

Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu w mikroukładach: transport jednorodnych roztworów nieelektrolitów przez membranę polimerową

ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego
Politechnika Częstochowska, Częstochowa

Streszczenie

Wyprowadzone w pracy równania Kedem-Katchalsky'ego, przy pomocy symetrycznych i hybrydowych transformacji sieci termodynamicznych Peusnera, zastosowano do interpretacji transportu wodnych roztworów glukozy przez membranę *Nephrophan*. Obliczono współczynniki R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} i P_{ij} ($i \neq j=1, 2$). Z obliczeń wynika, że wartość współczynników R_{12} , L_{11} i H_{11} jest niezależna od stężenia ($\bar{C}$). Wartość pozostałych współczynników jest zależna od $\bar{C}$: wartości współczynników P_{11} , L_{12} , L_{22} i H_{22} rosną liniowo, a współczynników R_{22} i P_{22} – maleją hiperbolicznie wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}$. Z kolei współczynnik H_{12} przyjmuje wartości ujemne, malejące liniowo wraz ze wzrostem $\bar{C}$, natomiast współczynniki P_{11} i P_{12} przyjmują wartości dodatnie, malejące liniowo wraz ze wzrostem $\bar{C}$.

Słowa kluczowe: transport membranowy, termodynamika sieciowa, równania Kedem-Katchalsky'ego

Application of the network thermodynamics to interpretation of transport in a microsystems: transport of homogeneous solutions through polymeric membrane

Summary

The Kedem-Katchalsky equations, derived using symmetric and hybrid transformation of the Peusner's network transformation, to interpretation of transport through *Nephrophan* membrane of glucose aqueous solutions were employed. The values of R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} i P_{ij} ($i \neq j=1, 2$) coefficients were calculated. From these calculations it results that, the values of coefficients R_{12} , L_{11} and H_{11} are independent on concentration ($\bar{C}$). The values of residual coefficients are dependent on $\bar{C}$: values of coefficients P_{11} , L_{12} , L_{22} and H_{22} increases linearly, while values of coefficients R_{22} and P_{22} – hyperbolic decreases together with growth of $\bar{C}$. In turn the coefficient H_{12} is negative and coefficients P_{11} and P_{12} are positive. The values of these coefficients decreases together with growth of $\bar{C}$.

Key words: membrane transport, network thermodynamics, Kedem-Katchalsky equations

WSTĘP

Zastosowanie opracowanej przez Larsa Onsagera w latach 30-tych ubiegłego wieku i rozwijanie w latach następnych głównie przez Ilię Prigoginę'a i Aarona Katchalsky'ego liniowej termodynamiki nierównowagowej do modelowania i analizy układów biofizycznych, nastroczało przez wiele lat trudności natury formalnej [1, 2]. Układy biofizyczne,

z uwagi na ich złożoną strukturę, organizację i liczne sprzężenia, wykazują nieliniowe właściwości implikujące ich wyjątkowe zachowania, szczególnie w organizmach żywych [3]. W związku z tym, ich analizy nie można zredukować do badania modeli liniowych układów termodynamicznych [4].

Owe trudności skłoniły badaczy do poszukiwania sposobów interpretacji zjawisk obserwowanych w złożonych układach termodynamicznych. Jednym ze sposobów poszukiwania praktycznych sformułowań koniecznych i niezbędnych przy analizie takich układów były próby łączenia termodynamiki, termodynamiki nierównowagowej, teorii sieci elektrycznych, topologii i kinetyki chemicznej [5–8]. W takich warunkach narodziła się, w latach 70-tych ubiegłego wieku, termodynamika sieciowa.

Termin „termodynamika sieciowa” (*Network Thermodynamics*, NT) i ogólne jej zasady, w tym podstawowe prawa i symbolika, zostały opracowane przez profesora Aarona Katchalsky’ego przy udziale jego dwóch doktorantów Georga Ostera i Alana Perelsona w latach 70-tych ubiegłego wieku [7]. NT jest syntezą termodynamiki nierównowagowej, teorii obwodów elektrycznych, teorii grafów i geometrii różniczkowej [7–9]. W najogólniejszym ujęciu NT umożliwia wgląd do topologii układu i analizę dynamiki nierównowagowych procesów transportu masy, ładunku, energii i informacji. Praktyczne zastosowanie NT opiera się na metodzie „grafu połączeń” (*bond graph method*) opracowanej przez Playtnera [10] i wprowadzona do termodynamiki przez Ostera, Perelsona i Katchalsky’ego [7] oraz metodzie Peusnera, wykorzystującej symbolikę i teorię obwodów elektrycznych [11]. Obydwie metody są równoważne [9, 12]. Metoda termodynamiki sieciowej jest wykorzystywana do fenomenologicznego opisu układów dynamicznych o różnej naturze. Jest używana w różnych dziedzinach biofizyki, biochemii, elektrochemii czy inżynierii chemicznej [np. 13–18].

Główna idea NT Ostera, Perelsona i Katchalsky’ego oparta jest na kombinacji zasad termodynamiki i termodynamiki nierównowagowej z koncepcjami topologii i teorii sieci [7]. Szczegółowy opis tej termodynamiki jest przedstawiony w kilku opracowaniach [np. 3, 7–9, 12, 13, 15]. Na potrzeby tego opracowania naszkicowane zostaną tylko podstawowe idee NT Ostera, Perelsona i Katchalsky’ego. Idea tej termodynamiki jest realizowana w praktyce za pomocą prostych i intuicyjnych notacji graficznych, opartych na metodzie łączenia grafów [7, 15].

Ta metoda polega na mentalnym dzieleniu złożonego układu termodynamicznego na proste wyidealizowane elementy o znanych właściwościach,

a następnie na ich wiązaniu w sieć, przy pomocy łączników. Łączniki są wyidealizowanymi kanałami przenoszącymi moc, natychmiast i bez strat. Procedura tworzenia sieci w systemie wykorzystuje zasady zachowania, ograniczenia topologiczne oraz związki przyczynowo-skutkowe. Sieć otrzymana w taki sposób, nazywana związanym grafem (*graph bond*), ilustruje procesy konwersji i przenoszenia energii w systemie. NT Ostera, Perelsona i Katchalsky’ego jest szczególnie przydatna do analizy sprzężonych, nieliniowych i czasowo-zależnych procesów w niejednorodnych ośrodkach. Końcowy etap tworzenia formalizmu NT, polega na przejściu z wizualnej reprezentacji w postaci związanego grafu do analitycznej reprezentacji procesu.

Metoda związanego grafu dotyczy dwóch zmiennych dynamicznych: uogólnione siły czynne (*effort*, e) oraz uogólnione przepływy (*flow*, f) [7, 15]. Podstawowymi elementami, wykorzystywanymi do budowy sieci termodynamicznych są: uogólniony rezystor (Z), czyli element dyssypatywy, uogólniony kondensator (C), tj. element przechowujący energię potencjalną, przetwornik (TD), memrystor czyli rezystor z pamięcią (MZ) oraz źródło energii (S) [7, 9, 15, 19, 20]. Elementy są związane w sieci z łącznikami. Łączniki grafu stają się zorientowane przez dodanie półstrzałek do każdego łącznika. Półstrzałki wskazują znak konwersji dla dodatniego przepływu energii. Każdy łącznik w sieci jest zasocjowany z parą skonjugowanych zmiennych obydwu typów i mogą być reprezentowane w ten sposób przez wektor ze składnikami (e_i , f_i). Iloczyn siły czynnej i przepływu związany z danym łącznikiem jest równy mocy, która przez nie przechodzi. Te punkty, gdzie kilka łączników spotyka się, są węzłami sieci.

