

Opis transportu membranowego przy pomocy termodynamiki Peusnera: relacje między współczynnikami R_{ik} , L_{ik} , H_{ik} i P_{ik}

ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego,
Politechnika Częstochowska, Częstochowa

Streszczenie

W pracy, korzystając z równań Kedem-Katchalsky'ego w wersji Peusnera, wyprowadzono relacje między współczynnikami R_{ik} , L_{ik} , H_{ik} i P_{ik} ($i \neq k=1, 2$), dla membrany polimerowej i roztworów nieelektrolitów.

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

Description of the membrane transport using Peusner's network thermodynamics: relations between R_{ik} , L_{ik} , H_{ik} and P_{ik} coefficients

Summary

In the paper, using the Kedem-Katchalsky equations in Peusner's version, the relations between R_{ik} , L_{ik} , H_{ik} and P_{ik} ($i \neq k=1, 2$), coefficients for polymeric membrane and non-electrolytic solutions were derived.

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

WSTĘP

Termodynamika sieciowa (NT), opracowana w latach 70. ubiegłego wieku przez Ostera, Perelsona i Katchalsky'ego [1] oraz Peusnera [2], jest jednym z filarów współczesnej termodynamiki nierównowagowej [3]. Jest ona syntezą klasycznej termodynamiki nierównowagowej, teorii obwodów elektrycznych, teorii grafów i geometrii różniczkowej [1, 4–6]. Jej praktyczne zastosowanie bazuje na metodzie „grafu połączeń” (*bond graph method*) opracowanej przez Playtnera [7], a wprowadzonej do termodynamiki przez Ostera, Perelsona i Katchalsky'ego [1] oraz metodzie Peusnera, wykorzystującej klasyczną termodynamikę nierównowagową oraz symbolikę i teorię obwodów elektrycznych [2, 5, 8, 9].

Obydwie metody są równoważne [10]. Metoda termodynamiki sieciowej jest wykorzystywana w wielu dyscyplinach nauki i techniki do fenomenologicznego opisu układów dynamicznych o różnej naturze [6, 11, 12]. Stosowana jest w różnych dziedzinach biochemii, biofizyki czy inżynierii chemicznej [np. 11–15]. Przegląd metod i zastosowań termodynamiki sieciowej jest przedstawiony w kilku opracowaniach [4, 6, 10].

Jak już wspomniano, koncepcja termodynamiki Peusnera została przedstawiona w pracy [2]. W kolejnych pracach [5, 8, 9, 13, 14] Peusner te idee rozwija, stosując NT do układów przetwarzających energię [8], układów i procesów membranowych [9], ruchów Browna [13] oraz reakcji chemicznych z dyfuzją [14]. W pracach [8, 9] pokazał sposoby transformowania liniowych równań Onsagera przy pomocy opisów symetrycznych i hybrydowych. Pokazał także sposoby wyprowadzania równań Kedem-Katchalsky'ego poprzez szereg symetrycznych lub hybrydowych transformacji sieciowych, wprowadzając współczynniki R_{ik} , L_{ik} , H_{ik} i P_{ik} ($i \neq j=1, 2$). Owe współczynniki stanowią cztery grupy współczynników wynikających z termodynamiki sieciowej Peusnera [8–10]. W przypadku przedstawionego na rycinie 1, dwukierunkowego dwuportu ($i \neq k=1, 2$), dla strumieni J_1 i J_2 oraz sprzężonych z nimi sił X_1 i X_2 , można zapisać następujące równania macierzowe

$$\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \end{bmatrix} \quad (1)$$



Ryc. Reprezentacja liniowego dwu-portu składającego się z dwóch przepływów i dwóch sił: dodatni kierunek przepływu jest skierowany do skrzynki. Definicja portu końcowego wymaga, aby przepływ wchodził do dodatniego terminalu (+) i był równy przepływowi wychodzącemu z węzła ujemnego (-) [8]

FIG. Representation of the linear two port of a two flow two force system: the positive direction of flow is into box. The definition of the terminal port requires that the flow going into positive terminal (+) equals the flow leaving the negative (-) node [8]

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \end{bmatrix} \quad (3)$$

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ X_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} \\ P_{21} & P_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ J_2 \end{bmatrix} \quad (4)$$

Równania (1) i (2) są „symetryczne” a w przeciwieństwie do nich, równania (3) i (4) są „hybrydowe”, bo mieszają siły i przepływy jako zmienne. Powyższe równania są słuszne w warunkach jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę. Założenie o jednorodności roztworów można zrealizować w układach fizykochemicznych, zapewniając intensywne mieszanie mechaniczne roztworów ograniczające polaryzację stężeniową. Ponadto należy zaznaczyć, że zgodnie z założeniami termodynamiki sieciowej nie ma wymogu spełnienia relacji symetrii $R_{12}=R_{21}$, $L_{12}=L_{21}$, $H_{12}=H_{21}$ i $P_{12}=P_{21}$ [8–10].

