



**GDAŃSK UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY**

OKREŚLANIE POTENCJAŁU DYFUZJI

ZACHARIASZ JAŻDŻEWSKI

27.10.2025

Numer indeksu: 193648

Data wykonania: 21.10.2025

Prowadzący: dr inż Ireneusz Linert

1. Cel doświadczenia

Celem laboratorium jest wyznaczenie potencjału dyfuzyjnego dla pomiarów laboratoryjnych różnych stężeń NaCl, porównanie wartości eksperymentalnych z wartościami teoretycznymi oraz wynikami z symulatora oraz określenie jego zależności od temperatury dla wybranych stężeń.

2. Wprowadzenie teoretyczne

Potencjał dyfuzyjny powstaje w membranach jonoselektywnych, gdy przepuszczalność membrany dla kationów i anionów jest różna. W takim przypadku transport jonów nie zachodzi w sposób idealnie selektywny, a różnica potencjałów między obiema stronami membrany nie odpowiada potencjałowi równowagowemu (potencjałowi Donnana), lecz wynika z różnej szybkości dyfuzji jonów.

Potencjał dyfuzyjny membrany można opisać równaniem Hendersona dla pojedynczego elektrolitu, identycznego po obu stronach membrany:

$$E = -\frac{RT}{F} \left(\frac{t_+}{z_+} - \frac{t_-}{z_-} \right) \ln \frac{c_2}{c_1}$$

gdzie

- R to stała gazowa
- T to temperatura bezwzględna
- F to stała Faradaya
- t_+, t_- to liczby przenoszenia kationu i anionu przez membranę
- z_+, z_- to walencyjność kationu i anionu
- c_1, c_2 to stężenia elektrolitu po obu stronach membrany

Ponieważ w dwiczeniu badań będziemy potencjał dyfuzyjny na membranie kationoselektywnej dla związków, których walencyjność wynosi +1, wyrażenie na potencjał dyfuzyjny można uprościć do następującej postaci

$$E = 0.2 \cdot T \cdot \log \frac{a_1}{a_2}$$

gdzie a_1 i a_2 to aktywności jonów po obu stronach membrany.

Aktywność a jonów uwzględnia efekty oddziaływań elektrostatycznych między jonami w roztworze i jest powiązana ze stężeniem c poprzez współczynnik aktywności f :

$$a = c \cdot f$$

Dla bardzo rozcieńczonych roztworów można przyjąć $a \approx c$, natomiast w roztworach bardziej stężonych wpływ mają interakcje jonowe, a aktywność różni się od stężenia.

3. Wyniki

Dla każdej kombinacji stężeń c_1 i c_2 wykonano serię trzech pomiarów napięcia E_1, E_2, E_3 . Przed i po dokonaniu pomiarów zmierzono również potencjał asymetrii E_{as1}, E_{as2} . Serie pomiarów były wykonywane w temperaturze T .

| Lp. i | c_1 [M] | c_2 [M] | E_{as1} [mV] | E_1 [mV] | E_2 [mV] | E_3 [mV] | E_{as2} [mV] | T [K] |
|---------|-----------|-----------|----------------|------------|------------|------------|----------------|---------|
| 1 | 0.01 | 0.001 | -0.8 | 48.5 | 53.4 | 54.8 | -0.7 | 296.0 |
| 2 | 0.1 | 0.001 | -0.6 | -111.0 | -112.6 | -116.8 | -0.7 | 296.0 |
| 3 | 0.1 | 0.01 | -0.6 | -59.1 | -59.5 | -59.1 | -0.4 | 296.1 |
| 4 | 1.0 | 0.01 | -0.7 | -108.7 | -107.7 | -108.7 | 1.0 | 296.0 |
| 5 | 1.0 | 0.1 | 0.2 | -54.7 | -52.4 | -52.4 | 1.0 | 296.1 |

Tabela 1: Wyniki pomiarów laboratoryjnych dla różnych stężeń NaCl

3.1. Obliczenie wartości eksperymentalnej potencjału dyfuzyjnego

Aby wyznaczyć wartość potencjału dyfuzyjnego dla danych eksperymentalnych, obliczymy średnią z każdego trzech pomiarów, którą skorygujemy o średnią z potencjałów asymetrii. Uwzględnimy również niepewności statystyczne oraz pomiarowe.