Są dwa typy węzłów, jeden z nich reprezentuje uogólnione połączenie równoległe (zerowy węzeł) i drugi reprezentujący uogólnienie szeregowo (węzeł jedynkowy) [7]. Węzły są idealnymi połączeniami, w ten sposób moc nie jest akumulowana ani nie ulega dyssypacji. Stąd złącza przestrzegają pewnych warunków topologicznych w postaci praw Kirchhoffa. Zerowy węzeł spełnia prądowe prawo Kirchhoffa (KLC), a jedynkowy węzeł spełnia napięciowe prawa Kirchhoffa (KLV) [7, 15].

Jak już wspomniano, Leonardo Peusner do opracowania swojej wersji NT, wykorzystał do analizy układów termodynamicznych termodynamikę nierównowagową oraz symbolikę i teorię obwodów elektrycznych [6, 11, 21–25]. Koncepcję NT przedstawił w pracy [6]. W kolejnych pracach [21–25] idee te rozwija, stosując idee NT do układów przetwarzających energię [21, 23], układów i procesów mem-

branowych [22], ruchów Browna [24] oraz reakcji chemicznych z dyfuzją [25]. W pracy [21] wprowadził parametr Q (energy coupling parametr), który służy do badania sprawności i stabilności układów fizycznych i biologicznych, przetwarzających energię. W pracy [22] pokazał sposoby transformowania liniowych równań Onsagera przy pomocy opisów hybrydowych. Pokazał także sposoby wyprowadzania równań Kedem-Katchalsky'ego poprzez szereg transformacji sieciowych. Wybrane wyniki tych rozważań przytoczymy w kolejnym rozdziale.

Celem pracy jest rozwinięcie termodynamiki sieciowej Peusnera (*Peusner's Network Thermodynamics*, NTP) na układy membranowe, w których transport odbywa się w warunkach polaryzacji stężeniowej. Praca jest zorganizowana następująco. W pierwszej części zostanie przedstawiona NTP transportu membranowego, odbywającego się w warunkach jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę. W części drugiej omówiono zastosowania praktyczne NTP, a w szczególności pokazano jak można wyprowadzić transformowane równania Kedem-Katchalsky'ego z NTP, dla warunków jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę. W kolejnej części przedstawiono obliczenia współczynników klasycznych i zmodyfikowanych występujących w macierzach $[R]$, $[L]$, $[H]$ i $[P]$. Pracę kończą wnioski.

PODSTAWOWE ZAŁOŻENIA TERMODYNAMIKI SIECIOWEJ PEUSNERA

Punktem wyjścia w termodynamice sieciowej Peusnera jest liniowa termodynamika nierównowagowa Onsagera (*Linear Nonequilibrium Thermodynamics*, LNET) [22]. Podstawową funkcją matematyczną LNET jest szybkość „nieodwracalnej” produkcji entropii, $\dot{\varphi} = d_i S/dt$ lub funkcja dyssypacji $\Phi = T\dot{\varphi}$, która opisuje rozpraszanie energii swobodnej w jednostce czasu. Dla procesów nieodwracalnych zarówno $\dot{\varphi}$ jak i Φ są dodatnie. Funkcja dyssypacji jest podstawową wielkością wykorzystywaną do analizy różnych procesów izotermicznych, w tym także procesów transportu membranowego [1]. Można ją wyrazić w postaci sumy iloczynów i -tych przepływów (J_i) oraz i -tych sił (X_i) termodynamicznych

$$\Phi = \sum_i J_i X_i > 0 \quad (1)$$

Przepływy i siły termodynamiczne występujące w powyższym równaniu są związane równaniem fenomenologicznym, które można zapisać w postaci

$$X_i = \sum_k R_{ik} J_k \quad (2)$$

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad (3)$$

gdzie: R_{ik} – uogólnione współczynniki oporu, L_{ik} – uogólnione współczynniki przewodnictwa.

Analogicznie jak w pracach [21, 22], rozpatrzmy przedstawioną na ryc. 1 skrzynkę ilustrującą dwukierunkowy dwuport, posiadający pojedyncze wejście dla przepływu J_1 i sprzężonej siły X_1 oraz pojedyncze wyjście dla przepływu J_2 i siły X_2 . Obydwa przepływy są zdefiniowane jako wchodzące do skrzynki, z tym, że obydwie porty mogą stawać się wyjściami przez odwrócenie kierunku przepływu. Liniowy dwuport można opisać przy pomocy równań fenomenologicznych (2) z dwoma niezależnymi i dwoma zależnymi zmiennymi. Korzystając z równania (2) otrzymujemy

$$\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \end{bmatrix} = [R] \begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \end{bmatrix} \quad (4)$$

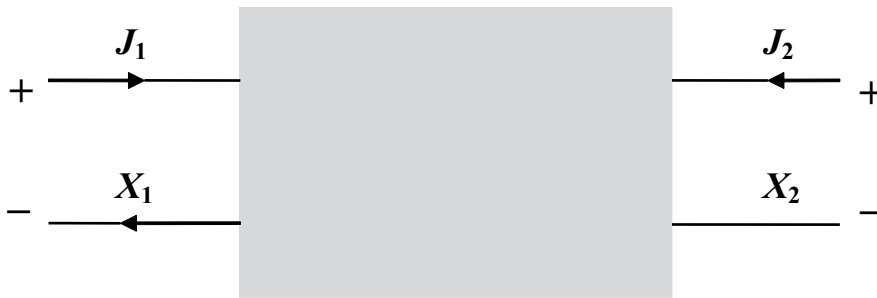
$$\text{gdzie: } [R] = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{bmatrix} \quad (4a)$$

W powyższych równaniach nie ma wymogu spełnienia relacji symetrii $R_{12} = R_{21}$. Jeśli równania (4) i (4a) nie są przemienne, mają coś wspólnego z termodynamiką Onsagera z uwagi na fakt, że pary (X_1, J_1) i (X_2, J_2) są sprzężone do każdego z nich. Termodynamika sieciowa reprezentuje te równania przez uśrednione liniowe rezystancje, źródła siły i źródła przepływów powiązanych zgodnie do równań Kirchhoffa. Jednym z podstawowych rezultatów jest to, że równania (4) i (4a) można przetransformować podczas utrzymywania sprzężonej natury tych sił i przepływów. Korzystając z równania (3) otrzymujemy

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \end{bmatrix} = [L] \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \end{bmatrix} \quad (5)$$

$$\text{gdzie: } [L] = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \quad (5a)$$

Znowu zakładamy, że nie ma wymogu spełnienia relacji symetrii $L_{12} = L_{21}$ nawet wtedy, gdy używamy notacji typu Onsagera. Można również otrzymać



RYC. 1. Ogólna reprezentacja liniowego dwu-portu składającego się z dwóch przepływów i dwóch sił: dodatni kierunek przepływu jest skierowany do skrzynki. Odpowiednia definicja końcowego portu wymaga, aby przepływ wchodził do dodatniego terminalu (+) i był równy przepływowi wychodzącemu z węzła ujemnego (–) [22]

