

KORNELIA M. BATKO¹, IZABELLA ŚLĘZAK-PROCHAZKA², ANDRZEJ ŚLĘZAK³

Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nieelektrolitów. 2. Ocena współczynników Peusnera L_{ij} membrany polimerowej

Network form of the Kedem-Katchalsky equations for ternary non-electrolyte solutions. 2. Evaluation of L_{ij} Peusner's coefficients for polymeric membrane

¹ Katedra Informatyki Ekonomicznej, Uniwersytet Ekonomiczny, Katowice, Polska

² Instytut Marketingu, Politechnika Częstochowska, Częstochowa, Polska

³ Katedra Zdrowia Publicznego, Politechnika Częstochowska, Częstochowa, Polska

Streszczenie

Wprowadzenie. Symetrycznej lub hybrydowej transformacji równań transportu membranowego Kedem-Katchalsky'ego (K-K), można dokonać metodami termodynamiki sieciowej Peusnera. Jej wynikiem dla ternarnych i jednorodnych roztworów nieelektrolitów, są dwie symetryczne i sześć hybrydowych postaci sieciowych równań K-K, zawierających symetryczne (R_{ij} lub L_{ij}) lub hybrydowe (H_{ij} , N_{ij} , K_{ij} , P_{ij} , S_{ij} lub W_{ij}) współczynniki Peusnera.

Cel. Wyprowadzenie sieciowej postaci równań K-K dla jednorodnych ternarnych roztworów nieelektrolitów zawierających współczynniki Peusnera L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), tworzące macierz trzeciego stopnia współczynników Peusnera $[L]$ i obliczenie współczynników L_{ij} oraz ich porównanie ze współczynnikami R_{ij} przedstawionymi w części pierwszej pracy (Polim. Med.).

Materiał i metody. Materiałem badawczym była membrana do hemodializy z octanu celulozy (Nephrophan) o znanych parametrach transportowych dla wodnych roztworów glukozy i etanolu, a metodą badawczą – formalizm PNT oraz równania K-K dla ternarnych roztworów nieelektrolitów.

Wyniki. Otrzymano sieciową postać równań K-K dla roztworów ternarnych, składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych. Obliczono zależności współczynników Peusnera L_{ij} oraz ilorazów współczynników R_{ij} i L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) dla warunków jednorodności roztworów od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$). Do obliczeń wykorzystano wyznaczone doświadczalnie parametry transportowe membrany, tj. współczynniki: odbicia (σ), przepuszczalności hydraulicznej (L_p) i solutu (ω)

Wniosek. Sieciowa postać równań K-K zawierająca współczynniki Peusnera L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) jest nowym narzędziem, które można wykorzystać do badania transportu membranowego. Obliczenia pokazały, że jedynie współczynniki L_{12} , L_{22} , L_{23} i L_{32} , są czułe na stężenie i skład roztworów rozdzielanych przez membranę polimerową (Polim. Med. 2013, 43, 2, 103–109).

Słowa kluczowe: transport membranowy, termodynamika sieciowa Peusnera, współczynniki Peusnera, równania Kedem Katchalsky'ego, roztwory ternarne

Summary

Introduction. Symmetrical or hybrid transformation of Kedem-Katchalsky membrane transport equations (K-K) can be performed using Peusner's network thermodynamics (PNT). For ternary and homogeneous solutions of non-electrolytes it result in two symmetrical and six hybrid network form of K-K equations. The symmetrical form of these equations contain Peusner's coefficients R_{ij} or L_{ij} , and hybrid form- Peusner's coefficients H_{ij} , N_{ij} , K_{ij} , P_{ij} , S_{ij} or W_{ij} .

Purpose. Derivation of network form of K-K equations for homogeneous ternary non-electrolyte solutions containing Peusner's coefficients L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) creating a the third- order matrix of Peusner's coefficients $[L]$ and the calculation of the Peusner's coefficients L_{ij} and comparison these coefficients with coefficient R_{ij} presented in the first part of the paper (Polim. Med.).

Materials and methods. A cellulose acetate hemodialysis membrane (Nephrophan) with known parameters for the transport

of aqueous solutions of glucose and ethanol was a research material. Our research method was the PNT formalism and K-K equation for ternary non-electrolyte solutions.

Results. The network form of K-K equations for ternary solution consisting of solvent and two dissolved substances was obtained. Dependences of Peusner's coefficients L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) on the average concentration of one component of solution in the membrane ($\bar{C}_1$) with a constant value of second component ($\bar{C}_2$) were calculated in the conditions of solution homogeneity. These coefficients can be calculated on the basis of based on experimentally determined transport parameters i.e. the hydraulic permeability coefficients (L_p), solute permeability (ω) and reflection (σ).

Conclusion. Network form of K-K equations containing Peusner's coefficients L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) can be used for examination of the membrane transport. The calculations showed that only coefficients L_{12} , L_{22} , L_{23} i L_{32} are sensitive to the concentration and composition of the solutions separated by the polymer membrane (**Polim. Med.** 2013, 43, 2, 103–109).

