

KORNELIA M. BATKO^{1, A-E}, IZABELLA ŚLĘZAK-PROCHAZKA^{2, A-E}, ANDRZEJ ŚLĘZAK^{3, A-F}

Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nieelektrolitów.

7. Ocena współczynników Peusnera S_{ij} membrany polimerowej

Network Form of the Kedem-Katchalsky Equations for Ternary Non-Electrolyte Solutions

7. Evaluation of S_{ij} Peusner's Coefficients for Polymeric Membrane

¹ Katedra Informatyki Ekonomicznej, Uniwersytet Ekonomiczny w Katowicach, Katowice, Polska

² Instytut Marketingu, Politechnika Częstochowska, Częstochowa, Polska

³ Katedra Zdrowia Publicznego, Politechnika Częstochowska, Częstochowa, Polska

A – koncepcja i projekt badania; B – gromadzenie i/lub zestawianie danych; C – analiza i interpretacja danych; D – napisanie artykułu; E – krytyczne zrecenzowanie artykułu; F – zatwierdzenie ostatecznej wersji artykułu

Streszczenie

Wprowadzenie. Otrzymanie symetrycznej i/lub hybrydowej transformacji równań Kedem-Katchalsky'ego (K-K) do postaci sieciowej jest możliwe w ramach termodynamiki sieciowej Peusnera (PNT). Dla jednorodnych roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch rozpuszczonych w nim substancji nieelektrolitycznych występują dwie symetryczne i sześć hybrydowych postaci sieciowych równań K-K, zawierających symetryczne (R_{ij} lub L_{ij}) lub hybrydowe (H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{ij}) współczynniki Peusnera.

Cel pracy. Wyprowadzenie hybrydowej postaci sieciowych równań K-K zawierających współczynniki tensorowe Peusnera S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) dla jednorodnych ternarnych roztworów nieelektrolitów oraz obliczenie zależności współczynników S_{ij} od średniego stężenia jednego składnika roztworu ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$).

Materiał i metody. Materiałem badawczym była membrana celulozowa 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 hybrydową postać sieciową równań K-K dla roztworów, składających się z rozpuszczalnika i dwóch rozpuszczonych w nim substancji nieelektrolitycznych. Obliczono zależności współczynników S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) od średniego stężenia jednego składnika roztworu ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$) dla warunków jednorodności roztworów. Obliczenia wykonano, korzystając z wyznaczonych doświadczalnie współczynników: odbicia (σ), przepuszczalności hydraulicznej (L_p) i solutu (ω).

Wnioski. Sieciowa postać równań K-K zawierająca współczynniki Peusnera S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) jest nowym narzędziem badawczym transportu membranowego. Wykazano, że współczynniki S_{11} , S_{12} , S_{13} , S_{21} , S_{22} , S_{23} , S_{31} , S_{32} i S_{33} są wrażliwe na zmianę stężenia i składu roztworów rozdzielanych przez membranę polimerową (Polim. Med. 2014, 44, 1, 39–49).

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

Abstract

Background. Peusner's network thermodynamics (PNT) allows symmetrical and/or hybrid transformation of Kedem-Katchalsky (K-K) equations to network form. For homogenous solutions that consist of solvent and two soluble nonelec-

trolite substances, there are two symmetrical and six hybrid forms of network K-K equations that contain symmetrical (R_{ij} or L_{ij}) or hybrid (H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} or P_{ij}) Peusner coefficients.

Objectives. The aim of this study is to introduce the hybrid form of network K-K equations that include tensor Peusner coefficients S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) for homogenous ternary solutions of nonelectrolytes and to calculate dependences of coefficients S_{ij} on mean concentration of one solution component ($\bar{C}_1$) when the concentration of the other one is constant ($\bar{C}_2$).

Material and Methods. The authors used cellulose Nephrophan membrane of known transport parameters for aqueous glucose and ethanol solutions as a study material. The authors applied PNT formalism and K-K equations for ternary non-electrolyte solutions as a study method.

Results. Hybrid network form of K-K equations was obtained for solutions that consist of a solvent and two dissolved non-electrolyte substances. Dependences of coefficients S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) on mean concentration of one solution component ($\bar{C}_1$) when the concentration of the other one is constant $\bar{C}_2$, were calculated for conditions of homogeneity of solutions. These calculations were done using experimentally determined coefficients of reflection (σ), hydraulic (L_p) and solute permeability (ω).

Conclusions. Network form of K-K equations that include Peusner coefficients S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) constitutes a novel research tool to study membrane transport. We showed that coefficients S_{11} , S_{12} , S_{13} , S_{21} , S_{22} , S_{23} , S_{31} , S_{32} and S_{33} were sensitive to alterations in concentration and composition of solutions separated by a polymer membrane (**Polim. Med.** 2014, 44, 1, 39–49).

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

Transport membranowy roztworów wieloskładnikowych w wielu przypadkach podlega rygorom liniowej termodynamiki procesów nieodwracalnych [1]. W związku z tym użytecznym narzędziem do opisu tego transportu jest formalizm Kedem-Katchalsky'ego. Równania Kedem-Katchalsky'ego dla trójskładnikowych roztworów nieelektrolitów przedstawiono w pracach [2, 3]. Najogólniejszą postać tych równań (dla roztworów n -składnikowych) znajdujemy w pracach [1, 4–5]. Stosując metody termodynamiki sieciowej wprowadzonej do nauki przez L. Peusnera (Peusner Network Thermodynamics, PNT), można dokonać symetrycznych lub hybrydowych transformacji równań Kedem-Katchalsky'ego (K-K) [6–9]. Wynikiem owej transformacji jest sieciowa (symetryczna lub hybrydowa) postać równań K-K dla binarnych i ternarnych roztworów nieelektrolitów [6–15].

