

Ocena wartości współczynnika osmotycznego van't Hoffa w warunkach polaryzacji stężeniowej układu membranowego

JOLANTA JASIK-ŚLĘZAK¹,
KORNELIA OLSZÓWKA², ANDRZEJ ŚLĘZAK¹

¹ Katedra Zdrowia Publicznego
Politechnika Częstochowska

² Katedra Informatyki Ekonomicznej
Uniwersytet Ekonomiczny, Katowice

Streszczenie

Opracowano metodę oceny wartości współczynnika osmotycznego van't Hoffa (f) w układzie membranowym, której podstawę stanowi oryginalne równanie trzeciego stopnia dla współczynnika f . To równanie, wyprowadzone na bazie formalizmu termodynamicznego Kedem-Katchalsky'ego, zawiera parametry transportowe membrany (L_p , σ , ω), stężenia roztworów (C), strumień objętościowy (J_{vm}), grubość stężeniowej warstwy granicznej (δ), etc. Owe wielkości można wyznaczyć w serii niezależnych eksperymentów.

Wykonane obliczenia dla roztworów amoniaku w wodnym roztworze KCl i membrany polimerowej pokazują, że wartość współczynnika f spełnia warunek $1 \leq f \leq 2$ oraz, że istnieje zakres stężenia amoniaku, w którym zmiany f zachodzą niemonotonicznie.

Słowa kluczowe: transport membranowy, równania Kedem-Katchalsky'ego, współczynnik osmotyczny van't Hoffa, polaryzacja stężeniowa

Evaluation of the van't Hoff's osmotic coefficient in concentration polarization conditions of membrane system

Summary

In this paper the method of evaluation the value of osmotic van't Hoff's coefficient (f) in membrane system, which is based on the original equation of third degree for the coefficient f was elaborated. This equation, obtained on the basis of Kedem-Katchalsky equation, contains the transport parameters of membrane (L_p , σ , ω), solution concentration (C), volume flux (J_{vm}), thickness of concentration boundary layer (δ), etc. These parameters can be determined in a series of independent experiments.

The calculation performed for the solution of ammonia in aqueous solution of KCl and polymer membranes show that, the value of coefficient f fulfill the condition $1 \leq f \leq 2$ and that there is a range of concentrations of ammonia, in which the changes f occur non-monotonically

Key words: membrane transport, Kedem-Katchalsky equations, van't Hoff's osmotic coefficient, concentration polarization

WSTĘP

Zgodnie z wiedzą podręcznikową [1], roztwory elektrolitów w porównaniu z roztworami nieelektrolitów o tym samym stężeniu molowym, wykazują wyższe ciśnienie osmotyczne, większe obniżenie prężności pary nad roztworem, większe podwyższenie temperatury wrzenia oraz większe obniżenie temperatury krzepnięcia (ΔT_{ew}). Wymienione wielkości zależą od liczby samodzielnych cząstek w roztworze, a nie zależą od ich rodzaju i ładunku. Pomiar tych wielkości pozwala wyznaczyć stopień dysocjacji elektrolitów (α) z równania

$$\alpha = \frac{f-1}{n-1} \quad (1)$$

gdzie: n – liczba jonów powstających z 1 mola elektrolitu, f – współczynnik osmotyczny (zwany także izotonicznym) Van't Hoffa, którego definicja ma alternatywne postaci

$$f = \frac{\pi_e}{\pi_o} = \frac{\Delta p_e}{\Delta p_o} = \frac{\Delta T_{ek}}{\Delta T_{ok}} = \frac{\Delta T_{ew}}{\Delta T_{ow}} \quad (2)$$

W powyższym wyrażeniu π_e i π_o oznaczają ciśnienia osmotyczne, Δp_e i Δp_o – obniżenie prężności pary, ΔT_{ek} i ΔT_{ok} – obniżenie temperatury krzepnięcia, ΔT_{ew} i ΔT_{ow} – podwyższenie temperatury wrzenia odpowiednio elektrolitu (indeks e) i nieelektrolitu (indeks o).

