Zostałeś zalogowany” (1), a to oznacza, że użytkownik ma pełny dostęp do wszystkich możliwych tu funkcji. Wylogowanie następuje po naciśnięciu przycisku (2), który znajduje się w prawym górnym rogu przeglądarki.

Mając pełny dostęp do aplikacji można poruszać się po całej witrynie internetowej. Pomocne jest przy tym menu nawigacyjne (3) znajdujące się po lewej stronie. Znajdują tu się nazwy działów, które poniżej zostaną omówione.

W działach:

- Model Pitzera;
- Model Debey’a-Hückla;
- Prawo graniczne;
- Model Güntelberga;
- Model Daviesa

można obliczyć współczynnik aktywności dla pojedynczego jonu lub współczynnik aktywności średni dla elektrolitu. Argumentem do policzenia współczynnika aktywności jest stężenie. Uzyskane wyniki można zapisać do bazy danych. W dziale „Model Pitzera” można liczyć współczynnik aktywności molalnościowy podając jako argument molalność, a w pozostałych działach podaje się stężenie molowe wyrażone w mol/dm^3 .

W dziale zatytułowanym „Wszystko” liczony jest współczynnik aktywności dla wszystkich modeli, dzięki temu łatwo można porównać wyniki.

Działy służące do obsługi bazy danych:

- Odczyt z bazy danych – tutaj jest możliwość przeglądania zapisanych wyników;
- Usuń z bazy danych – w tym dziale usuwa się obliczone i zapisane do bazy danych współczynniki aktywności.

W ostatnim dziale dostępnym dla każdego użytkownika przedstawiona jest na wykresie zależność współczynnika aktywności od stężenia lub siły jonowej. Wartość współczynnika aktywności liczona jest dla różnych modeli.

Wyżej wspomniane było o konieczności rejestracji, za którą odpowiedzialny jest fragment aplikacji widoczny na rys. 5.3. Rejestracja jest szybka i bezproblemowa. Pole Nick jest do wpisania nazwy jaką w przyszłości będzie można się posługiwać w czasie logowania. Należy pamiętać, że ta nazwa powinna być unikalna. W pole hasło wprowadzić trzeba hasło do naszego konta. W następnym polu wpisuje się hasło podane we wcześniejszej rubryce, tak aby przez przypadek nie pomylić się np. przez wciśnięty klawisz caps lock. W kolejnych polach podaje się dane takie jak imię, nazwisko i miejscowość. Należy pamiętać, że wszystkie pola muszą być wypełnione.

Po wpisaniu danych do wszystkich pól trzeba nacisnąć przycisk „Zarejestruj się” i można korzystać ze stworzonego konta użytkownika.

Po wciśnięciu na odsyłacz:

- Model Pitzera;
- Model Debey’a-Hückla;
- Prawo graniczne;
- Model Güntelberga;
- Model Daviesa;

- Wszystko

RYS. 5.3. Panel rejestracji

ukaze się okno (rys. 5.4), w którym można wpisywać dane potrzebne do obliczenia współczynnika aktywności. Jest tu możliwość wyboru kilku opcji, które zostaną poniżej omówione.

W zielonej obramówce można zaznaczać jony, które mają znaleźć się w roztworze oraz ich wartości stężenia¹. Można to uczynić w dwojaki sposób, albo najpierw zaznaczyć jony do roztworu, a później wpisać ich wartości stężenia lub wpisywać wartości stężenia przy konkretnych jonach, a skrypt wykonywany na tej stronie sam zaznaczy odpowiednie jony. Następnie można wybrać jon (1), dla którego ma być liczony współczynnik aktywności². Poniżej znajduje się opcja zapisu do bazy danych. Jeżeli będzie zaznaczona, to wynik automatycznie zapisze się w bazie. Ostatnią funkcję, jaką można wybrać, jest liczenie współczynnika aktywności dla wszystkich jonów znajdujących się w roztworze oraz średniego współczynnika aktywności. Jest to liczone niezależnie od tego jaki został wybrany jon w opcji (1).

¹ Wpisuje się tutaj liczby z kropką w postaci np. 0.02, gdyż innych znaków skrypt nie przyjmuje i automatycznie są kasowane. Zapobiega to temu, żeby nie wpisywać liter do pól do tego nie przeznaczonych.

² W miejscu gdzie można wybrać dla jakiego jonu będzie liczony współczynnik aktywności znajdują się tylko te jony, które są w roztworze.

Wydajni.pl

Aplikacja do obliczania współczynnika aktywności

Dawid Sawielew

Nick

Hasło

Login

Model Pitzer'a
Model Debye'a-Hückla
Prawo graniczne
Model Güntelberga
Model Daviesa
Wszystko
Odczyt z bazy danych
Usuń z bazy danych
Zilustrowanie

Wybierz (zaznacz) jony do roztworu, wpisz ich molalności oraz wybierz dla jakiego jonu ma być liczony współczynnik aktywności.

Wybierz jony do roztworu	Wpisz molalności
☐ Li +	[mol/L]
☐ Na +	[mol/L]
☐ K +	[mol/L]
☐ Mg 2+	[mol/L]
☐ Ca 2+	[mol/L]
☐ Sr 2+	[mol/L]
☐ Ba 2+	[mol/L]
☐ Fe 3+	[mol/L]
☐ Cl -	[mol/L]
☐ Br -	[mol/L]

Dla jakiego jonu chcesz policzyć współczynnik aktywności?

1

Zaznacz jeśli chcesz zapisać wynik do bazy ☒

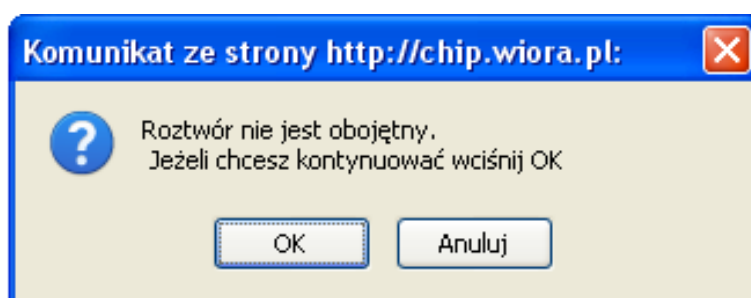
Zaznacz jeśli chcesz policzyć współczynnik aktywności dla wszystkich jonów występujących w roztworze oraz średni współczynnik aktywności ☐

Oblicz

Copyright by Dawid Sawielew , All Rights Reserved.

Rys. 5.4. Panel wyboru jonów

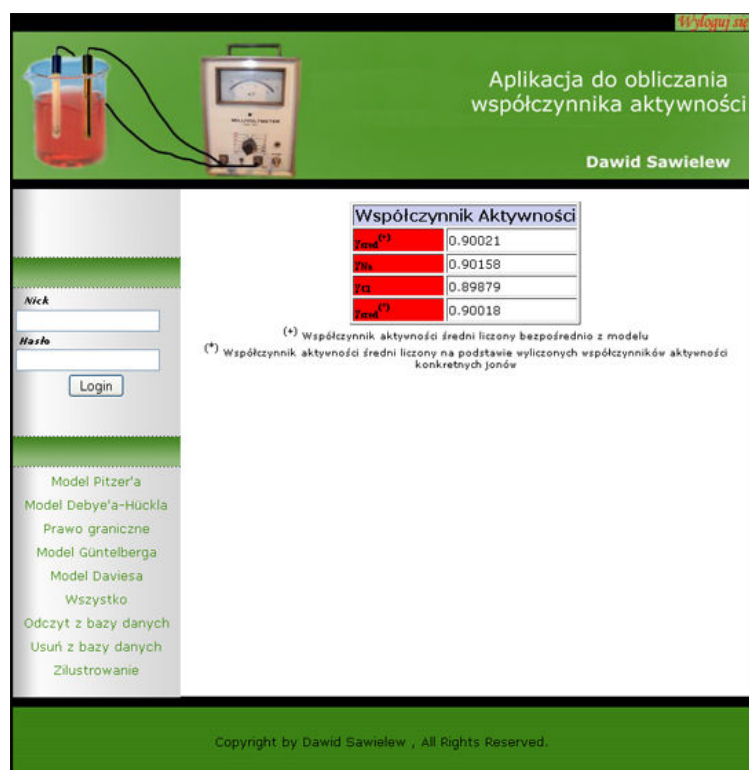
Po wpisaniu i zaznaczeniu niezbędnych informacji, trzeba nacisnąć przycisk „Oblicz” w celu wyliczenia wartości współczynnika aktywności. W momencie przycięnięcia „Oblicz” skrypt sprawdza czy wybrany roztwór jest obojętny³. Jeżeli jest, to obliczy współczynnik aktywności, w przeciwnym razie zwróci komunikat widoczny na rys. 5.5



Rys. 5.5. Błąd wpisania wartości stężenia poszczególnych jonów

Przykładowy ekran wynikowy wygląda tak jak na rys. 5.6, a dział odczyt z bazy danych przedstawiony jest na rys. 5.7.

³ Aby roztwór był obojętny to suma stężeń pomnożona przez wartościowość odpowiednich kationów ma być równa sumie stężeń pomnożona przez wartościowość odpowiednich anionów.



Aplikacja do obliczania współczynnika aktywności
Dawid Sawielew

Współczynnik Aktywności

$\gamma_{Na^+}^{(*)}$	0.90021
$\gamma_{Na}^{(*)}$	0.90158
$\gamma_{Cl}^{(*)}$	0.89879
$\gamma_{NaCl}^{(*)}$	0.90018

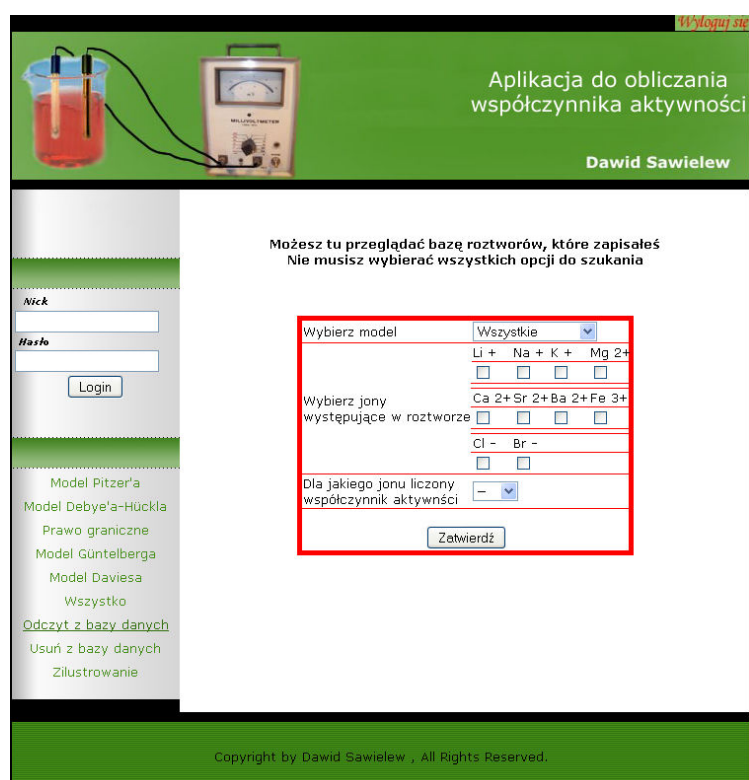
(*) Współczynnik aktywności średni liczony bezpośrednio z modelu
(*) Współczynnik aktywności średni liczony na podstawie wyliczonych współczynników aktywności konkretnych jonów

Navigation:
 Nick:
 Hasło:
 Login

Menu:
 Model Pitzer'a
 Model Debye'a-Hückla
 Prawo graniczne
 Model Güntelberga
 Model Daviesa
 Wszystko
 Odczyt z bazy danych
 Usun z bazy danych
 Zilustrowanie

Copyright by Dawid Sawielew , All Rights Reserved.

Rys. 5.6. Ekran, który pokazuje wartość obliczonego współczynnika aktywności



Aplikacja do obliczania współczynnika aktywności
Dawid Sawielew

Możesz tu przeglądać bazę roztworów, które zapisałeś
Nie musisz wybierać wszystkich opcji do szukania

Wybierz model: Wszystkie

Wybierz jony występujące w roztworze:

☐ Li +	☐ Na +	☐ K +	☐ Mg 2+
☐ Ca 2+	☐ Sr 2+	☐ Ba 2+	☐ Fe 3+
☐ Cl -	☐ Br -		

Dla jakiego jonu liczony współczynnik aktywności: -

Zatwierdź

Navigation:
 Nick:
 Hasło:
 Login

Menu:
 Model Pitzer'a
 Model Debye'a-Hückla
 Prawo graniczne
 Model Güntelberga
 Model Daviesa
 Wszystko
 Odczyt z bazy danych
 Usun z bazy danych
 Zilustrowanie

Copyright by Dawid Sawielew , All Rights Reserved.