OPIS TRANSPORTU MEMBRANOWEGO PRZY POMOCY TERMODYNAMIKI SIECIOWEJ PEUSNERA

Jednym z podstawowych narzędzi badawczych transportu membranowego są równania Kedem-Katchalsky’ego [16]. W celu przystosowania ich do postaci zgodnej z równaniami (1)–(4) można dokonać ich transformacji symetrycznej i/lub hybrydowej, przy pomocy stosunkowo prostych manipulacji algebraicznych do postaci [9, 10]. Finalnym rezultatem tych manipulacji są cztery równania macierzowe zawierające strumień objętościowy (J_v) i strumień substancji rozpuszczonej (J_s) oraz sprzężone z nimi siły: różnicę ciśnień hydrostatycznych netto ($\Delta P - \Delta \pi$) i różnicę ciśnień osmotycznych podzielonej przez średnie stężenie w membranie ($\Delta \pi / \bar{C}$) [9, 10]

$$\begin{bmatrix} \Delta P - \Delta \pi \\ \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\bar{C}(1-\sigma)^2 L_p + \omega}{L_p \omega} & -\frac{1-\sigma}{\omega} \\ -\frac{1-\sigma}{\omega} & \frac{1}{\bar{C} \omega} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_v \\ J_s \end{bmatrix} \quad (5)$$

$$\begin{bmatrix} J_v \\ J_s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_p & \bar{C}(1-\sigma)L_p \\ \bar{C}(1-\sigma)L_p & \bar{C}[\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta P - \Delta \pi \\ \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$\begin{bmatrix} \Delta P - \Delta \pi \\ J_s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{L_p} & -(1-\sigma)\bar{C} \\ (1-\sigma)\bar{C} & \bar{C}\omega \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_v \\ \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \end{bmatrix} \quad (7)$$

$$\begin{bmatrix} J_v \\ \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{L_p \omega}{\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p} & \frac{L_p(1-\sigma)}{\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p} \\ -\frac{L_p(1-\sigma)}{\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p} & \frac{1}{\bar{C}[\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p]} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta P - \Delta \pi \\ J_s \end{bmatrix} \quad (8)$$

W równaniach tych L_p , σ oraz ω oznaczają odpowiednio współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej, odbicia oraz przepuszczalności substancji rozpuszczonej. $\Delta P = P_h - P_l$ 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.

Przyjmując, że $J_1 = J_v$, $J_2 = J_s$, $X_1 = \Delta P - \Delta\pi$ oraz $X_2 = \Delta\pi / \bar{C}$ można napisać [9, 10]

$$\begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\bar{C}(1-\sigma)^2 L_p + \omega}{L_p \omega} & \frac{\sigma - 1}{\omega} \\ \frac{\sigma - 1}{\omega} & \frac{1}{\bar{C}\omega} \end{bmatrix} \quad (9)$$

$$\begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_p & \bar{C}(1-\sigma)L_p \\ \bar{C}(1-\sigma)L_p & \bar{C}[\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p] \end{bmatrix} \quad (10)$$

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{L_p} & -(1-\sigma)\bar{C} \\ \frac{1}{L_p} & \bar{C}\omega \end{bmatrix} \quad (11)$$

$$\begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} \\ P_{21} & P_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{L_p \omega}{\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p} & \frac{L_p(1-\sigma)}{\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p} \\ \frac{L_p(1-\sigma)}{\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p} & \frac{1}{\bar{C}[\omega + \bar{C}(1-\sigma)^2 L_p]} \end{bmatrix} \quad (12)$$

W poprzedniej pracy [17] równania (5)–(8), wyprowadzone przez L. Peusnera [9, 10], przy pomocy symetrycznych i hybrydowych transformacji sieci termodynamicznych, 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 $\bar{C}$. Ponadto z przeprowadzonych obliczeń wynika, że $R_{12} = R_{21}$, $L_{12} = L_{21}$, $H_{12} = -H_{21}$ i $P_{12} = -P_{21}$.