Współczynnik f można wprowadzić do równań Kedem-Katchalsky'ego, które są podstawowym narzędziem badawczym transportu membranowego [2]. W przypadku binarnych, jednorodnych, dysocjujących i rozcieńczonych roztworów, transport można opisać przy pomocy strumienia objętościowego (J_v) i strumienia solutu (J_s). Odpowiednie równania opisujące owe strumienie mają postać

$$J_v = L_p[\sigma_v f_v RT(C_h - C_l) - \Delta P] \quad (3)$$

$$J_s = \omega f_s RT(C_h - C_l) + J_v \bar{C}(1 - \sigma_s) \quad (4)$$

gdzie: L_p i ω są współczynnikami odpowiednio przepuszczalności hydraulicznej i przepuszczalności solutu, $\Delta P = P_h - P_l$ jest różnicą ciśnień mechanicznych, $\Delta \pi = RT(C_h - C_l)$ jest różnicą ciśnień osmotycznych, RT jest iloczynem stałej gazowej i temperatury termodynamicznej; C_h i C_l – stężenia roztworów w przedziałach odpowiednio h oraz l ; f_v i f_s – współczynniki osmotyczne Van't Hoffa, które wyrażają zwiększenie asocjacji lub dysocjacji solutu i spełniają relacje $1 \leq f_v \leq k$, $1 \leq f_s \leq k$; $\bar{C} = (C_h - C_l)[\ln(C_h C_l^{-1})]^{-1} \approx 0,5(C_h + C_l)$ reprezentuje średnie stężenie solutu w membranie. Osmotyczny (σ_v) i adwekcyjny (σ_s) współczynnik odbicia występujące w równaniach (3) i (4) można zdefiniować przy pomocy wyrażen

$$\sigma_v = \left(\frac{\Delta P}{f_v \Delta \pi} \right)_{J_v=0} \quad (5)$$

$$\sigma_s = \left(1 - \frac{J_s}{J_v \bar{C}} \right)_{\Delta \pi=0} \quad (6)$$

Takie rozróżnianie współczynnika odbicia zaproponowali Friedman i Meyer [3]. W związku z tym z równań (3) i (4) wynikają następujące definicje współczynnika osmotycznego Van't Hoffa

$$f_v = \frac{J_v + L_p \Delta P}{L_p \sigma_v RT(C_h - C_l)} \quad (7)$$

$$f_s = \frac{J_s - J_v \bar{C}(1 - \sigma_s)}{\omega RT(C_h - C_l)} \quad (8)$$

Dla roztworów rozcieńczonych można przyjąć, że $\sigma_v = \sigma_s = \sigma$. To założenie jest również słuszne w świetle interpretacji współczynnika odbicia przedstawionej w pracy [4]. W związku z tym można przyjąć także, że $f_v = f_s = f$. To ostatnie założenie pozwala przekształcić wyrażenia (7) i (8) do postaci

$$f = \frac{J_s + L_p \bar{C}(1 - \sigma) \Delta P}{RT(C_h - C_l)[\omega + L_p \bar{C}(1 - \sigma)]} \quad (9)$$

Membrany polimerowe zarówno naturalne jak i sztuczne są bardzo czułe na zmiany ich wewnętrznego i zewnętrznego środowiska fizykochemicznego [5]. W związku z tym, ilość przenikającej przez membranę substancji oraz sposób jej przenikania, mogą być kontrolowane przez zmiany odczynu kwasowo-zasadowego, stężenia, gęstości roztworów zewnętrznych i/lub zewnętrznych pól fizycznych [6, 7]. Ponadto większość spontanicznie zachodzących procesów transportu prowadzi do czasowo-przestrzennej ewolucji pola stężeń, polegającej na kreacji lokalnych niejednorodności modyfikujących transport membranowy [8–10]. Przejawem tego procesu jest polaryzacja stężeniowa, polegająca w formowaniu się, po obydwu stronach membrany stężeniowych warstw granicznych (CBL) [11, 12].

Jedną z konsekwencji owej polaryzacji jest zmiana stężeń na stykach membrana/roztwór [13]. Oznacza to, że poprzez redukcję wartości gradientu stężeń w poprzek membrany, zmniejszeniu ulegają przepływy membranowe zarówno osmotyczne jak i dyfuzyjne [14]. Mówiąc inaczej, CBL pełnią rolę dodatkowych barier kinetycznych w procesie przenikania dla szybko przenikających molekuł, zarówno przez membrany naturalne jak i sztuczne [11, 15]. Szybkość i efektywność transformacji chemicznych wewnątrz CBL jest określana przez dostępność reagentów. Oznacza to, że grubość CBL pełni tu funkcję regulatorową [16].

W naszych pracach [np. 7, 17, 18], warstwy te są traktowane jako ciekłe membrany (pseudomembrany). W związku z tym przypisuje im się odpowiednie właściwości transportowe, wyrażane poprzez wartości odpowiednich współczynników przenikania. Geometrię CBL można obliczyć na podstawie pomiarów strumienia objętościowego [11, 20], lub czasowych charakterystyk potencjałów membranowych w otoczeniu membrany [12, 21]. Profile stężeniowe

na podstawie których określana jest grubość CBL, można zarejestrować także metodami optycznymi, np. mikroskopii fluoroscencyjnej [7], metodą laserowej interferometrii Macha-Zehndera [10, 13], czy holografii [22].