Rys. 5.7. Panel do odczytu z bazy danych

Wyszukiwanie zapisywanych wyników następuje po wybraniu określonych wytycznych takich jak:

- model za pomocą, którego był liczony współczynnik aktywności;
- jony występujące w roztworze;
- jon, dla którego był liczony współczynnik aktywności

i późniejsze naciśnięcie przycisku „Zatwierdź”.

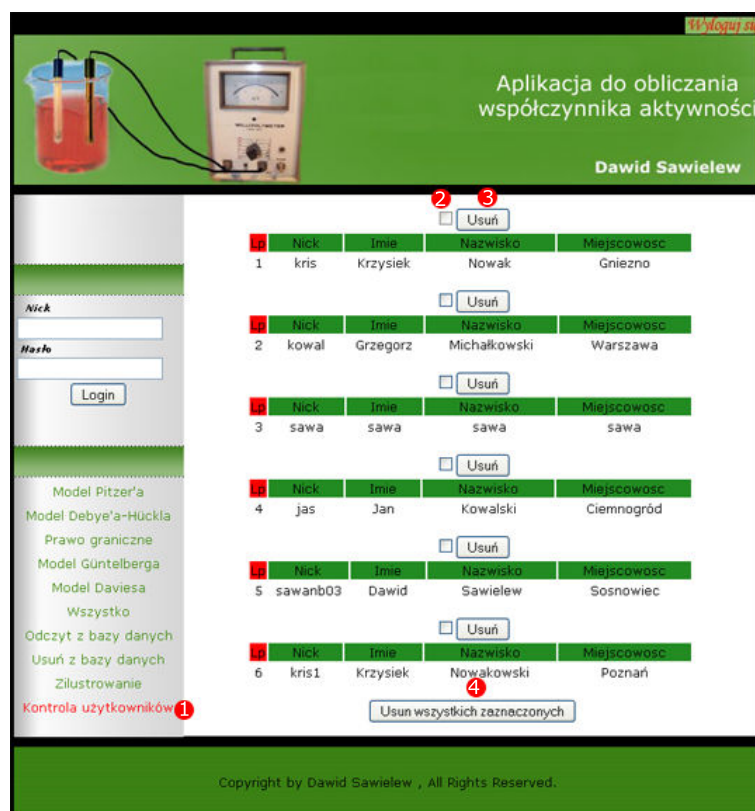
Aby usunąć roztwory z bazy danych trzeba wejść do działu „Usuń z bazy danych” i zaznaczyć roztwory do usunięcia. Na samym końcu trzeba nacisnąć przycisk „Usuń zaznaczone”. Można też usunąć wszystkie wyniki jakie dotychczas zostały zapisane do bazy poprzez wciśnięcie przycisku „Usuń wszystkie”.

Możliwość ostatniego działu to zobrazowanie na wykresie współczynnika aktywności (rys. 5.8).

RYS. 5.8. Panel obsługujący rysowanie wykresów

Najpierw trzeba wybrać rodzaj kationu i anionu (1). Poniżej znajduje się pole wyboru (2), w którym wybiera się, z jakich modeli ma być liczony współczynnik aktywności. Można wybrać do pięciu modeli na jednym wykresie. Ważne jest też, czy chce się aby argumentami (3) (wielkości leżące na osi odciętych) była siła jonowa czy stężenie. Następny punkt (4) odnosi się do tego, w jakim zakresie (stężeń lub sił jonowych) będzie liczony współczynnik aktywności oraz co jaki odstęp wielkości (5) będzie wyliczany. W następnym punkcie (6) wybiera się wielkość leżącą na osi rzędnych. Na końcu trzeba wcisnąć „Rysuj” i ukazuje się wykres zależności wartości wybranej w punkcie (6) do wartości wybranej w punkcie (3).

To są wszystkie dostępne działy dla zwykłego użytkownika, administratorowi ukazuje się jeszcze jedna opcja mająca na celu kontrole nad zarejestrowanymi użytkownikami (rys. 5.9), czyli może on usuwać niechciane osoby. Dodatkowy dział dla administratora to „Kontrola użytkowników” (1). Usunięcie użytkownika następuje poprzez zaznaczenie (2) odpowiedniej osoby i naciśnięcie przycisku „Usuń” (3) lub „Usuń wszystkie zaznaczone” (4).



RYS. 5.9. Panel administracyjny (usuwanie użytkowników)

5.2. Ogólny przegląd zastosowanych procedur

Interfejs użytkownika napisany jest w języku html oraz php. Cała witryna internetowa oparta jest na klasach oraz na kaskadowych arkuszach stylów CSS dzięki czemu łatwo i szybko można zmienić oprawę graficzną jak i wygląd elementów (np. rodzaj i rozmiar czcionki, kolory odnośników czy tło) owej aplikacji. Zastosowane są też w niej procedury, korzystające z języka obiektowo-skryptowego java script. W tej aplikacji wykorzystany jest również program Gnuplot, za pomocą którego rysuje się wykresy w dziale „Zilustrowanie”.

W tym rozdziale zostaną omówione pliki znajdujących się na serwerze. Bardzo ważny plik, jakim jest „index.php”, musi znajdować się na serwerze. Gdyby go nie było, wpisując adres strony

WWW⁴, przeglądarka nie wyświetliłaby omawianej witryny internetowej. W tym pliku znajduje się ogólna struktura strony oraz ekran powitania.

Plik „style.css” jest zewnętrznym arkuszem stylów. Zawarte jest w nim formatowanie określonych elementów zawartych w tej aplikacji. Dzięki temu, każda z podstron w obrębie całego interfejsu może posiadać wspólne cechy.

Dzięki zastosowaniu funkcji w php o nazwie require() każda z podstron naszej aplikacji połączona jest z takimi plikami jak:

- naglowek1.inc;
- naglowek2.php;
- menu.php
- stopka.inc.

Połączenie to daje możliwość zmiany:

- tytułu aplikacji, opisu zawartości strony, kodowania znaków, połączenia z dodatkowymi skryptami w języku java script czy zewnętrznym arkuszem stylów;
- oprawy graficznej logo;
- dodania kolejnych działów do menu nawigacyjnego oraz zmienienia jego wyglądu;
- oprawy graficznej stopki

we wszystkich dokumentach na tej witrynie za pomocą jednego z tych plików.

Pliki „funkcje.php”, „script.js” i „p7_eqCols2_10.js” zawierają funkcje w języku php oraz java script wykorzystane w tej aplikacji.

Następujące pliki umożliwiają wpisywanie danych, dla których oblicza się współczynnik aktywności. Są to:

„Debey-Huckel.php”, „Davies.php”, „Guntelberg.php”, „pitzer.php”, „prawo_graniczne.php”, „wszystko.php”.

Z kolei pliki:

„Debey-Huckel_ex.php”, „Davies_ex.php”, „Guntelberg_ex.php”, „pitzer_ex.php”, „prawo_graniczne_ex.php”, „wszystko_ex.php” umożliwiają obliczanie współczynnika aktywności dla wpisanych wcześniej danych.

Za pomocą każdego z plików znajdujących się na serwerze spełnia się inne funkcje dostępne na stronie, a więc:

- „odczyt.php” – odpowiedzialny jest za oprawę graficzną działu „Odczyt z bazy danych”;
- „odczyt_ex.php” – dzięki niemu wyszukuje się odpowiednich danych zapisanych w bazie mysql i wyświetla się je na stronie;
- „usun.php” – wyświetla wszystkie dane zapisane w bazie danych przez użytkownika;

⁴ <http://gamma.wiora.pl/>

- „usun_ex.php” – usuwa wybrane dane z bazy mysql;
- „kontrola.php” – wyświetla wszystkich zarejestrowanych użytkowników;
- „kontrola_ex.php” – usuwa wybranych użytkowników;
- „rejestracja.php” – wyświetla panel do rejestracji;
- „rejestracja_ex.php” – zapisuje użytkownika do bazy danych, wcześniej sprawdzając np. czy już użytkownik o takim samym nicku nie zarejestrował się;
- „tresc.php” – w tym pliku wpisany jest tekst, który widzimy wchodząc na stronę⁵;
- „wybor_jonow.php” – tu znajduje się tabelka do obliczania współczynnika aktywności, która jest widziana wchodząc do działów m.in model Debey’a-Hückla, prawo graniczne, model Güntelberga itp.
- „wykresy.php” – wyświetla panel funkcyjny do rysowania wykresów;
- „wykresy_ex.php” – plik, w którym zawarte są komendy do rysowania wykresów za pomocą narzędzia jakim jest Gnuplot i wyświetlania ich na stronie;
- „usun_wykres.php” – usuwa niepotrzebne pliki stworzone za pomocą programu Gnuplot.

5.3. Ogólny przegląd bazy danych

W tej aplikacji internetowej zastosowane jest łączenie skryptów z bazą danych MySQL⁶. Składa się ona z 2 tabel: użytkownicy i modele. Tabela użytkownicy ma strukturę pokazaną w tablicy 5.1, a struktura tabeli modele pokazana jest w tablicy 5.2.

TABLICA 5.1. Struktura tabeli użytkownicy zawarta w bazie danych

id_u	nick	haslo	imie	nazwisko	miestowosc	administrator
------	------	-------	------	----------	------------	---------------

TABLICA 5.2. Struktura tabeli modele zawarta w bazie danych

id_m	id_u	nazwa	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba	Fe	Cl	Br
sila_jonowa	wspolczynnik	jaki	wsp_sred				wsp_sred_model					

W tabeli użytkownicy przechowywane są dane osób mogących przeglądać zawartość strony www. Poszczególne kolumny zawierają następujące dane:

- id_u – klucz podstawowy, czyli unikalny numer identyfikacyjny osoby;
- nick – nick osoby zarejestrowanej służący do logowania się;

⁵ <http://gamma.wiora.pl/>

⁶ system zarządzania relacyjnymi bazami danych.

- haslo – hasło służące do weryfikacji osoby. Hasło znajdujące się w bazie danych jest zaszyfrowane w taki sposób, aby osoby trzecie nie mogły go uzyskać;
- imie, nazwisko, miejscowosc – dane osoby zarejestrowanej;
- administrator – pole mówiące o tym czy użytkownik jest administratorem;

Tabela modele zawiera:

- id_m – klucz podstawowy;
- id_u – klucz identyfikacyjny osoby, która dany wiersz w tej tabeli dodała;
- nazwa – nazwa modelu za pomocą, którego była liczona wartość współczynnika aktywności;
- Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Cl, Br – wartości stężeń poszczególnych jonów;
- sila_jonowa – wartość siły jonowej roztworu;
- wspolczynnik – wartość współczynnika aktywności;
- jaki – dane dla jakiego jonu był liczony współczynnik;
- wsp_sred – wartość średniego współczynnika aktywności;
- wsp_sred_model – wartość średniego współczynnika aktywności policzonego prosto z modelem;

Rozdział 6

Wykorzystanie oprogramowania do obliczeń współczynnika aktywności dla różnych modeli i szacowanie niepewności

6.1. Model Pitzera jako wzorzec

Aby obliczyć błąd pomiaru współczynnika aktywności trzeba mieć wartość prawdziwą tego współczynnika, do którego będą odnosiły się pozostałe obliczenia. W tym rozdziale zostanie przedstawiony pomiar współczynnika aktywności za pomocą modelu Pitzera. Zostanie tutaj potwierdzona teza, iż ten model można wykorzystać do testowania innych modeli.

Dane doświadczalne średniego współczynnika aktywności¹ dla elektrolitu NaCl i KCl zostaną porównane z danymi uzyskanymi przez obliczenie współczynnika aktywności za pomocą modelu Pitzera. Dane podane w artykule [3] są dla średniego współczynnika aktywności. Modelem Pitzera oblicza się współczynnik aktywności dla poszczególnych jonów znajdujących się w roztworze. Dla przykładu pokazane jest przejście współczynnika aktywności dla poszczególnych jonów znajdujących się w roztworze na średni współczynnik aktywności dla elektrolitu KCl. Do tego wykorzystane będą wzory (9), (10). Roztwór KCl dysocjuje na K^+ i na Cl^- . Stosując równanie (10) średni współczynnik aktywności wynosi:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_K \cdot \gamma_{Cl})^{0,5}$$

gdzie:

γ_K – wartość współczynnika aktywności dla potasu;

γ_{Cl} – wartość współczynnika aktywności dla chlorku.