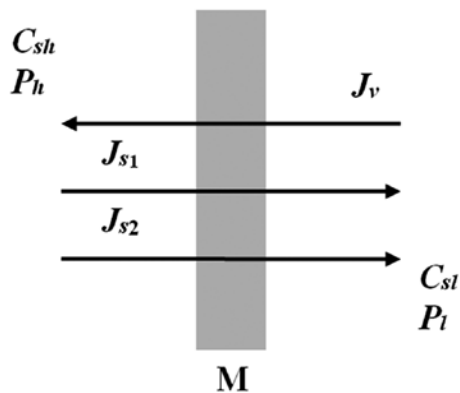
W poprzednich pracach własnych przedstawiono sieciowe postaci równań (K-K), zawierające współczynniki Peusnera L_{ij} , R_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , N_{ij} lub K_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) otrzymane w wyniku symetrycznych (L_{ij} , R_{ij}) lub hybrydowych (H_{ij} , W_{ij} , N_{ij} , K_{ij}) transformacji sieci termodynamicznych Peusnera dla ternarnych roztworów nieelektrolitów [12–15]. Równania te zastosowano do opisu transportu roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji nieelektrolitycznych w nim rozpuszczonych dla warunków jednorodności roztworów. Punktem wyjścia był dwukierunkowy dwuport Peusnera. Ów dwuport ma pojedyncze wejścia dla przepływów J_1 , J_2 i J_3 sprzężonych siłami odpowiednio X_1 , X_2 i X_3 . Oprócz wymienionych wyżej sieciowych postaci równań K-K można otrzymać sieciowe postaci równań K-K zawierające współczynniki Peusnera S_{ij} lub P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$). Obecnie autorzy zajmą się kombinacją strumieni J_1 , J_2 i J_3 i sił termodynamicznych X_1 , X_2 i X_3 , która ma następującą postać:

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \end{bmatrix} = [S] \begin{bmatrix} X_1 \\ J_2 \\ X_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ J_2 \\ X_3 \end{bmatrix} \quad (1)$$

W związku z tym niniejsza praca jest więc poświęcona aplikacji równań K-K, otrzymanych w wynikach hybrydowych transformacji sieci termodynamicznych Peusnera, do opisu transportu ternarnych roztworów nieelektrolitów dla warunków ich jednorodności. Zostaną obliczone stężeniowe zależności współczynników S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) dla membrany Nephrophan i dwóch rozpuszczonych w rozpuszczalniku substancji nieelektrolitycznych.

Wyprowadzenie sieciowej postaci równań K-K zawierającej współczynniki Peusnera S_{ij}

Analogicznie jak w poprzednich pracach autorów rozważaniom zostanie poddany transport w układzie membranowym przedstawionym schematycznie na rycinie 1 [10–13]. Ów układ zawiera izotropową, symetryczną, elektroobojętą oraz selektywną dla wody i rozpuszczonych w niej dwóch niejonowych substancji membranę (M). Ustawiona w płaszczyźnie pionowej membrana rozdziela kompartmenty (l) i (h) wypełnione jednorodnymi roztworami tych samych, nieoddziałujących ze sobą substancji, o stężeniach w chwili początkowej C_{kh} i C_{kl} ($C_{kh} > C_{kl}$, $k=1, 2$). Jednorodność roztworów rozdzielanych przez membranę polega na tym, że owe roztwory mają jednakowe stężenia zarówno w całej objętości przedziałów l i h, jak i na powierzchniach styku roztworów z membraną. Właściwość jednorodności roztworów zapewnia w przybliżeniu ich mieszanie me-



Ryc. 1. Schemat układu jednomembranowego: M – membrana, J_v – strumień objętościowy, J_{s1} , J_{s2} – strumienie solutu, C_{kh} i C_{kl} ($C_{kh} > C_{kl}$, $k = 1, 2$ – składniki roztworu) – stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę, P_h i P_l ($P_h > P_l$) – ciśnienia hydrostatyczne

Fig. 1. Scheme of the single-membrane system: M – membrane, J_v – volume flux, J_{s1} , J_{s2} – solute fluxes, C_{kh} i C_{kl} ($C_{kh} > C_{kl}$, $k = 1, 2$ – components of solutions) – concentrations of solutions separated by membrane, P_h i P_l ($P_h > P_l$) – hydrostatic pressures

chanicznie [16]. W rozważaniach przyjęliśmy typowe założenie o stacjonarności i izotermiczności procesów transportu membranowego [1]. Formalizm Kedem-Katchalsky'ego zakłada, że właściwości transportowe membrany są określone przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_1 , σ_2) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej (ω_{11} , ω_{22} , ω_{21} , ω_{12}) [1]. Ponadto, zachowując oryginalne oznaczenia wprowadzone w formalizmie Kedem-Katchalsky'ego, strumień objętościowy i strumienie substancji rozpuszczonych przez membranę jest oznaczony odpowiednio przez J_v , J_{s1} i J_{s2} [1]. Analogicznie jak w poprzednich pracach autorów [12–15], owe strumienie zostaną opisane za pomocą równań (K-K) dla ternarnych roztworów nieelektrolitów [1, 4, 5]. Postać tych równań, gdy bodźce termodynamiczne ΔP , $\Delta\pi_1$ i $\Delta\pi_2$ mają zgodne zwroty, jest następująca:

$$J_v = L_p(\Delta P + \sigma_1\Delta\pi_1 + \sigma_2\Delta\pi_2) \quad (2)$$

$$J_{s1} = \omega_{11}\Delta\pi_1 + \omega_{12}\Delta\pi_2 + J_v(1 - \sigma_1)\bar{C}_1 \quad (3)$$

$$J_{s2} = \omega_{21}\Delta\pi_1 + \omega_{22}\Delta\pi_2 + J_v(1 - \sigma_2)\bar{C}_2 \quad (4)$$

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 si-

ły z indeksami „2” i „1”. $\Delta P = P_h - P_l$ – różnica ciśnień hydrostatycznych (P_h , P_l oznacza większą i mniejszą 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, $k = 1, 2$). $\bar{C}_k = (C_{kh} - C_{kl})[\ln(C_{kh}C_{kl}^{-1})]^{-1}$ – średnie stężenie solutu w membranie.