FIG. 1. General linear two port representation of a two flow two force system: the positive direction of flow is into box. The consistent definition of the terminal port requires that the flow going into positive terminal (+) equals the flow leaving the negative (–) node [22]

dwie dodatkowe sieci równań, które można otrzymać przy pomocy technik termodynamiki sieciowej

$$\begin{bmatrix} X_1 \\ J_2 \end{bmatrix} = [H] \begin{bmatrix} J_1 \\ X_2 \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$\text{gdzie: } [H] = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \quad (6a)$$

oraz

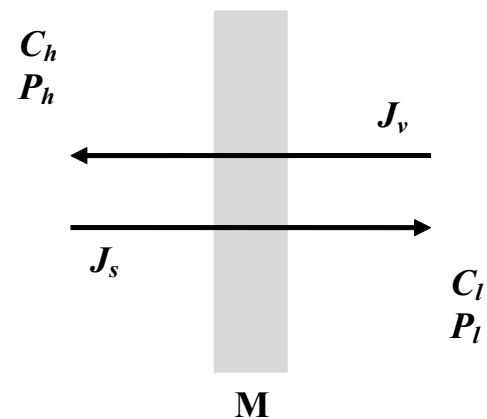
$$\begin{bmatrix} J_1 \\ X_2 \end{bmatrix} = [P] \begin{bmatrix} X_1 \\ J_2 \end{bmatrix} \quad (7)$$

$$\text{gdzie: } [P] = \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} \\ P_{21} & P_{22} \end{bmatrix} \quad (7a)$$

Równania (6) i (7) są „hybrydowe” bo mieszają siły i przepływy jako zmienne, ale podobnie jak równania (4) i (5) prowadzą do dwu-portowej reprezentacji.

ZASTOSOWANIA TERMODYNAMIKI SIECIOWEJ PEUSNERA

Otrzymane wyniki w postaci równań (4)–(7) można zastosować do wyprowadzenia równań Kedem-Katchalsky’ego przy pomocy transformacji sieci termodynamicznych, podobnie jak to uczyniono w pracy [7]. Równania K-K są podstawowymi narzędziami badawczymi transportu membranowego



RYC. 2. Schemat układu jedno-membranowego: M – membrana, J_v – strumień objętościowy, J_s – strumień solutu, C_h i C_l ($C_h > C_l$) – stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę, P_h i P_l ($P_h > P_l$) – ciśnienia hydrostatyczne

FIG. 2. Scheme of the single-membrane system: M – membrane, J_v – volume flux, J_s – solute flux, C_h i C_l ($C_h > C_l$) – concentrations of solutions separated by membrane, P_h i P_l ($P_h > P_l$) – hydrostatic pressures

w układzie przedstawionym na ryc. 2. W warunkach jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę, ich klasyczna postać jest następująca

$$J_v = L_p \Delta P - L_p \sigma \Delta \pi \quad (8)$$

$$J_s = \omega \Delta \pi + \bar{C} (1 - \sigma) J_v \quad (9)$$

W równaniach tych J_v oznacza strumień objętościowy, a J_s – strumień solutu przez membranę w warunkach jednorodności roztworów. Z kolei L_p , σ oraz ω oznaczają odpowiednio współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej, odbicia oraz przepuszczalności solutu. Pierwszy człon prawej strony równania (8) jest objętościowym strumieniem hydraulicznym, a drugi – objętościowym strumieniem osmotycznym. Pierwszy człon równania (9) opisuje strumień dyfuzyjny, a drugi – strumień adwekcyjny. $\Delta P = P_k - P_l$ jest różnicą ciśnień hydrostatycznych (P_h , P_l oznacza wyższą i niższą wartość ciśnienia hydrostatycznego). $\Delta \pi = RT(C_h - C_l)$ jest różnicą ciśnień osmotycznych (RT oznacza iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej, natomiast C_h i C_l – stężenia roztworów). $\bar{C} = (C_h - C_l)[\ln(C_h C_l^{-1})]^{-1} \approx \frac{1}{2}(C_h + C_l)$ jest średnim stężeniem solutu w membranie. Wartości liczbowe współczynników L_p , σ oraz ω można wyznaczyć w serii niezależnych eksperymentów [1].

Przy pomocy prostych manipulacji algebraicznych, równania (8) i (9) można przekształcić do postaci [11, 21, 22]

$$\Delta P - \Delta \pi = \frac{\bar{C}(1 - \sigma)^2 L_p + \omega}{L_p \omega} J_v - \frac{1 - \sigma}{\omega} J_s \quad (10)$$

$$\frac{\Delta \pi}{\bar{C}} = -\frac{1 - \sigma}{\omega} J_v + \frac{1}{\bar{C}\omega} J_s \quad (11)$$

Powyższy układ równań, stanowiący jedną z postaci transformowanych równań Kedem-Katchalsky'ego dla warunków jednorodności roztworów, można zapisać w postaci równania macierzowego (11, 21, 22)

$$\begin{bmatrix} \Delta P - \Delta \pi \\ \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \end{bmatrix} = [R] \begin{bmatrix} J_v \\ J_s \end{bmatrix} \quad (12)$$

gdzie: $[R]$ jest macierzą współczynników R_{ij} (oporowych) dla warunków jednorodności roztworów daną wyrażeniem

$$[R] = \begin{bmatrix} \frac{\bar{C}(1 - \sigma)^2 L_p + \omega}{L_p \omega} & \frac{\sigma - 1}{\omega} \\ \frac{\sigma - 1}{\omega} & \frac{1}{\bar{C}\omega} \end{bmatrix} \quad (12a)$$

Porównując równania (4a) i (12a) otrzymujemy

$$R_{11} = \frac{\bar{C}(1 - \sigma)^2 L_p + \omega}{L_p \omega} \quad (12b)$$

$$R_{12} = \frac{\sigma - 1}{\omega} = R_{21} \quad (12c)$$

$$R_{22} = \frac{1}{\bar{C}\omega} \quad (12d)$$

Proste przekształcenia algebraiczne pozwalają zapisać równania (8) i (9) w postaci [11, 21, 22]

$$J_v = L_p (\Delta P - \Delta \pi) + \bar{C}(1 - \sigma) L_p \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \quad (13)$$

$$J_s = \bar{C}(1 - \sigma) L_p (\Delta P - \Delta \pi) + \bar{C}[\omega + \bar{C}(1 - \sigma)^2 L_p] \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \quad (14)$$

Powyższy układ równań, jest kolejną postacią transformowanych równań Kedem-Katchalsky'ego dla warunków polaryzacji stężeniowej, który można zapisać w postaci równania macierzowego

$$\begin{bmatrix} J_v \\ J_s \end{bmatrix} = [L] \begin{bmatrix} \Delta P - \Delta \pi \\ \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \end{bmatrix} \quad (15)$$

gdzie: $[L]$ jest macierzą współczynników L_{ij} (przewodnictwa) dla warunków jednorodności roztworów daną wyrażeniem

$$[L] = \begin{bmatrix} L_p & \bar{C}(1 - \sigma) L_p \\ \bar{C}(1 - \sigma) L_p & \bar{C}[\omega + \bar{C}(1 - \sigma)^2 L_p] \end{bmatrix} \quad (15a)$$

Porównując równania (4a) i (15a) otrzymujemy

$$L_{11} = L_p \quad (15b)$$

$$L_{12} = \bar{C}(1 - \sigma) L_p = L_{21} \quad (15c)$$

$$L_{22} = \bar{C}[\omega + \bar{C}(1 - \sigma)^2 L_p] \quad (15d)$$

Przy pomocy prostych manipulacji algebraicznych, równania (8) i (9) można przekształcić do postaci (11, 21, 22)

$$\Delta P - \Delta \pi = \frac{1}{L_p} J_v - (1 - \sigma) \bar{C} \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \quad (16)$$

$$J_s = \bar{C}(1 - \sigma) J_v + \bar{C}\omega \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \quad (17)$$