W obecnej pracy, korzystając z równań (9)–(12), wyprowadzone zostaną relacje między współczynnikami R_{ik} , L_{ik} , H_{ik} i P_{ik} ($i \neq k = 1, 2$), dla membrany polimerowej i roztworów nieelektrolitów. Rezultaty obliczeń zostaną przedstawione w postaci wniosków, zapisanych przy pomocy formuł matematycznych.

RELACJE MIĘDZY

WSPÓŁCZYNNIKAMI R_{IK} , L_{IK} , H_{IK} I P_{IK}

Korzystając z równań (9)–(12) można napisać znane z pracy [9] i nowe relacje między współczynnikami R_{ik} , L_{ik} , H_{ik} i P_{ik} ($i \neq k = 1, 2$), które można rozróżnić korzystając z kryterium datowania opartego na tabeli 1, przedstawionej w cytowanej pracy. W celu wyprowadzenia owych relacji utworzymy dwie grupy zależności, zawierających odpowiednie iloczyny współczynników. Pierwsza grupa będzie zawierać odpowiednie iloczyny współczynników R_{11} , R_{12} , R_{22} , L_{11} , L_{12} , L_{22} , H_{11} , H_{12} , H_{21} , H_{22} oraz współczynników L_{11} , L_{12} , L_{22} , H_{11} , H_{12} , H_{21} , H_{22} , P_{12} , P_{21} i P_{22} . W drugiej grupie umieścimy odpowiednie iloczyny współczynników R_{11} , R_{12} , R_{22} , L_{11} , L_{12} , L_{22} , H_{11} , H_{12} , H_{21} , H_{22} oraz współczynnika P_{11} . Do pierwszej podgrupy, co pokazują poniższe wyrażenia, należą następujące wyrażenia:

$$\begin{aligned} R_{11} &= R_{22} L_{22} H_{11} \\ R_{12} &= -R_{11} L_{12} P_{22} = R_{22} H_{12} = -R_{22} H_{21} = -R_{22} L_{12} H_{11} = \\ &= -R_{11} P_{12} = R_{11} P_{21} \\ R_{22} &= R_{11} L_{11} P_{22} \\ L_{12} &= R_{11} L_{11} H_{22} P_{12} = -R_{12} L_{11} H_{22} = -L_{11} H_{12} = \\ &= L_{11} H_{21} = L_{22} P_{12} = -L_{22} P_{21} = -R_{11} L_{11}^2 H_{12} H_{22} P_{22} = \\ &= R_{11} L_{11}^2 H_{21} H_{22} P_{22} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
L_{21} &= L_{11}H_{21} \\
L_{22} &= R_{11}L_{11}H_{22} \\
H_{11} &= R_{11}H_{22}P_{22} \\
H_{12} &= -L_{22}H_{11}P_{12} = L_{22}H_{11}P_{21} = -R_{11}H_{22}P_{12} = \\
&= R_{11}H_{22}P_{21} = R_{12}H_{22} = -L_{12}H_{11} \\
H_{21} &= R_{11}H_{22}P_{12} = -R_{11}H_{22}P_{21} = L_{12}H_{11} = L_{22}H_{11}P_{12} = \\
&= -L_{22}H_{11}P_{21} = -R_{12}H_{22} = R_{11}L_{12}H_{22}P_{22} \\
H_{22} &= -R_{12}L_{22}H_{11}P_{12} = R_{12}L_{22} \\
P_{11} &= \overline{C}L_{11}P_{22} = \overline{C}L_{11}P_{22} \\
P_{12} &= L_{12}P_{22} = L_{11}H_{21}P_{22} = -L_{11}H_{12}P_{22} \\
P_{21} &= H_{12}P_{22} = -L_{12}P_{22} = L_{11}H_{12}P_{22} = -L_{11}H_{21}P_{22}
\end{aligned}$$