Trzeba też zauważyć, iż dane w artykule podane są dla molarnościowego współczynnika aktywności, podczas gdy za pomocą modelu Pitzera oblicza się molalnościowy współczynnik. Do przejścia z molalnościowego współczynnika aktywności na molarnościowy potrzebne są wzory (4), (8). Najpierw trzeba zastosować wzór (4), aby argumentem do obliczania współczynnika aktywności modelem Pitzera była molalność. Potrzebna jest w tym wzorze m.in masa molowa jonów, którą można znaleźć w układzie okresowym pierwiastków dostępnym na przykład tutaj: <http://www.ukladokresowy.pl/>. Gęstość roztworu występującą w tym wzorze można znaleźć

¹ Dane te umieszczone zostały w jednym z artykułów [3] o teorii Debye’a-Hückela.

np. w poradniku fizykochemicznym [15]. Mając obliczony molalnościowy współczynnik aktywności i molalność wyrażoną w mol/kg oraz wiedząc dla jakiego stężenia molowego była liczona ta molalność można obliczyć wartość molalnościowego współczynnika aktywności² za pomocą wzoru (8). W tablicy 6.1 zostały porównane wartości współczynnika aktywności obliczonego za pomocą modelu Pitzera z danymi eksperymentalnymi z artykułu [3] dla elektrolitu KCl, a w tablicy 6.2 dla roztworu NaCl.

TABLICA 6.1. Porównanie wartości współczynnika aktywności policzonych doświadczalnie oraz za pomocą modelu Pitzera dla elektrolitu KCl.

stężenie molowe w mol/L		wartość ln wsp. aktywności wyznaczona		δ
K ⁺	Cl ⁻	doświadczalnie	modelem Pitzera	%
0,01	0,01	-0,106	-0,106	0,0
0,04	0,04	-0,189	-0,189	0,0
0,09	0,09	-0,260	-0,255	1,9
0,16	0,16	-0,315	-0,309	1,9
0,25	0,25	-0,362	-0,353	2,4
0,36	0,36	-0,400	-0,390	2,5
0,49	0,49	-0,428	-0,420	1,8
0,64	0,64	-0,451	-0,445	1,3
0,81	0,81	-0,465	-0,465	0,0
1	1	-0,473	-0,480	1,5

δ – moduł błędu względnego wynikającego z zastosowania modelu Pitzera do obliczenia średniego współczynnika aktywności

Dla elektrolitu NaCl błąd względny nie przekracza 3,9%, a dla elektrolitu KCl błąd nie przekracza 2,5% dla stężeń od 0,1mol/L do 1mol/L. Trzeba zauważyć, że nie wiemy jaka była niepewność pomiaru eksperymentalnego współczynnika aktywności w tym artykule oraz to, iż wartości współczynnika aktywności były odczytywane bezpośrednio z wykresu, gdzie oszacowana niepewność wynosi 0,010. Po naniesieniu poprawki prawie wszystkie wartości współczynnika aktywności obliczone z modelu Pitzera mieszczą się w zakresie wartości prawdziwej.

O tym, że model Pitzera jest najdokładniejszym z istniejących modeli do pomiaru współczynnika aktywności w roztworach interakcji między jonami pisze w swojej książce K.S. Pitzer [13]. Model ten jest stosowany do porównań z innymi modelami w pracy doktorskiej J. Wiory [14] oraz w książce A.Kozyry, A.Wiora i J.Wiory [9]. Wszystkie zgromadzone w tym dziale argumenty

² Oczywiście trzeba też wiedzieć jaka jest gęstość substancji, w której został rozpuszczony dany elektrolit. Gęstość substancji, którą w tym przypadku była woda znaleźć można w tablicach chemicznych [10].

TABLICA 6.2. Porównanie wartości współczynnika aktywności policzonych doświadczalnie oraz za pomocą modelu Pitzera dla elektrolitu NaCl.

stężenie molowe w mol/L		wartość ln wsp. aktywności wyznaczona		δ
K ⁺	Cl ⁻	doświadczalnie	modelem Pitzera	%
0,01	0,01	-0,102	-0,106	3,9
0,04	0,04	-0,182	-0,184	1,0
0,09	0,09	-0,252	-0,245	2,7
0,16	0,16	-0,302	-0,293	2,9
0,25	0,25	-0,340	-0,330	2,9
0,36	0,36	-0,372	-0,358	3,7
0,49	0,49	-0,393	-0,379	3,5
0,64	0,64	-0,407	-0,394	3,1
0,81	0,81	-0,411	-0,402	2,1
1	1	-0,408	-0,406	0,4

δ – moduł błędu względnego wynikającego z zastosowania modelu Pitzera do obliczenia średniego współczynnika aktywności

potwierdzają tezę, iż model Pitzera nadaje się do testowania innych modeli. Można założyć, że model ten nie wnosi żadnego błędu do obliczeń współczynnika aktywności, jest wzorcem.

6.2. Porównanie uproszczonych modeli współczynnika aktywności

W tym dziale zostanie omówiony wpływ zastosowania poszczególnych modeli na błąd pomiaru współczynnika aktywności. W końcowym etapie zostanie pokazany wpływ tego błędu na niepewność pomiaru stężenia jonu znajdującego się w roztworze. Porównywane będą modele:

- Prawo graniczne;
- Model Debey'a-Hückla;
- Model Güntelberga;
- Model Daviesa

ze wzorcem jakim jest model Pitzera. Współczynnik aktywności będzie liczony dla 10 elektrolitów (NaCl, KCl, LiCl, NaBr, KBr, LiBr, SrCl₂, MgCl₂, CaCl₂, CaBr₂) o różnych siłach jonowych. Należy pamiętać, że ta symulacja przeprowadzona jest przy stałej temperaturze elektrolitu, która wynosi 25°C. Symulacja porównania modeli uproszczonych z wartością prawdziwą składa się z następujących etapów:

- (1) Analizuje się poszczególne elektrolity o zakresie stężenia molowego: od 10^{-5} do 10^{-2} w przypadku liczenia współczynnika aktywności za pomocą prawa granicznego Debey'a-Hückla oraz od 10^{-4} do 10^{-1} w przypadku liczenia współczynnika aktywności za pomocą pozostałych modeli. Krok z jakim będzie się zmieniać siła jonowa elektrolitu wynosi 0,000.03 dla modelu prawa granicznego. Dla modeli Debey'a-Hückla, Güntelberga i Daviesa siła jonowa będzie się zmieniać co 0,000.3.
- (2) Oblicza się siłę jonową elektrolitu i wartość współczynnika aktywności jonów znajdujących się w tym elektrolicie. Obliczenia zostają wykonane za pomocą jednych z uproszczonych modeli dla konkretnych sił jonowych danego elektrolitu.
- (3) Zamienia się konkretną wartość stężenia molowego wyrażonego w mol/dm^3 na molalność wyrażoną w mol/kg . Wykorzystuje się wzór (4), który zawiera masę molową składników danego elektrolitu i jego gęstości. Masę molową składników znajduje się w układzie okresowym pierwiastków, a gęstość poszczególnych elektrolitów wykorzystanych do porównania znajduje się w poradniku chemicznym [15].
- (4) Używając modelu wzorcowego, czyli Pitzera oblicza się wartość współczynnika aktywności molalnościowego. W tym celu jako argument wykorzystuje się molalność obliczoną w punkcie 3.
- (5) Zamienia się obliczoną w punkcie 4 wartość współczynnika aktywności molalnościowego na współczynnik aktywności molarnościowy. Do tego celu służy wzór (8). Rozpuszczalnikiem jest woda posiadająca gęstość $0,997 \text{ kg/dm}^3$ w 25°C .
- (6) Wyznacza się wartość błędu względnego wykorzystując wartości z punktu 2 i 5. Korzysta się ze wzoru [16]:

$$\delta = \frac{x_{\text{zm}} - x_{\text{pr}}}{x_{\text{pr}}} \cdot 100\% \quad (25)$$

$$\Delta = x_{\text{zm}} - x_{\text{pr}}$$

gdzie:

x_{zm} – wartość współczynnika aktywności obliczona za pomocą modelu uproszczonego;

x_{pr} – wartość współczynnika aktywności obliczona za pomocą modelu Pitzera (wzorca).

Wszystkie pomiary znajdują się w arkuszach kalkulacyjnych programu excel i są zamieszczone na płycie CD dołączonej do pracy.

Przekształcając wzór (6) można uzyskać równanie dzięki, któremu oblicza się wartość stężenia molowego jonu znajdującego się w roztworze:

$$c_{\text{B}} = \frac{a_{\text{B}}}{\gamma} \cdot c^0 \quad (26)$$

gdzie:

c_B – stężenie molowe wyrażone w mol/dm³;

c^0 – molarność standardowa, zwykle równa 1 mol/dm³;

γ – molarnościowy współczynnik aktywności składnika B;

a_B – aktywność składnika B.

Na podstawie równania (26), wzór wyrażający błąd bezwzględny pomiaru stężenia molowego jest następujący:

$$\Delta c_B = \frac{\partial c_B}{\partial \gamma} \Delta \gamma + \frac{\partial c_B}{\partial a_B} \Delta a_B$$

Przyjmujemy, że błąd powstały przy wyznaczaniu wartości aktywności jest równy zero³. Po uwzględnieniu założenia zostaje:

$$\begin{aligned} \Delta c_B &= \frac{\partial c_B}{\partial \gamma} \Delta \gamma \\ \Delta c_B &= -\frac{a_B}{\gamma^2} \Delta \gamma \end{aligned} \quad (27)$$

$$\Delta c_B = \frac{a_B}{\gamma} \left(-\frac{1}{\gamma} \Delta \gamma \right) / \div \frac{a_B}{\gamma}$$

Po przekształceniach wzór wyrażający bezwymiarowy względny błąd pomiaru stężenia molowego wygląda następująco:

$$\frac{\Delta c_B}{c_B} = -\frac{\Delta \gamma}{\gamma} \quad (28)$$

Chcąc wyrazić w procentach ten błąd używa się wzoru:

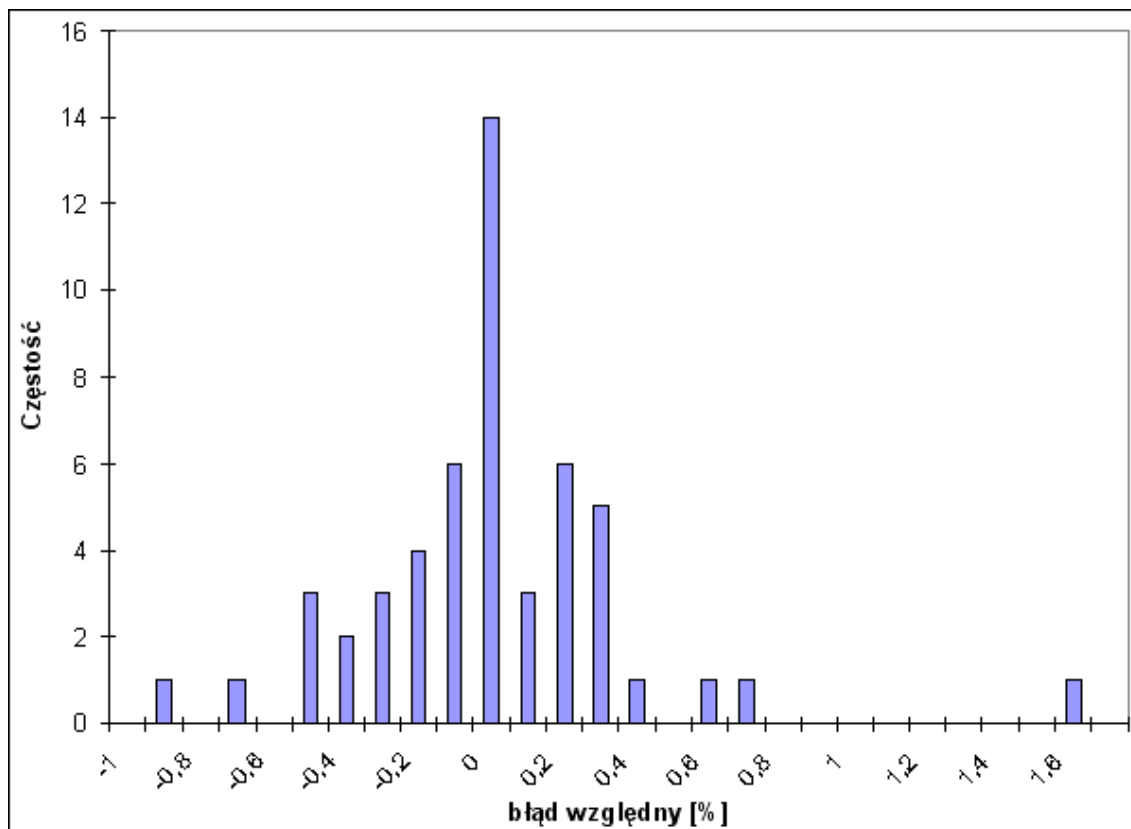
$$\frac{\Delta c_B}{c_B} \cdot 100\% = -\frac{\Delta \gamma}{\gamma} \cdot 100\%$$

$$\delta_{C_B} = -\delta_\gamma \quad (29)$$

Z powyższego równania można wywnioskować, że maksymalna wartość błędu względnego stężenia molowego jest równa co do wartości modułowi maksymalnego błędu względnego współczynnika aktywności.