Dla każdej serii pomiarów i wykonamy następujące kroki:

1. Obliczymy średni potencjał dyfuzji oraz średni potencjał asymetrii

$$\bar{E} = \frac{E_1 + E_2 + E_3}{3}, \quad \bar{E}_{as} = \frac{E_{as1} + E_{as2}}{2}$$

2. Obliczymy niepewność statystyczną u_{stat} ze wzorów

$$s = \sqrt{\frac{\sum (E_i - \bar{E})^2}{n - 1}}, \quad u_{stat} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

gdzie s to odchylenie standardowe próby z danych trzech pomiarów, a u_{stat} to niepewność standardowa z trzech pomiarów.

3. Uwzględnimy niepewność pomiarową u_{pom}

Zgodnie ze skryptem, za niepewność multimetru uznamy 0.1 mV. Jednak, jako, że będziemy musieli odjąć również potencjał asymetrii, to wartość tą podwoimy. Niepewność dla pomiaru stężenia oraz temperatury nie będzie brana pod uwagę.

Mamy zatem

$$u_{pom} = 0.2 \text{ mV}$$

4. Połączymy oba rodzaje niepewności

$$u = \sqrt{(u_{stat})^2 + (u_{pom})^2}$$

5. Poprawimy zmierzony potencjał dyfuzji o potencjał asymetrii

$$E = \bar{E} - \bar{E}_{as}$$

3.1.1. Przykładowe obliczenia dla pierwszej serii pomiarów

Dane:

- $c_1 = 0.01 \text{ M}$
- $c_2 = 0.001 \text{ M}$
- $E_1 = 48.5 \text{ mV}$
- $E_2 = 53.4 \text{ mV}$
- $E_3 = 54.8 \text{ mV}$
- $E_{\text{as1}} = -0.8 \text{ mV}$
- $E_{\text{as2}} = -0.7 \text{ mV}$
- $T = 296.0 \text{ K}$

1. Obliczenie średniego potencjału dyfuzji i średniego potencjału asymetrii

$$\overline{E} = \frac{48.5 + 53.4 + 54.8}{3} = \frac{156.7}{3} \approx 52.23 \text{ mV}$$

$$\overline{E}_{\text{as}} = \frac{-0.8 + (-0.7)}{2} = \frac{-1.5}{2} = -0.75 \text{ mV}$$

2. Obliczenie niepewności statystycznej

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{\frac{(48.5 - 52.23)^2 + (53.4 - 52.23)^2 + (54.8 - 52.23)^2}{2}} = \\ &= \sqrt{\frac{(-3.73)^2 + (1.17)^2 + (2.57)^2}{2}} = \\ &= \sqrt{\frac{13.9129 + 1.3689 + 6.6049}{2}} = \\ &= \sqrt{\frac{21.8867}{2}} = \sqrt{10.94335} \approx 3.31 \end{aligned}$$

$$u_{\text{stat}} = \frac{3.31}{\sqrt{3}} \approx 1.91$$

3. Niepewność pomiarowa $u_{\text{pom}} = 0.2 \text{ mV}$

4. Połączenie niepewności statystycznej i pomiarowej

$$u = \sqrt{1.91^2 + 0.2^2} = \sqrt{3.6881} \approx 1.92 \text{ mV}$$

5. Poprawienie potencjału dyfuzji o potencjał asymetrii

$$E = 52.23 - (-0.75) = 52.98 \text{ mV}$$

Uwzględniając niepewność mamy zatem

$$E = 52.98 \pm 1.92 \text{ mV}$$

Po wykonaniu powyższych obliczeń na każdej serii pomiarów otrzymujemy:

| Lp. i | \overline{E} [mV] | \overline{E}_{as} [mV] | u_{stat} | u_{pom} | u | E [mV] |
|---------|---------------------|--------------------------|------------|-----------|------|--------------------|
| 1 | 52.23 | -0.75 | 1.91 | 0.2 | 1.92 | 52.98 ± 1.92 |
| 2 | -113.47 | -0.65 | 1.73 | 0.2 | 1.74 | -112.82 ± 1.74 |
| 3 | -59.23 | -0.5 | 0.13 | 0.2 | 0.24 | -58.73 ± 0.24 |
| 4 | -108.37 | 0.15 | 0.33 | 0.2 | 0.39 | -108.52 ± 0.39 |
| 5 | -53.17 | 0.6 | 0.77 | 0.2 | 0.79 | -53.77 ± 0.79 |

Tabela 2: Wyniki obliczeń średnich i niepewności dla pomiarów z tabeli 1.

3.2. Obliczenie wartości teoretycznej potencjału dyfuzyjnego

Do obliczeń użyjemy następującego wzoru estymującego potencjał dyfuzyjny dla membrany kationoselektywnej i związków, których walencyjność wynosi +1:

$$E = 0.2 \cdot T \cdot \log\left(\frac{a_1}{a_2}\right)$$

gdzie T to temperatura, a a_1 i a_2 to aktywności NaCl.

Aktywność danego jonu zależy od współczynnika aktywności. Aby policzyć aktywność a musimy znać stężenie molowe konkretnego elektrolitu c oraz współczynnik aktywności f , który dla różnych stężeń i jonów ma różne wartości.

Poniżej tabela przedstawiająca współczynniki aktywności f dla wybranych stężeń molowych NaCl:

| Stężenie NaCl, c [M] | Współczynnik aktywności, f |
|------------------------|------------------------------|
| 0.001 | 0.9659 |
| 0.01 | 0.9059 |
| 0.1 | 0.7858 |
| 1.0 | 0.6644 |

Tabela 3: Współczynniki aktywności dla wybranych stężeń NaCl

Do obliczenia będziemy więc potrzebować z oryginalnych pomiarów następujących wartości: stężenia w komorze 1 (c_1), stężenia w komorze 2 (c_2) oraz temperatury (T).

3.2.1. Przykładowe obliczenia dla pierwszej serii pomiarów

Dane:

- $c_1 = 0.01$ M
- $c_2 = 0.001$ M
- $f_1 = 0.9059$
- $f_2 = 0.9659$
- $T = 296.0$ K

Policzmy zatem aktywności

$$a_1 = c_1 \cdot f_1 = 0.01 \cdot 0.9059 = 0.009059$$

$$a_2 = c_2 \cdot f_2 = 0.001 \cdot 0.9659 = 0.0009659$$

Mamy więc wszystkie potrzebne wartości do wyliczenia potencjału dyfuzyjnego

$$\begin{aligned}
 E &= 0.2 \cdot 296 \cdot \log\left(\frac{0.009059}{0.0009659}\right) = \\
 &= 0.2 \cdot 296 \cdot \log(9.378818) = \\
 &= 296 \cdot 0.2 \cdot 0.972148 = \\
 &= 57.551167 \approx 57.55 \text{ mV}
 \end{aligned}$$

Po wykonaniu powyższych obliczeń na każdej serii pomiarów otrzymujemy:

| Lp. i | c_1 [M] | c_2 [M] | a_1 [M] | a_2 [M] | T [K] | E [mV] |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|----------|
| 1 | 0.01 | 0.001 | 0.009059 | 0.0009659 | 296.0 | 57.55 |
| 2 | 0.1 | 0.001 | 0.07858 | 0.0009659 | 296.0 | -113.09 |
| 3 | 0.1 | 0.01 | 0.07858 | 0.009059 | 296.1 | -55.56 |
| 4 | 1.0 | 0.01 | 0.6644 | 0.009059 | 296.0 | -110.43 |
| 5 | 1.0 | 0.1 | 0.6644 | 0.07858 | 296.1 | -54.90 |

