

Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu membranowego: ocena współczynników oporowych membrany polimerowej w warunkach polaryzacji stężeniowej

ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego
Politechnika Częstochowska, Częstochowa

Streszczenie

Wyprowadzone w pracy równania Kedem-Katchalsky'ego, przy pomocy symetrycznych transformacji sieci termodynamicznych Peusnera, zastosowano do interpretacji transportu wodnych roztworów glukozy przez membranę *Nephrophan* w warunkach polaryzacji stężeniowej. Obliczono współczynniki R_{ij}^* ($i \neq j=1, 2$). Z obliczeń wynika, że wartość współczynników R_{11}^* , $R_{12}^*=R_{21}^*$ i R_{22}^* jest nieliniowo zależna zarówno od stężenia roztworów ($\bar{C}$) jak i od konfiguracji układu membranowego.

Słowa kluczowe: transport membranowy, termodynamika sieciowa Peusnera, równania Kedem-Katchalsky'ego, polaryzacja stężeniowa, współczynniki oporowe

Application of the network thermodynamics to interpretation of membrane transport: evaluation of the resistance coefficients of the polymeric membrane in polarization concentration conditions

Summary

The Kedem-Katchalsky equations, derived using symmetric transformation of the Peusner's network transformation, to interpretation of transport through *Nephrophan* membrane of glucose aqueous solutions in concentration polarization conditions were employed. The values of R_{ij}^* ($i \neq j=1, 2$) coefficients were calculated. From these calculations it results that, the values of coefficients R_{11}^* , $R_{12}^*=R_{21}^*$ and R_{22}^* are nonlinear dependent as well as on concentration of solutions ($\bar{C}$) and configuration of membrane system.

Key words: membrane transport, Peusner's network thermodynamics, Kedem-Katchalsky equations, concentration polarization, resistance coefficients

WSTĘP

Współczynniki oporowe membrany są jedną z czterech grup współczynników wynikających z termodynamiki sieciowej Peusnera (*Peusner's Network Thermodynamics*, NTP) [1]. Ich źródłem jest równanie fenomenologiczne Onsagera, które wiąże siły termodynamiczne (X_i) i przepływy (J_i) w następujący sposób

$$X_i = \sum_k R_{ik} J_k \quad (1)$$

gdzie: R_{ik} są uogólnionymi współczynnikami oporowymi. Powyższe równanie jest słuszne w warunkach jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę i wymaga, aby spełniona była relacja $R_{ik}=R_{ki}$. W przypadku dwukierunkowego dwuportu termodynamiki sieciowej Peusnera ($i=1, 2$), posiadającego pojedyncze wejście dla przepływu J_1 i sprzężonej z nim siły X_1 oraz pojedyncze wejście dla przepływu J_2 i sprzężonej z nim siły X_2 , równanie (1) można zapisać w następującej postaci

$$\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \end{bmatrix} = [R] \begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$\text{gdzie: } [R] = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{bmatrix} \quad (2a)$$

Należy zaznaczyć, że zgodnie z założeniami termodynamiki sieciowej nie ma wymogu spełnienia relacji symetrii $R_{12}=R_{21}$ (ryc. 1).

Jednym z podstawowych narzędzi badawczych transportu membranowego są równania Kedem-Katchalsky'ego [2]. W celu przystosowania ich do postaci zgodnej z równaniami (2) równaniami (2a), można dokonać ich transformacji, przy pomocy stosunkowo prostych manipulacji algebraicznych do postaci [1, 3]

$$\Delta P - \Delta \pi = \frac{\bar{C}(1-\sigma)^2 L_p + \omega}{L_p \omega} J_v - \frac{1-\sigma}{\omega} J_s \quad (3)$$

$$\frac{\Delta \pi}{\bar{C}} = -\frac{1-\sigma}{\omega} J_v + \frac{1}{\bar{C}\omega} J_s \quad (4)$$

gdzie: J_v i J_s oznaczają strumień odpowiednio objętościowy solutu przez membranę w warunkach jednorodności roztworów; L_p , σ oraz ω oznaczają odpowiednio współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej, odbicia oraz przepuszczalności solutu; $\Delta P = P_h - P_l$ jest różnicą ciśnień hydrostatycznych (P_h , P_l oznacza wyższą i niższą wartość ciśnienia hydrostatycznego), a $\Delta \pi = RT(C_h - C_l)$ – różnicą ciśnień osmotycznych (RT oznacza iloczyn stałej gazowej a 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. Należy zaznaczyć, że wartości liczbowe współczynników L_p , σ oraz ω można wyznaczyć w serii niezależnych eksperymentów [2].