W celu przekształcenia równań (2)–(4) do postaci zgodnej z lewą stroną równania macierzowego (1) dodamy i odejmiemy od prawej strony równania (2) wyrazy $L_p\Delta\pi_1$ i $L_p\Delta\pi_2$. Z kolei w równaniach (3) i (4) odpowiednie wyrazy pomnożymy i podzielimy przez $\bar{C}_1$ i $\bar{C}_2$. W wyniku stosunkowo prostych przekształceń algebraicznych otrzymujemy:

$$J_v = L_p(\Delta P + \Delta\pi_1 + \Delta\pi_2) - L_p\bar{C}_1(1 - \sigma_1)\frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} - L_p\bar{C}_2(1 - \sigma_2)\frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \quad (5)$$

$$\frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} = \frac{1}{\bar{C}_1\omega_{11}} \left(J_{s1} - \bar{C}_1(1 - \sigma_1)J_v - \bar{C}_2\omega_{12}\frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \right) \quad (6)$$

$$J_{s2} = \bar{C}_2(1 - \sigma_2)J_v + \bar{C}_1\omega_{21}\frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} + \bar{C}_2\omega_{22}\frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \quad (7)$$

Uwzględniając równania (6), w równaniu (5), (5) i (6) w równaniu (7) oraz (5) w równaniu (6) otrzymujemy:

$$J_v = S_{11}(\Delta P + \Delta\pi_1 + \Delta\pi_2) + S_{12}J_{s1} + S_{13}\frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \quad (8)$$

$$\frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} = S_{21}(\Delta P + \Delta\pi_1 + \Delta\pi_2) + S_{22}J_{s1} + S_{23}\frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \quad (9)$$

$$J_{s2} = S_{31}(\Delta P + \Delta\pi_1 + \Delta\pi_2) + S_{32}J_{s1} + S_{33}\frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \quad (10)$$

gdzie:

$$S_{11} = \frac{L_p\omega_{11}}{\omega_{11} - L_p(1 - \sigma_1)^2\bar{C}_1} \quad (11)$$

$$S_{12} = -\frac{L_p(1 - \sigma_1)}{\omega_{11} - L_p(1 - \sigma_1)^2\bar{C}_1} \quad (12)$$

$$S_{13} = \frac{L_p\bar{C}_2[(1 - \sigma_1)\omega_{12} - (1 - \sigma_2)\omega_{11}]}{\omega_{11} - L_p(1 - \sigma_1)^2\bar{C}_1} \quad (13)$$

$$S_{21} = -\frac{L_p(1 - \sigma_1)}{\omega_{11} - L_p(1 - \sigma_1)^2\bar{C}_1} \quad (14)$$

$$S_{22} = \frac{1}{\bar{C}_1[\omega_{11} - L_p(1 - \sigma_1)^2\bar{C}_1]} \quad (15)$$

$$S_{23} = \frac{\bar{C}_2[L_p(1 - \sigma_1)(1 - \sigma_2)\bar{C}_1 - \omega_{12}]}{\bar{C}_1[\omega_{11} - L_p(1 - \sigma_1)^2\bar{C}_1]} \quad (16)$$

$$S_{31} = \frac{L_p[\omega_{11}(1-\sigma_2)\bar{C}_2 - \omega_{21}(1-\sigma_1)\bar{C}_1]}{\omega_{11} - L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1} \quad (17)$$

$$S_{32} = \frac{\omega_{21} - L_p(1-\sigma_2)(1-\sigma_1)\bar{C}_2}{\omega_{11} - L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1} \quad (18)$$

$$S_{33} = \frac{\bar{C}_2\{A - L_p[\omega_{22}(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1 + \omega_{11}(1-\sigma_2)^2\bar{C}_2 - (\bar{C}_1\omega_{21} + \bar{C}_2\omega_{12})(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)]\}}{\omega_{11} - L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1} \quad (19)$$

$$A = \omega_{11}\omega_{22} - \omega_{21}\omega_{12}$$

Powyższy układ równań oznaczony cyframi arabskimi od (8) do (10) stanowi kolejną z sieciowych postaci równań (K-K) otrzymaną w wyniku hybrydowej transformacji klasycznych równań (K-K). Równania te

opisują transport membranowy ternarnych roztworów nieelektrolitów dla warunków ich jednorodności. Równania te można również zapisać w postaci równania macierzowego:

$$\begin{bmatrix} J_v \\ \frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta P + \Delta\pi_1 + \Delta\pi_2 \\ J_{s1} \\ \frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} = [S] \begin{bmatrix} \Delta P + \Delta\pi_1 + \Delta\pi_2 \\ J_{s1} \\ \frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} \quad (20)$$

Z równań (11)–(19) wynika, że wszystkie współczynniki S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) występujące w równaniu (20) są zależne od stężenia roztworów. Z kolei z równań (12)–(14) i (16)–(18) wynika, że $S_{12} \neq S_{21}$, $S_{13} \neq S_{31}$ oraz $S_{23} \neq S_{32}$. Oznacza to, że dla tych współczynników niespełnione są relacje przemienności Onsagera. Biorąc pod uwagę wyrażenia (12) i (14), (13) i (17) oraz (16) i (18), można pokazać, że:

$$S_{12} = -S_{21} \quad (21)$$

$$S_{13} = -\frac{\bar{C}_2[(1-\sigma_2)\omega_{11} - (1-\sigma_1)\omega_{12}]}{\bar{C}_2(1-\sigma_2)\omega_{11} - \bar{C}_1(1-\sigma_1)\omega_{21}} S_{31} \quad (22)$$

$$S_{23} = -\frac{\bar{C}_2[\omega_{12} + L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)\bar{C}_1]}{\bar{C}_1[\omega_{21} - L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)\bar{C}_2]} S_{32} \quad (23)$$

W celu zademonstrowania relacji między współczynnikami S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), które są elementami macierzy $[S]$ obliczymy teraz wyznacznik macierzy $[S]$. Zgodnie z regułami algebry macierzy otrzymujemy $\det[S] = S_{11}(S_{22}S_{33} - S_{23}S_{32}) + S_{12}(S_{23}S_{31} - S_{21}S_{33}) + S_{13}(S_{21}S_{32} - S_{22}S_{31})$ [19]. Z wyrażenia tego wynika, że $\det[S]$ jest wyznacznikiem trzeciego stopnia i dlatego też ma dziewięć minorów przynależnych do elementów S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Biorąc pod uwagę wyrażenia (11)–(19) otrzymujemy:

$$\det[S] = L_p\bar{C}_1\alpha\{\omega_{11}\bar{C}_1\bar{C}_2\beta_1 - (1-\sigma_1)\beta_2 + L_p\bar{C}_1\bar{C}_2(1-\sigma_2)\beta_3\} \quad (24)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \alpha &= \{\bar{C}_1[\omega_{11} - L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1]\}^{-3} \\ \beta_1 &= \omega_{11}\omega_{22} - L_p[\bar{C}_1\omega_{22}(1-\sigma_1)^2 + \bar{C}_2\omega_{11}(1-\sigma_2)^2 - \bar{C}_1\bar{C}_2(1-\sigma_1)^2(1-\sigma_2)^2] \\ \beta_2 &= L_p\bar{C}_1\bar{C}_2\{L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)^2\bar{C}_1\bar{C}_2 - L_p(1-\sigma_1)^2(1-\sigma_2)\bar{C}_1^2 + \\ &\quad \bar{C}_1[(1-\sigma_1)\omega_{11}\omega_{22} - L_p(1-\sigma_1)^3\omega_{22} + (1-\sigma_1)^3(1-\sigma_2)\omega_{21}] - \\ &\quad \bar{C}_2[\omega_{12}\omega_{22}(1-\sigma_2) - L_p(1-\sigma_1)^2(1-\sigma_2)\omega_{12}] - L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)^2\omega_{11}\} \\ \beta_3 &= [\omega_{12}(1-\sigma_1) + \omega_{11}(1-\sigma_2)][L_p(1-\sigma_1)^2 - \omega_{11}] \end{aligned}$$

Wyniki obliczeń i omówienie

Zgodnie z algorytmem zaprezentowanym w poprzednich pracach autorów zostanie przeprowadzona ocena współczynników S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) występujących

w macierzy $[S]$ dla membrany polimerowej Nephrophan i roztworów ternarnych składających się z rozpuszczalnika (wody), substancji oznaczonej indeksem „1” i substancji oznaczonej indeksem „2” [12–15]. W tym celu autorzy obliczą, na podstawie równań (11)–(19), zależ-

ności współczynników S_{11} , S_{12} , S_{13} , S_{21} , S_{22} , S_{23} , S_{31} , S_{32} i S_{33} od $\bar{C}_1$, przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$. Należy zaznaczyć, że stężenie substancji „1” w przedziale h było zmieniane w zakresie od $C_{1h} = 1 \text{ mol m}^{-3}$ do $C_{1h} = 3001 \text{ mol m}^{-3}$, natomiast stężenie substancji „2” w przedziale h było stałe i wynosiło $C_{2h} = 201 \text{ mol m}^{-3}$. Z kolei stężenie obydwu składników znajdujących się w przedziale l było stałe i wynosiło $C_{1l} = C_{2l} = 1 \text{ mol m}^{-3}$. Z uwagi na to, że w równaniach (11)–(19) występują współczynniki przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_1 , σ_2), przepuszczalności dyfuzyjnej (ω_{11} , ω_{22} , ω_{21} , ω_{12}), do obliczeń wykorzystano wartości tych współczynników przedstawione w poprzedniej pracy [20]: $L_p = 4,9 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\sigma_1 = 0,068$, $\sigma_2 = 0,025$, $\omega_{11} = 0,8 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\omega_{12} = 0,81 \times 10^{-13} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\omega_{22} = 1,43 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $\omega_{21} = 1,63 \times 10^{-12} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Średnie stężenie składnika „1” roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) obliczono na podstawie równania $\bar{C}_1 = (C_{1h} - C_{1l})[\ln(C_{1h}C_{1l}^{-1})]^{-1}$, natomiast średnie stężenie składnika „2” roztworu w membranie ($\bar{C}_2$) – na podstawie równania $\bar{C}_2 = (C_{2h} - C_{2l})[\ln(C_{2h}C_{2l}^{-1})]^{-1}$. Obliczone na podstawie równań (11)–(19) zależności współczynników S_{11} , S_{12} , S_{13} , S_{21} , S_{22} , S_{23} , S_{31} , S_{32} i S_{33} od $\bar{C}_1$ przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$ zaprezentowano na rycinach 2–10.

Wyniki obliczeń przedstawione za pomocą stosownych wykresów na ryc. 2–10 pokazują, że zależności $S_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ dla $i, j \in \{1, 2, 3\}$ występują dla współczynników S_{11} , S_{12} , S_{21} , S_{13} , S_{23} , S_{31} , S_{32} i S_{33} w po-

staci par krzywych hiperbolicznych sprzężonych oraz dla współczynnika S_{22} sprzężonej pary krzywych hiperbolicznych i krzywej hiperbolicznej niesparowanej. Jedna z tych krzywych jest umiejscowiona w pierwszej, a druga w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Jak wiadomo w pierwszej ćwiartce wartości współczynników S_{ij} są dodatnie, a w czwartej – ujemne. Należy zauważyć, że z formalnego punktu widzenia mianownik wyrażeń (11)–(19) może przyjmować wartości dodatnie, ujemne i zero. Jak wiadomo, rozwiązania w zbiorze liczb rzeczywistych istnieją tylko dla dodatnich i ujemnych wartości mianownika. Oznacza to, że są spełnione wtedy warunki:

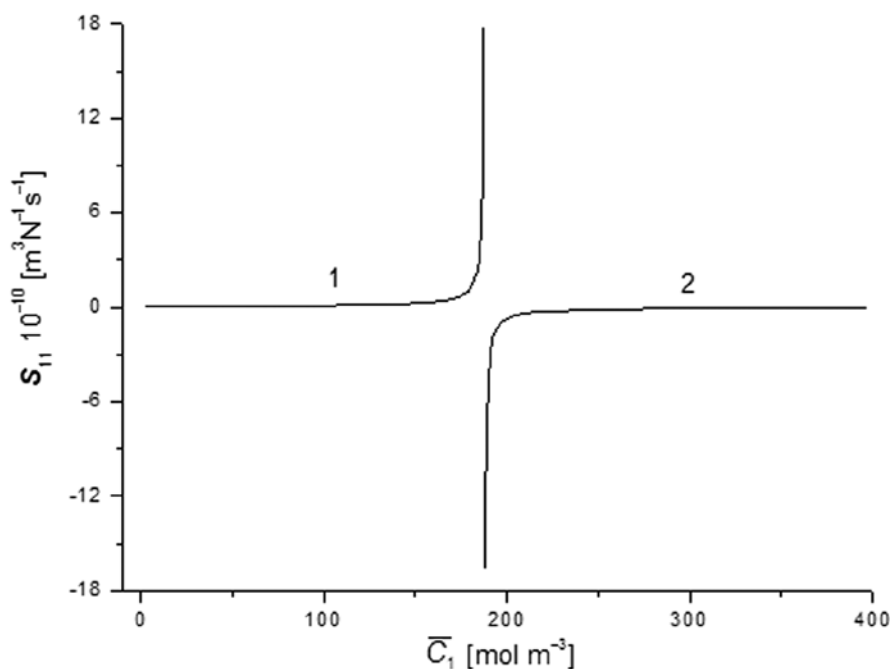
$$\omega_{11} - L_p \omega_{22} (1 - \sigma_1)^2 \bar{C}_1 > 0 \quad (25)$$