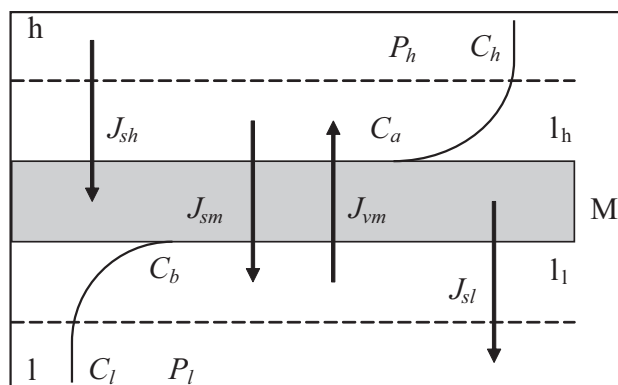
W poprzednich pracach [17–19] przedstawiono model matematyczny strumienia objętościowego przenikającego przez neutralną membranę, z istniejącymi po obydwu jej stronach stężeniowymi warstwami granicznymi. Ten model, oparty na równaniach Kedem-Katchalsky'ego dla substancji niedysocjujących, opisuje strumień objętościowy wygenerowany przez bodziec osmotyczny i hydrostatyczny dla niejednorodnego roztworu nieelektrolitu.

W obecnej pracy ów model zostanie rozwinięty. Mianowicie wychodząc z równań Kedem-Katchalsky'ego dla substancji dysocjujących, tj. zawierający współczynnik f , otrzymamy model matematyczny dla strumienia objętościowego przenikającego przez elektroobojętą membranę, z istniejącymi po obydwu jej stronach stężeniowymi warstwami granicznymi. Odpowiednie przekształcenie otrzymanego modelu, da równanie trzeciego stopnia ze względu na f . W celu wykonania odpowiednich obliczeń wykorzystano wartości parametrów transportowych membrany *Nephrophan* dla glukozy i wody oraz wyznaczono doświadczalnie strumień objętościowy w warunkach polaryzacji stężeniowej.

UKŁAD MEMBRANOWY

Przedmiotem rozważań będzie transport membranowy w przedstawionym na rycinie 1 układzie, w którym ustawiona w płaszczyźnie horyzontalnej membrana (M), rozdziela przedziały (l) i (h) wypełnione roztworami tych samych substancji o stężeniach w chwili początkowej C_h i C_l ($C_h > C_l$). Zakładamy, że roztwory w chwili początkowej są jednorodne, zarówno w każdym punkcie roztworów, jak i na powierzchni styku roztworów z membraną. Ponadto zakładamy, że membrana jest izotropowa, symetryczna, elektroobojętna i selektywnie przepuszczalna dla wody i rozpuszczonych w niej substancji.

Będziemy badać jedynie stacjonarne procesy transportu membranowego, zachodzące w warunkach izotermicznych. W takich warunkach woda i substancje rozpuszczone, dyfundujące przez membranę, formują po obydwu jej stronach stężeniowe warstwy graniczne l_l oraz l_h , o charakterze pseudomembran. Grubość tych warstw dla stanu stacjonarnego wynosi odpowiednio δ_h i δ_l . Uformowane war-



RYC. 1. Układ membranowy: M – membrana; l_l i l_h – stężeniowe warstwy graniczne (CBLs), P_h i P_l – ciśnienia mechaniczne; C_l i C_h – stężenia roztworów poza warstwami; C_b i C_a – stężenia roztworów na granicach l_l/M i M/l_h ; J_{vm} – strumień objętościowy przez membranę M; J_{sl} , J_{sh} i J_{sm} – strumienie solutu odpowiednio przez warstwy l_l , l_h oraz membranę M

FIG. 1. The membrane system: M – membrane; l_l and l_h – the concentration boundary layers (CBLs), P_h and P_l – mechanical pressures; C_l and C_h – concentrations of solutions outside the boundaries; C_b and C_a – the concentrations of solutions at boundaries l_l/M and M/l_h ; J_{vm} – the volume fluxes through membrane M; J_{sl} , J_{sh} and J_{sm} – the solute fluxes through layers l_l , l_h and membrane, respectively

stwy powodują, że w stanie stacjonarnym stężenia roztworów na stykach l_h/M i M/l_l zmienia się odpowiednio do wartości C_i oraz C_e ($C_h > C_i > C_e$, $C_l > C_e > C_i$).

