

Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu membranowego: ocena współczynników L_{ij} membrany polimerowej w warunkach polaryzacji stężeniowej

ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego,
Politechnika Częstochowska

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 L_{ij}^* ($i, j = 1, 2$). Z obliczeń wynika, że wartość współczynników L_{11}^* jest stała, natomiast wartość współczynników $L_{12}^* = L_{21}^*$ i L_{22}^* jest 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

Application of the network thermodynamics to interpretation of membrane transport: evaluation of the L_{ij} coefficients of the polymeric membrane in polarization concentration conditions

Summary

The Kedem-Katchalsky equations, derived using symmetric transformation of the Peusner's network, to interpretation of transport through *Nephrophan* membrane of glucose aqueous solutions in concentration polarization conditions were employed. The values of L_{ij}^* ($i, j = 1, 2$) coefficients were calculated. From these calculations it results that, the value of coefficient L_{11}^* is constant, while values of the coefficients $L_{12}^* = L_{21}^*$ and L_{22}^* are 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

WSTĘP

Współczynniki przewodnictwa membrany L_{ij} , obok współczynników R_{ij} , H_{ij} oraz P_{ij} , wynikają z termodynamiki sieciowej Peusnera [1]. Ich źródłem jest równanie fenomenologiczne Onsagera, które wiąże przepływy (J_i) i siły termodynamiczne (X_i) w następujący sposób

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (1)$$

gdzie: L_{ij} są uogólnionymi współczynnikami przewodnictwa. Powyższe równanie, słuszne w warun-

kach jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę, wymaga by spełniona była relacja symetrii $L_{ik} = L_{ki}$. 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 [2]

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

Należy zaznaczyć, że zgodnie z założeniami termodynamiki sieciowej nie ma wymogu spełnienia relacji symetrii dla współczynników nie diagonalnych, występujących w macierzy $[L]$, t.j. zależności $L_{12} = L_{21}$.

Jednym z podstawowych narzędzi badawczych transportu membranowego są równania Kedem-Katchalsky'ego [3]. Równania te można przekształcić do postaci zgodnej z równaniami (2) i (2a), przy pomocy stosunkowo prostych manipulacji algebraicznych [1, 3]

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

$$J_s = \bar{C}(1 - \sigma)L_p(\Delta P - \Delta \pi) + \bar{C}[\omega + \bar{C}(1 - \sigma)^2 L_p] \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \quad (4)$$

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 i – 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 [3].

Układ równań (3) i (4), stanowiący jedną z postaci transformowanych równań Kedem-Katchalsky'ego dla warunków jednorodności roztworów, można zapisać w postaci równania macierzowego [1, 2]

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

Porównując równania (2) i (5) otrzymujemy

$$L_{11} = L_p \quad (5a)$$

$$L_{12} = \bar{C}(1 - \sigma)L_p = L_{21} \quad (5b)$$

$$L_{22} = \bar{C}[\omega + \bar{C}(1 - \sigma)^2 L_p] \quad (5c)$$

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

Jak już wielokrotnie podkreślano [3, 5], założenie o jednorodności roztworów można zrealizować w układach fizykochemicznych, zapewniając intensywne mieszanie mechaniczne roztworów ograniczające polaryzację stężeniową. Celem cyklu prac, którą rozpoczęła poprzednia praca [6] jest rozwinięcie termodynamiki sieciowej Peusnera na układy membranowe, w których transport odbywa się w warunkach polaryzacji stężeniowej. W tej pracy, równania Kedem-Katchalsky'ego wyprowadzone przy pomocy symetrycznych transformacji sieci termodynamicznych Peusnera, zastosowano do interpretacji transportu wodnych roztworów glukozy przez membranę *Nephrophan* w warunkach polaryzacji stężeniowej. W cytowanej pracy obliczono współczynniki R_{ij}^* ($i, j = 1, 2$). Pokazano, 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.

W obecnej pracy zostanie oceniony wpływ polaryzacji stężeniowej na wartość współczynników przewodnictwa wynikających z NTP, t.j. wyznaczone zostaną współczynniki L_{11}^* , L_{12}^* , L_{21}^* oraz L_{22}^* . Obliczona zostanie wartość owych współczynników dla wodnych roztworów glukozy i membrany hemodializacyjnej *Nephrophan*. Wartości tych współczynników zostaną porównane z wartościami współczynników przewodnictwa L_{11} , L_{12} , L_{21} oraz L_{22} , obliczonych dla warunków jednorodności roztworów.