Stosując powyższe wyrażenia można obliczyć bezpośrednio współczynnik występujący po lewej stronie równania, jeśli znane są współczynniki występujące po prawej stronie równania. Do drugiej podgrupy przyporządkujemy iloczyny dwóch współczynników, mianowicie:

$$\begin{aligned}
R_{11}L_{11} &= R_{22}L_{22} \\
R_{11}L_{12} &= -R_{22}L_{22}H_{12} = R_{22}L_{22}H_{21} = R_{22}L_{22}^2H_{11} = \\
&= -R_{12}L_{22} \\
R_{11}H_{21} &= R_{22}L_{12}L_{22}H_{112} = -R_{11}H_{12} \\
R_{11}H_{22} &= L_{22}H_{11} \\
R_{11}P_{12} &= -R_{22}H_{12} = R_{22}H_{21} = R_{22}L_{12}H_{11} \\
R_{11}P_{21} &= R_{22}H_{12} = -R_{22}H_{21} \\
R_{11}P_{22} &= R_{22}H_{11} \\
R_{12}L_{11} &= -R_{22}L_{12} \\
R_{12}H_{11} &= -R_{22}H_{11}H_{21} \\
R_{12}H_{21} &= -R_{22}H_{12}^2 \\
R_{12}P_{12} &= R_{22}L_{12}H_{12}P_{22} = -R_{22}L_{12}H_{21}P_{22} \\
R_{12}P_{21} &= R_{22}L_{12}H_{21}P_{22} = -R_{12}P_{12} \\
R_{22}L_{22} &= R_{11}L_{11} \\
R_{22}H_{11} &= R_{11}P_{22} \\
R_{22}H_{22} &= L_{11}H_{11} = L_{22}P_{22} \\
L_{11}H_{11} &= L_{12}P_{22} \\
L_{11}H_{22} &= -R_{12}L_{22}P_{12} = R_{12}L_{22}P_{21} \\
L_{12}L_{22} &= -R_{11}L_{11}^2H_{12}H_{22} = R_{11}L_{11}^2H_{21}H_{22} \\
L_{12}H_{12} &= R_{12}L_{22}H_{22}P_{12} = L_{11}H_{12}^2 = -L_{12}H_{21} \\
L_{12}H_{21} &= -R_{12}L_{22}H_{22}P_{12} = R_{12}L_{22}H_{22}P_{21} = R_{12}^2L_{11}H_{22}^2 = \\
&= -L_{12}H_{12} \\
L_{22}P_{11} &= -L_{11}H_{12} = L_{11}H_{21} \\
L_{22}P_{21} &= L_{11}H_{12} = -L_{22}P_{12} \\
L_{22}P_{22} &= R_{22}H_{22} \\
H_{11}P_{12} &= -H_{12}P_{22} = H_{21}P_{22} \\
H_{11}P_{21} &= H_{12}P_{22} = -H_{21}P_{22} = -H_{11}P_{12} \\
H_{12}P_{21} &= -H_{12}P_{12} = H_{21}P_{12} = -H_{21}P_{21} \\
H_{12}P_{22} &= -H_{11}P_{11} = H_{11}P_{21} \\
L_{12}^2 &= -L_{11}L_{22}H_{21}P_{21} = L_{11}L_{22}H_{12}P_{12} = L_{11}L_{22}H_{12}P_{21} = \\
&= -L_{11}L_{22}H_{21}P_{21} \\
H_{12}^2 &= -R_{12}L_{22}H_{11}H_{22}P_{12} \\
R_{12}^2 &= -R_{22}^2L_{12}H_{11}H_{12} = R_{22}^2L_{12}H_{11}H_{21}
\end{aligned}$$

Powyższe wyrażenia pokazują związki między różnymi współczynnikami o różnych wskaźnikach.

Trzecią podgrupę stanowią zależności, które są iloczynami trzech współczynników:

$$\begin{aligned}
R_{11}H_{21}P_{22} &= -R_{11}H_{12}P_{22} \\
R_{12}L_{12}H_{11} &= -R_{22}H_{12}^2 = -R_{22}H_{21}^2 \\
R_{12}L_{12}H_{22} &= L_{22}H_{12}P_{12} = -L_{22}H_{21}P_{12} \\
R_{12}L_{12}P_{22} &= R_{22}H_{12}P_{12} = -R_{22}H_{21}P_{12} \\
R_{12}L_{22}P_{12} &= R_{22}L_{12}H_{12} = -R_{22}L_{12}H_{21} \\
R_{12}L_{22}P_{21} &= R_{22}L_{12}H_{21} = -R_{22}L_{12}H_{12} \\
R_{12}H_{22}P_{21} &= L_{12}H_{21}P_{22} = -L_{12}H_{12}P_{22} \\
R_{12}H_{22}P_{12} &= L_{12}H_{12}P_{22} = -L_{12}H_{21}P_{22} \\
R_{22}L_{12}H_{21} &= -R_{12}L_{22}P_{12} = R_{12}L_{22}P_{21} \\
R_{22}H_{11}P_{12} &= R_{11}L_{12}P_{22}^2 \\
L_{11}H_{12}P_{21} &= L_{12}^2P_{22} = -L_{11}H_{12}P_{12} = L_{11}H_{21}P_{12} = \\
&= -L_{11}H_{21}P_{21} \\
L_{12}H_{11}H_{21} &= R_{12}^2H_{22}^2 = -L_{12}H_{11}H_{12} \\
L_{12}H_{21}P_{22} &= -R_{12}H_{22}P_{12} = R_{12}H_{22}P_{21} \\
L_{22}H_{12}P_{21} &= L_{12}^2H_{11} = -L_{22}H_{12}P_{12} = L_{22}H_{21}P_{12} = \\
&= -L_{22}H_{21}P_{21} \\
H_{12}^2P_{22} &= -R_{12}H_{11}H_{22}P_{12} \\
R_{12}^2L_{11} &= -R_{22}^2L_{12}H_{12} = R_{22}^2L_{12}H_{21}
\end{aligned}$$

Czwartą podgrupę stanowi zależność, która jest iloczynem czterech współczynników, a mianowicie

$$R_{11}L_{11}H_{22}P_{22} = 1$$

Jak już wspomniano, odrębną grupę stanowią iloczyny współczynników R_{11} , R_{12} , R_{22} , L_{11} , L_{12} , L_{22} , H_{11} , H_{12} , H_{21} i H_{22} oraz współczynnika P_{11} . Wspólną cechą tych iloczynów, jest występujące po prawej stronie każdego z równań średnie stężenie roztworów, rozdzielanych przez membranę ($\overline{C}$). Tworząc odpowiednie iloczyny powyższych współczynników otrzymujemy pięć podgrup tych zależności. Do pierwszej podgrupy, co pokazują poniższe wyrażenia, należą iloczyny dwóch współczynników. Wyrażenia te mają postać:

$$\begin{aligned}
R_{11}P_{11} &= \overline{C}R_{22} \\
R_{12}P_{11} &= \overline{C}R_{22}L_{11}H_{12}P_{22} = -\overline{C}R_{22}L_{11}H_{21}P_{22} \\
R_{22}P_{11} &= \overline{C}R_{11}L_{11}^2P_{22}^2 \\
L_{12}P_{11} &= \overline{C}L_{11}^2H_{21}P_{22} = -\overline{C}L_{11}^2H_{12}P_{22} \\
L_{22}P_{11} &= \overline{C}R_{22}L_{11}H_{22} = \overline{C}R_{11}^2H_{11} = \overline{C}R_{11}L_{11}^2 = \overline{C}L_{11} \\
H_{11}P_{11} &= \overline{C}P_{22} \\
H_{12}P_{11} &= \overline{C}R_{12}L_{11}H_{22}P_{22} = -\overline{C}P_{12} \\
H_{21}P_{11} &= \overline{C}L_{12}P_{22} = \overline{C}P_{12} = -\overline{C}P_{21} = -\overline{C}R_{12}L_{11}H_{22}P_{22} = \\
&= -H_{12}P_{11} \\
H_{11}^2P_{11} &= \overline{C}R_{11}H_{22}P_{22}^2
\end{aligned}$$

Drugą podgrupę zależności stanowią iloczyny trzech współczynników.

$$\begin{aligned}
R_{11}H_{22}P_{11} &= R_{11}L_{12}H_{22} = P_{11}P_{12}P_{22} = R_{11}H_{22}P_{11} = \\
L_{22}H_{11}P_{11} &= \overline{C}R_{12}L_{22}P_{11} = \overline{C}R_{22}L_{11}H_{12} = -\overline{C}R_{22}L_{11}H_{21} \\
R_{12}H_{11}P_{11} &= \overline{C}H_{12} \\
R_{12}H_{22}P_{11} &= \overline{C}L_{11}H_{12}P_{22} = -\overline{C}L_{11}H_{21}P_{22} = -\overline{C}P_{12} \\
L_{12}L_{22}P_{11} &= -\overline{C}L_{11}^2H_{12} = \overline{C}L_{11}^2H_{21} \\
L_{22}H_{12}P_{11} &= -\overline{C}L_{12} = \overline{C}R_{12}L_{11}H_{22} = -L_{22}H_{21}P_{11}
\end{aligned}$$

$$H_{11}H_{12}P_{12} = H_{11}H_{12}P_{11} = \overline{C}R_{12}H_{22}P_{22}$$

$$H_{11}H_{21}P_{11} = -\overline{C}R_{12}H_{22}P_{22}$$

Kolejną, trzecią grupę zależności to iloczynny czterech współczynników.