Trzeba zaznaczyć, że maksymalne błędy pomiarów ściśle powiązane są z niepewnością pomiarową. Mając graniczny błąd względny pomiaru współczynnika aktywności oraz jego rozkład błędów można obliczyć niepewność standardową pomiaru stężenia molowego. Do oszacowania rozkładu błędu współczynnika aktywności niech posłuży histogram znajdujący się na rys. 6.1. Nie jest to idealny sposób do estymacji rozkładu błędów, ale w pewnym przybliżeniu można założyć patrząc na histogram, że rozkład błędu jest trójkątny. Wartość względnej niepewności standardowej współczynnika aktywności wyznacza się poprzez podzielenie wartości granicznego

³ W rzeczywistości wartość tego błędu jest różna od zera, lecz w niniejszej pracy bada się wpływ modelu współczynnika aktywności na niepewność pomiaru potencjometrycznego, więc błąd powstały przy obliczaniu aktywności pomija się.



RYS. 6.1. Histogram rozkładu błędu względnego powstałego przy obliczaniu współczynnika aktywności modelem uproszczonym w roztworze o sile jonowej 0,01 mol/dm³

błędu względnego przez $\sqrt{6}$ przy założeniu, że rozkład błędu jest trójkątny. Niepewność standardowa współczynnika aktywności jest powiązana ze złożoną niepewnością standardową pomiaru stężenia molowego takim wzorem:

$$u(c_B) = \sqrt{u^2(\gamma) + u^2(a_B)} \quad (30)$$

przy założeniu, że $\Delta a_B = 0$, to $u(a_B) = 0$.

Mając na uwadze, że błędy pomiarów opisuje się za pomocą niepewności rozszerzonej, to otrzymaną niepewność standardową należy pomnożyć przez 2.

6.2.1. Prawo graniczne

Jest to najstarszy i najprostszy model do wyznaczania współczynnika aktywności. Założenie przyjęte do obliczania tego modelu to siła jonowa elektrolitu, która nie może przekraczać 0,01 mol/dm³. Wyniki maksymalnych błędów jakie wprowadza model prawa granicznego podano w tablicy 6.3. Z przeprowadzonych wyliczeń wynika, że największe wartości błędów występują przy wysokich stężeniach jonów. Można to zauważyć na przykładowych wykresach na rys. 6.2. Wykresy są w zależności wartości współczynnika aktywności od siły jonowej elektrolitu. Wyniki

TABLICA 6.3. Wartości błędu maksymalnego współczynnika aktywności wybranego jonu w różnych elektrolitach. Współczynnik liczony jest za pomocą modelu prawa granicznego.

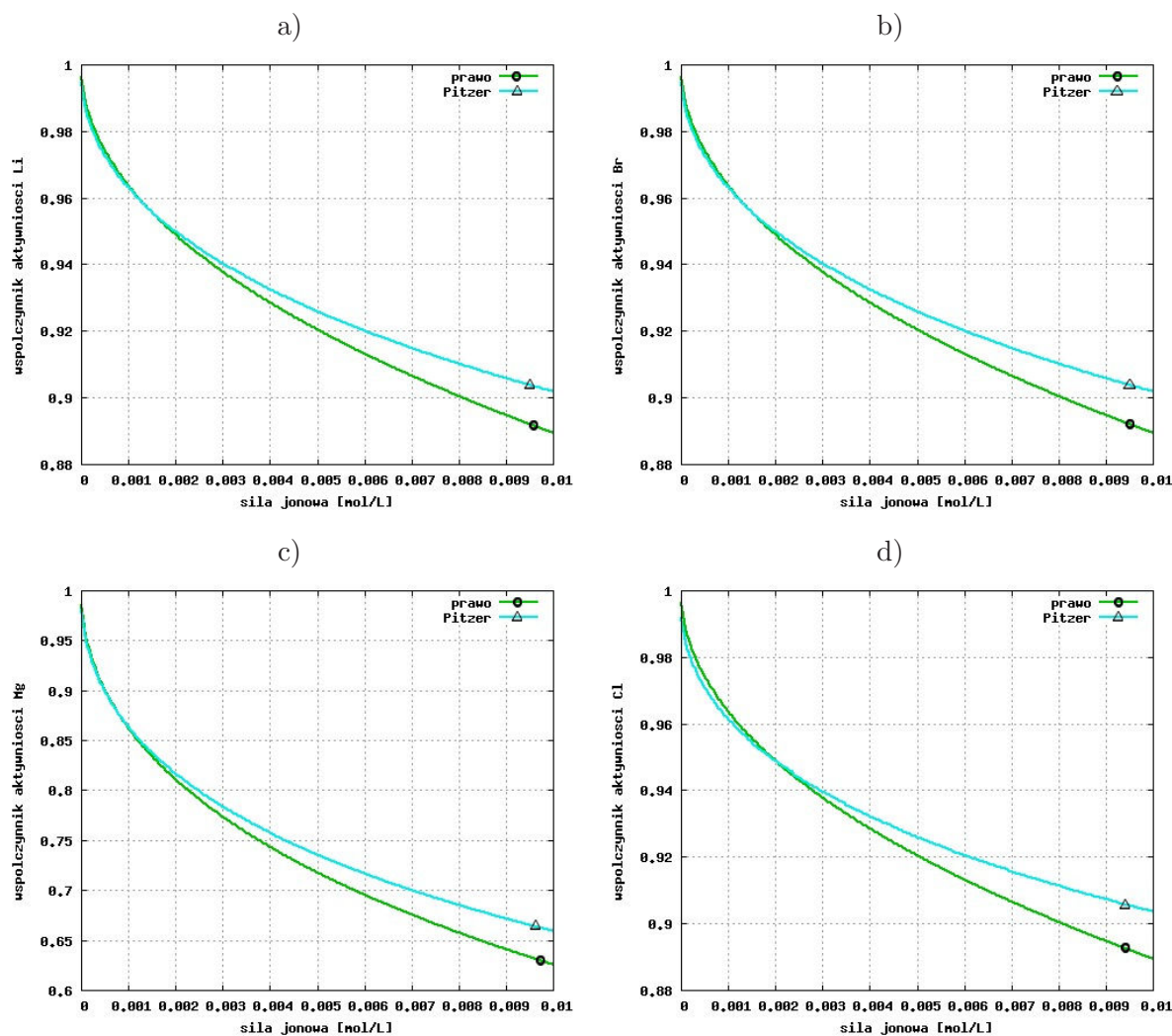
nr	elektrolit	siła jonowa [mol/l]	Jon	molarność jonu	δ_{max} [%]
1	LiCl	0,01	Li ⁺	0,01	-1,3
			Cl ⁻	0,01	-1,3
2	NaCl	0,00997	Na ⁺	0,00997	-1,1
			Cl ⁻	0,00997	-1,1
3	KCl	0,01	K ⁺	0,01	-1,1
			Cl ⁻	0,01	-1,1
4	LiBr	0,01	Li ⁺	0,01	-1,4
			Br ⁻	0,01	-1,4
5	NaBr	0,00997	Na ⁺	0,00997	-1,2
			Br ⁻	0,00997	-1,2
6	KBr	0,01	K ⁺	0,01	-1,1
			Br ⁻	0,01	-1,1
7	MgCl ₂	0,01	Mg ²⁺	0,00333	-5,1
			Cl ⁻	0,00666	-1,6
8	CaCl ₂	0,01	Ca ²⁺	0,00333	-4,7
			Cl ⁻	0,00666	-1,3
9	SrCl ₂	0,01	Sr ²⁺	0,00333	-4,9
			Cl ⁻	0,00666	-1,5
10	CaBr ₂	0,01	Ca ²⁺	0,00333	-5,0
			Br ⁻	0,00666	-1,5

siła jonowa – dla jakiej wartości siły jonowej elektrolitu wartość błędu jest maksymalna;

Jon – dla którego jonu liczony jest współczynnik aktywności;

molarność jonu – dla jakiej wartości stężenia wartość błędu jest maksymalna.

otrzymane w czasie symulacji są zgodne z teorią prawa granicznego, której celem było obliczanie współczynnika aktywności dla nieskończone rozcieńczonych roztworów. Symulacja obliczania współczynnika aktywności pokazuje też, że największe błędy występują dla jonów dwuwartościowych. Dla cząstek jednowartościowych błąd graniczny nie przekracza 1,4% co jest bardzo dobrym wynikiem. Natomiast dla cząstek dwuwartościowych moduł błędu względnego jest w granicach



RYS. 6.2. Wykresy współczynnika aktywności jonu w funkcji siły jonowej w wybranych elektrolitach.

Na wykresach znajduje się współczynnik aktywności policzony za pomocą modelu Pitzera (wzorca) oraz modelu prawa granicznego dla sił jonowych elektrolitów w granicach $\langle 10^{-5}; 10^{-2} \rangle$.

a),b) – wykresy dla elektrolitu typu (1:1), w którym wartość obliczonego błędu była największa. Jest to roztwór LiBr , a policzony współczynnik aktywności jest kolejno dla jonu Li^+ oraz Br^-

c),d) – wykresy dla elektrolitu zawierającego cząstkę dwuwartościową, w którym wartość obliczonego błędu była największa. Jest to roztwór MgCl_2 , a policzony współczynnik aktywności jest kolejno dla jonu Mg^{2+} oraz Cl^-

5%. Spojrzawszy głębiej w obliczenia wartości błędu granicznego⁴ dla jonów dwuwartościowych można zauważyć, że dla sił jonowych elektrolitów nieprzekraczających $0,005 \text{ mol/dm}^3$ moduły

⁴ Wyniki przeprowadzonej symulacji obliczania współczynnika aktywności dla modelu prawa granicznego dostępne są na dołączonej do pracy płycie CD. „Porównanie współczynnik_PG.xls” jest to plik arkusza kalkulacyjnego, w którym znajdują się te pomiary. Wyliczone wartości błędu względnego są w kolumnie „Y” oraz „AB”, a wartości siły jonowej elektrolitu znajdują się w kolumnie „A”.

błędów są w granicach 2%. Chcąc uzyskać kompromis między bardzo dobrym przybliżeniem wartości współczynnika aktywności, a stężeniem elektrolitu powinno się za pomocą modelu prawa granicznego liczyć wartość współczynnika aktywności dla elektrolitów typu (1:1) o sile jonowej nieprzekraczającej $0,01 \text{ mol/dm}^3$, a dla elektrolitów typu (1:2) o sile jonowej mniejszej od $0,005 \text{ mol/dm}^3$.

Korzystając z równań wyprowadzonych w rozdziale 6.2 można obliczyć jak błąd graniczny współczynnika aktywności wpływa na niepewność pomiaru stężenia molowego. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że maksymalna wartość błędu występuje w roztworze MgCl_2 przy obliczaniu współczynnika aktywności jonu Mg i wynosi 5,1%. Trzymając się założeń jakie zostały wprowadzone w rozdziale 6.2 względna niepewność rozszerzona powstała przy obliczaniu wartości stężenia molowego będzie wynosić 4,1%. Dzięki przeprowadzonej symulacji można powiedzieć, że używając do obliczania współczynnika aktywności modelu prawa granicznego, niepewność wyznaczania stężenia molowego jonu metodą potencjometryczną może wynieść co najmniej 4,1%, ponieważ na te obliczenia wpływa także niepewność obliczania aktywności jonu. To sformułowanie jest ważne, gdy zastosowane są wcześniej sformułowane założenia. Można obniżyć wartość niepewność np. licząc współczynnik tylko dla elektrolitów typu (1:1).