Key words: membrane transport, Peusner's network thermodynamics, Kedem- Katchalsky equations, the Peusner's coefficients, ternary solutions

Wprowadzenie

Współczynniki L_{ij} , zalicza się do grupy podstawowych współczynników fenomenologicznych zarówno termodynamiki nierównowagowej Onsagera, jak i termodynamiki sieciowej Peusnera [1, 2]. 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 Onsagera. W przypadku termodynamiki Onsagera powyższe równanie wymaga spełnienia dla współczynników niediagonalnych relacji symetrii $L_{ij} = L_{ji}$ ($i \neq j$). W przypadku dwukierunkowego dwuportu termodynamiki sieciowej Peusnera ($i=1, 2, 3$), rozwiniętego z dwuportu Peusnera [3, 5], posiadającego pojedyncze wejścia dla przepływu J_1 i sprzężonej z nim siły X_1 , przepływu J_2 i sprzężonej z nim siły X_2 oraz przepływu J_3 i sprzężonej z nim siły X_3 , równanie (1) można zapisać w następującej postaci

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{31} & L_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix} = [L] \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix} \quad (2)$$

Należy zaznaczyć, że zgodnie z założeniami termodynamiki nierównowagowej Onsagera muszą być spełnione relacje symetrii dla współczynników niediagonalnych występujących w macierzy współczynników $[L]$, tj. relacje $L_{12} = L_{21}$, $L_{13} = L_{31}$ oraz $L_{23} = L_{32}$ [1]. W przypadku termodynamiki sieciowej nie ma wymogu spełnienia tych relacji [2]. Równanie (2) można zastosować do wyprowadzenia sieciowych równań Kedem-Katchalsky'ego (K-K) dla ternarnych roztworów nieelektrolitów, przy pomocy symetrycznych transformacji sieci termodynamicznych, podobnie jak to uczyniono w pracach [2, 4].

W pracy Batko i wsp. wyprowadzono przy pomocy symetrycznych transformacji sieci termodynamicznych

Peusnera sieciową postać równań K-K, zawierającą współczynniki Peusnera R_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) [5]. Na podstawie tych równań wykonano obliczenia zależności współczynników R_{ij} , wyznacznika $\det [R]$ od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$). Ponadto obliczono zależności minory przynależne do elementów R_{ij} , ilorazy $R_{ij}/\det [R]$ oraz ilorazy $\det [R_{ij}]/\det [R]$ od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$).

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że wyznacznik macierzy $[R]$ przyjmuje wartości dodatnie malejące hiperbolicznie wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}_1$ przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$, wartości współczynników macierzowych R_{ij} oraz ilorazów $R_{ij}/\det [R]$ i $\det [R_{ij}]/\det [R]$ są stałe i ujemne (R_{12} , R_{31} , R_{32} , R_{33}), stałe i dodatnie ($\det [R_{11}]/\det [R]$, $\det [R_{31}]/\det [R]$) dodatnie (R_{11} , $R_{33}/\det [R]$, $\det [R_{13}]/\det [R]$, $\det [R_{33}]/\det [R]$) lub ujemne (R_{31}) rosnące liniowo wraz ze wzrostem wartości średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$), przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$). Niektóre z tych współczynników są ujemne (R_{21} , $R_{31}/\det [R]$) lub dodatnie (R_{22}), malejące hiperbolicznie wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}_1$, przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$, a także ujemne (R_{23}), rosnące hiperbolicznie wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}_1$ przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$. Ilorazy $R_{12}/\det [R]$, $R_{21}/\det [R]$, $R_{13}/\det [R]$, $R_{32}/\det [R]$, $\det [R_{21}]/\det [R]$, $\det [R_{12}]/\det [R]$, $\det [R_{21}]/\det [R]$, $\det [R_{32}]/\det [R]$, $\det [R_{23}]/\det [R]$ przyjmują wartości ujemne i malejące liniowo wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}_1$ przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$. Wartości ilorazu $R_{23}/\det [R]$ są ujemne i rosnące liniowo, a ilorazu $R_{22}/\det [R]$ – dodatnie i malejące liniowo wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}_1$ przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$. Krzywe ilustrujące zależności $R_{11}/\det [R] = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ i $\det [R_{11}]/\det [R] = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ są półparabolami leżącymi w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Wykonane obliczenia współczynników R_{ij} pokazały, że większość współczynników jest czuła na skład i stężenie roztworów rozdzielanych przez membranę polimerową.

Obecna praca, poświęcona sieciowej postaci równań K-K, zawierającej współczynniki Peusnera L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), jest zorganizowana następująco. W pierwszej części zostanie przedstawiona PNT transportu membranowe-

go w warunkach jednorodności ternarych roztworów nieelektrolitów oraz sposób wyprowadzenia równań K-K przy pomocy symetrycznej transformacji sieciowej, dla warunków jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę. W drugiej części przedstawione zostaną wyniki obliczeń zależności współczynników Peusnera L_{ij} , występujących w macierzy trzeciego stopnia współczynników Peusnera $[L]$, tj. zawierającej trzy kolumny i trzy wiersze, od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$). Celem obliczeń jest określenie właściwości transportowych membrany polimerowej dla roztworów zawierających dwie substancje nieelektrolityczne przy pomocy współczynników Peusnera L_{ij} . Na końcu pracy zamieszczono wnioski.