WSPÓŁCZYNNIKI PRZEWODNICTWA MEMBRANY DLA WARUNKÓW POLARYZACJI STĘŻENIOWEJ

Jak już wspomniano [4, 6], równania (2), (2a), (3)–(5), (5a)–(5d) można zastosować do układów membranowych, w których membrana rozdziela dwa jednorodne roztwory. Są to jednak sytuacje wyidealizowane z tego powodu, że wygenerowane



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]

w termodynamicznym układzie membranowym gradienty sił termodynamicznych występują jedynie w poprzek membrany. W warunkach rzeczywistych po obydwu stronach membrany tworzą się spontanicznie warstwy dyfuzyjne [np. 3, 4, 7]. W związku z tym gradienty bodźców termodynamicznych w poprzek membrany maleją, a ubytek owych gradientów rozkłada się na gradienty w poprzek warstw dyfuzyjnych [3, 7–9]. W pewnych warunkach warstwy dyfuzyjne mogą być częściowo niszczone przez inne procesy transportowe, takie jak np. konwekcja swobodna [8] (ryc. 1).

W związku z tym dla warunków rzeczywistych, co zilustrowano na ryc. 1, równania (2) i (2a) można zapisać w dwóch alternatywnych postaciach, z których pierwsza zawiera zmodyfikowany macierzowy współczynnik [L^*] oraz przepływy J_1^* i J_2^*

$$\begin{bmatrix} J_1^* \\ J_2^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11}^* & L_{12}^* \\ L_{21}^* & L_{22}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \end{bmatrix} \quad (6)$$

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

Z powyższych równań wynika, że w stosunku do równań (2) i (2a), niezmiennicze pozostają bodźce

X_1 i X_2 . Jak już wspomniano, w powyższych równaniach nie ma wymogu spełnienia relacji symetrii $L_{12}^* = L_{21}^*$. 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

$$\begin{bmatrix} J_1^* \\ J_2^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1^* \\ X_2^* \end{bmatrix} \quad (7)$$

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

Otrzymane wyniki w postaci równania (6), można zastosować do wyprowadzenia równań Kedem-Katchalsky'ego przy pomocy transformacji sieci termodynamicznych, podobnie jak to uczyniono w pracy [1, 2]. Dla warunków polaryzacji stężeniowej równania Kedem-Katchalsky'ego można zapisać w następującej postaci [5]

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

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

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 współczynnikami odpowiednio hydraulicznej, osmotycznej i dyfuzyjnej polaryzacji stężeniowej. Definicje tych współczynników, wynikające z równań (8) i (9), przedstawiono w poprzedniej pracy [6].

Proste przekształcenia algebraiczne pozwalają zapisać równania (8) i (9) w postaci

$$J_{vs} = \zeta_p L_p (\Delta P - \Delta \pi) + \bar{C} (1 - \zeta_v \sigma) \zeta_p L_p \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \quad (10)$$

$$J_{ss} = \bar{C} (1 - \zeta_v \sigma) \zeta_p L_p (\Delta P - \Delta \pi) + \bar{C} [\zeta_s \omega + \bar{C} (1 - \zeta_v \sigma)^2 \zeta_p L_p] \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \quad (11)$$

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

$$\begin{bmatrix} J_{vs} \\ J_{ss} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \zeta_p L_p \\ \bar{C} (1 - \zeta_v \sigma) \zeta_p L_p \\ \bar{C} (1 - \zeta_v \sigma) \zeta_p L_p \\ \bar{C} [\zeta_s \omega + \bar{C} (1 - \zeta_v \sigma)^2 \zeta_p L_p] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta P - \Delta \pi \\ \frac{\Delta \pi}{\bar{C}} \end{bmatrix} \quad (12)$$

Porównując równania (6) i (12) otrzymujemy

$$L_{11}^* = \zeta_p L_p \quad (12a)$$

$$L_{12}^* = \bar{C}(1 - \zeta_v \sigma) \zeta_p L_p = L_{21}^* \quad (12b)$$

$$L_{22}^* = \bar{C}[\zeta_s \omega + \bar{C}(1 - \zeta_v \sigma)^2 \zeta_p L_p] \quad (12c)$$

W odróżnieniu od równań (5a)–(5c), równania (12a)–(12c) zawierają współczynniki ζ_v , ζ_p i ζ_s , które określają warunki polaryzacji stężeniowej. Ponadto wartość współczynników L_{12}^* i L_{22}^* jest zależna od średniego stężenia roztworów ($\bar{C}$).