$$R_{22}H_{11}^2P_{11} = \overline{C}R_{11}P_{22}^2$$

$$L_{12}H_{11}^2P_{11} = -\overline{C}H_{12}P_{22} = \overline{C}H_{21}P_{22}$$

$$L_{22}H_{11}^2P_{11} = \overline{C}R_{11}$$

$$R_{11}L_{12}P_{11}P_{12} = \overline{C}R_{22}L_{22}$$

$$R_{12}L_{22}H_{22}P_{11} = \overline{C}L_{11}H_{12} = -\overline{C}L_{12}H_{21}$$

$$R_{12}H_{11}H_{22}P_{11} = \overline{C}H_{12}P_{22} = -\overline{C}H_{21}P_{22}$$

$$R_{22}L_{22}H_{12}P_{11} = \overline{C}R_{12}L_{11}$$

$$R_{22}H_{11}H_{12}P_{11} = \overline{C}R_{12}P_{22}$$

$$L_{22}H_{11}H_{12}P_{11} = -L_{22}H_{11}H_{21}P_{11} = \overline{C}R_{12}H_{22} = CR_{12}H_{22}$$

Do zwartej podgrupy zależności należą iloczynny pięciu współczynników, mianowicie:

$$L_{22}^2H_{112}P_{11} = \overline{C}R_{11}H_{22}$$

$$L_{12}L_{22}H_{11}^2P_{11} = -CH_{12} = CH_{21}$$

$$R_{11}L_{12}H_{22}P_{11}P_{12} = \overline{C}L_{22}$$

$$R_{11}L_{12}P_{11}P_{12}P_{22} = \overline{C}R_{22}$$

Z zestawienia powyższych wyrażeń wynika, że prawa strona niektórych wyrażeń jest ujemna. Jest to związane ze zmianą kolejności wskaźników współczynników H_{ik} i/lub P_{ik} ($i \neq k=1, 2$) z „ ik ” na „ ki ” lub odwrotnie.

LITERATURA

- [1] OSTER G. F., PERELSON A., KATCHALSKY A.: Network thermodynamics. *Nature* (1971), 234, 393–399.
- [2] PEUSNER L.: The principles of network thermodynamics and biophysical applications. Ph D Thesis, Harvard Univ., Cambridge, 1970.
- [3] DEMIREL Y.: Nonequilibrium thermodynamics. Transport and rate processes in physical and biological systems. Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [4] PERELSON A. S.: Network thermodynamics. *Biophys. J.* (1975), 15, 667–685.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] PLAYTNER H.: Analysis and design of engineering systems. MIT, Cambridge, 1961.
- [8] 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.
- [9] PEUSNER L.: Hierarchies of irreversible energy conversion systems. II. Network derivation of linear transport equations. *J. Theoret. Biol.* (1985), 115, 319–335.
- [10] PEUSNER L.: Studies in network thermodynamics. Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [11] IMAI Y.: Network thermodynamics: analysis and synthesis of membrane transport system. *Japan. J. Physiol.* (1996), 46, 187–199.
- [12] IMAI Y.: Graphic modeling of epithelial transport system: causality of dissipation. *BioSystems* (2003), 70, 9–19.
- [13] PEUSNER L.: Network representation yielding the evolution of Brownian motion with multiple particle interaction. *Phys. Rev.* (1985), 32, 1237–1238.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] KATCHALSKY A., CURRAN P.F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics, Harvard Univ. Press, Cambridge, 1965.
- [17] ŚLĘZAK A.: Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu w mikroukładach: transport jednorodnych roztworów nie-elektrolitów przez membranę polimerową. *Polim. Med.* (2011), 41, 29–41.

Adres do korespondencji

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: andrzej.slezak@poczta.onet.pl