Wyprowadzenie sieciowej postaci równań K-K zawierającej współczynniki peusnera L_{ij}

Podobnie jak w poprzednich pracach, rozważać będziemy transport membranowy w układzie, w którym membrana (M) ustawiona w płaszczyźnie pionowej, rozdziela przedziały (l) i (h) wypełnione mieszanymi mechanicznie roztworami tych samych dwu substancji o stężeniach w chwili początkowej C_{kh} i C_{kl} ($C_{kh} > C_{kl}$, $k=1, 2$) [5, 6]. Owa membrana jest izotropowa, symetryczna, elektroobojętna i selektywna dla rozpuszczalnika i rozpuszczonych w niej substancji nieelektrolitycznych. Zakładamy, że roztwory są jednorodne zarówno w całej objętości przedziałów, tj. w każdym punkcie roztworów oraz na powierzchni styku roztworów z membraną. Ponadto rozważać będziemy jedynie izotermiczne i stacjonarne procesy transportu membranowego. Zgodnie z formalizmem Kedem-Katchalsky'ego właściwości transportowe membrany określone są przez współczynniki praktyczne: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_1, σ_2) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej ($\omega_{11}, \omega_{22}, \omega_{21}, \omega_{12}$) [7-9]. Tradycyjnie strumień objętościowy i strumienie substancji rozpuszczonych przez membranę oznaczmy odpowiednio przez J_v, J_{s1} i J_{s2} . Owe strumienie można opisać przy pomocy równań K-K dla ternarych roztworów nieelektrolitów [8,9]. Klasyczna postać tych równań przedstawiona w pracy Kargola i wsp., Suchanek oraz w poprzedniej pracy autorów jest następująca [5, 8, 9]

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma_1 \Delta \pi_1 - \sigma_2 \Delta \pi_2) \quad (3)$$

$$J_{s1} = \omega_{11} \Delta \pi_1 + \omega_{12} \Delta \pi_2 + J_v (1 - \sigma_1) \bar{C}_1 \quad (4)$$

$$J_{s2} = \omega_{21} \Delta \pi_1 + \omega_{22} \Delta \pi_2 + J_v (1 - \sigma_2) \bar{C}_2 \quad (5)$$

gdzie: J_v – strumień objętościowy, J_{s1} i J_{s2} – strumienie solutu substancji „1” i „2” przez membranę w warunkach jednorodności roztworów, L_p – współczynnik przepuszczalności hydraulicznej, σ_1 i σ_2 – współczynniki odbicia odpowiednio substancji „1” i „2”, ω_{11} i ω_{22} – współczynniki przepuszczalności solutu substancji „1” i „2” generowanej przez siły z indeksami „1” i „2” oraz ω_{12} i ω_{21} – współczynniki krzyżowej przepuszczalności solutu substancji „1” i „2” generowanej przez siły z indeksami „2” i „1”. $\Delta P = P_h - P_l$ – różnica ciśnień hydrostatycznych (P_h, P_l oznacza wyższą i niższą wartość ciśnienia hydrostatycznego). $\Delta \pi_k = RT(C_{kh} - C_{kl})$ jest różnicą ciśnień osmotycznych (RT oznacza iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej, natomiast C_{kh} i C_{kl} – stężenia roztworów, $k = 1, 2$). $C_k = C_{kh} - C_{kl}$ $[\ln(C_{kh}C_{kl}^{-1})]^{-1}$ – średnie stężenie solutu w membranie.

W celu dokonania transformacji równań Kedem-Katchalsky'ego do postaci zgodnej z równaniem macierzowym (1), przekształcimy równanie (2) oraz dodamy i odejmiemy do jego prawej strony $L_p \Delta \pi_1$ i $L_p \Delta \pi_2$. W wyniku tej operacji algebraicznej otrzymujemy

$$J_v = L_p (\Delta P - \Delta \pi_1 - \Delta \pi_2) + L_p (1 - \sigma_1) \Delta \pi_1 + L_p (1 - \sigma_2) \Delta \pi_2 \quad (6)$$

Przy pomocy stosunkowo prostych manipulacji algebraicznych, polegających na uwzględnieniu w równaniach (4) i (5), równania (6) i czynników $\bar{C}_1$ i $\bar{C}_2$, otrzymamy następującą postać równań (4)-(6)

$$J_v = L_{11} (\Delta P - \Delta \pi_1 - \Delta \pi_2) + L_{12} \frac{\Delta \pi_1}{\bar{C}_1} + L_{13} \frac{\Delta \pi_2}{\bar{C}_2} \quad (7)$$

$$J_{s1} = L_{21} (\Delta P - \Delta \pi_1 - \Delta \pi_2) + L_{22} \frac{\Delta \pi_1}{\bar{C}_1} + L_{23} \frac{\Delta \pi_2}{\bar{C}_2} \quad (8)$$

$$J_{s2} = L_{31} (\Delta P - \Delta \pi_1 - \Delta \pi_2) + L_{32} \frac{\Delta \pi_1}{\bar{C}_1} + L_{33} \frac{\Delta \pi_2}{\bar{C}_2} \quad (9)$$

gdzie:

$$L_{11} = L_p \quad (10)$$

$$L_{12} = L_p (1 - \sigma_1) \bar{C}_1 = L_{21} \quad (11)$$

$$L_{13} = L_p (1 - \sigma_2) \bar{C}_2 = L_{31} \quad (12)$$

$$L_{22} = \omega_{11} \bar{C}_1 + L_p (1 - \sigma_1)^2 \bar{C}_1^2 \quad (13)$$

$$L_{23} = \omega_{12} \bar{C}_2 + L_p (1 - \sigma_1)(1 - \sigma_2) \bar{C}_1 \bar{C}_2 \quad (14)$$