W celu zademonstrowania wpływu polaryzacji stężeniowej na wartość współczynników obliczymy różnice $L_{11} - L_{11}^*$, $L_{12} - L_{12}^*$ i $L_{22} - L_{22}^*$, odejmując stronami wyrażenia odpowiednio (12b) i (5b), (12c) i (5c) oraz (12d) i (5d). Po wykonaniu stosunkowo prostych rachunków otrzymujemy

$$L_{11} - L_{11}^* = L_p(1 - \zeta_p) \quad (13)$$

$$L_{12} - L_{12}^* = \bar{C}L_p[1 - \zeta_p - \sigma(1 - \zeta_p \zeta_v)] \quad (14)$$

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

WYNIKI OBLICZEŃ I Dyskusja

W celu obliczenia współczynników L_{11}^* , L_{12}^* , L_{21}^* oraz L_{22}^* występujących w macierzy $[L^*]$, wykorzystamy współczynniki wynikające z formalizmu Kedem i Katchalsky'ego i występujące w równaniach (12b), (12c) i (12d). Jak wiadomo [3] ów formalizm zawiera współczynniki przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ) i przepuszczalności dyfuzyjnej (ω), wyznaczone w warunkach jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę, t.j. w warunkach intensywnego mieszania roztworów przez mieszadła mechaniczne, umieszczone w układzie pomiarowym po obydwu stronach membrany [3]. 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.

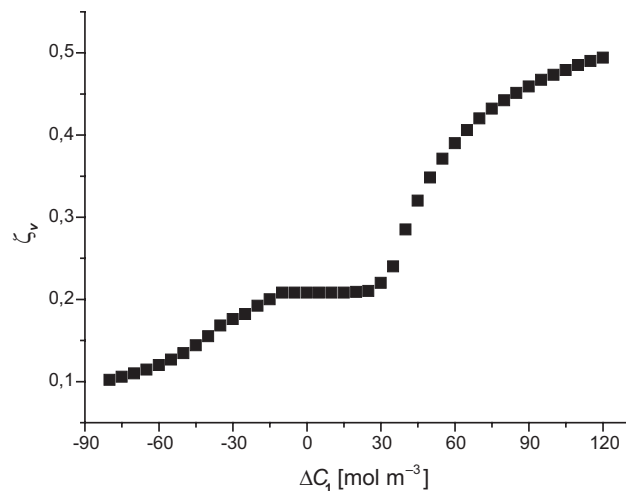
W warunkach polaryzacji stężeniowej, t.j. w sytuacji, gdy roztwory rozdzielane przez membranę są pozbawione mieszania mechanicznego, po obydwu stronach membrany tworzą się stężeniowe warstwy graniczne ograniczające przepływy objętościowe i dyfuzyjne solutu. Fakt ten można uwzględnić, wprowadzając do termodynamicznego opisu trans-

portu membranowego dodatkowe współczynniki ζ_v , ζ_s i ζ_p [6, 10]. Współczynniki ζ_v i ζ_s wyznaczone w warunkach polaryzacji stężeniowej, są zależne od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę i konfiguracji układu membranowego [6, 10].

Przez konfigurację rozumiemy sposób usytuowania roztworów względem membrany. W przypadku membrany ustawionej w płaszczyźnie horyzontalnej, możliwe są dwie (A i B) konfiguracje układu membranowego. W konfiguracji A układu jednomembranowego 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. 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 . Przedstawione w poprzedniej pracy [6] stężeniowe zależności współczynników ζ_v i ζ_s przytoczono na rycinach 2 i 3. Zostaną one wykorzystane wraz ze współczynnikami L_p , σ i ω , do obliczenia współczynników przewodnictwa L_{11}^* , $L_{12}^* = L_{21}^*$ oraz L_{22}^* .