$$\omega_{11} - L_p \omega_{22} (1 - \sigma_1)^2 \bar{C}_1 < 0 \quad (26)$$

Jeśli spełniony jest warunek:

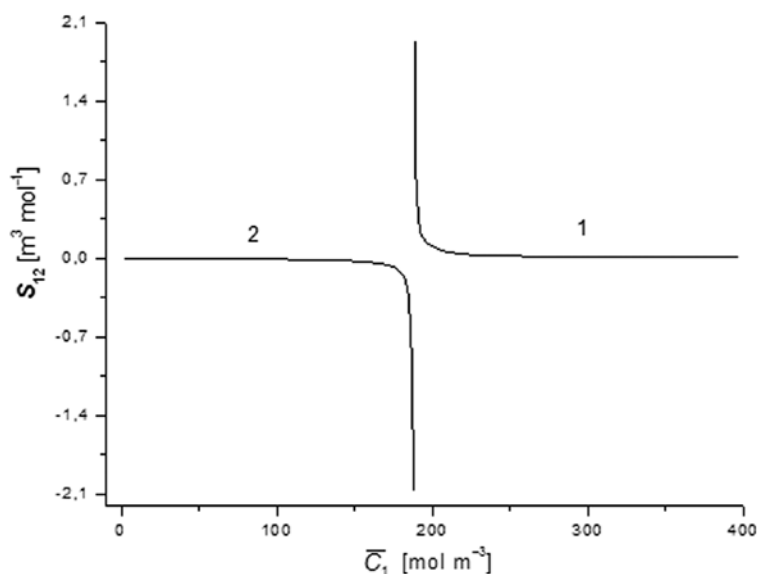
$$\omega_{11} - L_p \omega_{22} (1 - \sigma_1)^2 \bar{C}_1 = 0 \quad (27)$$

to równania (12)–(20) nie mają rozwiązań w zbiorze liczb rzeczywistych. Uwzględniając w powyższym równaniu wartości parametrów transportowych dla membrany *Nephrophan*, można pokazać, że powyższy warunek jest spełniony dla $\bar{C}_1 = \omega_{11} [L_p \omega_{22} (1 - \sigma_1)^2]^{-1} = 187,96 \text{ mol m}^{-3}$. Na kolejnych stronach artykułu szczegółowo zostaną omówione wyniki obliczeń przedstawionych za pomocą krzywych 1 i 2 (ryc. 2–10).



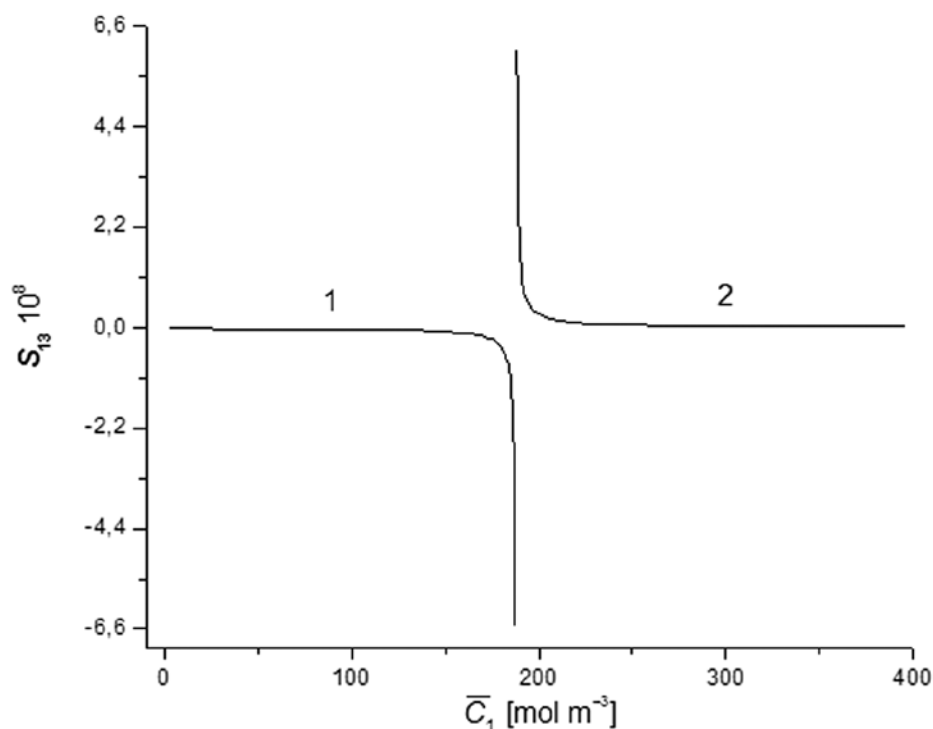
Ryc. 2. Graficzna ilustracja zależności dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika S_{11} obliczono na podstawie równania (11)

Fig. 2. Graphic illustration of dependence for solutions consisting of solvent and two dissolved substances identified by two indexes “1” and “2”. The substance concentration designated by the subscript “2” was constant. The values of the coefficient S_{11} were calculated based on equation (11)