Zgodnie z formalizmem Kedem-Katchalsky'ego [18] właściwości transportowe membrany określone są przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej (ω). Właściwości transportowe warstw l_l i l_h są scharakteryzowane odpowiednio przez współczynniki: odbicia spełniające warunek $\sigma_l = \sigma_h = 0$ oraz współczynniki dyfuzji D_l i D_h . Strumień objętościowy i strumień substancji rozpuszczonej przez membranę oznaczony odpowiednio przez J_{vm} i J_{sm} . Strumień substancji rozpuszczonej przez warstwy l_l i l_h są oznaczone odpowiednio przez J_{sl} i J_{sh} .

MODEL MATEMATYCZNY

W warunkach polaryzacji stężeniowej, tzn. w warunkach, w których warstwa l_h zmniejsza stężenie C_h do wartości C_a , a warstwa l_l zwiększa stężenie C_l do wartości C_b , dla stanu stacjonarnego

równanie (3), po uwzględnieniu warunków $\sigma_v = \sigma_s = \sigma$ i $f_v = f_s = f$, przyjmie postać

$$J_{vm} = L_p [\sigma f RT (C_a - C_b) - \Delta P] \quad (10)$$

Nieznane stężenia C_a i C_b można obliczyć na podstawie równania (4), przyjmując, że $\sigma_v = \sigma_s = \sigma$ i $f_v = f_s = f$ oraz, że w stanie stacjonarnym spełniony jest następujący warunek

$$J_{sh} = J_{sm} = J_{sl} \quad (11)$$

W celu obliczenia tych stężeń przeprowadzimy następujące rozważania. Dla warstwy l_h , membrany (M) oraz warstwy l_l , równanie (4) można zapisać w następujących postaciach

$$J_{sh} = f D_h \sigma_h^{-1} (C_h - C_a) + J_{vm} \bar{C}_h \quad (12)$$

$$J_{sm} = f \omega RT (C_a - C_b) + J_{vm} \bar{C}_m (1 - \sigma) \quad (13)$$

$$J_{sl} = f D_l \sigma_l^{-1} (C_b - C_l) + J_{vm} \bar{C}_l \quad (14)$$

gdzie: $\bar{C}_h = 0,5(C_h + C_a)$, $\bar{C}_m = 0,5(C_a + C_b)$, $\bar{C}_l = 0,5(C_b + C_l)$.

Uwzględniając równania (12)–(14) w równaniu (11) otrzymujemy

$$C_a = \frac{\gamma_0 + \gamma_1 J_{vm} + \gamma_2 J_{vm}^2}{\psi_0 + \psi_1 J_{vm} + \psi_2 J_{vm}^2} \quad (15)$$

$$C_b = \frac{v_0 + v_1 J_{vm} + v_2 J_{vm}^2}{\psi_0 + \psi_1 J_{vm} + \psi_2 J_{vm}^2} \quad (16)$$

gdzie:

$$\gamma_0 = f^2 \alpha_0, \alpha_0 = [C_h D_h \delta_h^{-1} (D_l \delta_l^{-1} + \omega RT) + C_l \omega RT D_l \delta_l^{-1}]$$

$$\gamma_1 = f \alpha_1, \alpha_1 = 0,5[(\omega RT + D_l \delta_l^{-1})(C_h - C_l) + \sigma(C_h D_h \delta_h^{-1} + C_l D_l \delta_l^{-1})]$$

$$\gamma_2 = 0,25[C_l + \sigma(C_h - C_l)] = \alpha_2$$

$$\psi_0 = f^2 \beta_0, \beta_0 = D_l \delta_l^{-1} (D_h \delta_h^{-1} + \omega RT) + \omega RT D_h \delta_h^{-1}$$

$$\psi_1 = f \beta_1, \beta_1 = 0,5\sigma(D_h \delta_h^{-1} - D_l \delta_l^{-1})$$

$$\psi_2 = 0,25(1 - 2\sigma) = \beta_2$$

$$v_0 = f^2 \chi_0, \chi_0 = C_l D_l \delta_l^{-1} (D_h \delta_h^{-1} + \omega RT) + C_h \omega RT D_h \delta_h^{-1}$$

$$v_1 = f \chi_1, \chi_1 = 0,5[(\omega RT + D_h \delta_h^{-1})(C_h - C_l) - \sigma(C_h D_h \delta_h^{-1} + C_l D_l \delta_l^{-1})]$$

$$v_2 = 0,25[C_h - \sigma(C_h - C_l)] = \chi_2$$

Uwzględniając wyrażenia (15) i (16) w równaniu (10) oraz czyniąc niezbędne przekształcenia algebraiczne otrzymujemy

$$a_0 + a_1 f + a_2 f^2 + a_3 f^3 = 0 \quad (17)$$

gdzie:

$$a_0 = J_{vm}^2 \beta_2 (J_{vm} - L_p \Delta P)$$

$$a_1 = J_{vm} \{J_{vm} [\beta_1 - L_p \sigma RT (\alpha_2 - \chi_2)] + L_p \beta_1 \Delta P\}$$

$$a_2 = J_{vm} [\beta_0 - L_p \sigma RT (\alpha_1 - \chi_1) + L_p \beta_0 \Delta P]$$

$$a_3 = -L_p \sigma RT (\alpha_0 - \chi_0)$$

Otrzymane wyrażenie jest równaniem trzeciego stopnia ze względu na f .