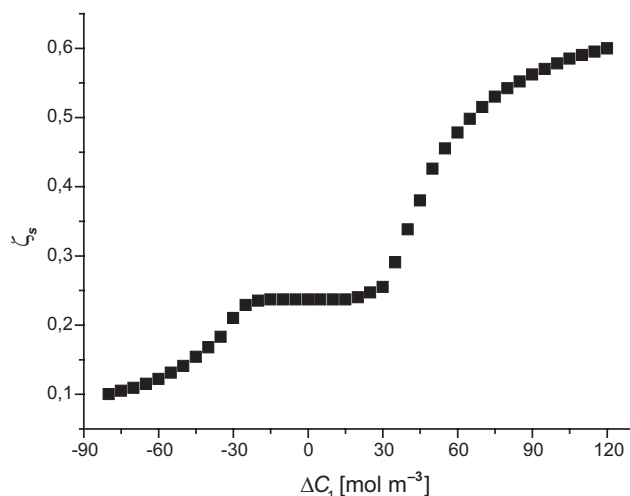
Z równania (12b) wynika, że wartość współczynnika wynosi $L_{11}^* = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$ i jest niezależna zarówno od stężenia roztworów, jak i od konfiguracji układu membranowego. Porównując wartość współczynnika L_{11} przedstawioną w poprzedniej pracy [4] oraz wartość współczynnika L_{11}^* , można łatwo zauważyć, że ich wartości są identyczne zarówno w warunkach jednorodności, jak i polaryzacji stężeniowej roztworów rozdzielanych przez membranę. Z kolei zależności współczynników $L_{12}^* = L_{21}^*$ i L_{22}^* od średniego stężenia $\bar{C}$ i konfiguracji układu membranowego przedstawiono na rycinach 4 i 5. Z ryciny 4 wynika, że współczynniki $L_{12}^* = L_{21}^*$ są w przybliżeniu liniowo zależne od średniego stężenia $\bar{C}$ i od konfiguracji układu membranowego. Z przedstawionych na rycinie 5 zależności $L_{22}^* = f(\bar{C})$ dla konfiguracji A i B układu membranowego wynika, że współczynnik L_{22}^* jest nieliniowo zależny od średniego stężenia $\bar{C}$. Jest także zależny, dla $\bar{C} > 15 \text{ mol m}^{-3}$, od konfiguracji układu membranowego.

Z uwagi na to, że dla badanej membrany *Nephrophan* $\zeta_p = 1$, więc z równania (13) wynika, że $L_{11} - L_{11}^* = 0$. Z kolei równania (14) i (15) pokazują, że spełnione różnice $L_{12} - L_{12}^*$ i $L_{22} - L_{22}^*$ są niezerowe, co można wyrazić wprowadzając warunki $L_{12} - L_{12}^* < 0$ i $L_{22} - L_{22}^* > 0$. W związku z tym na rycinach 6 i 7 przedstawiono odpowiednio zależności $L_{12}^* - L_{12} = f(\bar{C})$ i $L_{22} - L_{22}^* = f(\bar{C})$. Zależności przedstawione na rycinie 6 pokazują, że polaryzacja stężeniowa zwiększa



RYC. 2. Zależność współczynnika polaryzacji stężeniowej (ζ_v) od różnicy stężeń glukozy (ΔC_1) [5]

FIG. 2. Dependences of the concentration polarization coefficient (ζ_v) on a difference in glucose concentrations (ΔC_1) [5]

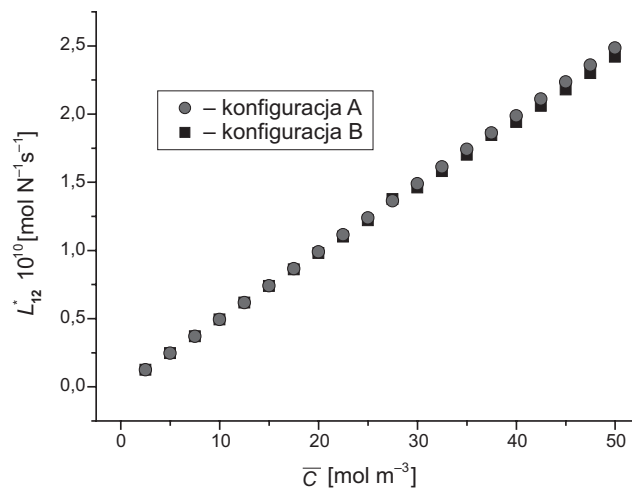


RYC. 3. Zależność współczynnika polaryzacji stężeniowej (ζ_s) od różnicy stężeń glukozy (ΔC_1) [5]