$$L_{32} = \omega_{21} \bar{C}_1 + L_p (1 - \sigma_1)(1 - \sigma_2) \bar{C}_2 \bar{C}_1 \quad (15)$$

$$L_{33} = \omega_{22} \bar{C}_2 + L_p (1 - \sigma_2)^2 \bar{C}_2^2 \quad (16)$$

Powyższy układ równań (7)-(9), stanowiący jedną z postaci transformowanych równań Kedem-Katchalsky'ego, opisujących transport ternarych roztworów nieelektrolitów w warunkach ich jednorodności, można

zapisać, podobnie jak w poprzednich pracach autorów, w postaci równania macierzowego [3, 5]

$$\begin{bmatrix} J_v \\ J_{s1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta P - \Delta \pi_1 - \Delta \pi_2 \\ \frac{\Delta \pi_1}{\bar{C}_1} \\ \frac{\Delta \pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} = [L] \begin{bmatrix} \Delta P - \Delta \pi_1 - \Delta \pi_2 \\ \frac{\Delta \pi_1}{\bar{C}_1} \\ \frac{\Delta \pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} \quad (17)$$

Współczynniki L_{11} , L_{12} , L_{13} , L_{21} , L_{22} , L_{23} , L_{31} , L_{32} i L_{33} występujące w macierzy $[L]$ będziemy nazywać współczynnikami Peusnera, a macierz $[L]$ – macierzą współczynników Peusnera. Zgodnie z zasadami termodynamiki sieciowej w powyższym równaniu nie ma wymogu spełnienia relacji symetrii współczynników diagonalnych, tj. relacji $L_{ij} = L_{ji}$ ($i \neq j$) [2]. W rozważanym powyżej przypadku dla współczynników nie-diagonalnych mamy $L_{12} = L_{21}$, $L_{13} = L_{31}$ oraz $L_{23} \neq L_{32}$. Obliczmy wyznacznik macierzy $[R]$, stosując się do reguł podręcznikowych [10]. Zgodnie z owymi zasadami $\det [L] = L_{11}(L_{22}L_{33} - L_{23}L_{32}) + L_{12}(L_{23}L_{31} - L_{21}L_{33}) + L_{13}(L_{21}L_{32} - L_{22}L_{31})$. Uwzględniając wyrażenia (10)-(16) otrzymujemy

$$\det [L] = L_p \bar{C}_1 \bar{C}_2 (\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21}) \quad (18)$$

Z uwagi na to, że $\det [L]$ jest wyznacznikiem trzeciego stopnia, to posiada on dziewięć minorów przynależnych do elementów L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Wyniki obliczeń i dyskusja

Analogicznie jak w poprzedniej pracy, wykonano obliczenia współczynników L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) występujących w macierzy $[L]$ dla membrany polimerowej *Nephrophan* i roztworów ternarnych, składających się z rozpuszczalnika (wody), substancji oznaczonej indeksem „1” i substancji oznaczonej indeksem „2” [5]. Stężenie substancji „1” w przedziale h przyjmowało wartości od $C_{1h} = 1 \text{ mol m}^{-3}$ do $C_{1h} = 1001 \text{ mol m}^{-3}$. Z kolei stężenie substancji „2” w przedziale h było stałe i wynosiło $C_{2h} = 201 \text{ mol m}^{-3}$. Stężenie obydwu składników w przedziale l było ustalone i wynosiło $C_{1l} = C_{2l} = 1 \text{ mol m}^{-3}$. Współczynniki macierzowe L_{11} , L_{12} , L_{13} , L_{21} , L_{22} , L_{23} , L_{31} , L_{32} i L_{33} opisane są przy pomocy równań (10)-(16). W równaniach tych występują współczynniki przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_1 , σ_2), przepuszczalności dyfuzyjnej (ω_{11} , ω_{22} , ω_{21} , ω_{12}) wyznaczone w serii niezależnych eksperymentów, w warunkach jednorodności roztworów rozdzielanych przez

membranę oraz tzw. średnie stężenia składników roztworu „1” i „2” w membranie ($\bar{C}_1$, $\bar{C}_2$), zgodnie z procedurą opisaną warunków [7]. Wartość tych współczynników jest niezależna od stężenia roztworów i wynosi: $L_p = 4,9 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\sigma_1 = 0,068$, $\sigma_2 = 0,025$, $\omega_{11} = 0,8 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\omega_{12} = 0,81 \times 10^{-13} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $\omega_{22} = 1,43 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $\omega_{21} = 1,63 \times 10^{-12} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [3,11,12]. Wykorzystując powyższe dane oraz równania (10)-(16) obliczono wartości współczynników L_{11} , L_{12} , L_{13} , L_{21} , L_{22} , L_{23} , L_{31} , L_{32} i L_{33} .