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Badania przepływów objętościowych przeprowadzono za pomocą zestawu pomiarowego i metody opisanych w poprzedniej pracy [14, 22]. Ów zestaw składał się z dwóch cylindrycznych naczyń pomiarowych (h, l) o jednakowej objętości (V), spełniającej warunek $V_h = V_l = 200 \text{ cm}^3$. Naczynie h zawierało roztwór amoniaku w wodnym roztworze KCl, natomiast naczynie l – wodny roztwór KCl. Należy zaznaczyć, że stężenie KCl w obydwu naczyniach było jednakowe i wynosiło $C_{hl} = C_l = 0,01 \text{ mol l}^{-1}$ i było stałe we wszystkich eksperymentach.

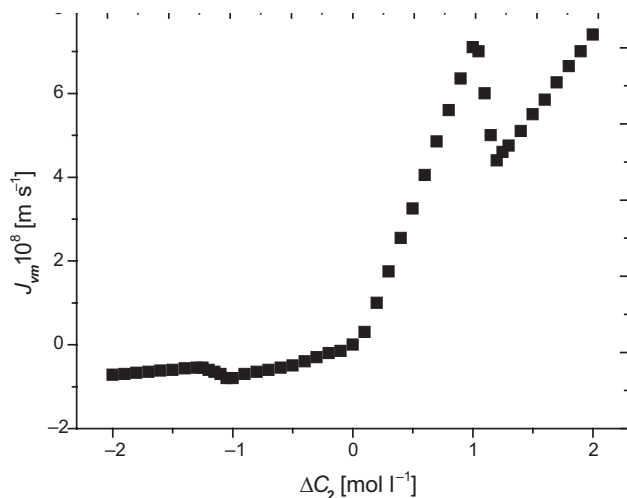
Jak wiadomo [1] wodny roztwór amoniaku, nazywany jest zasadą amonową i zapisywaną jako NH_4OH ; jest słabym elektrolitem. Stopień dysocjacji $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ wodnego roztworu tego związku chemicznego w temp. 25°C wynosi $1,3\%$. Wraz ze wzrostem stężenia stopień dysocjacji maleje. Oznacza to, że 1 mol l^{-1} wodnego roztwór NH_4OH pod względem osmotycznym zachowuje się jak nieelektrolit. Wodny roztwór KCl jest mocnym elektrolitem, którego stopień dysocjacji nawet dla roztworów o dużych stężeniach jest równy 100% . Dodanie do roztworu NH_4OH pewnej niewielkiej ilości KCl, zmienia odczyn badanego roztworu z zasadowego na kwaśny i zwiększa stopień dysocjacji.

We wszystkich eksperymentach nie używano mieszania mechanicznego roztworów. Naczynia h i l rozdzielala membrana *Nephrophane* o powierzchni $S = 3,36 \text{ cm}^2$ i właściwościach transportowych określonych przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ) oraz przepuszczalności solutu (ω). Wartości tych współczynników dla wodnych roztworów amoniaku, wyznaczone w serii niezależnych doświadczeń, wynoszą: $L_p = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\sigma = 0,01$ oraz $\omega = 2,7 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Współczynnik dyfuzji amoniaku w roztworze wynosił $D_2 = 2,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

We wszystkich eksperymentach membrana była usytuowana w płaszczyźnie horyzontalnej. Ponadto do naczynia h podłączono wyskalowaną (z dokładnością do $0,5 \text{ mm}^3$) pipetę (K), ustawioną w płaszczyźnie równoległej do płaszczyzny membrany. Z kolei naczynie l było połączone z rezerwuarem roztworu KCl (N) o regulowanej wysokości ustawiania względem pipety K. Umożliwiała to kompensację ciśnienia hydrostatycznego ($\Delta P = 0$) występującego w zestawie pomiarowym.