FIG. 3. Dependences of the concentration polarization coefficient (ζ_s) on a difference in glucose concentrations (ΔC_1) [5]

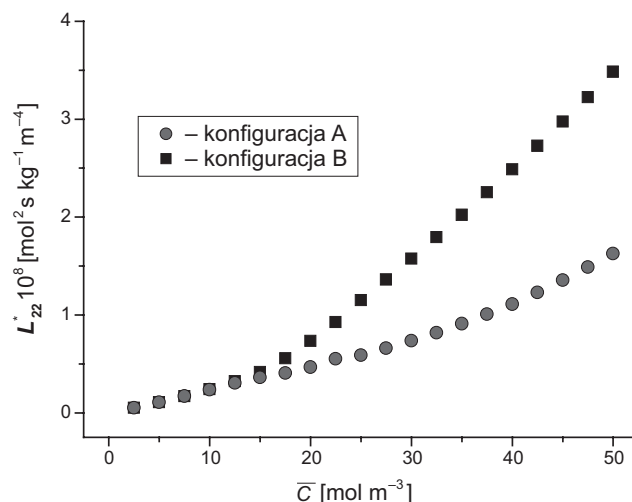
wartość współczynników L_{12} oraz, że dla $\bar{C} > 15 \text{ mol m}^{-3}$ wartość $L_{12}^* - L_{12}$ jest większa dla konfiguracji A. Z kolei z zależności przedstawionych na rycinie 7 wynika, że polaryzacja stężeniowa zmniejsza wartość współczynników L_{22} oraz, że dla $\bar{C} > 15 \text{ mol m}^{-3}$ wartość $L_{22} - L_{22}^*$ jest także większa dla konfiguracji A.

W celu pokazania wpływu konfiguracji układu membranowego na wartość współczynników L_{11}^* ,



RYC. 4. Graficzna ilustracja zależności $L_{12}^* = f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej. Wartości współczynnika L_{12}^* obliczono na podstawie równania (15c)

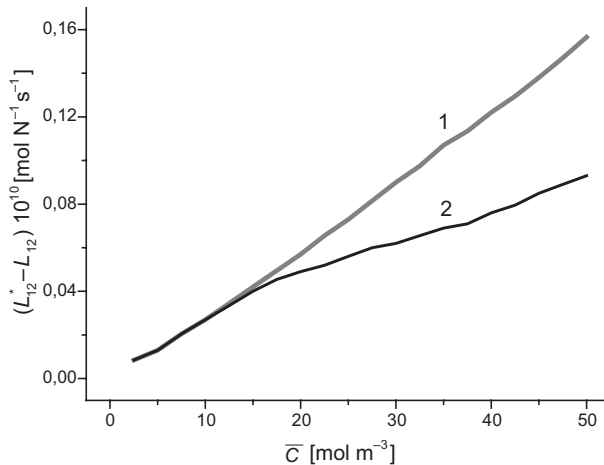
FIG. 4. Graphic illustration of dependence $L_{12}^* = f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions. Values of the coefficient L_{12}^* it was calculated on the basis of equation (15c)



RYC. 5. Graficzna ilustracja zależności $L_{22}^* = f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej. Wartości współczynnika L_{22}^* obliczono na podstawie równania (15d)

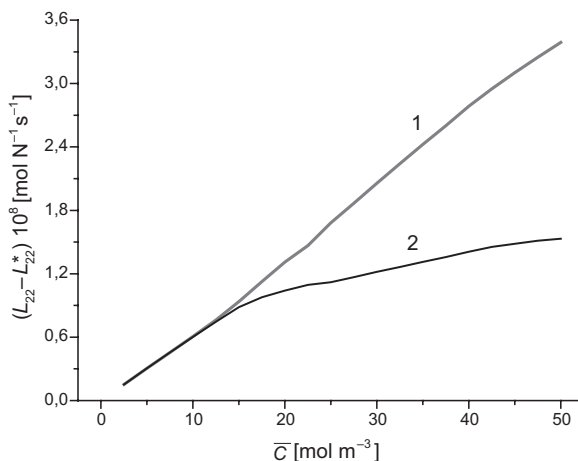
FIG. 5. Graphic illustration of dependence $L_{22}^* = f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions. Values of the coefficient L_{22}^* it was calculated on the basis of equation (15d)