Z przeprowadzonych obliczeń na podstawie opisanej wyżej procedury wynika, że wartość współczynnika L_{11} jest niezależna od stężenia i wynosi $L_{11} = 4,9 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Z uwagi na przyjętą konwencję obliczania współczynników danych równaniami (10)-(16), stałe wartości przyjmują także współczynniki $L_{13} = L_{31}$ i L_{33} . Ich wartości są równe $L_{13} = L_{31} = 1,8 \times 10^{-10} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $L_{33} = 6,05 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Wartości pozostałych współczynników, tj. L_{12} , L_{22} , L_{23} i L_{32} są także dodatnie i zależne od stężenia roztworów, o czym świadczą wykresy przedstawione na rycinach 1 i 2. Z przedstawionej na rycinie 1 charakterystyki $L_{21} = f(\bar{C}_1) \bar{C}_2 = \text{const.}$ wynika, że wartość współczynnika L_{12} rośnie liniowo ze wzrostem wartości $\bar{C}_1$, przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$. Z kolei przedstawiona na rycinie 2 krzywa 1 ilustrująca zależność $L_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ jest półparabolą, znajdującą się w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Krzywa ta pokazuje, że wartości współczynnika L_{22} rosną nieliniowo wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}_1$, przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$. Z charakterystyki $L_{32} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$, którą ilustruje prosta 2 przedstawiona na rycinie 2 wynika, że wartości współczynnika L_{32} rosną liniowo wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}_1$, przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$. Podobnie jak charakterystyka zilustrowana przez prostą 2, charakterystyka $L_{23} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$, którą ilustruje prosta 3 jest także liniowa. Z porównania prostych 2 i 3 wynika, że dla współczynników L_{32} i L_{23} zachodzi relacja równości z dokładnością do pierwszej cyfry znaczącej.

Sieciowe postaci równań K-K zawierające współczynniki Peusnera R_{ij} i L_{ij} , otrzymano w wyniku symetrycznej transformacji klasycznych równań transportu membranowego K-K. Istnieją zatem formalne podstawy do porównania współczynników R_{ij} i L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), tworząc odpowiednie ich ilorazy. Wyrażenia opisujące współczynniki R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{31} , R_{32} i R_{33} i numerowane od (13) do (21) przedstawiono w poprzedniej pracy [5]. Współczynniki L_{11} , L_{12} , L_{13} , L_{21} , L_{22} , L_{23} , L_{31} , L_{32} i L_{33} opisane są przez wyrażenia (10)-(16). Ilorazy współczynników R_{ij} i L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$ oznaczonych takimi samymi wskaźnikami mają następującą postać

$$\frac{R_{11}}{L_{11}} = \frac{1}{L_p^2} + \frac{(1 - \sigma_1)^2 \bar{C}_1 \omega_{22} + (1 - \sigma_2)^2 \bar{C}_2 \omega_{11} - (1 - \sigma_2)(1 - \sigma_1)(\bar{C}_2 \omega_{12} - \bar{C}_1 \omega_{21})}{L_p (\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})} \quad (19)$$

$$\frac{R_{12}}{L_{12}} = \frac{\omega_{21}(1-\sigma_2) - \omega_{22}(1-\sigma_1)}{L_p(1-\sigma_1)(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{21}\omega_{12})} \quad (20)$$

$$\frac{R_{13}}{L_{13}} = \frac{\omega_{12}(1-\sigma_1) - \omega_{11}(1-\sigma_2)}{L_p(1-\sigma_1)(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{21}\omega_{12})\bar{C}_2} \quad (21)$$

$$\frac{R_{21}}{L_{21}} = \frac{(1-\sigma_2)\bar{C}_2\omega_{12} - (1-\sigma_1)\bar{C}_1\omega_{22}}{L_p(1-\sigma_1)(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})\bar{C}_1^2} \quad (22)$$

$$\frac{R_{22}}{L_{22}} = \frac{\omega_{22}}{\bar{C}_1^2(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})[\omega_{11} + L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1]} \quad (23)$$

$$\frac{R_{23}}{L_{23}} = -\frac{\omega_{12}}{\bar{C}_1\bar{C}_2(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})[\omega_{12} + L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)\bar{C}_1]} \quad (24)$$

$$\frac{R_{31}}{L_{31}} = \frac{(1-\sigma_1)\bar{C}_1\omega_{21} - (1-\sigma_2)\bar{C}_2\omega_{11}}{L_p(1-\sigma_2)(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})\bar{C}_2^2} \quad (25)$$

$$\frac{R_{32}}{L_{32}} = -\frac{\omega_{21}}{\bar{C}_1\bar{C}_2(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})[\omega_{21} + L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)\bar{C}_2]} \quad (26)$$

$$\frac{R_{33}}{L_{33}} = \frac{\omega_{11}}{\bar{C}_2^2(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})[\omega_{22} + L_p(1-\sigma_2)^2\bar{C}_2]} \quad (27)$$

Analizując równania (13)-(21) można zauważyć, że zależność $R_{11}/L_{11} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$, podobnie jak $R_{11} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ przedstawiona w poprzedniej pracy autorów jest liniowa, gdyż wyrażenia opisujące R_{11}/L_{11} i R_{11} różnią się mianownikami o L_p [5]. Można zauważyć także, że iloraz R_{12}/L_{12} przyjmuje wartość stałą i dodatnią. Stałe i dodatnie wartości przyjmują także ilorazy R_{13}/L_{13} , R_{31}/L_{31} i R_{33}/L_{33} , z uwagi na przyjęte w pracy założenie o stałości $\bar{C}_2$. Zależne od $\bar{C}_1$ (przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$) są ilorazy R_{21}/L_{21} , R_{22}/L_{22} , R_{23}/L_{23} i R_{32}/L_{32} . Krzywe ilustrujące zależności $R_{21}/L_{21} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$, $R_{22}/L_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$, $R_{23}/L_{23} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ i $R_{32}/L_{32} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ przedstawiono na rycinach 3, 4 i 5. Należy zauważyć, że wszystkie krzywe przedstawione na tych rycinach są hiperbolami, przy czym hiperbole przedstawione na rycinach 3 i 5 leżą w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Z kolei hiperbola przedstawiona na rycinie 4 leży w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych.