Powyższy układ równań, stanowiący jedną z postaci transformowanych równań Kedem-Katchalsky'ego dla warunków jednorodności roztworów, można zapisać w postaci równania macierzowego [1, 3]

$$\begin{bmatrix} \Delta P - \Delta \pi \\ \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \end{bmatrix} = [R] \begin{bmatrix} J_v \\ J_s \end{bmatrix} \quad (5)$$

gdzie: $[R]$ jest macierzą współczynników oporowych dla warunków jednorodności roztworów daną wyrażeniem

$$[R] = \begin{bmatrix} \frac{\bar{C}(1-\sigma)^2 L_p + \omega}{L_p \omega} & \frac{\sigma - 1}{\omega} \\ \frac{\sigma - 1}{\omega} & \frac{1}{\bar{C}\omega} \end{bmatrix} \quad (5a)$$



RYC. 1. Ogólna reprezentacja liniowego dwu-portu składającego się z dwóch przepływów (J_1^* , J_2^*) i dwóch sił (X_1 , X_2) dla warunków polaryzacji stężeniowej. 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 (–) [1]

FIG. 1. General linear two port representation of a two flow (J_1^* , J_2^*) and two force (X_1 , X_2) system for the concentration polarization conditions. 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 [1]

Porównując równania (2a) i (5a) otrzymujemy

$$R_{11} = \frac{\bar{C}(1-\sigma)^2 L_p + \omega}{L_p \omega} \quad (5b)$$

$$R_{12} = \frac{\sigma - 1}{\omega} = R_{21} \quad (5c)$$

$$R_{22} = \frac{1}{\bar{C}\omega} \quad (5d)$$

Wartości współczynników R_{11} , $R_{12}=R_{21}$ i R_{22} , obliczone na podstawie równań 5b, 5c i 5d dla jednorodnych wodnych roztworów glukozy przenikających przez membranę *Nephrophan*, przedstawiono w poprzedniej pracy [4]. Z obliczeń wynika, że wartość współczynnika R_{12} jest niezależna od stężenia ($\bar{C}$). Wartość pozostałych współczynników jest zależna od $\bar{C}$: wartość współczynnika R_{11} rośnie liniowo, a wartość współczynnika R_{22} maleje hiperbolicznie wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}$.

Założenie o jednorodności roztworów można zrealizować w makroukładach fizykochemicznych, zapewniając intensywne mieszanie roztworów ograniczające polaryzację stężeniową. W związku z tym celem cyklu prac, które rozpoczyna ta praca jest rozwinięcie termodynamiki sieciowej Peusnera na układy membranowe, w których transport odbywa się w warunkach polaryzacji stężeniowej. W obecnej pracy rozpatrzony zostanie wpływ polaryzacji stężeniowej na wartość współczynników oporowych R_{11}^* , R_{12}^* , R_{21}^* oraz R_{22}^* , wynikających z NTP. Obliczona zostanie wartość owych współczynników dla wodnych roztworów glukozy i membrany hemodializacyjnej *Nephrophan*. Wartości tych współczynników zostaną porównane z wartościami współczynników oporowych R_{11} , R_{12} , R_{21} oraz R_{22} , obliczonych dla warunków jednorodności roztworów.

WSPÓŁCZYNNIKI OPOROWE MEMBRANY DLA WARUNKÓW POLARYZACJI STĘŻENIOWEJ

Jak już wspomniano, równania (2), (2a), (3)–(5), (5a)–(5d) można zastosować do układów membranowych, w których membrana rozdziela dwa jednorodne (równomiernie wymieszane mechanicznie) roztwory. W takich układach gradienty bodźców termodynamicznych występują jedynie w poprzek membrany. Są to jednak sytuacje wyidealizowane.

W warunkach rzeczywistych po obydwu stronach membrany tworzą się warstwy dyfuzyjne [np. 2, 5, 6]. W związku z tym gradienty bodźców termodynamicznych w poprzek membrany maleją, a ubytek owych gradientów rozkłada się na gradienty w poprzek warstw dyfuzyjnych. W pewnych uzasadnionych hydrodynamicznie warunkach warstwy dyfuzyjne są częściowo niszczone przez inne procesy, jak np. przez konwekcję swobodną [7]. W związku z tym dla warunków rzeczywistych równania (2) i (2a) można zapisać w dwóch alternatywnych postaciach. Pierwsza postać równania zawiera zmodyfikowany macierzowy współczynnik $[R^*]$ oraz przepływy J_1^* i J_2^* . Postaci tych równań są następujące

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

$$\text{gdzie: } [R^*] = \begin{bmatrix} R_{11}^* & R_{12}^* \\ R_{21}^* & R_{22}^* \end{bmatrix} \quad (6a)$$

Z powyższych równań wynika, że w stosunku do równań (2) i (2a), niezmienione pozostają bodźce X_1 i X_2 . W powyższych równaniach nie ma wymogu spełnienia relacji symetrii $R_{12}^* = R_{21}^*$. Z kolei druga postać równania zawiera zmodyfikowane bodźce termodynamiczne X_1^* i X_2^* oraz zmodyfikowane przepływy J_1^* i J_2^* . Postać tego równania jest następująca

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

Jak widać, w tej grupie równań, w stosunku do równań (2) i (2a), niezmieniona pozostaje macierz $[R]$. Równania (6a) i (7) rozszerzają zakres stosowalności NTP. W dalszej części pracy ograniczymy się do równań (6) i (6a).