$L_{12}^* = L_{21}^*$ oraz L_{22}^* , można obliczyć różnice $\Delta L_{11}^* = (L_{11}^*)_A - (L_{11}^*)_B$, $\Delta L_{12}^* = (L_{12}^*)_A - (L_{12}^*)_B$ oraz $\Delta L_{22}^* = (L_{22}^*)_A - (L_{22}^*)_B$, korzystając z wyrażeń (15a), (15b)



RYC. 6. Graficzna ilustracja zależności $L_{12}^* - L_{12} = f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej dla konfiguracji A (krzywa 1) i B (krzywa 2). Wartości $L_{12}^* - L_{12}$ obliczono na podstawie równania (14)

FIG. 6. Graphic illustration of dependence $L_{12}^* - L_{12} = f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions for configuration A (curve 1) and B (curve 2). Values of $L_{12}^* - L_{12}$ it was calculated on the basis of equation (14)



RYC. 7. Graficzna ilustracja zależności $L_{22} - L_{22}^* = f(\bar{C})$ dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej dla konfiguracji A (krzywa 1) i B (krzywa 2). Wartości $L_{22} - L_{22}^*$ obliczono na podstawie równania (15)

FIG. 7. Graphic illustration of dependence $L_{22} - L_{22}^* = f(\bar{C})$ for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions for configuration A (curve 1) and B (curve 2). Values of $L_{22} - L_{22}^*$ it was calculated on the basis of equation (15)

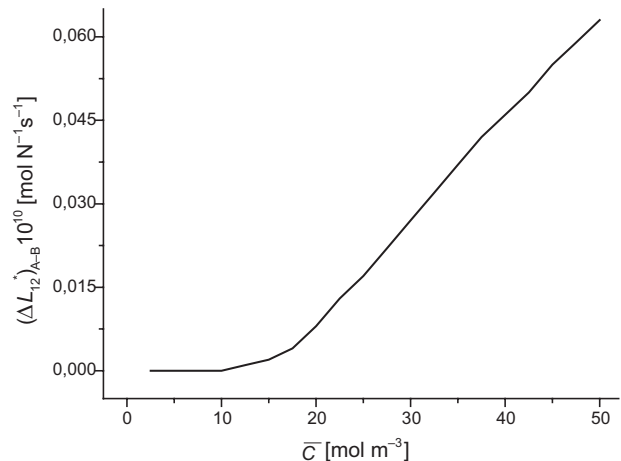
i (15c). Stosunkowo proste przekształcenia prowadzą do zależności

$$\Delta L_{11}^* = L_p(\zeta_{pA} - \zeta_{pB}) \quad (16)$$

$$\Delta L_{12}^* = \bar{C} L_p [(1 - \sigma_{\zeta_{vA}}) \zeta_{pA} - (1 - \sigma_{\zeta_{vB}}) \zeta_{pB}] \quad (17)$$

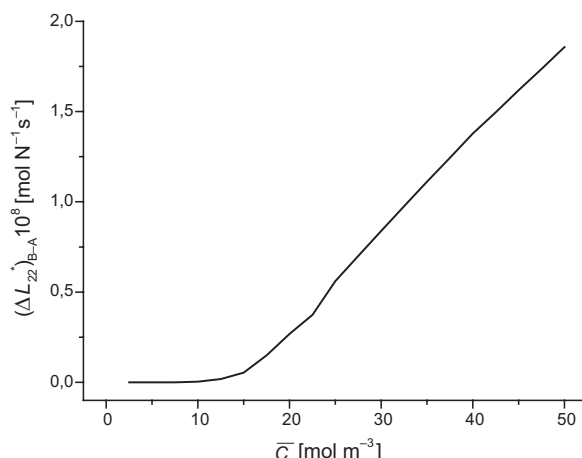
$$\Delta L_{22}^* = \bar{C} \omega (\zeta_{sA} - \zeta_{sB}) + \bar{C}^2 L_p [1 - \sigma_{\zeta_{vA}}]^2 \zeta_{pA} - (1 - \sigma_{\zeta_{vB}})^2 \zeta_{pB}] \quad (18)$$