Tabela 4: Obliczone wartości teoretyczne potencjału dyfuzyjnego

3.3. Określanie potencjału dyfuzyjnego za pomocą symulatora

Symulator pozwala nam na kontrolowanie poniższych wartości

| Parametr | Jednostka | Opis | Przedział wartości |
|------------|-----------|--|--------------------|
| PK^+ | - | Względna przepuszczalność błony dla jonów potasu | [0, 9999] |
| $[K^+]_0$ | mM | Stężenie jonów potasu na zewnątrz komórki | [1, 600] |
| $[K^+]_i$ | mM | Stężenie jonów potasu wewnątrz komórki | [1, 600] |
| PNa^+ | - | Względna przepuszczalność błony dla jonów sodu | [0, 9999] |
| $[Na^+]_0$ | mM | Stężenie jonów sodu na zewnątrz komórki | [1, 600] |
| $[Na^+]_i$ | mM | Stężenie jonów sodu wewnątrz komórki | [1, 600] |
| PCl^- | - | Względna przepuszczalność błony dla jonów chloru | [0, 9999] |
| $[Cl^-]_0$ | mM | Stężenie jonów chloru na zewnątrz komórki | [1, 600] |
| $[Cl^-]_i$ | mM | Stężenie jonów chloru wewnątrz komórki | [1, 600] |
| T | °C | Temperatura | [0, 100] |

Tabela 5: Opis parametrów symulatora

Aby odwzorować warunki oryginalnego eksperymentu, wybrane zostały następujące wartości parametrów:

| Parametr | Wartość |
|----------|-----------------|
| PK^+ | 0 |
| PNa^+ | 1 |
| PCl^- | 0 |
| T | 22.85 lub 22.95 |

Tabela 6: Wybrane parametry

Jako, że w oryginalnym eksperymencie pomiary robiliśmy z błoną półprzepuszczalną i jonoselektywną (przepuszczającą kationy) oraz jako, że interesuje nas tylko roztwór NaCl, to przyjmujemy przepuszczalność jonów potasu za 0, stężenie jonów potasu na zewnątrz i wewnątrz komórki za 1 (minimalną wartość), przepuszczalność jonów chloru za 0 oraz temperaturę jako 22.85 i 22.95.

Stężenie jonów sodu i chloru na zewnątrz i wewnątrz komórki będziemy oczywiście ustawiać na zgodnie z oryginalnym eksperymentem.

Do obliczenia potencjału dyfuzyjnego użyjemy wzoru Goldmana w symulatorze.

| Lp. i | c_1 [M] | c_2 [M] | T [K] | $[\text{Na}^+]_0$ i $[\text{Cl}^-]_0$ [mM] | $[\text{Na}^+]_i$ i $[\text{Cl}^-]_i$ [mM] | T [°C] | E [mV] |
|---------|-----------|-----------|---------|--|--|----------|----------|
| 1 | 0.01 | 0.001 | 296.0 | 10 | 1 | 22.85 | 58.7 |
| 2 | 0.1 | 0.001 | 296.0 | 100 | 1 | 22.85 | 117.5 |
| 3 | 0.1 | 0.01 | 296.1 | 100 | 10 | 22.95 | 58.8 |
| 4 | 1.0 | 0.01 | 296.0 | 600 | 6 | 22.85 | 117.5 |
| 5 | 1.0 | 0.1 | 296.1 | 600 | 60 | 22.95 | 58.8 |

Tabela 7: Potencjał dyfuzyjny wyliczony w symulatorze oraz parametry do tego użyte

W punkcie 4. i 5. ze względu na brak możliwości wybrania wartości większej niż 600, zdecydowaliśmy, żeby obniżyć wartość stężenie komórki do kolejno 6 i 60 mM aby stosunek stężeń został zachowany.