Z przedstawionych w pracy danych wynika, że $\omega_{11} > \omega_{21}$, $\omega_{22} > \omega_{12}$, więc, że $\omega_{11}\omega_{22} > \omega_{21}\omega_{12}$. W związku z tym wyrażenia (19)-(27) można zapisać w przybliżonej po-

staci. Ograniczymy się do przedstawienia wyrażeń, których wyniki obliczeń przedstawiono na rycinach 3, 4 i 5. Wyrażenia te mają postać $R_{21}/L_{21} = -(L_p\omega_{11}\bar{C}_1)^{-1}$, $R_{22}/L_{22} = \{\bar{C}_1^2\omega_{11}[\omega_{11} + L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1]\}^{-1}$, $R_{23}/L_{23} = -\omega_{12}\{\bar{C}_1, \bar{C}_2\omega_{11}\omega_{22}[\omega_{12} + L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)\bar{C}_1]\}^{-1}$ oraz $R_{32}/L_{32} = -\omega_{21}\{\bar{C}_1\bar{C}_2\omega_{11}\omega_{22}[\omega_{21} + L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)\bar{C}_2]\}^{-1}$.

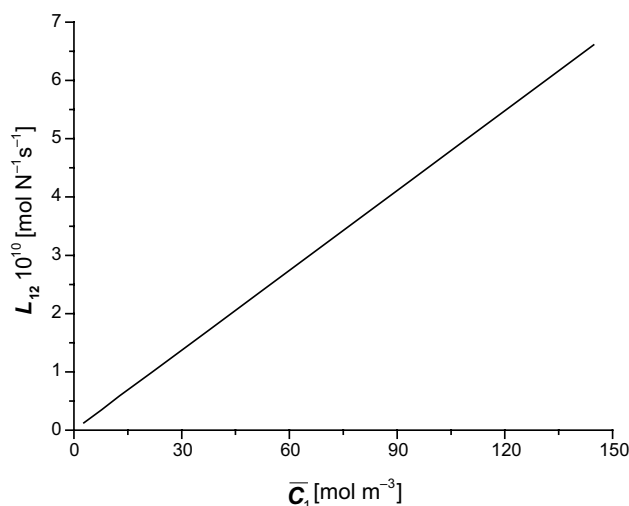
Można również obliczyć ilorazy współczynników L_{ij} i R_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$). Z obliczeń tych wynika, że zależności $L_{21}/R_{21} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$, $L_{23}/R_{23} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ i $L_{32}/R_{32} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ są liniowe w badanym zakresie $\bar{C}_1, \bar{C}_2$. Jedynie zależność $L_{22}/R_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ jest nieliniowa co ilustruje krzywa przedstawiona na rycinie 6. Wyrażenie dla ilorazu L_{22}/R_{22} przyjmuje następującą postać

$$\frac{L_{22}}{R_{22}} = \bar{C}_1^2\omega_{11}^2 \left(1 - \frac{\omega_{12}\omega_{21}}{\omega_{11}\omega_{22}} \right) \left[1 + \frac{L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1}{\omega_{11}} \right] \quad (28)$$

Wnioski

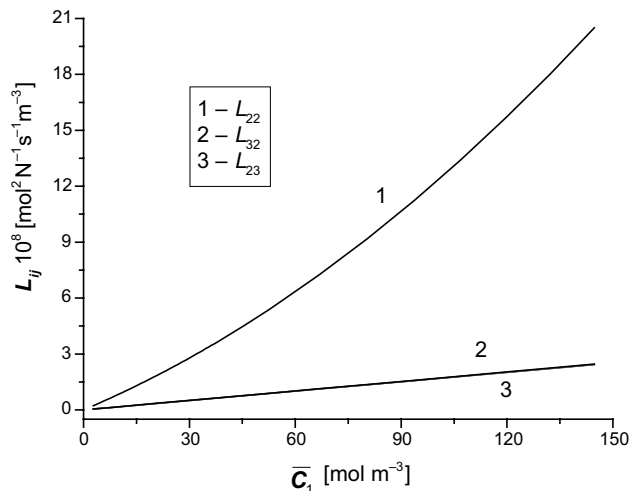
Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Wszystkie współczynniki L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) są dodatnie.
2. Współczynniki L_{11} , $L_{13}=L_{31}$ i L_{33} występujące we współczynniku macierzowym Peusnera $[L]$ podobnie jak ilorazy R_{12}/L_{12} , R_{13}/L_{13} , R_{31}/L_{31} i R_{33}/L_{33} przyjmują wartości stałe i dodatnie.
3. Wartości współczynników Peusnera L_{12} , L_{22} , L_{23} i L_{32} są dodatnie i liniowo (L_{12} , L_{23} , L_{32}) lub parabolicznie (L_{22}), rosnące wraz ze wzrostem wartości średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$). Współczynniki L_{12} , L_{22} , L_{23} i L_{32} są czułe na skład i stężenie roztworów rozdzielanych przez membranę polimerową.
4. Zależność $R_{11}/L_{11} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$, podobnie jak $R_{11} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ przedstawiona w poprzedniej pracy [5], jest liniowa.
5. Krzywe ilustrujące zależności $R_{21}/L_{21} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$, $R_{22}/L_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$, $R_{23}/L_{23} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ i $R_{32}/L_{32} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ są hiperbolami. Wartości R_{21}/L_{21} , R_{23}/L_{23} i R_{32}/L_{32} są ujemne, a wartości R_{22}/L_{22} – dodatnie. Wartości R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{31} , R_{32} i R_{33} zaczerpnięto z poprzedniej pracy [5].
6. Sieciowa postać równań K-K zawierająca współczynniki Peusnera L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) jest kolejnym, nowym narzędziem, które można użyć do badania transportu membranowego.