6.2.2. Model Debey'a-Hückela

Model Debey'a-Hückla jako jedyny z testowanych modeli posiada parametr, którego wartość jest zależna od jonów znajdujących się w roztworze. Jest to średnica badanego jonu. Wartość współczynnika aktywności jonu dla konkretnego elektrolitu wyznaczona za pomocą pozostałych uproszczonych modeli zależy jedynie od siły jonowej roztworu, ewentualnie od wartościowości badanego składnika⁵. Założenie przyjęte do obliczania tym modelem wartości współczynnika aktywności to siła jonowa elektrolitu nie powinna przekraczać $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

W różnych źródłach⁶ wartość dodatkowego parametru występującego w modelu Debey'a-Hückla różni się. Dlatego w tablicy 6.4 zostały przeanalizowane wartości współczynnika aktywności w zależności od źródła w jakim podawana była wartość tego parametru. Najmniejszy graniczny błąd dla elektrolitu typu (1:1) występuje dla parametrów podawanych w książce „Ionoselective electrodes” [11]. Dla tych parametrów jest najmniejsza rozbieżność między błędami liczonymi dla kationów oraz anionów. Błąd maksymalny występuje przy obliczaniu współczynnika aktywności bromu dla elektrolitu LiBr i wynosi 4,7%. Tak samo jak w poprzednim modelu największe błędy występują przy wysokich siłach jonowych roztworów. Bardzo duże błędy występują przy elek-

⁵ wartościowość tą wykorzystuje się także do obliczenia siły jonowej.

⁶ Pierwszym źródłem jest książka „Ionoselective electrodes” [11], drugim książka K.S. Pitzera [13], trzecim zaś miejscem skąd można uzyskać wartości średnicy jonu jest biblioteka Javy dostępna na stronie <http://www.ee.ucl.ac.uk/~mflanaga/java/IonicRadii.html>

TABLICA 6.4. Wartości błędu maksymalnego współczynnika aktywności wybranego jonu w różnych elektrolitach. Współczynnik liczony jest za pomocą modelu Debey'a-Hückla.

nr	elektrolit	Jon	δ_{max} [%]		
			1 źródło	2 źródło	3 źródło
1	LiCl	Li ⁺	-9,0	0,93	-7,4
		Cl ⁻	-3,5	-4,6	-3,3
2	NaCl	Na ⁺	-5,4	-0,78	-4,4
		Cl ⁻	-1,5	-2,8	-1,5
3	KCl	K ⁺	-2,6	-1,8	-1,7
		Cl ⁻	-0,50	-1,8	-0,46
4	LiBr	Li ⁺	-9,1	0,85	-7,5
		Br ⁻	-2,9	-4,7	-4,0
5	NaBr	Na ⁺	-6,0	-1,4	-5,0
		Br ⁻	-1,6	-3,5	-2,7
6	KBr	K ⁺	-2,8	-2,1	-2,0
		Br ⁻	0,31	-2,1	-1,4
7	MgCl ₂	Mg ²⁺	-24	24	-21
		Cl ⁻	-5,7	-7,0	-5,7
8	CaCl ₂	Ca ²⁺	-17	13	-15
		Cl ⁻	-5,0	-6,2	-5,0
9	SrCl ₂	Sr ²⁺	-15	6,3	-12
		Cl ⁻	-5,3	-6,5	-5,2
10	CaBr ₂	Ca ²⁺	-18	12	-16
		Br ⁻	-5,2	-6,9	-6,3

Jon – dla jakiego jonu liczony jest współczynnik aktywności

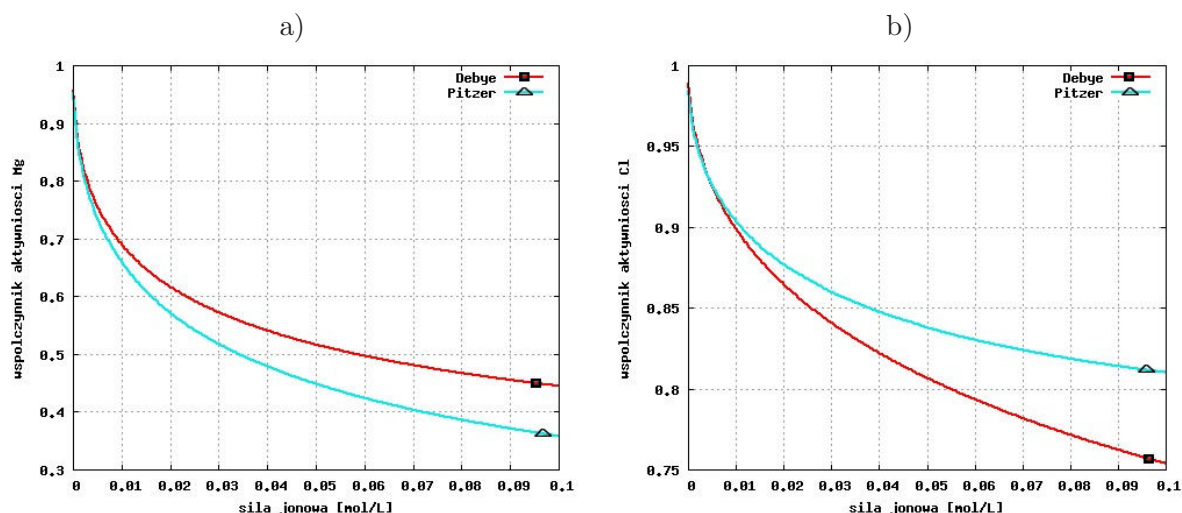
1 źródło – wartości parametrów znajdują się w książce K.S. Pitzer [13]

2 źródło – wartości parametrów znajdują się w książce „Ionoselective electrodes” [11]

3 źródło – wartości średnicy jonu są w dołączonej bibliotece java, która znajduje się na stronie www

<http://www.ee.ucl.ac.uk/~mflanaga/java/IonicRadii.html>

trolitach składający się z cząstek dwuwartościowych. Licząc współczynnik aktywności dla tych roztworów błędy graniczne przekraczają 20%. Nieważne jest, skąd będą brane parametry do modelu. Wynika z tego, że model Debey'a-Hückla nie nadaje się do liczenia wartości współczynnika aktywności dla elektrolitów o siłach jonowych 0,1mol/dm³, w których znajdują się cząsteczki dwuwartościowe. Jeżeli przyjąć dopuszczalną granicę błędu 5% to dla elektrolitów typu (1:2),



RYS. 6.3. Wykresy współczynnika aktywności w funkcji siły jonowej dla jonów Mg^{2+} oraz Cl^{-} .

Na wykresach znajduje się współczynnik aktywności policzony za pomocą modelu Pitzera (wzorca) oraz modelu Debeye’a-Hückla dla sił jonowych elektrolitów w granicach $\langle 10^{-4}; 10^{-1} \rangle$.

a) – wykres współczynnika aktywności magnezu w zależności od siły jonowej elektrolitu $MgCl_2$.

W tym elektrolicie dla Mg^{2+} wystąpił największy błąd.

b) – wykres współczynnika aktywności chlorku w zależności od siły jonowej elektrolitu $MgCl_2$.

można liczyć współczynnik aktywności do sił jonowych nieprzekraczających $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Te spostrzeżenia oparte są na symulacji obliczeń współczynnika aktywności, które znajdują się na płycie CD dołączonej do pracy⁷. Na załączonych wykresach na rys. 6.3 widać wyraźnie, że błąd obliczania współczynnika aktywności między siłą jonową $0,01 \text{ mol/dm}^3$, a $0,1 \text{ mol/dm}^3$ zwiększa się kilkukrotnie.

Przy maksymalnym względnym błędzie pomiaru, który wynosi 24% dla jonu Mg niepewność rozszerzona obliczania stężenia molowego metodą potencjometryczną jest równa 20%. Obliczając stężenie molowe tylko dla elektrolitów, które zawierają jedynie cząsteczki jednowartościowe wartość niepewności wynosi 3,8%. Otrzymane wartości względnej niepewności rozszerzonej są poprawne tylko gdy zostaną spełnione wcześniej sformułowane założenia.

6.2.3. Model Güntelberga

Wartość współczynnika aktywności dla danego elektrolitu wyznaczona za pomocą modelu Güntelberga zależy jedynie od siły jonowej elektrolitu oraz od wartościowości badanego jonu. Güntelberg zamiast iloczynu parametrów $B \cdot a$ znajdujących się w modelu Debeye’a-Hückla podstawił wartość jeden. Symulacja wyznaczania współczynnika aktywności dla elektrolitów typu

⁷ Pliki arkusza kalkulacyjnego o nazwie „por_wsp_DH-ros.xls”, „por_wsp_DH-pitzer.xls”, „por_wsp_DH-java.xls” zawierają wyniki obliczeń współczynnika aktywności oraz błęd.

TABLICA 6.5. Wartości błędu maksymalnego współczynnika aktywności wybranego jonu w różnych elektrolitach. Współczynnik liczony jest za pomocą modelu Güntelberga.

nr	elektrolit	siła jonowa [mol/l]	Jon	molarność jonu	δ_{max} [%]
1	LiCl	0,0997	Li ⁺	0,0997	-4,5
			Cl ⁻	0,0997	-4,5
2	NaCl	0,1	Na ⁺	0,1	-2,7
			Cl ⁻	0,-1	-2,7
3	KCl	0,1	K ⁺	0,1	-1,7
			Cl ⁻	0,1	-1,7
4	LiBr	0,1	Li ⁺	0,1	-4,6
			Br ⁻	0,1	-4,6
5	NaBr	0,1	Na ⁺	0,1	-3,6
			Br ⁻	0,1	-3,6
6	KBr	0,1	K ⁺	0,1	-2,0
			Br ⁻	0,1	-2,0
7	MgCl ₂	0,1	Mg ²⁺	0,0333	-9,4
			Cl ⁻	0,0666	-6,9
8	CaCl ₂	0,1	Ca ²⁺	0,0333	-8,3
			Cl ⁻	0,0666	-6,1
9	SrCl ₂	0,1	Sr ²⁺	0,0333	-8,5
			Cl ⁻	0,0666	-6,4
10	CaBr ₂	0,1	Ca ²⁺	0,0333	-9,4
			Br ⁻	0,0666	-6,9

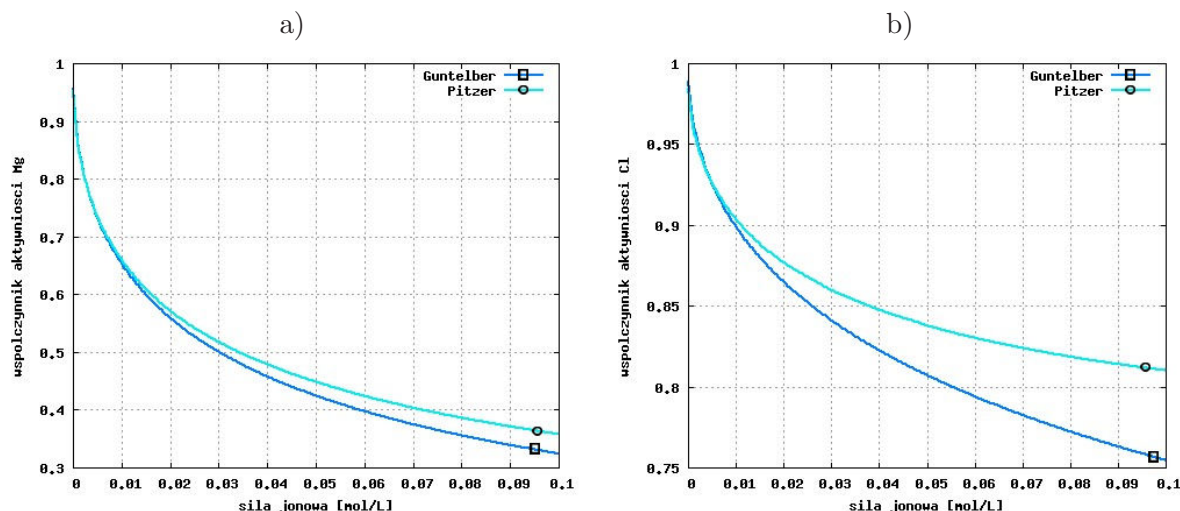
siła jonowa – dla jakiej wartości siły jonowej elektrolitu wartość błędu jest maksymalna

Jon – dla jakiego jonu liczony jest współczynnik aktywności

molarność jonu – dla jakiej wartości stężenia wartość błędu jest maksymalna

(1:1) pokazała, że maksymalna wartość błędu występuje dla elektrolitu LiBr i wynosi 4,6%. W modelu Debey’a-Hückla błąd graniczny wynosił 4,7% i wystąpił on także przy symulacji obliczeń dla elektrolitu LiBr. Wynika z tego fakt, że nie potrzeba dobierać niektórych parametrów do modelu, aby otrzymać porównywalne, a nawet bardziej dokładne wartości współczynnika aktywności.