Powyższy układ równań, stanowiący jedną z postaci transformowanych równań Kedem-Katchalsky'ego, można zapisać w postaci równania macierzowego (11, 21, 22)

$$\begin{bmatrix} \Delta P - \Delta \pi \\ J_s \end{bmatrix} = [H] \begin{bmatrix} J_v \\ \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \end{bmatrix} \quad (18)$$

gdzie: $[H]$ jest macierzą współczynników H_{ij} dla warunków jednorodności roztworów daną wyrażeniem

$$[H] = \begin{bmatrix} \frac{1}{L_p} & -(1-\sigma)\bar{C} \\ (1-\sigma)\bar{C} & \bar{C}\omega \end{bmatrix} \quad (18a)$$

Porównując równania (4a) i (18a) otrzymujemy

$$H_{11} = \frac{1}{L_p} \quad (18b)$$

$$H_{12} = (\sigma - 1)\bar{C} = -H_{21} \quad (18c)$$

$$H_{22} = \bar{C}\omega \quad (18d)$$

Przy pomocy prostych manipulacji algebraicznych, równania (8) i (9) można przekształcić do postaci (11, 21, 22)

$$J_v = \frac{L_p \omega}{\omega + L_p(1-\sigma)^2 \bar{C}} (\Delta P - \Delta \pi) + \quad (19)$$

$$+ \frac{L_p(1-\sigma)}{\omega + L_p(1-\sigma)^2 \bar{C}} J_s$$

$$\frac{\Delta \pi}{\bar{C}} = -\frac{(1-\sigma)L_p}{\omega + L_p(1-\sigma)^2 \bar{C}} (\Delta P - \Delta \pi) + \quad (20)$$

$$+ \frac{1}{\bar{C}[\omega + L_p(1-\sigma)^2 \bar{C}]} J_s$$

Powyższy układ równań, stanowiący jedną z postaci transformowanych równań Kedem-Katchalsky'ego, można zapisać w postaci równania macierzowego (11, 21, 22)

$$\begin{bmatrix} J_v \\ \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \end{bmatrix} = [P] \begin{bmatrix} \Delta P - \Delta \pi \\ J_s \end{bmatrix} \quad (21)$$

gdzie: $[P]$ jest macierzą współczynników P_{ij} dla warunków jednorodności roztworów daną wyrażeniem

$$[P] = \begin{bmatrix} \frac{L_p \omega}{\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p} & \frac{L_p(1-\sigma)}{\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p} \\ -\frac{L_p(1-\sigma)}{\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p} & \frac{1}{\bar{C}[\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p]} \end{bmatrix} \quad (21a)$$

lub

$$[P] = \frac{1}{\frac{\bar{C}\omega}{L_p} + \bar{C}^2(1-\sigma)^2} \begin{bmatrix} \bar{C}\omega & \bar{C}(1-\sigma) \\ -\bar{C}(1-\sigma) & \frac{1}{L_p} \end{bmatrix} \quad (21b)$$

Porównując równania (4a) i (21a) otrzymujemy

$$P_{11} = \frac{L_p}{\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p} \quad (21c)$$

$$P_{12} = \frac{L_p(1-\sigma)}{\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p} = -P_{21} \quad (21d)$$

$$P_{22} = \frac{1}{\bar{C}[\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p]} \quad (21e)$$

Występujące w równaniach (12b-d), (15b-d), (18b-d) oraz (21c-e) współczynniki L_p , σ , i ω określają właściwości transportowe membrany. Dla tych współczynników spełnione są warunki $0 \leq L_p \leq (L_p)_{max}$, $0 \leq \sigma \leq 1$ oraz $0 \leq \omega \leq \omega_{max}$. Dla membrany nieselektywnej $L_p = (L_p)_{max}$, $\sigma = 0$ oraz $\omega = \omega_{max}$. Membranę półprzepuszczalną charakteryzuje $L_p > 0$, $\sigma = 1$ oraz $\omega = 0$. Z kolei dla membrany selektywnej $L_p > 0$, $0 < \sigma < 1$ oraz $\omega > 0$. Rozpatrzmy przypadek membrany nieselektywnej. Dla takiej membrany równania (12b-d), (15b-d), (18b-d) oraz (21c-e) przyjmą postać $R_{11} = [\bar{C}(L_p)_{max} + \omega_{max}][L_p)_{max} \omega_{max}]^{-1}$, $R_{12} = -(\omega_{max})^{-1}$, $R_{22} = (\bar{C}\omega_{max})^{-1}$, $L_{11} = (L_p)_{max}$, $L_{12} = \bar{C}(L_p)_{max}$, $L_{22} = \bar{C}[\omega_{max} + \bar{C}(L_p)_{max}]$, $H_{11} = [(L_p)_{max}]^{-1}$, $H_{12} = \bar{C}$, $H_{22} = \bar{C}\omega_{max}$, $P_{11} = [(L_p)_{max} \omega_{max}][\omega_{max} + \bar{C}(L_p)_{max}]^{-1}$, $P_{12} = (L_p)_{max}[\omega_{max} + \bar{C}(L_p)_{max}]^{-1}$, $P_{22} = \{\bar{C}[\omega_{max} + \bar{C}(L_p)_{max}]\}^{-1}$. Dla membrany półprzepuszczalnej wartości równą zero przyjmują współczynniki L_{11} , L_{12} , L_{22} , H_{11} , H_{12} i H_{22} . Z kolei w wyrażeniach dla współczynników R_{11} , R_{12} , R_{22} , P_{11} , P_{12} i P_{22} i membrany półprzepuszczalnej występują zerowe mianowniki. W związku z tym przedstawiony formalizm jest słuszny jedynie dla membran nieselektywnych i selektywnych.