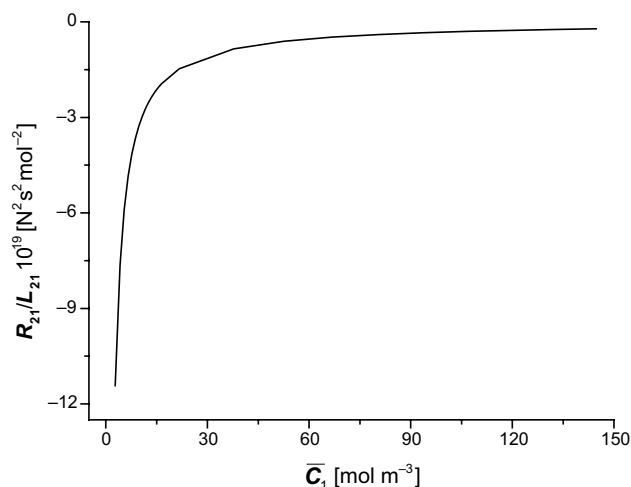
Ryc. 1. Graficzna ilustracja zależności $L_{12} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika L_{12} obliczono na podstawie równania (11)

Fig. 1. Graphic illustration of dependence $L_{12} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ for solutions consisting of solvent and two dissolved substances labeled with two indexes „1” and „2”. The concentration of substance „2” was constant. Values of the coefficient L_{12} were calculated based on equation (11)



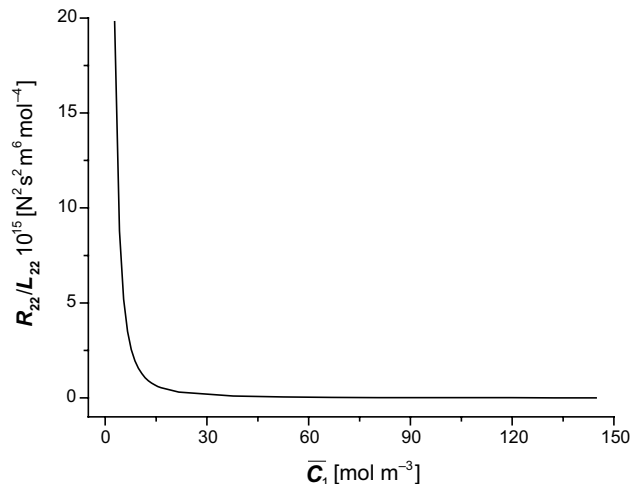
Ryc. 2. Graficzna ilustracja zależności $L_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ (krzywa 1), $L_{12} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ (prosta 2) i $L_{23} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ (prosta 3) dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Wartości współczynnika L_{22} obliczono na podstawie równania (13), współczynnika L_{23} – na podstawie równania (14), a współczynnika L_{32} – na podstawie równania (15)

Fig. 2. Graphic illustration of dependencies $L_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ (curve 1), $L_{12} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ (line 2) and $L_{23} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ (line 3) for solutions consisting of solvent and two dissolved substances labeled with two indexes „1” and „2”. The concentration of substance „2” was constant. Values of the coefficient L_{22} were calculated based on equation (13) and coefficient L_{23} based on equation (15)



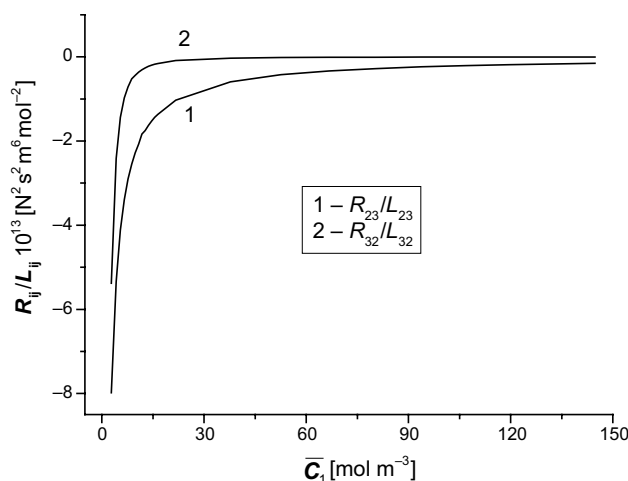
Ryc. 3. Graficzna ilustracja zależności $R_{21}/L_{21} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości ilorazu R_{21}/L_{21} obliczono na podstawie równania (22)