Stosując ten model dla roztworów zawierających cząsteczki dwuwartościowe ponad dwukrotnie poprawia się dokładność obliczania współczynnika aktywności w stosunku do stosowania modelu Debey’a-Hückla. Maksymalny błąd względny dla tych roztworów wynosi 9,4%. Występuje



RYS. 6.4. Wykresy współczynnika aktywności w funkcji siły jonowej dla jonów Mg^{2+} oraz Cl^- .

Na wykresach znajduje się współczynnik aktywności policzony za pomocą modelu Pitzera (wzorca) oraz modelu Güntelberga dla sił jonowych elektrolitów w granicach $(10^{-4}; 10^{-1})$.

a) – wykres współczynnika aktywności magnezu w zależności od siły jonowej elektrolitu MgCl_2 .

W tym elektrolicie dla Mg^{2+} wystąpił największy błąd.

b) – wykres współczynnika aktywności chlorku w zależności od siły jonowej elektrolitu MgCl_2 .

on przy obliczaniu wartości współczynnika aktywności magnezu w elektrolicie MgCl_2 . Odchylenie charakterystyki wzorca, czyli modelu Pitzera od modelu Güntelberga dla elektrolitu MgCl_2 jest zobrazowane na wykresach znajdującym się na rys. 6.4. Maksymalne wartości błędów dla różnych elektrolitów znajdują się w tabelicy 6.5. Chcąc dalej porównać model Güntelberga z modelem Debey'a-Hückla można zauważyć, że maksymalny błąd dla elektrolitów typu (1:2) o sile jonowej nieprzekraczającej $0,01 \text{ mol/dm}^3$ wynosi $0,93\%$ ⁸. Jest to pięciokrotnie mniejszy błąd w stosunku do liczenia współczynnika aktywności za pomocą modelu Debey'a-Hückla, w którym wartość błędu granicznego wynosiła 5% .

Wniosek z przeprowadzonych symulacji jest następujący: nie potrzeba wglądać się w zawartość roztworów, a jedynie znać ich siłę jonową oraz wartościowość badanego jonu, aby z dobrym przybliżeniem obliczyć wartość współczynnika aktywności.

Ponieważ maksymalny błąd pomiaru współczynnika aktywności za pomocą modelu Güntelberga był mniejszy od błędu powstałego przy obliczaniu tego współczynnika przy pomocy modelu Debey'a-Hückla, automatycznie względna niepewność obliczania wartości stężenia molowego metodą potencjometryczną jest mniejsza i wynosi $7,7\%$. Gdy jest liczone stężenia molowe tylko dla

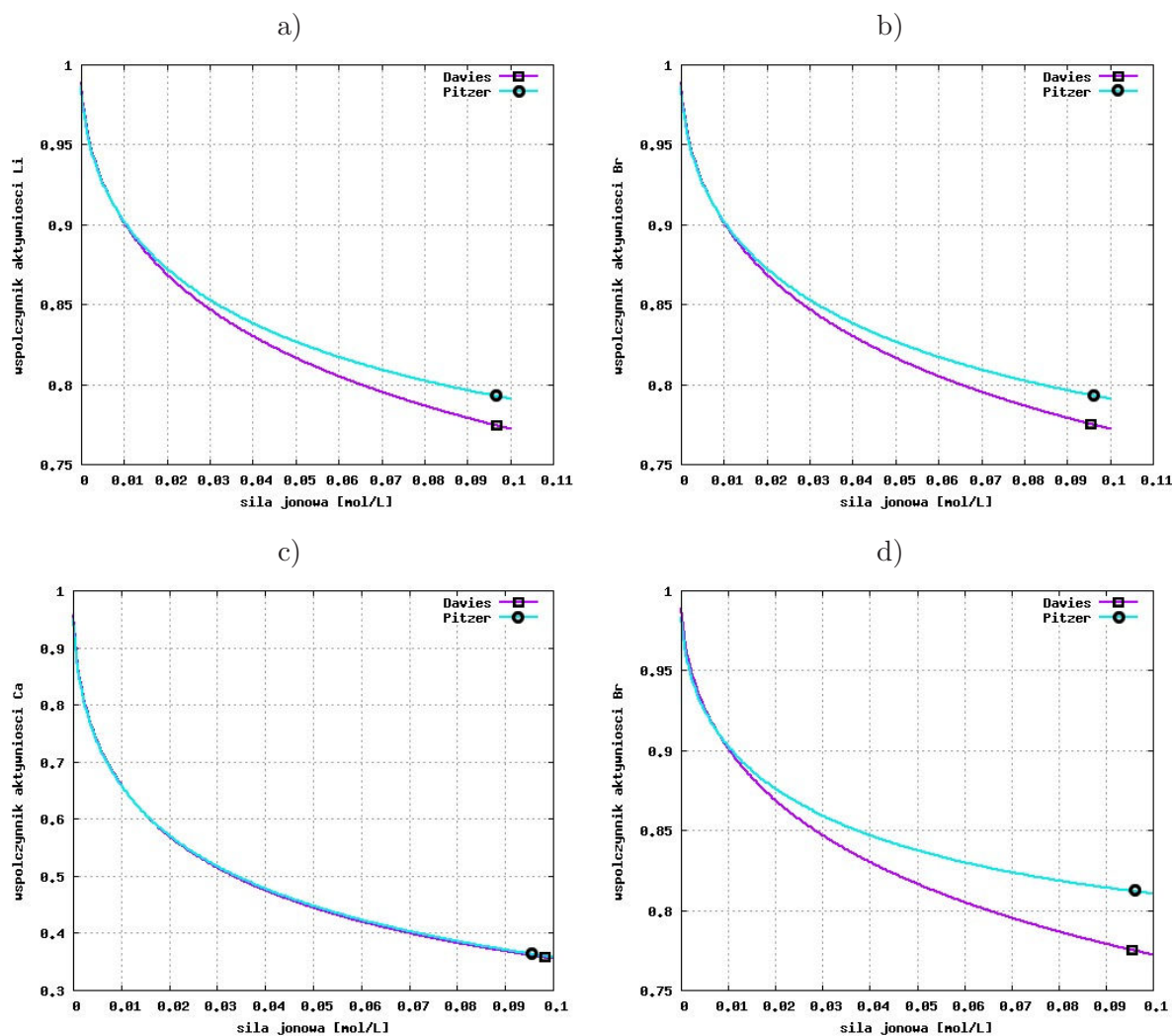
⁸ Wyniki przeprowadzonej symulacji obliczania współczynnika aktywności dla modelu Güntelberga dostępne są na dołączonej do pracy płycie CD. „Porownanie_wspolczynnik_G.xls” jest to plik arkusza kalkulacyjnego, w którym znajdują się te pomiary. Wyliczone wartości błędu względnego są w kolumnie „Y” oraz „AB”, a wartości siły jonowej elektrolitu znajdują się w kolumnie „A”.

elektrolitów typu (1:1) wartość niepewności wynosi 3,7% i jest bardzo zbliżona do niepewności z modelu Debey'a-Hückla.

6.2.4. Model Daviesa

Jest to model najbardziej złożony z testowanych uproszczonych modeli współczynnika aktywności, ponieważ do lewej strony równania dodaje się jeszcze człon liniowy. Model Daviesa jest najmłodszy z modeli, które zostały w tej pracy przedstawione, więc oczekuje się od niego, aby najlepiej przybliżał wartość współczynnika aktywności. Postawiony warunek w pełni spełnia wyżej wymieniony model. Dodając człon liniowy do modelu Güntelberga dwukrotnie została zmniejszona maksymalna wartość błędu. Wyniki maksymalnych błędów dla poszczególnych elektrolitów zostały przedstawione w tablicy 6.6. Trzeba zauważyć jedną bardzo ważną rzecz wykorzystując ten model, iż obliczając współczynnik aktywności cząsteczki dwuwartościowej wartość maksymalnego błędu nie przekracza 1%, co w poprzednich modelach było niemożliwe do osiągnięcia. Maksymalna wartość błędu dla tego modelu wynosi 4,7% i występuje przy obliczaniu współczynnika aktywności dla jonu Br w elektrolicie CaBr_2 . Maksymalna wartość błędu jest dla cząsteczki jednowartościowej, więc można stwierdzić, nie popełniając wielkiego nadużycia, że ten model bardzo dobrze przybliża wartość współczynnika aktywności niezależnie od tego dla ilu wartościowego jonu będziemy liczyć ten współczynnik. Trzeba też zauważyć, że błąd zależy od typu elektrolitu dla którego liczony jest współczynnik. Maksymalna wartość błędu dla elektrolitów typu (1:1) wynosi 2,4%, a dla elektrolitu typu (1:2) wynosi 4,7%, więc jest dwukrotnie większa. Na rys. 6.5 zostały przedstawione wykresy zależności współczynnika aktywności od siły jonowej dla elektrolitu typu (1:1) oraz (1:2), gdzie występował największy błąd względny. Na wykresie przedstawiającym zależność współczynnika aktywności wapnia w elektrolicie CaBr_2 można zauważyć, iż błąd względny nie zależy tu od siły jonowej elektrolitu. Więcej argumentów potwierdzających tą tezę można znaleźć w arkuszu kalkulacyjnym o nazwie „porownanie współczynnik_D.xls” znajdującym się na płycie CD dołączonej do pracy oraz w tablicy 6.6, gdzie została przedstawiona największa wartość błędu oraz siła jonowa elektrolitu, dla której ta wartość była największa. Ta teza jest tylko słuszna dla cząsteczek dwuwartościowych znajdujących się w elektrolitach typu (1:2) dla pozostałych elektrolitów błąd zwiększa się wraz z siłą jonową.

Wykorzystując model Daviesa, graniczny błąd powstały przy obliczaniu współczynnika aktywności dowolnego jonu znajdującego się w elektrolicie wynosi 4,7%. Ten błąd wpływa na niepewność pomiaru stężenia molowego metodą potencjometryczną i ta względna niepewność rozszerzona wynosi 3,9%. Przy założeniu, że liczy się tylko stężenie molowe dla jonów zawartych w elektrolitach, które zawierają jedynie cząsteczki jednowartościowe, niepewność rozszerzona tego pomiaru będzie wynosić 1,9%.



RYS. 6.5. Wykresy współczynnika aktywności jonu w funkcji siły jonowej w wybranych elektrolitach.