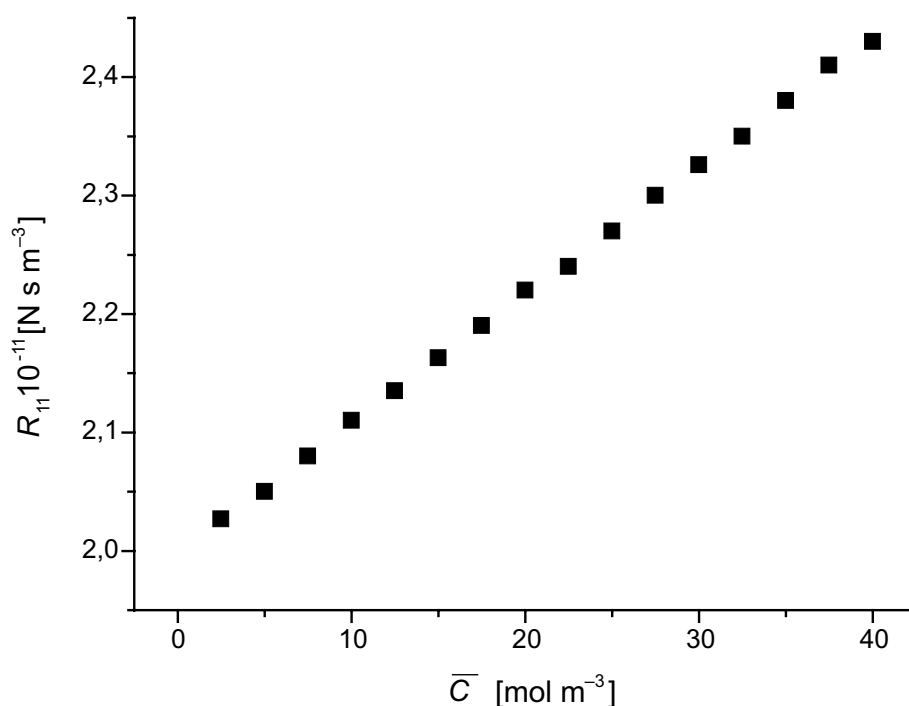
WYNIKI OBLICZEŃ I DYSKUSJA

W celu obliczenia współczynników występujących w macierzach $[R]$, $[L]$, $[H]$ oraz $[P]$ weźmy pod uwagę równania (12b–d), (15b–d), (18b–d) oraz (21c–e). Po prawej stronie tych równań występują współczynniki przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ), przepuszczalności dyfuzyjnej (ω) wyznaczane w warunkach jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę oraz tzw. średnie stężenie roztworu w membranie ($\bar{C}$). Owe wielkości wynikają z formalizmu Kedem i Katchalsky'ego, którego podstawę stanowią równania (8) i (9). Założenie o jednorodności roztworów jest realizowane przy pomocy intensywnego mieszania roztworów przez mieszadła mechaniczne, umieszczone w układzie pomiarowym po obydwu stronach membrany [31]. Dla membrany polimerowej *Nephrophan* i wodnych roztworów glukozy o stężeniach od $C_h=5 \text{ mol m}^{-3}$ do $C_h=80 \text{ mol m}^{-3}$ i ustalonym stężeniu $C_l=0 \text{ mol m}^{-3}$, wartość tych współczynników jest niezależna od stężenia roztworów i wynosi: $L_p=5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\sigma=0,068$ i $\omega=0,8 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Przytoczone wartości wskazują, że membrana *Nephrophan* wykazuje cechy selektywności, ponie-

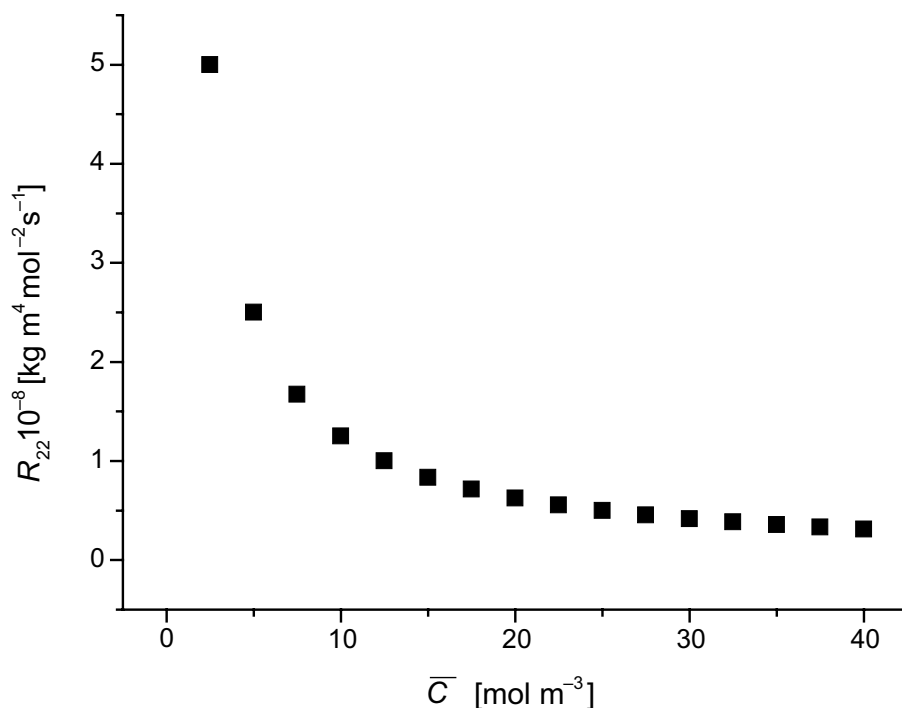
waż $L_p > 0$, $0 < \sigma < 1$ oraz $\omega > 0$. Wykorzystując powyższe dane oraz równania (12b), (12c) i (12d) obliczono wartości współczynników R_{11} , R_{12} i R_{22} , a przy pomocy równań (15b), (15c) i (15d) – wartości współczynników L_{11} , L_{12} i L_{22} . Z kolei współczynniki H_{11} , H_{12} i H_{22} obliczono na podstawie równań (18b), (18c) i (18d), a współczynniki P_{11} , P_{12} i P_{22} – na podstawie równań (21c), (21d) i (21e).

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że wartość współczynników R_{12} , L_{11} i H_{11} jest niezależna od stężenia. W związku z tym ich wartość jest stała i wynosi odpowiednio $R_{12}=-1,16 \times 10^9 \text{ N s mol}^{-1}$, $L_{11}=5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$ i $H_{11}=2 \times 10^{11} \text{ N s m}^{-3}$. Wartość pozostałych współczynników jest zależna od stężenia roztworów ($\bar{C}$), co ilustrują ryciny od 2 do 10. Z ryc. 3, 5, 6 i 8 wynika, że wartość współczynników P_{11} , L_{12} , L_{22} i H_{22} rośnie liniowo wraz ze wzrostem $\bar{C}$. Dane przedstawione na ryc. 4 i 10 pokazują, że wartości współczynników R_{22} i P_{22} maleją hiperbolicznie wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}$. W przeciwieństwie do pozostałych współczynników, współczynnik H_{12} przyjmuje wartości ujemne malejące liniowo wraz ze wzrostem $\bar{C}$. Z kolei współczynniki P_{11} i P_{12} przyjmują wartości dodatnie, także malejące liniowo wraz ze wzrostem $\bar{C}$.



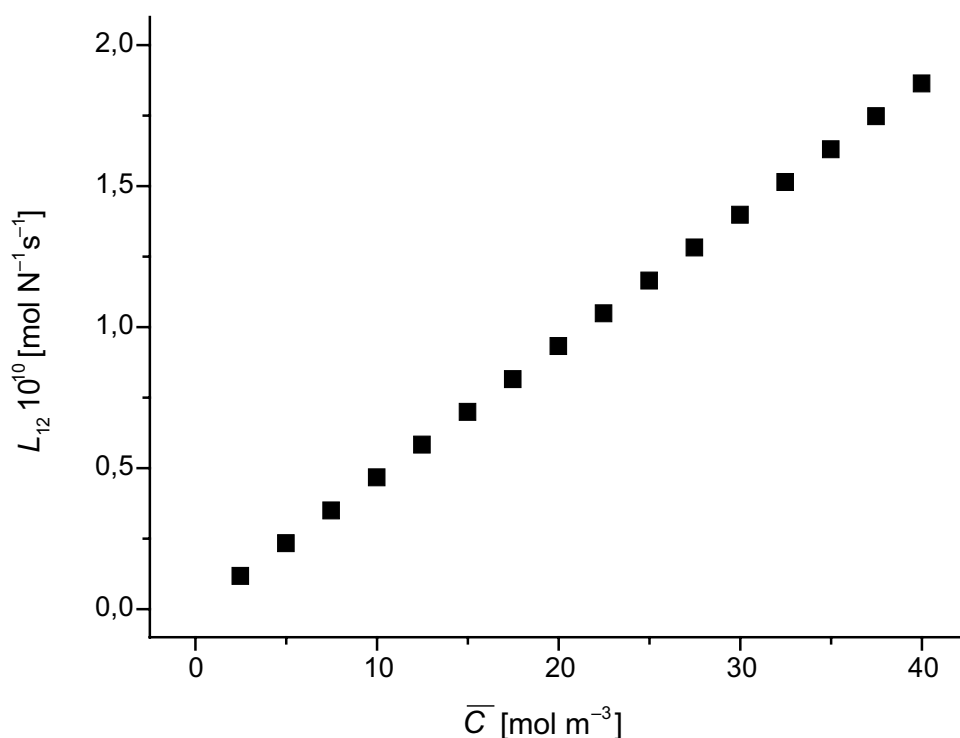
RYC. 3. Graficzna ilustracja zależności $R_{11}=f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy. Wartości współczynnika R_{11} obliczono na podstawie równania (12b)