4. Porównanie wartości eksperymentalnych, teoretycznych i symulowanych

W Tabeli 8 przedstawiono porównanie wartości potencjału dyfuzyjnego membrany zmierzonych eksperymentalnie, obliczonych teoretycznie oraz uzyskanych w symulacji komputerowej.

Wartości eksperymentalne uwzględniają niepewności pomiarowe, natomiast wyniki teoretyczne i symulacyjne odpowiadają przewidywaniom opartym na równaniach Hendersona i symulacji.

| Lp. i | $ E $ - eksperyment [mV] | $ E $ - teoria [mV] | $ E $ - symulacja [mV] |
|---------|--------------------------|---------------------|------------------------|
| 1 | 52.98 ± 1.92 | 57.55 | 58.7 |
| 2 | 112.82 ± 1.74 | 113.09 | 117.5 |
| 3 | 58.73 ± 0.24 | 55.56 | 58.8 |
| 4 | 108.52 ± 0.39 | 110.43 | 117.5 |
| 5 | 53.77 ± 0.79 | 54.90 | 58.8 |

Tabela 8: Porównanie wartości eksperymentalnych, teoretycznych i symulowanych potencjału dyfuzji

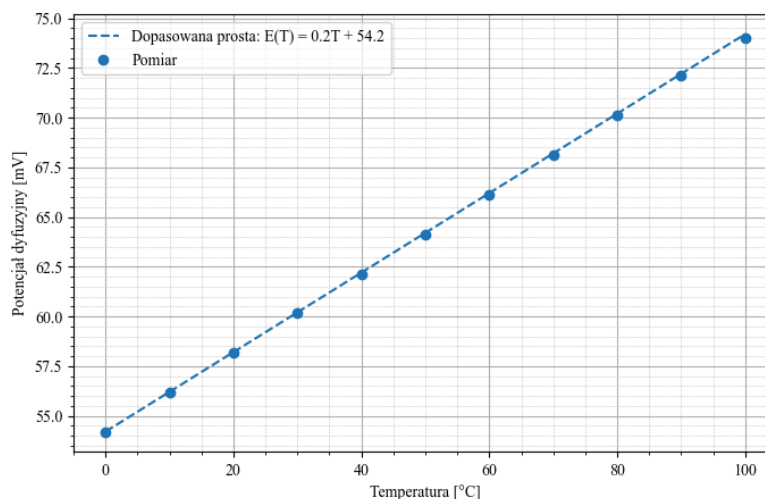
Ogólnie zaobserwować można dobrą zgodność między wszystkimi trzema zestawami danych, przy czym niewielkie różnice mogą wynikać z efektów eksperymentalnych.

5. Zależność potencjału dyfuzyjnego od temperatury

Dla różnicy stężeń 0.01 M i 0.001 M określimy zależność potencjału dyfuzyjnego od temperatury za pomocą symulatora. Zbierzemy więc wyniki potencjału dyfuzyjnego dla temperatur od 0° C do 100° C co 10° C.

Zebrane wyniki przedstawione w tabeli oraz na wykresie wraz z dopasowaną prostą

| T [°C] | E [mV] |
|----------|----------|
| 0 | 54.2 |
| 10 | 56.2 |
| 20 | 58.2 |
| 30 | 60.2 |
| 40 | 62.1 |
| 50 | 64.1 |
| 60 | 66.1 |
| 70 | 68.1 |
| 80 | 70.1 |
| 90 | 72.1 |
| 100 | 74 |



Rysunek 9: Zależność potencjału dyfuzyjnego od temperatury

6. Wnioski

Wyniki eksperymentalne, teoretyczne i symulowane są ze sobą w miarę zgodne, choć wartości symulowane są nieco wyższe, co wynika z idealizacji modelu i pominięcia potencjału asymetrii.

Potencjał dyfuzyjny rośnie wraz z temperaturą, co jest zgodne z teorią - wyższa temperatura zwiększa ruchliwość jonów i wartość potencjału. Ich zależność jest liniowa.