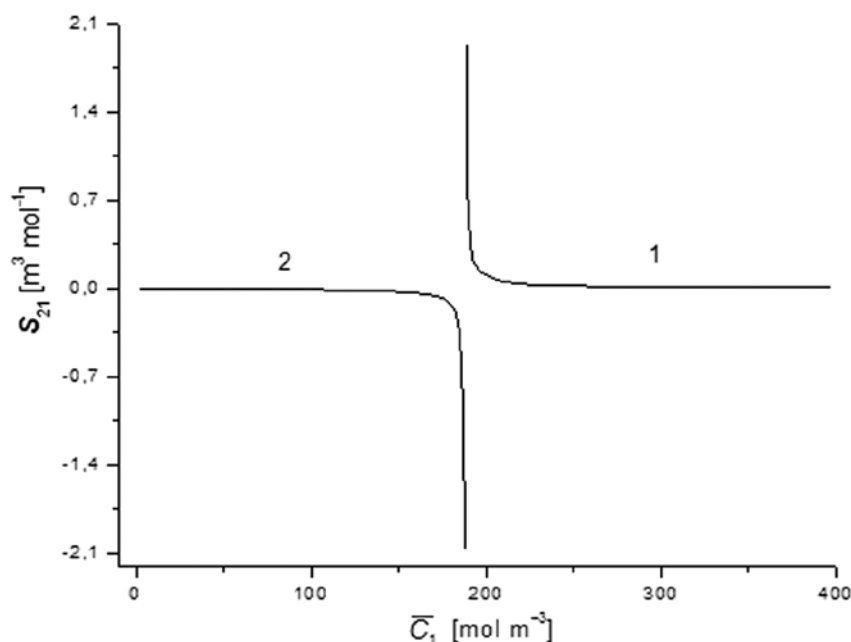
Ryc. 3. Graficzna ilustracja zależności dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika S_{12} obliczono na podstawie równania (12)

Fig. 3. Graphic illustration of dependence for solutions consisting of solvent and two dissolved substances identified by two indexes “1” and “2”. The substance concentration designated by the subscript “2” was constant. The values of the coefficient S_{12} were calculated based on equation (12)



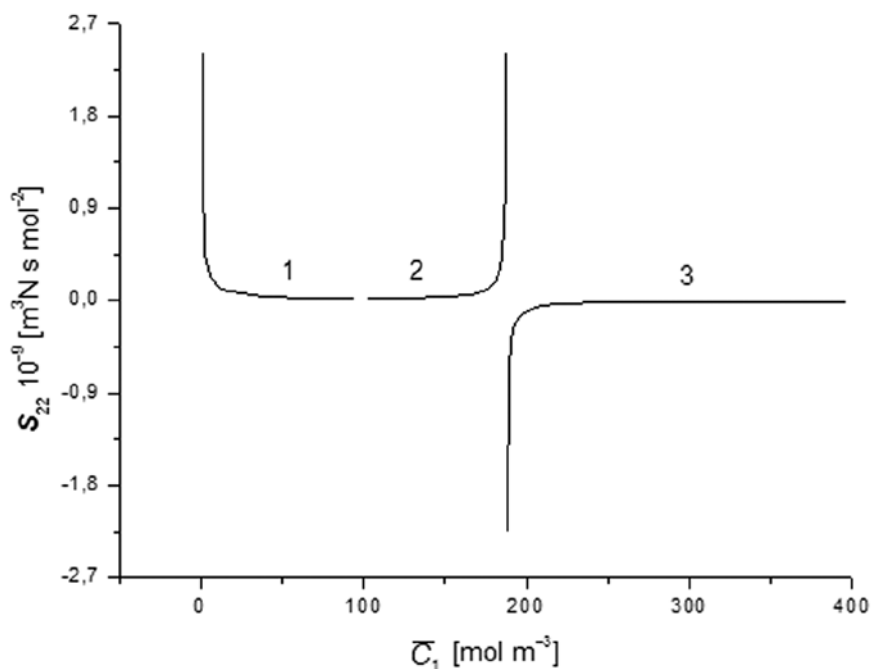
Ryc. 4. Graficzna ilustracja zależności dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika S_{13} obliczono na podstawie równania (13)

Fig. 4. Graphic illustration of dependence for solutions consisting of solvent and two dissolved substances identified by two indexes “1” and “2”. The substance concentration designated by the subscript “2” was constant. The values of the coefficient S_{13} were calculated based on equation (13)



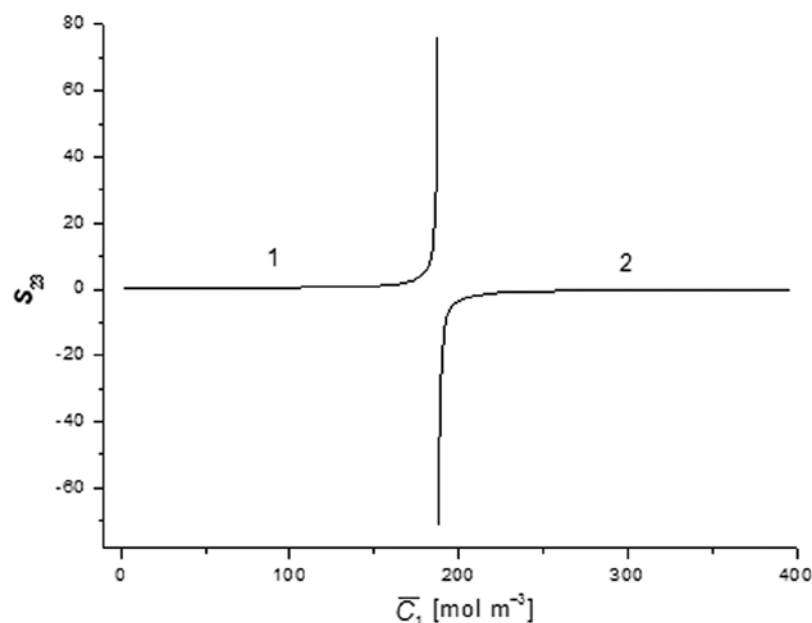
Ryc. 5. Graficzna ilustracja zależności dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika S_{21} obliczono na podstawie równania (14)

Fig. 5. Graphic illustration of dependence for solutions consisting of solvent and two dissolved substances identified by two indexes “1” and “2”. The substance concentration designated by the subscript “2” was constant. The values of the coefficient S_{21} were calculated based on equation (14)