FIG. 3. Graphic illustration of dependence $R_{11}=f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions. Values of the coefficient R_{11} it was calculated on the basis of equation (12b)



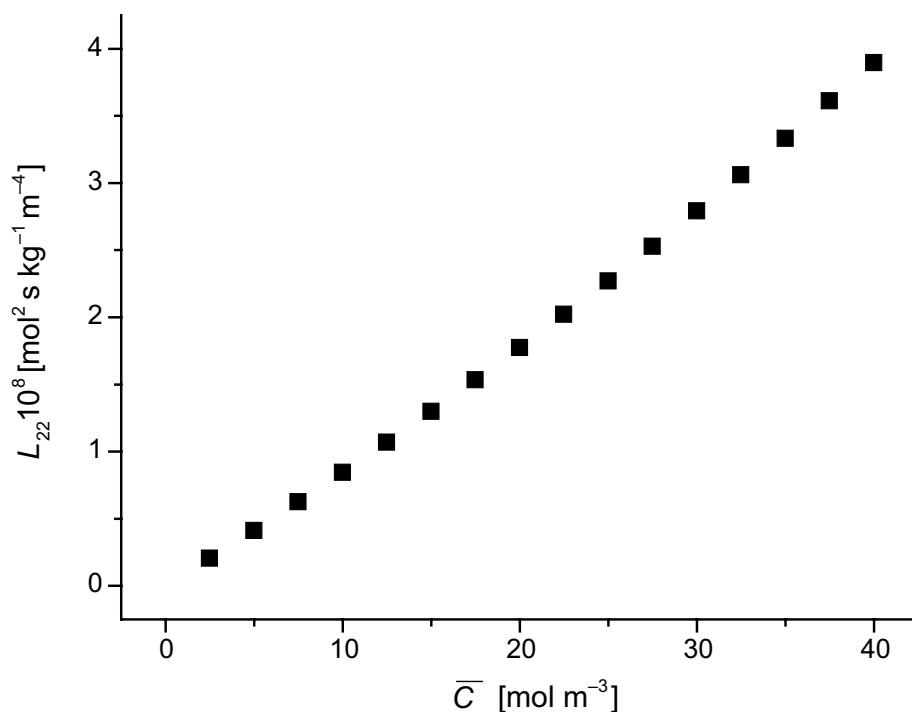
RYC. 4. Graficzna ilustracja zależności $R_{22}=f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy. Wartości współczynnika R_{22} obliczono na podstawie równania (12d)

FIG. 4. Graphic illustration of dependence $R_{22}=f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions. Values of the coefficient R_{22} it was calculated on the basis of equation (12d)



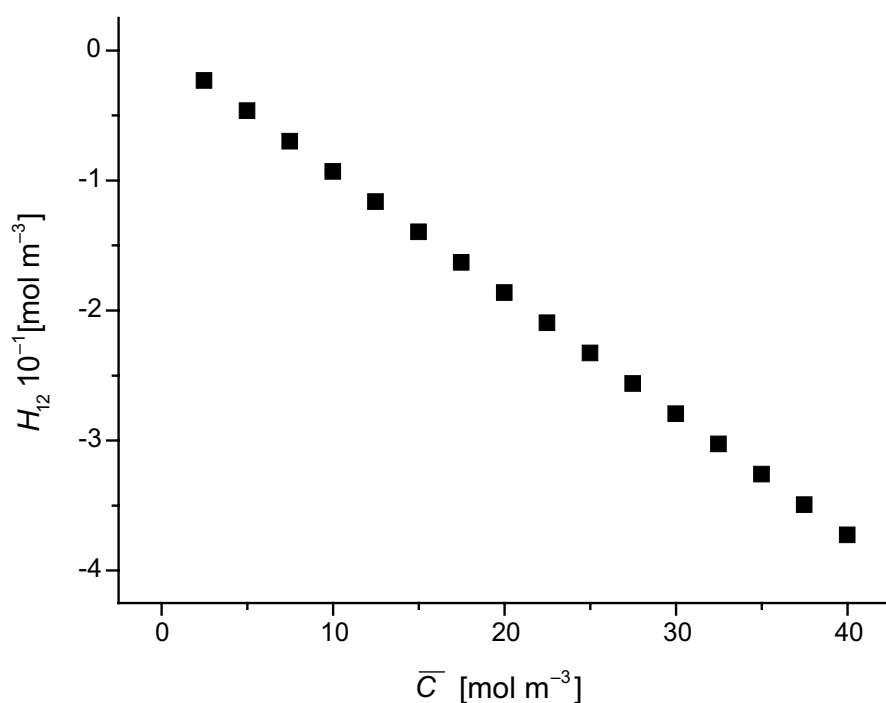
RYC. 5. Graficzna ilustracja zależności $L_{12}=f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy. Wartości współczynnika L_{12} obliczono na podstawie równania (15c).

FIG. 5. Graphic illustration of dependence $L_{12}=f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions. Values of the coefficient L_{12} it was calculated on the basis of equation (15c).



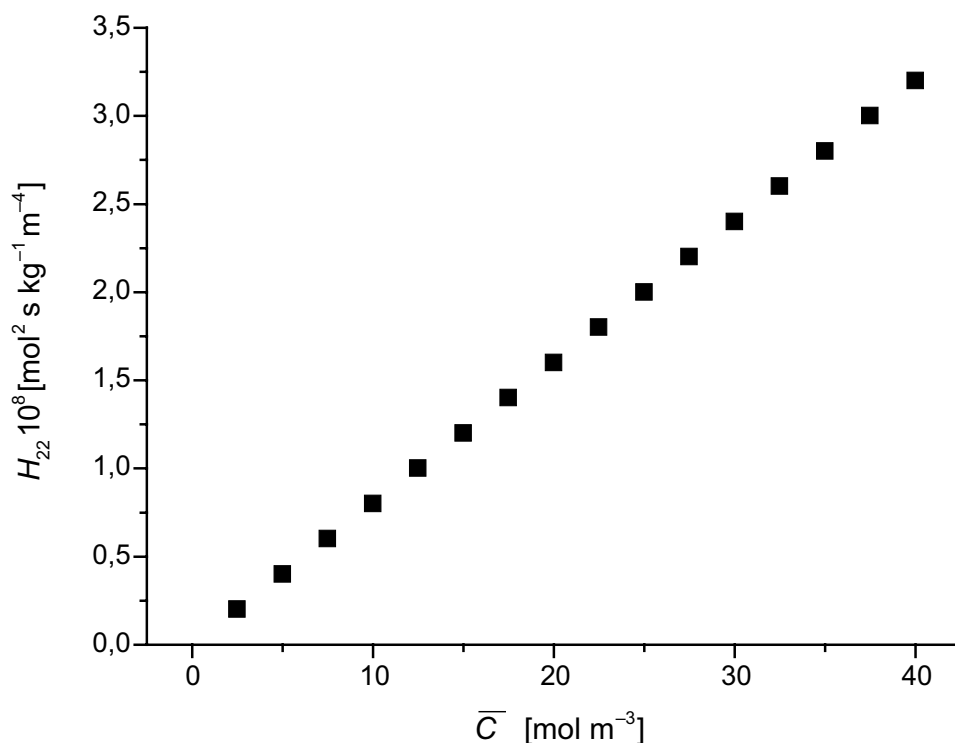
RYC. 6. Graficzna ilustracja zależności $L_{22}=f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy. Wartości współczynnika L_{22} obliczono na podstawie równania (15d)