Otrzymane wyniki w postaci równań (6) i (6a), można zastosować do wyprowadzenia równań Kedem-Katchalsky'ego przy pomocy transformacji sieci termodynamicznych, podobnie jak to uczyniono w pracy [2, 4]. Dla warunkach polaryzacji stężeniowej równania Kedem-Katchalsky'ego można zapisać w następującej postaci [6]

$$J_{vs} = \zeta_p L_p \Delta P - \zeta_p L_p \zeta_v \sigma \Delta \pi \quad (8)$$

$$J_{ss} = \zeta_s \omega \Delta \pi + \bar{C} (1 - \zeta_v \sigma) J_{vs} \quad (9)$$

W powyższych równaniach J_{vs} oznacza strumień objętościowy, a J_{ss} – strumień solutu w warunkach polaryzacji stężeniowej. Z kolei ζ_p , ζ_v i ζ_s są współ-

czynnikami odpowiednio hydraulicznej, osmotycznej i dyfuzyjnej polaryzacji stężeniowej. Definicje tych współczynników wynikają z równań (8) i (9) i mają postać

$$\zeta_p = \left(\frac{J_{vs}}{L_p \Delta P} \right)_{\Delta \pi = 0} \quad (10)$$

$$\zeta_v = \left(\frac{\Delta P}{\sigma \Delta \pi} \right)_{J_{vs} = 0} \quad (11)$$

$$\zeta_s = \left(\frac{J_{ss}}{\omega \Delta \pi} \right)_{J_{vs} = 0} \quad (12)$$

Nieco inny sposób wprowadzania i definiowania współczynników odnoszących się do polaryzacji stężeniowej zaproponował mój doktorant [8]. W tym miejscu warto jeszcze zwrócić uwagę na pracę [9]. Autorzy tej pracy wprowadzili pojęcie współczynnika przepuszczalności dyfuzyjnej (ω_s) odnoszącej się do kompleksu $l_l/M/l_h$, gdzie l_l i l_h oznaczają stężeniowe warstwy graniczne istniejące od strony roztworu odpowiednio o mniejszym (*lower*, l) i większym (*higher*, h) stężeniu, a M – membranę. Dzielnik ω_s przez ω otrzymujemy współczynnik ζ_s . W analogiczny sposób, biorąc pod uwagę współczynniki L_{ps} i L_p oraz σ_s i σ można otrzymać współczynniki ζ_v i ζ_s .

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

$$\begin{aligned} \Delta P - \Delta \pi &= \\ &= \frac{\bar{C}(1 - \zeta_v \sigma)^2 \zeta_p L_p + \zeta_s \omega}{\zeta_p L_p \zeta_s \omega} J_{vs} - \frac{(1 - \zeta_v \sigma)}{\zeta_s \omega} J_{ss} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\frac{\Delta \pi}{\bar{C}} = - \frac{(1 - \zeta_v \sigma)}{\zeta_s \omega} J_{vs} + \frac{1}{\bar{C} \zeta_s \omega} J_{ss} \quad (14)$$

Powyższy układ równań, stanowiący jedną z postaci transformowanych równań Kedem-Katchalsky'ego dla warunków polaryzacji stężeniowej, można zapisać w postaci równania macierzowego

$$\begin{bmatrix} \Delta P - \Delta \pi \\ \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \end{bmatrix} = [R^*] \begin{bmatrix} J_{vs} \\ J_{ss} \end{bmatrix} \quad (15)$$

gdzie: $[R^*]$ jest macierzą współczynników oporowych daną wyrażeniem

$$[R^*] = \begin{bmatrix} \frac{\bar{C}(1 - \zeta_v \sigma)^2 \zeta_p L_p + \zeta_s \omega}{\zeta_p L_p \zeta_s \omega} & \frac{\zeta_v \sigma - 1}{\zeta_s \omega} \\ \frac{\zeta_v \sigma - 1}{\zeta_s \omega} & \frac{1}{\bar{C} \zeta_s \omega} \end{bmatrix} \quad (15a)$$