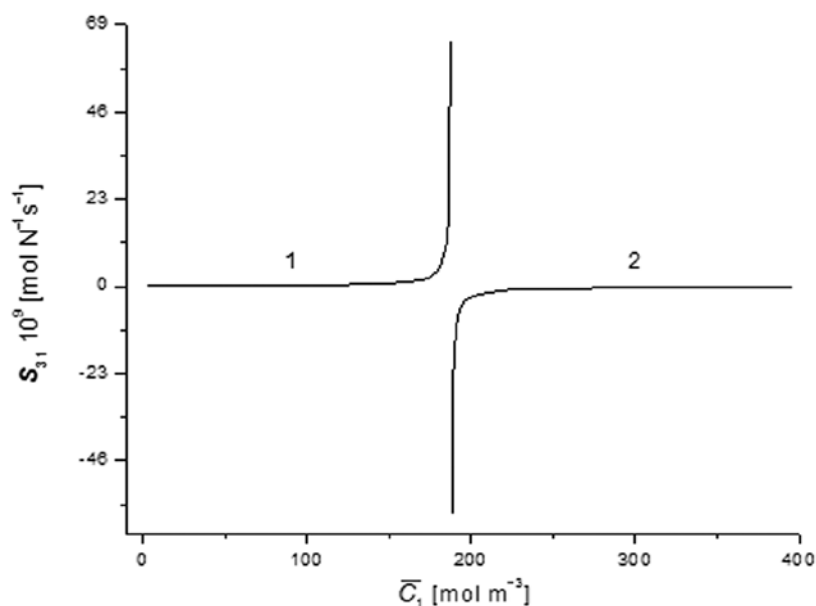
Ryc. 6. Graficzna ilustracja zależności dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika S_{22} obliczono na podstawie równania (15)

Fig. 6. Graphic illustration of dependence for solutions consisting of solvent and two dissolved substances identified by two indexes “1” and “2”. The substance concentration designated by the subscript “2” was constant. The values of the coefficient S_{22} were calculated based on equation (15)



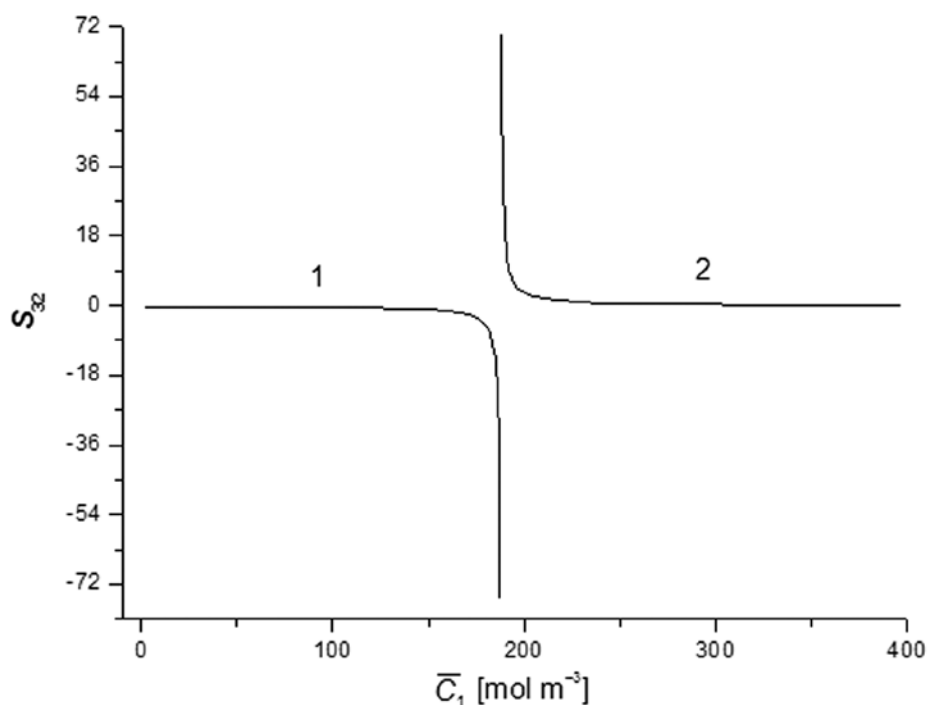
Ryc. 7. Graficzna ilustracja zależności dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika S_{23} obliczono na podstawie równania (16)

Fig. 7. Graphic illustration of dependence for solutions consisting of solvent and two dissolved substances identified by two indexes “1” and “2”. The substance concentration designated by the subscript “2” was constant. The values of the coefficient S_{23} were calculated based on equation (16)



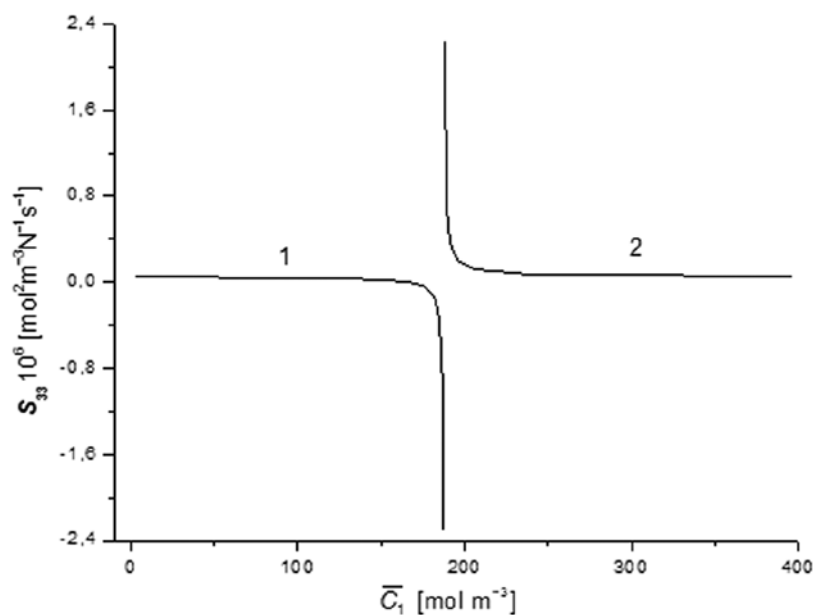
Ryc. 8. Graficzna ilustracja zależności dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika S_{31} obliczono na podstawie równania (17)