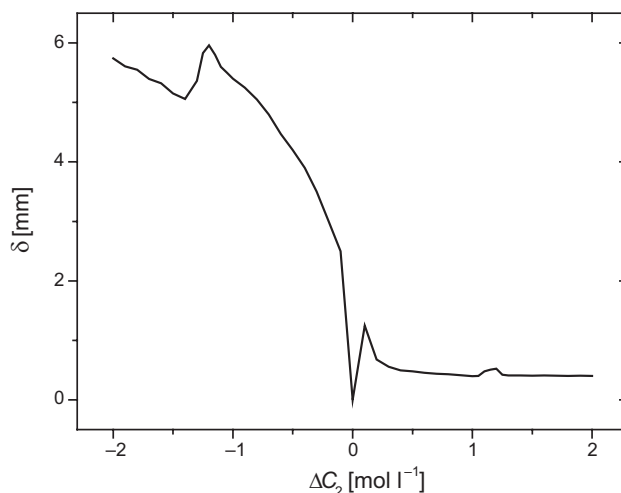
Strumień objętościowy obliczono na podstawie pomiarów zmiany objętości (ΔV) w pipecie K zachodzącej w czasie Δt , przez powierzchnię membrany S , stosując wzór $J_{vm}=(\Delta V)S^{-1}(\Delta t)^{-1}$ dla $\Delta P=0$. Przepływy objętościowe zachodziły od naczynia I do naczynia h. Badania doświadczalne przepływów objętościowych polegały na wyznaczeniu czasowej charakterystyki strumienia objętościowego (J_{vm}), dla różnych stężeń roztworów amoniaku w wodnym roztworze KCl. Każdy eksperyment prowadzono do chwili uzyskania stanu stacjonarnego. Błąd względny popełniany przy wyznaczaniu J_v nie był większy niż 3%. Badania przeprowadzono w warunkach izotermicznych dla $T=295$ K.

Na podstawie charakterystyk $J_{vm}=f(t)$, dla stanu stacjonarnego sporządzono charakterystykę $J_{vm}=f(\Delta C_2)$ dla $\Delta C_1=C_{h1}-C_{l1}=0$, przy czym $C_{h1}=C_{l1}\neq 0=0,1$ mol l⁻¹, przedstawiono na rycinie 2. Z przebiegu krzywej doświadczalnej przedstawionej na tej rycinie wynika, że istnieją dwa tempa wzrostu wartości J_{vm} : większe dla $0<\Delta C\leq 1$ mol l⁻¹ i -1 mol l⁻¹ $\leq\Delta C\leq 0$ oraz mniejsze dla $\Delta C>1,2$ mol l⁻¹ i $\Delta C<-1,2$ mol l⁻¹. W przedziale różnic stężeń 1 mol l⁻¹ $\leq\Delta C\leq 1,2$ mol l⁻¹, J_{vm} maleje nieliniowo od $7,1\times 10^{-8}$ m s⁻¹ do $4,4\times 10^{-8}$ m s⁻¹ oraz w przedziale $-1,25$ mol l⁻¹ $\leq\Delta C\leq -1$ mol l⁻¹, od $-0,55\times 10^{-8}$ m s⁻¹ do $-0,8\times 10^{-8}$ m s⁻¹. Owa zmiana tempa przyrostu wartości J_{vm} , jest związana ze zmniejszeniem ilości cząstek determinujących ci-



RYC. 2. Ilustracja doświadczalnej zależności $J_{vm}=f(\Delta C_2)$ dla $\Delta C_1=C_{h1}-C_{l1}=0$, $C_{h1}=C_{l1}\neq 0=0,1$ mol l⁻¹, membrany *Nephrophan* i roztworów amoniaku w wodnym roztworze KCl

FIG. 2. Illustration of experimental dependence $J_{vm}=f(\Delta C_2)$ for $\Delta C_1=C_{h1}-C_{l1}=0$, $C_{h1}=C_{l1}\neq 0=0,1$ mol l⁻¹, *Nephrophan* membrane and ammonia in aqueous KCl solution



RYC. 3. Ilustracja zależności $\delta=f(\Delta C_2)$ dla $\Delta C_1=C_{h1}-C_{l1}=0$, $C_{h1}=C_{l1}\neq 0=0,1$ mol l⁻¹, membrany *Nephrophan* i roztworów amoniaku w wodnym roztworze KCl