W powyższych wyrażeniach indeksy A i B odnoszą się do konfiguracji układu membranowego. Z uwagi na to, że dla membrany *Nephrophan* i wodnych roztworów glukozy $\zeta_p = 1$, więc $\zeta_{pA} = \zeta_{pB} = 1$. W związku z tym z równania (16) otrzymujemy $\Delta L_{11}^* = 0$. Niezerowe wartości przyjmują więc różnice $\Delta L_{12}^* > 0$ oraz $\Delta L_{22}^* < 0$. Na rycinach 8 i 9 przedstawiono zależności $(\Delta L_{12}^*)_{A-B} = f(\bar{C})$ i $(\Delta L_{22}^*)_{B-A} = f(\bar{C})$. Krzywa przedstawiona na rycinie 8 pokazuje, że dla $\bar{C} > 15 \text{ mol m}^{-3}$ wartość współczynnika L_{12}^* jest większa dla konfiguracji A, niż konfiguracji B. Z kolei z przebiegu krzywej przedstawionej na rycinie 9 wynika, że dla $\bar{C} > 15 \text{ mol m}^{-3}$ wartość współczynnika L_{22}^* jest większa dla konfiguracji B, niż konfiguracji A.



RYC. 8. Graficzna ilustracja zależności $(\Delta L_{12}^*)_{A-B} = (L_{12}^*)_A - (L_{12}^*)_B = f(\bar{C})$, dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej. Wartości $(\Delta L_{12}^*)_{A-B}$ obliczono na podstawie równania (17)

FIG. 8. Graphic illustration of dependence $(\Delta L_{12}^*)_{A-B} = (L_{12}^*)_A - (L_{12}^*)_B = f(\bar{C})$, for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions. Values of $(\Delta L_{12}^*)_{A-B}$ it was calculated on the basis of equation (17)



Ryc. 9. Graficzna ilustracja zależności $(\Delta L_{22}^*)_{B-A} = (L_{22}^*)_B - (L_{22}^*)_A = f(\bar{C})$, dla wodnych roztworów glukozy w warunkach polaryzacji stężeniowej. Wartości $(\Delta L_{22}^*)_{B-A}$ obliczono na podstawie równania (18)

FIG. 9. Graphic illustration of dependence $(\Delta L_{22}^*)_{B-A} = (L_{22}^*)_B - (L_{22}^*)_A = f(\bar{C})$, for aqueous glucose solutions in a concentration polarization conditions. Values of $(\Delta L_{22}^*)_{B-A}$ it was calculated on the basis of equation (18)

WNIOSKI

Z przedstawionych badań wynika, że:

1. Dla układu zawierającego membranę polimerową *Nephrophan* i wodne roztwory glukozy wartość współczynnika przewodnictwa L_{11}^* jest stała, tzn. niezależna od stężenia roztworów i konfiguracji układu membranowego.
2. Wartości współczynników przewodnictwa $L_{12}^* = L_{21}^*$ są liniowo, a współczynnika L_{22}^* nieliniowo zależne od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę.
3. Istnieje progowa wartość stężenia, powyżej której warunki polaryzacji stężeniowej zmieniają wartość współczynników przewodnictwa $L_{12}^* = L_{21}^*$ i L_{22}^* , zależną od konfiguracji układu membranowego.

LITERATURA

- [1] PEUSNER L.: Studies in network thermodynamics. Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [2] PEUSNER L.: Hierarchies of irreversible energy conversion systems. II. Network derivation of linear transport equations. J. Theoret. Biol. (1985), 115, 319–335.
- [3] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics, Harvard Univ. Press, Cambridge, 1965.
- [4] ŚLĘZAK A.: Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu w mikroukładach: transport jednorodnych roztworów nieelektrolitów przez membranę polimerową. Polim. Med. (2011), 41, 1, 29–41.
- [5] ŚLĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. Biophys. Chem. (1989), 34, 91–102.
- [6] ŚLĘZAK A.: Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu membranowego: ocena współczynników oporowych membrany polimerowej w warunkach polaryzacji stężeniowej. Polim. Med. (2011), 41, 1, 42–51.
- [7] BARRY P. H., DIAMOND J. M.: Effects of unstirred layers on membrane phenomena. Physiol. Rev. (1984), 64, 763–872.
- [8] 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.
- [9] ŚLĘZAK A., GRZEGORCZYN S., JASIK-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.
- [10] JASIK-ŚLĘZAK J., ŚLĘZAK A.: Opis termodynamiczny polaryzacji stężeniowej w transporcie membranowym roztworów nieelektrolitów. Polim. Med. (2010), 40, 4, 49–55.

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: andrzejslezak@poczta.onet.pl