Fig. 3. Graphic illustration of dependence $R_{21}/L_{21} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ for solutions consisting of solvent and two dissolved substances labeled with two indexes „1” and „2”. The concentration of substance „2” was constant. Values of the quotient R_{21}/L_{21} were calculated based on equation (22)



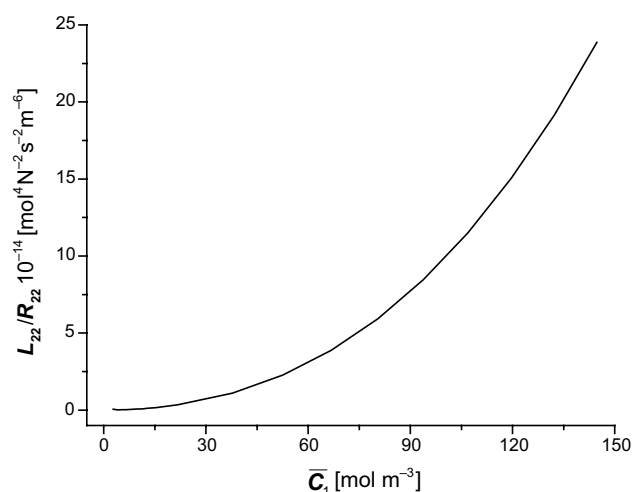
Ryc. 4. Graficzna ilustracja zależności $R_{22}/L_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości ilorazu R_{22}/L_{22} obliczono na podstawie równania (22)

Fig. 4. Graphic illustration of dependence $R_{22}/L_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ for solutions consisting of solvent and two dissolved substances labeled with two indexes „1” and „2”. The concentration of substance „2” was constant. Values of the quotient R_{22}/L_{22} were calculated based on equation (22)



Ryc. 5. Graficzna ilustracja zależności $R_{23}/L_{23} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ (krzywa 1) i $R_{32}/L_{32} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ (krzywa 2) dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Wartości ilorazu R_{23}/L_{23} obliczono na podstawie równania (24) a ilorazu R_{32}/L_{32} – na podstawie równania (26).

Fig. 5. Graphic illustration of dependencies $R_{23}/L_{23} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ (curve 1) and $R_{32}/L_{32} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ (line 3) for solutions consisting of solvent and two dissolved substances labeled with two indexes „1” and „2”. The concentration of substance „2” was constant. Values of the quotient R_{23}/L_{23} were calculated based on equation (24) and quotient R_{32}/L_{32} based on equation (26).



Ryc. 6. Graficzna ilustracja zależności $L_{22}/R_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości ilorazu L_{22}/R_{22} obliczono na podstawie równania (28)

Fig. 6. Graphic illustration of dependence $L_{22}/R_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ for solutions consisting of solvent and two dissolved substances labeled with two indexes „1” and „2”. The concentration of substance „2” was constant. Values of the quotient L_{22}/R_{22} were calculated based on equation (28)

Literatura

- [1] Onsager L.: Reciprocal relations in reversible processes. Phys. Rev. (1931), 405–426.
- [2] Peusner L.: Studies in network thermodynamics. Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [3] Ślęzak A.: Zastosowanie termodynamiki sieciowej Peusnera do interpretacji biernego transportu membranowego binarnych roztworów nieelektrolitów: ocena współczynników P_{ij} membrany polimerowej w warunkach polaryzacji stężeniowej. Polim. Med. (2011), 41, 61–71.
- [4] Peusner L.: Hierarchies of irreversible energy conversion systems. II. Network derivation of linear transport equations. J. Theoret. Biol. (1985), 115, 319–335.
- [5] Batko K. M., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky’ego dla ternarnych roztworów nieelektrolitów. 1. Ocena współczynników Peusnera R_{ij} membrany polimerowej. Polim. Med. (2013), 43, 2, 93–102.
- [6] Jasik-Ślęzak J., Ślęzak A.: Relacja między efektywnym i rzeczywistym współczynnikiem przepuszczalności solutu przez membranę polimerową. Polim. Med. (2010), 40, 29–36.
- [7] Katchalsky A., Curran P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics, Harvard Univ. Press, Cambridge, 1965.
- [8] Kargol M., Przestalski S., Suchanek G.: Practical description of passive transport through membranes separating multi-component solutions. Studia Biophys. (1987), 121, 143–152.
- [9] Suchanek G.: Mechanistic equations for multicomponent solutions. Gen. Physiol. Biophys. (2006), 25, 53–63.
- [10] Trajdos T.: Matematyka cz. III., Wyd. N-T, Warszawa 1974.
- [11] Ślęzak A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. Biophys. Chem. (1989), 34, 91–102.
- [12] Ślęzak A., Grzegorzczyn S.: Teoretyczna analiza transportu membranowego niejednorodnych roztworów nieelektrolitów: wpływ bodźców termodynamicznych na grubość stężeniowych warstw granicznych w roztworach binarnych. Polim. Med. (2007), 37, 67–79.

Adres do korespondencji

Kornelia Batko
Katedra Informatyki Ekonomicznej
Uniwersytet Ekonomiczny
ul. Bogucicka 3 B
40–287 Katowice
e-mail: kornelia.batko@ue.katowice.pl