Porównując równania (2a) i (15a) otrzymujemy

$$R_{11}^* = \frac{\bar{C}(1 - \zeta_v \sigma)^2 \zeta_p L_p + \zeta_s \omega}{\zeta_p L_p \zeta_s \omega} \quad (15b)$$

$$R_{12}^* = \frac{\zeta_v \sigma - 1}{\zeta_s \omega} = R_{21}^* \quad (15c)$$

$$R_{22}^* = \frac{1}{\bar{C} \zeta_s \omega} \quad (15d)$$

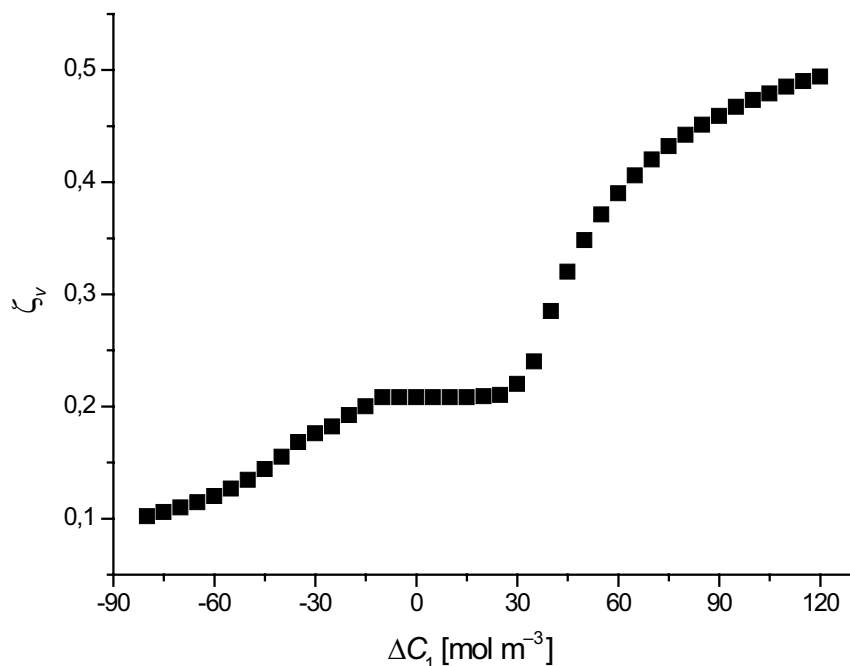
W odróżnieniu od równań (5a)–(5d), równania (15a)–(15d) zawierają współczynniki ζ_v , ζ_p i ζ_s , które określają warunki polaryzacji stężeniowej. Ponadto wartość współczynników R_{11}^* i R_{22}^* jest zależna od średniego stężenia roztworów ($\bar{C}$).

WYNIKI OBLICZEŃ I DYSKUSJA

W celu obliczenia współczynników występujących w macierzy $[R]^*$, wykorzystamy współczynniki wynikające z formalizmu Kedem i Katchalsky'ego. Jak wiadomo [2] ów formalizm zawiera współczynniki przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ), przepuszczalności dyfuzyjnej (ω) wyznaczone w warunkach jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę. Założenie o jednorodności roztworów jest realizowane przy pomocy intensywnego mieszania roztworów przez mieszadła mechaniczne, umieszczone w układzie pomiarowym po obydwu stronach membrany [10]. Dla membrany polimerowej *Nephrophan* i wodnych roztworów glukozy o stężeniach od $C_h = 0,25 \text{ mol m}^{-3}$ do $C_h = 10 \text{ mol m}^{-3}$, wartości tych współczynników są niezależne od stężenia roztworów i wynoszą: $L_p = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\sigma = 0,068$ i $\omega = 0,8 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$. Należy zaznaczyć, że wartości tych współczynników są także niezależne od konfiguracji układu membranowego. W warunkach polaryzacji stężeniowej, tj. w sytuacji, gdy roztwory rozdzielane przez membranę są pozbawione mieszania mechanicznego, po obydwu stronach membrany tworzą się stężeniowe warstwy graniczne ograniczające przepływy objętościowe i dyfuzyjne solutu. Fakt ten można uwzględnić wprowadzając do termodyna-

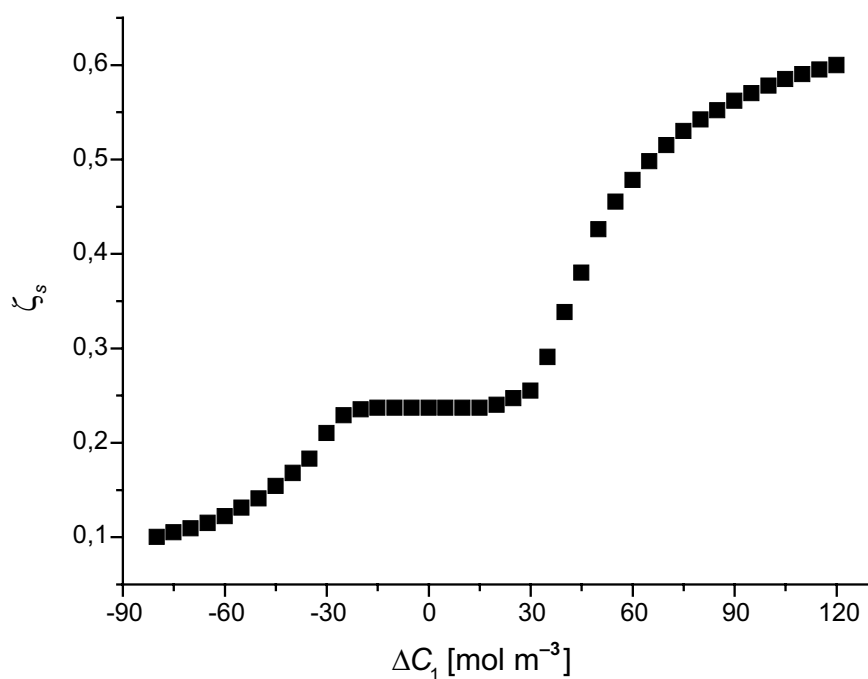
micznego opisu transportu membranowego dodatkowe współczynniki ζ_v , ζ_s i ζ_p . Współczynniki ζ_v i ζ_s wyznaczone w warunkach polaryzacji stężeniowej są zależne od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę i konfiguracji układu membranowego [6]. Z kolei wartość współczynnika ζ_p jest jednakowa zarówno w warunkach jednorodności roztworów, jak i w warunkach polaryzacji stężeniowej i wynosi $\zeta_p=1$. Ponadto wartość tego współczynnika jest niezależna od ΔC_1 .