Na wykresach znajduje się współczynnik aktywności policzony za pomocą modelu Pitzera (wzorca) oraz modelu Daviesa dla sił jonowych elektrolitów w granicach $\langle 10^{-4} ; 10^{-1} \rangle$.

a),b) – wykresy dla elektrolitu typu (1:1), w którym wartość obliczonego błędu była największa. Jest to roztwór LiBr, a policzony współczynnik aktywności jest kolejno dla jonu Li^+ oraz Br^-

c),d) – wykresy dla elektrolitu zawierającego cząstkę dwuwartościową, w którym wartość obliczonego błędu była największa. Jest to roztwór $CaBr_2$, a policzony współczynnik aktywności jest kolejno dla jonu Ca^{2+} oraz Br^-

TABLICA 6.6. Wartości błędu maksymalnego współczynnika aktywności wybranego jonu w różnych elektrolitach. Współczynnik liczony jest za pomocą modelu Daviesa.

nr	elektrolit	siła jonowa [mol/l]	Jon	molarność jonu	δ_{max} [%]
1	LiCl	0,0997	Li ⁺	0,0997	-2,3
			Cl ⁻	0,0997	-2,3
2	NaCl	0,1	Na ⁺	0,1	-0,45
			Cl ⁻	0,1	-0,45
3	KCl	0,0982	K ⁺	0,0982	0,62
			Cl ⁻	0,0982	0,62
4	LiBr	0,0994	Li ⁺	0,0994	-2,4
			Br ⁻	0,0994	-2,4
5	NaBr	0,1	Na ⁺	0,1	-1,1
			Br ⁻	0,1	-1,1
6	KBr	0,1	K ⁺	0,1	0,31
			Br ⁻	0,1	0,31
7	MgCl ₂	0,0631	Mg ²⁺	0,021	-0,93
		0,1	Cl ⁻	0,0666	-4,7
8	CaCl ₂	0,0001	Ca ²⁺	0,00003	0,71
		0,1	Cl ⁻	0,0666	-3,9
9	SrCl ₂	0,0001	Sr ²⁺	0,00003	0,53
		0,1	Cl ⁻	0,0666	-4,2
10	CaBr ₂	0,0661	Ca ²⁺	0,022	-0,82
		0,1	Br ⁻	0,0666	-4,7

siła jonowa – dla jakiej wartości siły jonowej elektrolitu wartość błędu jest maksymalna

Jon – dla jakiego jonu liczony jest współczynnik aktywności

molarność jonu – dla jakiej wartości stężenia wartość błędu jest maksymalna

Rozdział 7

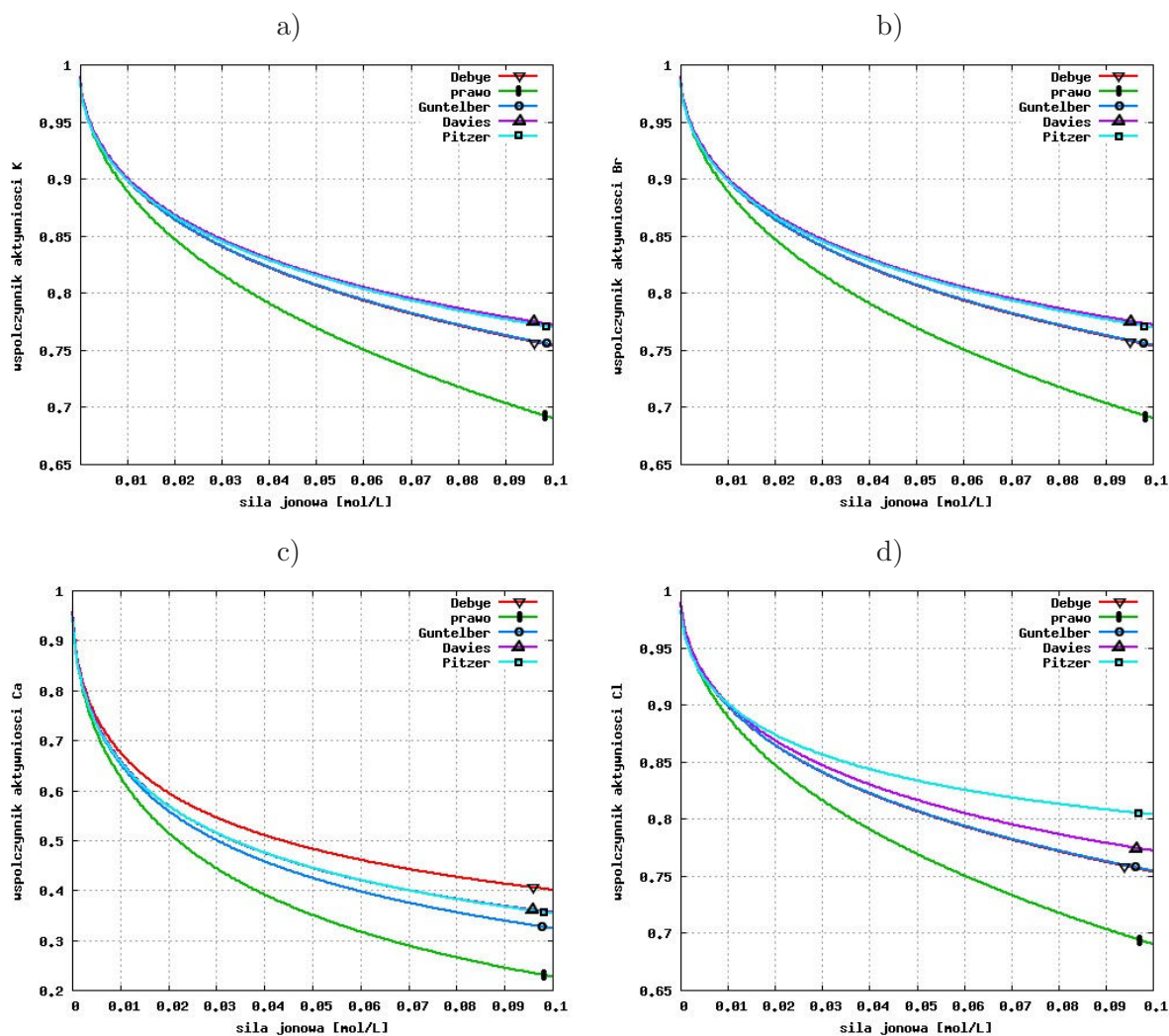
Podsumowanie

Pomiar stężenia molowego metodą potencjometryczną jest złożoną procedurą, bo wpływa na nią bardzo dużo elementów. Począwszy od kalibracji elektrod pomiarowych przez zastosowanie odpowiednich przyrządów pomiarowych, a skończywszy na doborze odpowiednich modeli do obliczania aktywności oraz współczynnika aktywności. Każdy z tych elementów wprowadza do pomiaru stężenia pewną wartość niepewności. Ta praca przedstawia jedną część, z jakiej składa się pomiar potencjometryczny, a mianowicie dobór modelu do obliczania współczynnika aktywności i wpływ jego zastosowania na niepewność pomiarów potencjometrycznych. Do tego celu została stworzona witryna internetowa i udostępniona w sieci Internet. Dzięki tej witrynie została przeprowadzona symulacja obliczania oraz porównania ze wzorcem współczynnika aktywności dla różnych modeli.

Pomimo, że bardzo dokładny model Pitzera jest dostępny w Internecie, to bardzo często stosuje się modele uproszczone, które zostały porównane pod względem dokładności. Na rys. 7.1 znajdują się wykresy, które przedstawiają odchylenie charakterystyki współczynnika aktywności od wartości prawdziwej dla czterech uproszczonych modeli w różnych elektrolitach. Elektrolity dobrane są arbitralnie. Chcąc zobaczyć porównanie wzorca z modelami uproszczonymi w innych roztworach należy wejść na stronę internetową <http://gamma.wiora.pl/> (stworzoną na potrzeby tej pracy) w zakładkę „Zilustrowanie” i wybrać odpowiednie argumenty. Tym sposobem pojawi się wykres spełniający wybrane kryteria. Z wykresów jak i z przeprowadzonej symulacji, której wyniki znajdują się w rozdziale 6 wynika, że model Daviesa wprowadza najmniejszą niepewność do pomiaru stężenia molowego metodą potencjometryczną, jest on najdokładniejszy. Stosując ten model, którego postać numeryczna jest bardzo prosta w porównaniu z modelem Pitzera, osiąga się zadowalające wyniki obliczeń.

Dzięki przeprowadzonym symulacją można sformułować wniosek: Obliczając wartość współczynnika aktywności dla elektrolitów o siłach jonowych nieprzekraczających $0,1 \text{ mol/dm}^3$ nie potrzeba stosować modeli o bardzo zaawansowanym stopniu rozbudowania, wystarczy dobrać do obliczeń odpowiedni model uproszczony. W tym przypadku jest to model Daviesa.

Z przeprowadzonych badań wynika też, że nie zawsze stosując model uproszczony, który ma więcej parametrów, osiągnie się lepsze wyniki obliczeń. Przykładami są tu model Güntelberga i Model Debey’a-Hückla. Model Debey’a-Hückla, choć ma dodatkowy parametr, to jego dokładność jest zbliżona do modelu Güntelberga.



RYS. 7.1. Wykresy współczynnika aktywności jonu obliczonego różnymi modelami w funkcji siły jonowej.

Na wykresach znajduje się współczynnik aktywności policzony za pomocą modelu Pitzera (wzorca) oraz modeli uproszczonych dla sił jonowych elektrolitów w granicach $\langle 10^{-4} ; 10^{-1} \rangle$.

a),b) – wykresy dla elektrolitu typu (1:1). Jest to roztwór KBr, a policzony współczynnik aktywności jest kolejno dla jonu K^+ oraz Br^-

c),d) – wykresy dla elektrolitu zawierającego cząstkę dwuwartościową. Jest to roztwór $CaCl_2$, a policzony współczynnik aktywności jest kolejno dla jonu Ca^{2+} oraz Cl^-

Na podstawie przeprowadzonych badań można również stwierdzić, że współczynnik aktywności w elektrolitach, których rozcieńczenie zdąża do nieskończoności, obliczony za pomocą przedstawionych modeli uproszczonych jest bliski wzorca.

Reasumując, zważywszy na zakres niniejszej pracy, oraz oceniając stopień jego realizacji, można stwierdzić, że cel pracy został osiągnięty.

Bibliografia

- [1] PN-ISO 31-8. Polska Norma. *Wielkości fizyczne i jednostki miar. Część 8: Chemia fizyczna i fizyka molekularna.*
- [2] PN-ISO 31-8. *Wytyczne do obliczania i wyrażania niepewności pomiaru.*
- [3] Z. Abbas, M. Gunnarsson, E. Ahlberg, S. Nordholm. A Corrected Debye–Hückel Analysis of Surface Complexation. *Department of Chemistry, Göteborg University*, 2001.
- [4] G. Barrow. *Chemia fizyczna*. Państwowe wydawnictwo naukowe.
- [5] K. Cammann. *Zastosowanie elektrod jonoselektywnych*. WNT, Warszawa, 1977.
- [6] A. Ciszewski, M. Baraniak. *Aktywność chemiczna i elektrochemiczna pierwiastków w środowisku wody*. Wydaw. Politechniki Poznańskiej, 2006.
- [7] J. Frączek, S. Waluś. *Laboratorium Miernictwa Przemysłowego*. WPS, Gliwice, 2002.
- [8] A. Kiswa. *Elektrochemia. I. Jonika*. WNT, Warszawa, 2000.
- [9] A. Kozyra, A. Wiora, J. Wiora. *Szacowanie niepewności w pomiarach potencjometrycznych*. PAN, PKJS, Katowice, 2007.
- [10] W. Mizerski. *Tablice chemiczne*.
- [11] B. Nikolski, E. Materova. *Ionoselective electrodes*.
- [12] E. C. Żółek [i in] (red. nauk. tomu). *Encyklopedia techniki. Chemia*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1993.
- [13] K. Pitzer. *Activity Coefficients in Electrolyte Solution*. CRC Press, Boca Raton, wydanie 2, 1991.
- [14] J. Wiora. *Charakterystyka błędów pomiarowych spowodowanych uproszczeniem modeli zjawisk fizykochemicznych w wieloskładnikowych pomiarach potencjometrycznych*. 2005.
- [15] P. zbiorowa. *Poradnik fizykochemiczny*.
- [16] P. zbiorowa. *Mała encyklopedia*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1989.

Załącznik 1 Wykonane obliczenia

Wszystkie wykonane obliczenia, dzięki którym został osiągnięty cel pracy umieszczone są na płycie CD w katalogu pomiary. Płyta CD dołączona jest do pracy.

Opis zawartości poszczególnych plików arkusza kalkulacyjnego znajduje się poniżej:

- prawdziwe-pitzer.xls - w tym pliku znajduje się porównanie obliczonego współczynnika aktywności za pomocą modelu Pitzera z wartością prawdziwą. Komórka A1 zawiera elektrolit, dla którego był liczony średni współczynnik aktywności.