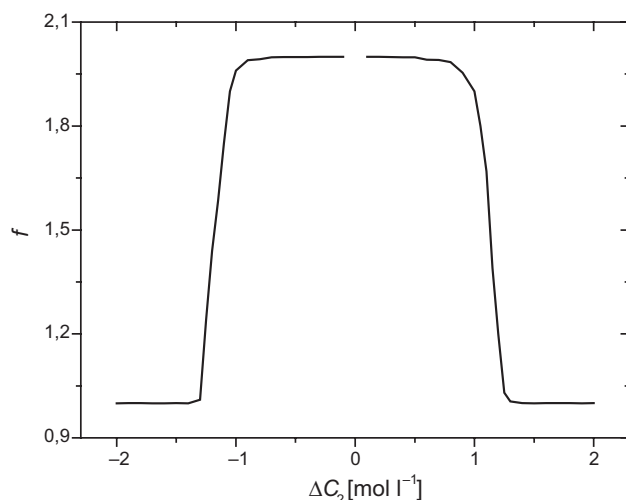
FIG. 3. Illustration of dependence $\delta=f(\Delta C_2)$ for $\Delta C_1=C_{h1}-C_{l1}=0$, $C_{h1}=C_{l1}\neq 0=0,1$ mol l⁻¹, *Nephrophan* membrane and ammonia in aqueous KCl solution

śnienie osmotyczne amoniaku w wodnym roztworze KCl. Oznacza to także, że maleje stopień dysocjacji amoniaku w tym roztworze.

Na rycinie 3 przedstawiono charakterystykę $\delta=f(\Delta C_2)$ dla $\Delta C_1=C_{h1}-C_{l1}=0$ oraz $C_{h1}=C_{l1}\neq 0=const$, przedstawiającą zależność średniej grubości stężeniowej warstwy granicznej (δ) od różnicy stężeń amoniaku w wodnym roztworze KCl. Wartość δ obliczono korzystając z procedury przedstawionej w pracy [19], której podstawą jest równanie $\delta=0,5D_2\omega^{-1}(L_p\sigma J_{vm}^{-1}\Delta C_2-R^{-1}T^{-1})$, wartości parametrów transportowych membrany oraz charakterystyka $J_{vm}=f(\Delta C_2)$.

Biorąc pod uwagę równanie (17), charakterystykę $J_{vm}=f(\Delta C_2)$, przedstawioną na rycinie 2 i charakterystykę $\delta=f(\Delta C_2)$ przedstawioną na rycinie 3, wartości parametrów transportowych (L_p , σ , ω , D_2) dla membrany *Nephrophan* i roztworów amoniaku w wodnym roztworze KCl, $R=8,31$ K mol⁻¹K⁻¹ oraz $T=295$ K, wykonano obliczenia współczynnika osmotycznego van't Hoffa (f).

Wyniki tych obliczeń, wykonanych przy pomocy oprogramowania Matlab, przedstawiono na rycinie 4. Zaprezentowana na tej rycinie krzywa jest symetryczna względem osi $0f$ co oznacza, że charakterystyka $f=f(\Delta C_2)$ jest niezależna od stanu hydrodynamicznego stężeniowych warstw granicznych. Zarówno w stanie bezkonwekcyjnym jak i konwekcyjnym wartość współczynnika f spełnia warunek $1\leq f\leq 2$ oraz istnieją zakresy ΔC_2 , w których zmiany f zachodzą niemonotonicznie. Te zakresy można określić wprowadza-



RYC. 4. Ilustracja zależności $f=f(\Delta C_2)$ dla $\Delta C_1=C_{h1}-C_{l1}=0$, $C_{h1}=C_{l1}\neq 0=0,1$ mol l^{-1} , membrany *Nephrophan* i roztworów amoniaku w wodnym roztworze KCl, obliczonej na podstawie równania (17)

FIG. 4. Illustration of dependence $f=f(\Delta C_2)$ for $\Delta C_1=C_{h1}-C_{l1}=0$, $C_{h1}=C_{l1}\neq 0=0,1$ mol l^{-1} , *Nephrophan* membrane and ammonia in aqueous KCl solution, calculated on the basis of equation (17)

jąc następujące warunki: $-1,5 \text{ mol } l^{-1} \leq \Delta C_2 \leq -0,5 \text{ mol } l^{-1}$ oraz $0,5 \text{ mol } l^{-1} \leq \Delta C_2 \leq 1,5 \text{ mol } l^{-1}$. Uwzględniając obliczone wartości współczynnika f w równaniu (1), można w stosunkowo prosty sposób obliczyć stopień dysocjacji elektrolitu pod warunkiem, że znana jest liczba n występująca w równaniu (1).

WNIOSKI

1. Opracowano metodę oceny wartości współczynnika osmotycznego van't Hoffa (f) w układzie membranowym, której podstawę stanowi oryginalne równanie trzeciego stopnia dla współczynnika f

$$a_0 + a_1 f + a_2 f^2 + a_3 f^3 = 0$$

gdzie: a_1, a_2, a_3 – współczynniki zależne od właściwości transportowych membrany.

2. Wartość współczynnika f spełnia warunek $1 \leq f \leq 2$ oraz istnieje zakres stężenia amoniaku, w którym zmiany f zachodzą niemonotonicznie.
3. Przedstawiony model matematyczny może być wygodnym narzędziem, do badania właściwości fizykochemicznych w układach spolaryzowanych stężeniowo w warunkach zmiany odczynu środowiska.