Zaprezentowane na rycinach 2 i 3 zależności współczynników ζ_v i ζ_s od różnicy stężenia glukozy (ΔC_1), obliczono na podstawie charakterystyk $J_v=f(\Delta C_1)$ i $J_s=f(\Delta C_1)$ przedstawionych w poprzedniej pracy [10, 11]. Przedstawione na tych rycinach wykresy uzyskano dla konfiguracji A i B układu membranowego. Konfiguracji A odpowiadają te elementy zależności $\zeta_v=f(\Delta C_1)$ i $\zeta_s=f(\Delta C_1)$, które otrzymano dla $\Delta C_1 < 0$. Z kolei elementy zależności $\zeta_v=f(\Delta C_1)$ i $\zeta_s=f(\Delta C_1)$, otrzymane dla $\Delta C_1 > 0$



Ryc. 2. Zależność współczynnika polaryzacji stężeniowej (ζ_v) od różnicy stężeń glukozy (ΔC_1)

FIG. 2. Dependences of the concentration polarization coefficient (ζ_v) on a difference in glucose concentrations (ΔC_1)



Ryc. 3. Zależność współczynnika polaryzacji stężeniowej (ζ_s) od różnicy stężeń glukozy (ΔC_1)

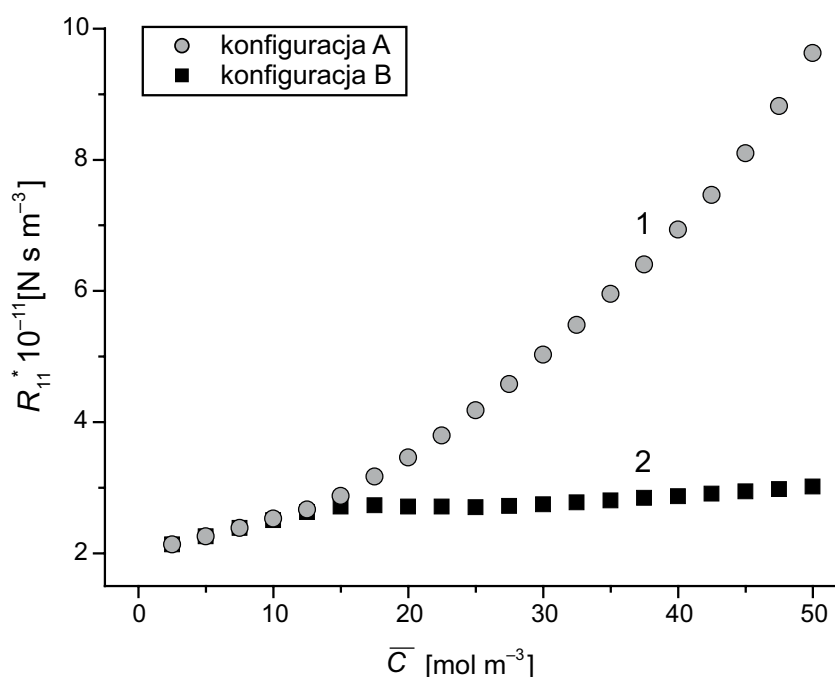
FIG. 3. Dependences of the concentration polarization coefficient (ζ_s) on a difference in glucose concentrations (ΔC_1)

otrzymano dla konfiguracji B. Przez konfigurację A układu jednomembranowego rozumiemy sytuację, gdy roztwór o stężeniu mniejszym znajduje się w przedziale nad membraną, a o stężeniu większym – pod membraną. Odwrotne ustawienie roztworów względem poziomo ustawionej membrany daje konfigurację B.