FIG. 6. Graphic illustration of dependence $L_{22}=f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions. Values of the coefficient L_{22} it was calculated on the basis of equation (15d)



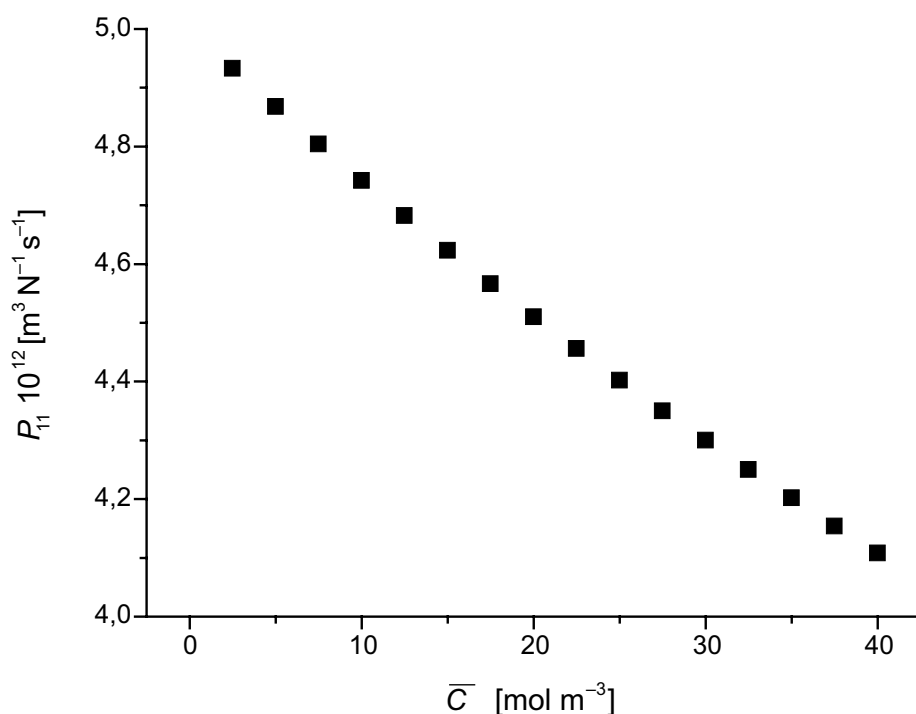
RYC. 7. Graficzna ilustracja zależności $H_{12}=f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy. Wartości współczynnika H_{12} obliczono na podstawie równania (18c)

FIG. 7. Graphic illustration of dependence $H_{12}=f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions. Values of the coefficient H_{12} it was calculated on the basis of equation (18c)



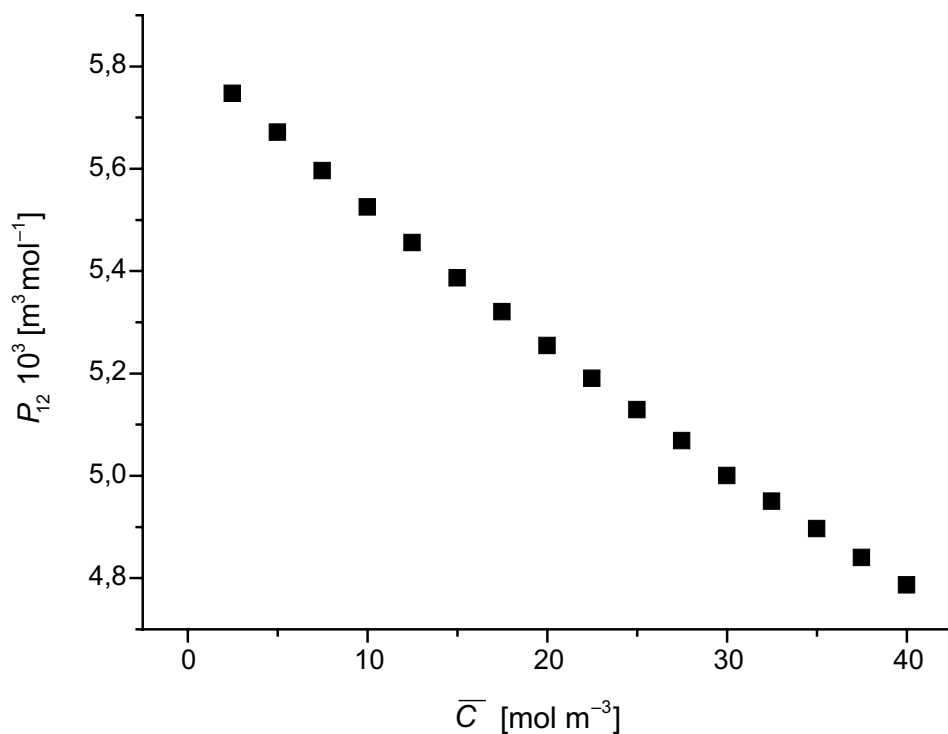
RYC. 8. Graficzna ilustracja zależności $H_{22}=f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy. Wartości współczynnika H_{22} obliczono na podstawie równania (18d)

FIG. 8. Graphic illustration of dependence $H_{22}=f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions. Values of the coefficient H_{22} it was calculated on the basis of equation (18d)



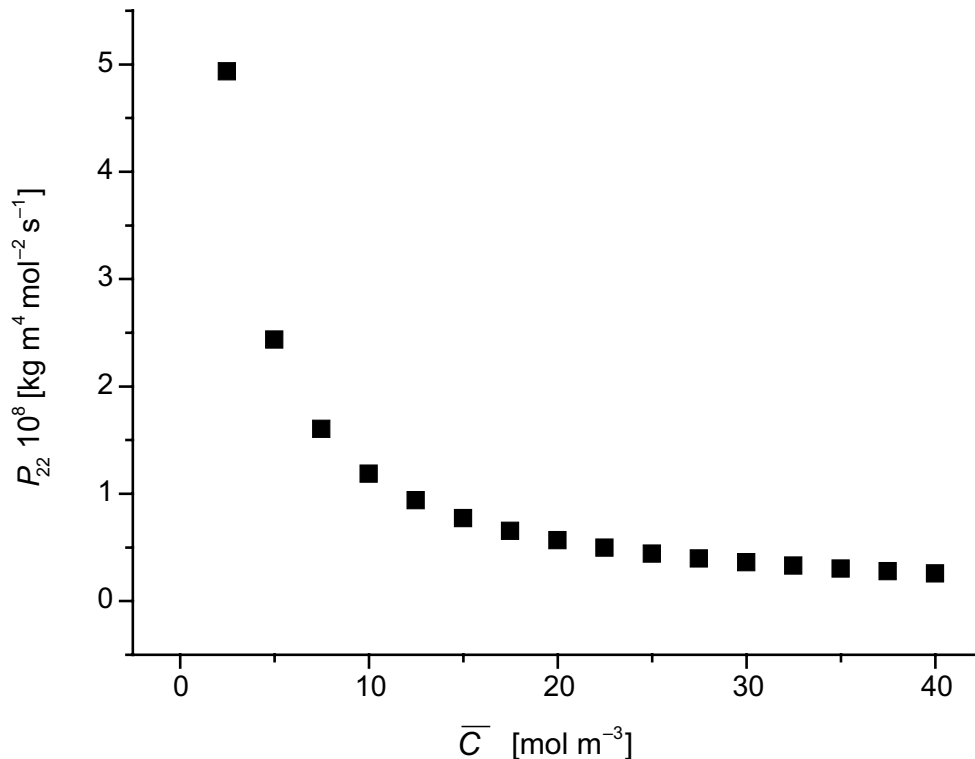
RYC. 9. Graficzna ilustracja zależności $P_{11}=f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy. Wartości współczynnika P_{11} obliczono na podstawie równania (21b)