LITERATURA

- [1] KEDRYNA T.: Chemia ogólna z elementami biochemii. Wyd. Zamiast Korepetycji. Kraków 1998.
- [2] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics. Harvard Univ. Press, Cambridge, 1965.
- [3] FRIEDMAN M. H., MEYER R. A.: Transport across homoporous and heteroporous membranes in nonideal, nondilute solutions. I. Inequality of reflection coefficient for volume and solute flow. Biophys. J. (1981), 34, 535–544.
- [4] KARGOL M., KARGOL A.: Mechanistic equations for membrane substance transport and their identity with Kedem-Katchalsky equations. Biophys. Chem. (2003), 103, 117–127.
- [5] KROL J. J., WESSLING M., STRATHMAN N.: Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation. J. Membr. Sci. (1999), 162, 145–154.
- [6] NAIKI T., KARINO T.: Visualization of flow-dependent concentration polarization of macromolecules at the surface of a cultured endothelial cell monolayer fluorescence microscopy. Biorheology (2000), 37, 371–384.
- [7] SŁĘZAK A., SŁĘZAK I. H., SŁĘZAK K. M.: Influence of the concentration boundary layers on membrane potential in a single membrane system. Desalination (2005), 184, 113–123.
- [8] DWORECKI K., SŁĘZAK A., ORNAL-WĄSIK B., WĄSIK S.: Evolution of concentration field in a membrane system. J. Biochem. Biophys. Methods (2005), 62, 153–162.
- [9] RUBINSTEIN I., ZALTZMANN B.: Electroosmotic slip of the second kind and instability in concentration polarisation at electrodialysis membranes. Mathemat. Models Method. Appl. Sci. (2001), 11, 263–300.
- [10] DWORECKI K., SŁĘZAK A., WĄSIK S.: Temporal and spatial structure of the concentration boundary layers in membrane system. Physica A (2003), 326, 360–369.
- [11] BARY P. H., DIAMOND J. M.: Effects of unstirred layers on membrane phenomena. Physiol. Rev. (1984), 64, 763–872.
- [12] GRZEGORCZYN S., SŁĘZAK A.: Time characteristics of electromotive force in single-membrane cell for stable and unstable conditions of reconstructing of concentration boundary layers. J. Membr. Sci. (2006), 280, 485–493.

- [13] DWORECKI K.: Interferometric investigations of the near-membrane diffusion layers. *J. Biol. Phys.* (1995), 21, 37–49.
- [14] ŚLĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* (1989), 34, 91–102.
- [15] PEPPENHEIMER J. R.: Role of pre-epithelial “unstirred” layers in a absorption of nutrients from the human jejunum. *J. Membr. Biol.* (2001), 179, 185–204.
- [16] WINNE D.: Unstirred layer as a diffusion barrier in vitro and in vivo. W: *Intestinal absorption and secretion*, F. Skadhause and K. Heintse (eds.) MTP-Press, Lancaster, 1981, 21–38.
- [17] ŚLĘZAK A.: Membrane transport of the non-homogeneous non-electrolyte solutions: mathematical model based on the Kedem-Katchalsky and Rayleigh equations. *Polym. Med.* (2007), 37, 57–66.
- [18] GRZEGORCZYN S., JASIK-ŚLĘZAK J., MICHALSKA-MAŁECKA K., ŚLĘZAK A.: Transport of non-electrolyte solutions through membrane with concentration polarization. *Gen. Physiol. Biophys.* (2008), 27, 315–321.
- [19] JASIK-ŚLĘZAK J., ŚLĘZAK A.: Model matematyczny transportu roztworów substancji dysocjujących przez membranę polimerową z polaryzacją stężeniową. *Polim. Med.* (2009), 39, 77–82.
- [20] ŚLĘZAK A.: Metoda szacowania grubości stężeniowych warstw granicznych w układzie 1-membranowym zawierającym roztwory binarne. *Polim. Med.* (2008), 38, 47–51.
- [21] POHL P., SAPAROV S. M., ANTONENKO.: The size of the unstirred layer as a Function of the solute diffusion coefficient. *Biophys. J.* (1998), 75, 1403–1409.
- [22] FERNÁNDEZ-SEMPRE J., RUIZ-BEVIÁ F., GARCIA-ALGADO P., SALCEDO-DIAZ R.: Visualization and modeling of the polarization layer and reversible adsorption process in PEG-10000 dead-end ultrafiltration. *J. Membr. Sci.* (2009), 342, 279–290.

Adres do korespondencji

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