Dane, które zamieszczono na rycinach 2 i 3 świadczą o tym, że wartości ζ_v i ζ_s , dla $\Delta C_1 > 15 \text{ mol m}^{-3}$ są różne dla konfiguracji A i B, czyli różne dla obydwu grawitacyjnych kierunków transportu mem-

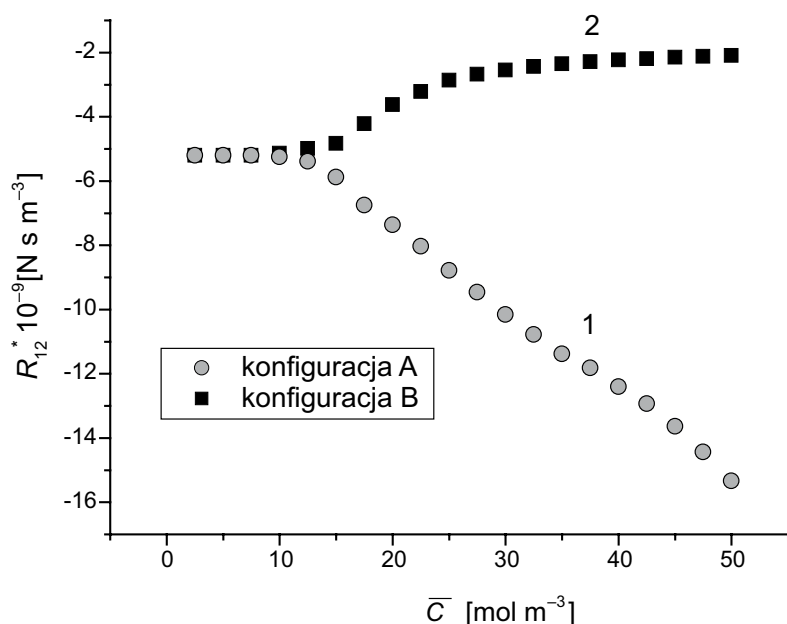
branowego. Związane jest to z różnym charakterem hydrodynamicznym stężeniowych warstw granicznych. Dla rozpatrywanego warunku dla ΔC_1 , owe warstwy są stabilne hydrodynamicznie, a w konfiguracji B niestabilności konwekcyjne powodują destrukcję tych warstw. Jest to przyczyną większych wartości ζ_v i ζ_s w konfiguracji B w porównaniu z wartościami ζ_v i ζ_s w konfiguracji A.

Na rycinach 4, 5 i 6 przedstawiono zależności współczynników R_{11}^* , $R_{12}^* = R_{21}^*$ i R_{22}^* od średniego stężenia $\bar{C}$. Z rycin tych wynika, że dla $\Delta C_1 \leq 15 \text{ mol m}^{-3}$



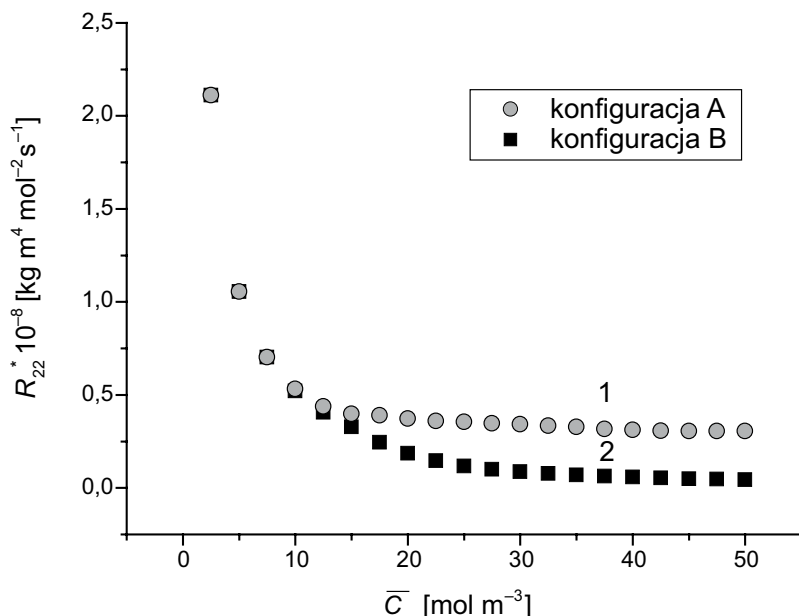
Ryc. 4. Graficzna ilustracja zależności $R_{11}^* = f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej. Wartości współczynnika R_{11}^* obliczono na podstawie równania (15b)

FIG. 4. Graphic illustration of dependence $R_{11}^* = f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions. Values of the coefficient R_{11}^* it was calculated on the basis of equation (15b)



Ryc. 5. Graficzna ilustracja zależności $R_{12}^* = f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej. Wartości współczynnika R_{12}^* obliczono na podstawie równania (15c)

FIG. 5. Graphic illustration of dependence $R_{12}^* = f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions. Values of the coefficient R_{12}^* it was calculated on the basis of equation (15c)



Ryc. 6. Graficzna ilustracja zależności $R_{22}^*=f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej. Wartości współczynnika R_{22}^* obliczono na podstawie równania (15d)