FIG. 9. Graphic illustration of dependence $P_{11}=f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions. Values of the coefficient P_{11} it was calculated on the basis of equation (21b)



RYC. 10. Graficzna ilustracja zależności $P_{12}=f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy. Wartości współczynnika P_{12} obliczono na podstawie równania (21c)

FIG. 10. Graphic illustration of dependence $P_{12}=f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions. Values of the coefficient P_{12} it was calculated on the basis of equation (21c)



RYC. 11. Graficzna ilustracja zależności $P_{22}=f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy. Wartości współczynnika P_{22} obliczono na podstawie równania (21d)

FIG. 11. Graphic illustration of dependence $P_{22}=f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions. Values of the coefficient P_{22} it was calculated on the basis of equation (21d)

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski.

1. Współczynniki R_{12} , L_{11} i H_{11} przyjmują wartości stałe i niezależne od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę.

2. Wartości współczynników P_{11} , L_{12} , L_{22} i H_{22} rosną liniowo, a współczynników R_{22} i P_{22} maleją hiperbolicznie wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}$.

3. Współczynnik H_{12} przyjmuje wartości ujemne, a współczynniki P_{11} i P_{12} wartości dodatnie, malejące liniowo wraz ze wzrostem $\bar{C}$.

LITERATURA

- [1] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics, Harvard Univ. Press, Cambridge, 1965.
- [2] BLUMENFELD L. A.: Problemy fizyki biologicznej. PWN Warszawa, 1978.
- [3] DEMIREL Y.: Nonequilibrium thermodynamics. Transport and rate processes in physical and biological systems. Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [4] NEWMAN S. A., FORGACS G.: Complexity and self-organization in biological development and evolution. W: Complexity in chemistry, biology and ecology, D.D. Bonvchev, D. Rouvaray red., Springer, Berlin 2005, 49–96.
- [5] MEIXNER J.: Network theory in its relation to thermodynamics. W: Proceedings of the symposium on generalized networks, J. Fox, red., Wiley Interscience, New York, 1966, 13–25.
- [6] PEUSNER L.: The principles of network thermodynamics and biophysical applications. Ph. D. Thesis, Harvard Univ., Cambridge, 1970.
- [7] OSTER G.F., PERELSON A., KATCHALSKY A.: Network thermodynamics. *Nature* (1971), 234, 393–399.
- [8] PERELSON A. S.: Network thermodynamics. *Biophys. J.* (1975), 15, 667–685.
- [9] MIKULECKY D.: The circle that never ends: can complexity be made simple? W: Complexity in chemistry, biology and ecology, D.D. Bonvchev, D. Rouvaray red., Springer, Berlin 2005, 97–153.
- [10] PLAYTNER H.: Analysis and design of engineering systems. MIT, Cambridge, 1961.
- [11] PEUSNER L.: Studies in network thermodynamics. Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [12] WÓDZKI R.: Termodynamika sieciowa. Interpretacja transportu membranowego. W: Membrany – teoria i praktyka, red. R. Wódzki, Wyd. Fund. Rozwoju Wyzd. Chemii UMK, Toruń, (2003), 124–163.
- [13] IMAI Y.: Network thermodynamics: analysis and synthesis of membrane transport system. *Japan. J. Physiol.* (1996), 46, 187–199.
- [14] IMAI Y.: Graphic modeling of epithelial transport system: causality of dissipation. *BioSystems* (2003), 70, 9–19.
- [15] KSENZEH O. S., PETROVA S. A.: Network thermodynamics may be of use for electrochemistry. In: Advances in mathematical modeling and simulation of electrochemical processes and oxygen depolarized cathodes and activated cathodes for chlor-alkali and chlorate processes. W: The Electrochemical Society, J.W. Van Zee, T.F. Fuller, P.C. Foller, F. Hine red. Pennington Inc, (1998), 132–139.
- [16] SOH K. C., HATZIMANIKATIS V.: Network thermodynamics in the post-genomic era. *Curr. Opinion Microbiol.* (2010), 13, 360–357.
- [17] PLASSON R., BRANDENBURG A., JULLIEN L., BERSINI H.: Autocatalyses.
- [18] WÓDZKI R.: Dyfuzyjno-wymienny transport jonów w modelach ścian komórkowych bakterii. Wyd. UMK, Toruń 1994.
- [19] OSTER G.F., AUSLANDER D.M.: The memristor: a new bond graph element. *J. Dyn. Sys. Meas. Contr.* (1972), 94, 249–252.
- [20] STRUKOV D. B., SNIDER G. S., STEWARD D. R., WILLIAMS R. S.: The missing memristor found. *Nature* (2008), 453, 80–83.
- [21] PEUSNER L.: Hierarchies of irreversible energy conversion systems: a network thermodynamics approach. I. Linear steady state without storage. *J. Theoret. Biol.* (1983), 102, 7–39.
- [22] PEUSNER L.: Hierarchies of irreversible energy conversion systems. II. Network derivation of linear transport equations. *J. Theoret. Biol.* (1985), 115, 319–335.
- [23] PEUSNER L.: Hierarchies of irreversible energy conversion processes. III. Why are Onsager equations reciprocal? The Euclidean geometry of fluctuation-dissipation space. *J. Theoret. Biol.* (1986), 122, 125–155.
- [24] PEUSNER L.: Network representation yielding the evolution of Brownian motion with multiple particle interaction. *Phys. Rev.* (1985), 32, 1237–1238.
- [25] PEUSNER L., MIKULECKY D. C., BUNOW B., CAPLAN S. R.: A network thermodynamic approach to hill and King-Altman reaction-diffusion kinetics. *J. Chem. Phys.* (1985), 83, 5559–5566.

- [26] BARRY P. H., DIAMOND J. M.: Effects of unstirred layers on membrane phenomena. *Physiol. Rev.* (1984), 64, 763–872.
- [27] ŚLĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* (1989), 34, 91–102.
- [28] DWORECKI K., ŚLĘZAK A., ORNAL-WĄSIK B., WĄSIK S.: Effect of hydrodynamic instabilities on solute transport in a membrane system. *J. Membr. Sci.* (2005), 265, 94–100.
- [29] BRYLL A.: Wpływ przepływów objętościowych na procesy reakcji stężeniowych warstw granicznych. *Dys. Dokt. Uniw. Śląski, Katowice* 2010.
- [30] GINZBURG B. Z., KATCHALSKY A.: The frictional coefficients of the flows of non-electrolytes through artificial membranes. *J. Gen. Physiol.* (1963), 47, 403–418.
- [31] ŚLĘZAK A., GRZEGORCZYN S., JASIŃSKA-ŚLĘZAK J., MICHALSKA-MAŁECKA K.: Natural convection as an asymmetrical factor of the transport through porous Membrane. *Transport in Porous Media* (2010), 84, 685–698.

Adres do korespondencji:

Prof. dr hab. Andrzej Ślęzak
Katedra Zdrowia Publicznego
Wydział Zarządzania, Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 36b
42-200 Częstochowa
tel. (034) 325 0395
tel./fax (034) 361 3876
e-mail: andrzejslezak@poczta.onet.pl