Opis skrótów zawartych w arkuszu:

- stężenie – wartość stężenia molowego poszczególnych jonów zawartych w elektrolicie;
 - pierw stężenia – pierwiastek z wyżej wymienionego stężenia;
 - molalność – wartość molalności jonów zawartych w elektrolicie;
 - wsp akt1 – wartość średniego molalnościowego współczynnika aktywności obliczonego za pomocą modelu Pitzera;
 - wsp akt2 – wartość średniego molalnościowego współczynnika aktywności;
 - ln wsp akt – logarytm naturalny ze średniego molalnościowego współczynnika aktywności;
 - dokładne – wartość dokładna logarytmu naturalnego ze średniego współczynnika aktywności;
 - b. bezwzględny – wartość błędu bezwzględnego;
 - moduł – moduł wartości błędu bezwzględnego;
 - b. względny – wartość błędu względnego;
- zamiana.xls – w tym pliku znajduje się aproksymacja wykresu gęstości w funkcji stężenia. Na osi odciętych znajduje się stężenie molowe w mol/dm³. Na osi rzędnych znajduje się gęstość elektrolitu (skład elektrolitu podany jest w komórce A1) w kg/dm³;

- Histogram rozkładu błęd.xls – w kolumnie A znajdują się wartości błędów względnych powstałych przy obliczaniu współczynnika aktywności modelem uproszczonym w roztworze o sile jonowej 0,01 mol/dm³;
- Histogram rozkładu błęd2.xls – w tym pliku znajduje się histogram rozkładu błędu względnego powstałego przy obliczaniu współczynnika aktywności modelem uproszczonym w roztworze o sile jonowej 0,01 mol/dm³. Kolumna A zawiera wartości błędów, natomiast kolumna B mówi o częstotliwości występowania tego błędu;
- porównanie współczynnik_PG.xls, porównanie współczynnik_D.xls, porównanie współczynnik_G.xls, por_wsp_DH-ros.xls, por_wsp_DH-pitzer.xls, por_wsp_DH-java.xls – pliki zawierają porównanie obliczonego współczynnika aktywności za pomocą modelu uproszczonego ze wzorcem¹. Modelem uproszczonym jest kolejno prawo graniczne, model Daviesa, model Güntelberga, model Debey’a-Hückla, w którym wartość parametru wzięta jest z książki „Ionoselectivne elektrody”[11], model Debey’a-Hückla, w którym wartość parametru wzięta jest z książki „Activity Coefficients in Electrolyte Solution”[13], model Debey’a-Hückla, w którym wartość parametru znajduje się w bibliotece Java znajdującej się na stronie <http://www.ee.ucl.ac.uk/~mflanaga/java/IonicRadii.html>.

Opis skrótów zawartych w arkuszach:

- komórka A1 zawiera elektrolit, dla którego wykonane były obliczenia;
- siła jonowa[mol/l] – wartość siły jonowej elektrolitu wyrażonej w [mol/L];
- m kat [mol/kg] – wartość molalności kationu, który znajduje się w elektrolicie podanym w komórce A1;
- m anion [mol/kg] – wartość molalności anionu, który znajduje się w elektrolicie podanym w komórce A1;
- c kat [mol/l] – wartość stężenia molowego kationu, który znajduje się w elektrolicie podanym w komórce A1;
- c anion [mol/l] – wartość stężenia molowego anionu, który znajduje się w elektrolicie podanym w komórce A1;

¹ Współczynnik aktywności obliczony za pomocą modelu Pitzera.

- wsp akt kat PG, wsp akt kat DH, wsp akt kat D, wsp akt kat Gunt, wsp akt kat Pitzer – wartość współczynnika aktywności kationu policzonego za pomocą modelu prawa granicznego, Debey'a-Hückla, Daviesa, Güntelberga, Pitzera;
- wsp akt anion PG, wsp akt anion DH, wsp akt anion D, wsp akt anion Gunt, wsp akt anion Pitzera – wartość współczynnika aktywności anionu policzonego za pomocą modelu prawa granicznego, Debey'a-Hückla, Daviesa, Güntelberga, Pitzera;
- x-xpr – wartość błędu bezwzględnego;
- moduł b. bezwzględny – wartość modułu błędu bezwzględnego;
- b. względny[%] – wartość błędu względnego wyrażonego w procentach.

Załącznik 2 Szablon witryny internetowej

W celu pokazania struktury witryny internetowej przedstawiony poniżej jest listing pliku index.php.

```
<?php
    session_start();
    require_once('funkcje.php');

if(isset($_POST['nick']) && isset($_POST['haslo']))
{
    // jeżeli użytkownik właśnie podjął próbę zalogowania
    $nick = $_POST['nick'];
    $haslo = $_POST['haslo'];
    $nick=trim($nick);
    $haslo=trim($haslo);

    if(!get_magic_quotes_gpc())
    {
        $nick=addslashes($nick);
        $haslo=addslashes($haslo);
    }

    lacz_baze();

    $zapytanie = 'select * from uzytkownicy '
                . "where nick='$nick' "
                . " and haslo=sha1('$haslo')";

    $wynik = $bd_lacz->query($zapytanie);
    $dane_uzytkownika=$wynik->fetch_row();
    if($wynik->num_rows > 0)
    {
        // jeżeli dane są w bazie, zarejestrowanie identyfikatora użytkownika
        $_SESSION['id_u'] = $dane_uzytkownika[0];
        $_SESSION['prawid_uzyt'] = $dane_uzytkownika[1];
        $_SESSION['imie'] = $dane_uzytkownika[3];
        $_SESSION['nazwisko'] = $dane_uzytkownika[4];
        $_SESSION['miejscowosc'] = $dane_uzytkownika[5];
        $_SESSION['administrator'] = $dane_uzytkownika[6];
    }
    $bd_lacz->close();
}
?>
<?php
    require('naglowek1.inc');

?>
<body onLoad="P7_equalCols2(1, 'c1', 'P', 'c2', 'P')">
<center>
<div id="calosc">

<?php

require('naglowek2.php');
require('menu.php');
require('tresc.php');
require('stopka.inc');
?>
</div>
</center>
</body>
</html>
```

Listing plików zawartych w kodzie index.php:

➤ funkcje.php

```
<?php
function lacz_baze()
```

```
{
    global $bd_lacz ;
    $bd_lacz = new mysqli('localhost', 'film', 'film', 'magisterka');

    if (mysqli_connect_errno())
    {
        echo 'Połączenie z bazą danych nie powiodło się: '.mysqli_connect_error();
        exit();
    }

    return $bd_lacz;
}
?>
```

➤ naglowek1.inc

```
<html>
<head>
<meta http-equiv="Content-Type" content="text/html; charset=utf-8">
<title>Aplikacja do obliczania współczynnika aktywności</title>
<script type="text/javascript" src="p7_eqCols2_10.js"></script>
<script src="script.js"></script>
<link rel="stylesheet" type="text/css" href="style.css" />
</head>
```

➤ naglowek2.php

```
<div id="NAGLOWEK">
<table border="0" cellpadding="0" cellspacing="0" width="749">

    <tr>
        <td colspan="2" width="100%" height="19" align="right">
            <?php
                if(isset($_SESSION['prawid_uzyt']))
                {
                    echo ' <a href="wyloguj.php" ></a>';
                }
                else
                {
                    echo ' <a href="rejestracja.php" ></a>';
                }
            ?>
        </td>
    </tr>
    <tr>
        <td rowspan="2"></td>
        <td></td>
    </tr>
    <tr>
        <td>
            <table border="0" cellpadding="0" cellspacing="0" width="100%">
                <tr>
                    <td></td>
                    <td><a href="mailto:dsawielew@gmail.com" target="_blank"></a></td>
                </tr>
            </table>
        </td>
    </tr>
    <tr>
        <td width="100%" height="10"></td>
    </tr>
</table>
</div>
```

➤ menu.php

```
<div id="c1">
```

```

<p>
<table border="0" cellpadding="0" cellspacing="0" width="100%">
  <tr>
    <td width="100%"></td>
  </tr>
  <tr>
    <td width="100%"></td>
  </tr>
  <tr>
    <td width="100%">
      <form action="index.php" method=post>
        <table border="0" cellpadding="0" cellspacing="3" width="100%">
          <tr>
            <td width="100%">&nbsp;<i><font size="1">&nbsp;<b>Nick</b></font></i></td>
          </tr>
          <tr>
            <td width="100%"><input type="text" name="nick" size="20"></td>
          </tr>
          <tr>
            <td width="100%"><i><font size="1">&nbsp;<b>Hasło</b></font></i></td>
          </tr>
          <tr>
            <td width="100%"><input type="password" name="haslo" size="20"></td>
          </tr>
          <tr>
            <td width="100%" align="center"><input type="submit" value="Login"
name="submit"></td>
          </tr>
          <tr>
            <td width="100%" height="20"></td>
          </tr>
        </table>
      </form>
    </td>
  </tr>
  <tr>
    <td width="100%"></td>
  </tr>
  <tr>
    <td width="100%">
      <table border="0" cellpadding="0" cellspacing="4" width="100%">
        <tr>
          <td width="100%" align="center" height="20"><a href="pitzer.php">Model
Pitzer'a</a></td>
        </tr>
        <tr>
          <td width="100%" align="center" height="20"><a href="Debye-Huckel.php">Model
Debye'a-H&#252ckla</a></td>
        </tr>
        <tr>
          <td width="100%" align="center" height="20"><a href="prawo_graniczne.php">Prawo
graniczne</a></td>
        </tr>
        <tr>
          <td width="100%" align="center" height="20"><a href="Guntelberg.php">Model
G&#252ntelberga</a></td>
        </tr>
        <tr>
          <td width="100%" align="center" height="20"><a href="Davies.php">Model
Daviesa</a></td>
        </tr>
        <tr>
          <td width="100%" align="center" height="20"><a href="wszystko.php">Wszystko</a></td>
        </tr>
        <tr>
          <td width="100%" align="center" height="20"><a href="odczyt.php">Odczyt z bazy
danych</a></td>
        </tr>
        <tr>
          <td width="100%" align="center" height="20"><a href="usun.php">Usuń z bazy
danych</a></td>
        </tr>
        <tr>
          <td width="100%" align="center" height="20"><a
href="wykresy.php">Zilustrowanie</a></td>
        </tr>
      </table>
    </td>
  </tr>
</table>

```

```

</tr>
    <?php
        if ($_SESSION['administrator']==1)
        {
            echo '<tr>';
            echo '<td width="100%" align="center" height="20"><a
href="kontrola.php"><font color="red">Kontrola użytkowników</a></font></td>';
            echo '</tr>';
        }
    ?>
</table>
</td>
</tr>
<tr>
    <td width="100%"></td>
</tr>
</table>
</p>
</div>

```

➤ tresc.php

```

<div id="c2">
<?php
if(isset($_SESSION['prawid_uzyt']))
{
    echo '<p>';
?>
    <b><font color="green">Zostałeś zalogowany</br></br></br></font>

    Poniżej znajduje się schemat wykorzystywany w potencjometrii</br>
    do pomiaru aktywności jonów znajdujących się roztworze. </br>
    Aktywność ta jest powiązana ze współczynnikiem aktywności oraz ze
    stężeniem.</br></br></br></b>
    

<?php
    echo '</p>';
}
else
{
    if(isset($nick))
    {
        echo '<p>';

        //KOD JESLI ZLE WPISALES DANE

        echo ' WPISALĘŚ BŁĘDNE HASŁO ALBO NIE MA CIEBIE W NASZEJ BAZIE DANYCH.<br />';
        echo '<a href="rejestracja.php">Zarejestruj się</a>';

        echo '</p>';
    }
    else
    {
        // nie było próby logowania lub nastąpiło wylogowanie
        echo '<p>';
    }
?>

    <b>Witam na mojej stronie.</br>
    Jest ona częścią pracy dyplomowej, której tytuł brzmi </br>
    "Wpływ modelu współczynnika aktywności na niepewność </br>
    pomiarów potencjometrycznych"</br>
    Ta strona w rzeczywistości jest aplikacją do obliczania </br>
    współczynnika aktywności, który jest ważnym </br>
    składnikiem w pomiarach potencjometrycznych.</br>
    Ten współczynnik jest głównym tematem strony www.</br>
    Możesz go obliczyć różnymi znanymi mi modelami, ale również</br>
    otrzymane wyniki możesz ze sobą porównać m.in. dlatego,</br>
    iż jest tu możliwość zapisywania wyników do bazy danych. </br>
    Ważnym udogodnieniem jest opcja zilustrowania na wykresie</br>
    współczynnika aktywności, który jest zależny od stężenia.</br>
    Jeżeli chcesz korzystać z tych opcji proszę o <a href="rejestracja.php">zarejestrowanie
    się</a></br>
    i późniejsze zalogowanie. </b>

```

```

<?php
    echo '</p>';
}
?>
</div>
➤ stopka.inc

<div id="STOPKA">
    <table border="0" cellpadding="0" cellspacing="0" width="749">
        <tr>
            <td width="100%" height="10"></td>
        </tr>
        <tr>
            <td width="100%" height="70" background="images/bottom.jpg"
align="center">Copyright by Dawid Sawielew, All Rights Reserved.</td>
        </tr>
    </table>
</div>

```

Reszta plików składających się na całość przygotowanej witryny internetowej znajduje się na płycie CD dołączonej do pracy.