FIG. 6. Graphic illustration of dependence $R_{22}^*=f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions. Values of the coefficient R_{22}^* it was calculated on the basis of equation (15d).

wartości owych współczynników są niezależne zarówno od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę, jak i konfiguracji układu membranowego. Z rycin tych wynika także, że dla $\Delta C_1 > 15 \text{ mol m}^{-3}$ wartości współczynników R_{11}^* , R_{12}^* i R_{22}^* są zależne zarówno od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę, jak i konfiguracji układu membranowego. W związku z tym dzieląc wartości współczynnika R_{11}^* , $R_{12}^*=R_{21}^*$ lub R_{22}^* dla konfiguracji A odpowiednio przez wartości współczynnika R_{11}^* , $R_{12}^*=R_{21}^*$ lub R_{22}^* dla konfiguracji B, można zdefiniować współczynnik Γ_{ij}

$$\Gamma_{ij} = \frac{(R_{ij}^*)_A}{(R_{ij}^*)_B}, i \neq j = 1, 2 \quad (16)$$

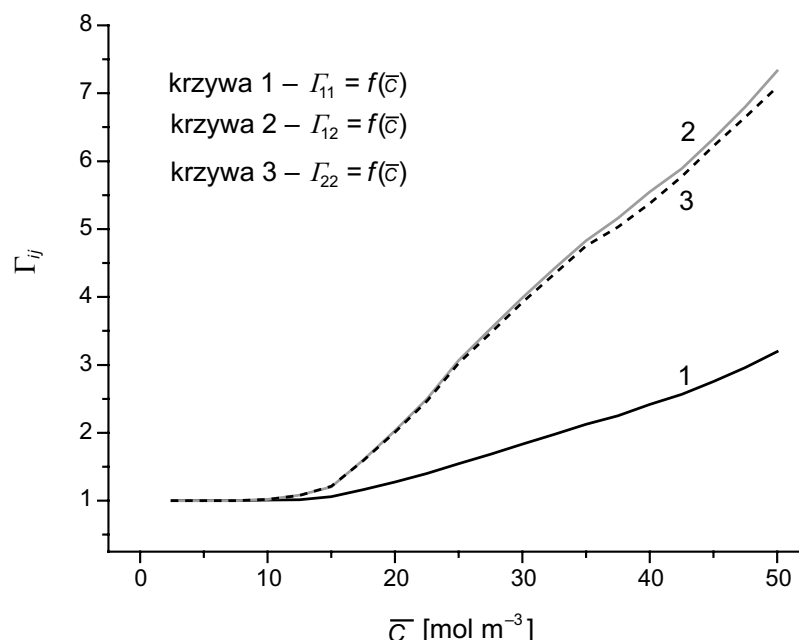
Na rycinie 4 przedstawiono zależność $R_{11}^*=f(\bar{C})$, dla konfiguracji A (wykres 1) i konfiguracji B (wykres 2), obliczoną na podstawie równania (15b). Z wykresów tych wynika, że dla $\Delta C_1 \leq 15 \text{ mol m}^{-3}$ wartości współczynnika R_{11}^* są niezależne, a dla $\Delta C_1 > 15 \text{ mol m}^{-3}$ – zależne od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę oraz konfiguracji układu membranowego. Ponadto wykresy zamieszczone na tej rycinie pokazują, że dla $\Delta C_1 > 15 \text{ mol m}^{-3}$ wartości współczynnika R_{11}^* dla konfiguracji A są większe w porównaniu z konfiguracją B. Ilościowo tę kwestię przedstawia rycina 7, na której zamieszczono charakterystykę $\Gamma_{11}=f(\bar{C})$.

Rycina 5 ilustruje zależność $R_{12}^*=f(\bar{C})$, dla konfiguracji A (wykres 1) i konfiguracji B (wykres 2), obliczoną na podstawie równania (15c). Z rysunku

tego wynika, że dla $\Delta C_1 \leq 15 \text{ mol m}^{-3}$ wartości współczynnika R_{11}^* są niezależne, a dla $\Delta C_1 > 15 \text{ mol m}^{-3}$ – zależne od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę oraz konfiguracji układu membranowego. Ponadto wykresy zamieszczone na tej rycinie pokazują, że dla $\Delta C_1 > 15 \text{ mol m}^{-3}$ wartości współczynnika R_{12}^* dla konfiguracji A są większe, niż wartości tego współczynnika dla konfiguracji B. Ilościowo tę kwestię przedstawia charakterystyka $\Gamma_{12}=f(\bar{C})$ przedstawiona na rycinie 7.

Na rycinie 6 przedstawiono zależność $R_{22}^*=f(\bar{C})$, dla konfiguracji A (wykres 1) i konfiguracji B (wykres 2), obliczoną na podstawie równania (15d). Z wykresów tych wynika, że dla $\Delta C_1 \leq 15 \text{ mol m}^{-3}$ wartości współczynnika R_{11}^* są niezależne, a dla $\Delta C_1 > 15 \text{ mol m}^{-3}$ – zależne od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę oraz konfiguracji układu membranowego. Ponadto wykresy zamieszczone na tej rycinie pokazują, że dla $\Delta C_1 > 15 \text{ mol m}^{-3}$ wartości współczynnika R_{22}^* dla konfiguracji A są większe w porównaniu z konfiguracją B. Ilościowo tę kwestię ilustruje krzywa 3 na rycinie 7 przedstawiająca charakterystykę $\Gamma_{22}=f(\bar{C})$.

Na rycinie 7 przedstawiono zależność $\Gamma_{ij}=f(\bar{C})$, obliczoną na podstawie równania (16). Z ryciny tej wynika, że dla $\Delta C_1 \leq 15 \text{ mol m}^{-3}$ wartości współczynników Γ_{11} , Γ_{12} i Γ_{22} są niezależne od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę oraz konfiguracji układu membranowego. Ich wartość wynosi $\Gamma_{11}=\Gamma_{12}=\Gamma_{22}=1$. Dla $\Delta C_1 > 15 \text{ mol m}^{-3}$ wartości współczynników Γ_{11} , Γ_{12} i Γ_{22} są zależne od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę. Ilościowo tę



Ryc. 7. Graficzna ilustracja zależności $\Gamma_{ij}=f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej. Wartości współczynnika Γ_{ij} obliczono na podstawie równania (16)

FIG. 7. Graphic illustration of dependence $\Gamma_{ij}=f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions. Values of the coefficient Γ_{ij} it was calculated on the basis of equation (16).

kwestię przedstawiają wykresy 1, 2 i 3 na rycinie 7, ilustrujące charakterystyki odpowiednio $\Gamma_{11}=f(\bar{C})$, $\Gamma_{12}=f(\bar{C})$ i $\Gamma_{22}=f(\bar{C})$. Z porównania tych charakterystyk wynika, że dla tych samych wartości $\bar{C}$ największe wartości przyjmują współczynniki Γ_{12} i Γ_{22} . Oznacza to, że najsilniejszą asymetrię ze względu na konfigurację układu membranowego wykazują współczynniki R_{12}^* i R_{22}^* .

WNIOSKI

Z przedstawionych badań wynika, że:

1. Termodynamika sieciowa Peusnera jest jednym z alternatywnych sposobów opisu transportu membranowego w warunkach polaryzacji stężeniowej.
2. Współczynniki oporowe R_{11}^* , $R_{12}^*=R_{21}^*$ i R_{22}^* są nieliniowo zależne od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę.
3. Istnieje progowa wartość stężenia, powyżej której współczynniki oporowe R_{11}^* , $R_{12}^*=R_{21}^*$ i R_{22}^* są zależne od konfiguracji układu membranowego.

LITERATURA

- [1] PEUSNER L.: Studies in network thermodynamics. Elsevier, Amsterdam, 1986.

- [2] KATCHALSKY A., CURRAN P.F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics, Harvard Univ. Press, Cambridge, 1965.
- [3] PEUSNER L.: Hierarchies of irreversible energy conversion systems. II. Network derivation of linear transport equations. J. Theoret. Biol. (1985), 115, 319–335.
- [4] ŚLĘZAK A.: Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu w mikroukładach: transport jednorodnych roztworów nieelektrolitów przez membranę polimerową. Polim. Med. (2011), 41, 1.
- [5] BARRY P. H., DIAMOND J. M.: Effects of unstirred layers on membrane phenomena. Physiol. Rev. (1984), 64, 763–872.
- [6] ŚLĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. Biophys. Chem. (1989), 34, 91–102.
- [7] 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.
- [8] BRYLL A.: Wpływ przepływów objętościowych na procesy krecji stężeniowych warstw granicznych. Dys. Dokt. Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2010.
- [9] GINZBURG B. Z., KATCHALSKY A.: The frictional coefficients of the flows of non-electrolytes through artificial membranes. J. Gen. Physiol. (1963), 47, 403–418.
- [10] ŚLĘZAK A., GRZEGORCZYN S., JASIK-ŚLĘZAK J., MICHALSKA-MAŁECKA K.: Natural convec-

tion as an asymmetrical factor of the transport through porous membrane. *Transport in Porous Media* (2010), 84, 685–698.

- [11] JASIŃSKI-SŁĘZAK J., SŁĘZAK A.: Opis termodynamiczny polaryzacji stężeniowej w transporcie membranowym roztworów nieelektrolitów. *Polim. Med.* (2010), 40, 49–55.

Adres do korespondencji:

Prof. dr hab. Andrzej Słezak
Katedra Zdrowia Publicznego
Wydział Zarządzania, Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 36b
42-200 Częstochowa
tel. (34) 325 0395
tel./fax (34) 361 3876
e-mail: andrzejslezak@poczta.onet.pl