Fig. 8. Graphic illustration of dependence for solutions consisting of solvent and two dissolved substances identified by two indexes “1” and “2”. The substance concentration designated by the subscript “2” was constant. The values of the coefficient S_{31} were calculated based on equation (17)



Ryc. 9. Graficzna ilustracja zależności dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika S_{32} obliczono na podstawie równania (18)

Fig. 9. Graphic illustration of dependence for solutions consisting of solvent and two dissolved substances identified by two indexes “1” and “2”. The substance concentration designated by the subscript “2” was constant. The values of the coefficient S_{32} were calculated based on equation (18)



Ryc. 10. Graficzna ilustracja zależności dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika S_{33} obliczono na podstawie równania (19)

Fig. 10. Graphic illustration of dependence for solutions consisting of solvent and two dissolved substances identified by two indexes “1” and “2”. The substance concentration designated by the subscript “2” was constant. The values of the coefficient S_{33} were calculated based on equation (19)

Krzywe 1 i 2 przedstawione na ryc. 2 ilustrują zależność $S_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, obliczoną na podstawie równania (11). Jeśli spełniony jest warunek (25), to rozwiązaniem równania (11) jest krzywa 1 umiejscowiona w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli natomiast jest spełniony warunek (26), to rozwiązaniem równania (11) jest krzywa 2 umiejscowiona w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Wymiar współczynnika S_{11} jest taki sam jak współczynnika L_p , a więc $m^3 N^{-1} s^{-1}$.

Zależności $S_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ i $S_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, obliczone na podstawie równań (12) i (14) przedstawione na ryc. 3 i 5 ilustrują krzywe 1 i 2. Jeśli spełniony jest warunek (25), to rozwiązaniem równań (12) i (14) jest krzywa 1 umiejscowiona w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli spełniony jest warunek (26), to rozwiązaniem równań (12) i (14) jest krzywa 2 umiejscowiona w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Współczynniki S_{12} i S_{21} są wyrażone w $m^3 mol^{-1}$. Ta jednostka stanowi odwrotność jednostki stężenia molowego.

Obliczoną na podstawie równania (13) zależność $S_{13} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ przedstawiono za pomocą krzywych 1 i 2 na ryc. 4. Gdy jest spełniony warunek (25), rozwiązaniem równania (14) jest krzywa 1 umiejscowiona w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli jest spełniony warunek (26), to rozwiązaniem równania (14) jest krzywa 2 umiejscowiona w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. W przeciwieństwie do współczynników S_{11} , S_{12} i S_{21} , współczynnik S_{13} jest bezwymiarowy.

Na ryc. 6 przedstawiono za pomocą krzywych 1 i 2 zależność $S_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczoną na podstawie równania (15). W przeciwieństwie do krzywych 1 i 2, przedstawionych na ryc. 2, 3 i 4, w przypadku gdy spełniony jest warunek (25), rozwiązaniem równania (14) są krzywe hiperboliczne (wykresy 1 i 2) umiejscowione w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli jest spełniony warunek (26), to rozwiązaniem równania (14) jest krzywa hiperboliczna (wykres 3) umiejscowiona w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Współczynnik S_{22} jest wyrażony w $m^3 N s mol^{-2}$.

Krzywe 1 i 2 przedstawione na ryc. 7 ilustrują zależność $S_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczoną na podstawie równania (16). Jeśli spełniony jest warunek (25), to rozwiązaniem równania (16) jest krzywa 1 umiejscowiona w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli natomiast spełniony jest warunek (26), to rozwiązaniem równania (16) jest krzywa 2 umiejscowiona w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Wymiar współczynnika S_{23} jest wyrażony w $N s mol^{-1}$. Oznacza to, że współczynnik S_{23} ma jednostkę taką samą jak odwrotność współczynnika ω .

Obliczoną na podstawie równania (17) zależność $P_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ przedstawiono za pomocą krzywych 1 i 2 na ryc. 8. Analogicznie jak w przypadku krzywych 1 i 2, przedstawionych na ryc. 3, 4 i 5, dla warunku (25),

rozwiązaniem równania (17) jest krzywa 1 umiejscowiona w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli jest spełniony warunek (26), to rozwiązaniem równania (14) jest krzywa 2 umiejscowiona w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Podobnie jak współczynnik S_{13} , współczynnik S_{31} ma wymiar taki sam jak współczynnik ω .

Zależność $S_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczoną na podstawie równania (18) i przedstawioną na ryc. 9 ilustrują krzywe 1 i 2. Podobnie jak w przypadku krzywych 1 i 2, przedstawionych na ryc. 2 i 8, jeśli jest spełniony warunek (25), to rozwiązaniem równania (13) jest krzywa 1 umiejscowiona w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli jest spełniony warunek (26), to rozwiązaniem równania (18) jest krzywa 1 umiejscowiona w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Podobnie jak współczynnik S_{23} współczynnik S_{32} jest bezwymiarowy.

Krzywe 1 i 2 przedstawione na ryc. 10 ilustrują zależność $S_{33} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczoną na podstawie równania (19). Jeśli spełniony jest warunek (25), to rozwiązaniem równania (20) jest krzywa 1 umiejscowiona w pierwszej (dla $0 < \bar{C}_1 < 166,81 mol m^{-3}$) oraz czwartej ćwiartce (dla $166,81 mol m^{-3} \leq \bar{C}_1 \leq 187,28 mol m^{-3}$) układu współrzędnych. Jeśli spełniony jest warunek (26), to rozwiązaniem równania (20) jest krzywa 2 umiejscowiona w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Wymiar współczynnika S_{33} jest wyrażony w $mol^2 m^{-3} N^{-1} s^{-1}$.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

Zależność $S_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla $(i, j \in \{1, 2, 3\})$ dla ternarnych roztworów nieelektrolitów ma rozwiązania w postaci rodziny dwóch krzywych hiperbolicznych sprzężonych lub krzywych sprzężonych składającej się z jednej parabolicznej i drugiej hiperbolicznej. Jedna z krzywych jest umiejscowiona w pierwszej, a druga w czwartej ćwiartce układu współrzędnych.

Równania opisujące współczynniki S_{11} , S_{23} i S_{31} mają rozwiązania w postaci rodziny dwóch krzywych hiperbolicznych sprzężonych, z których pierwsza znajduje się w pierwszej ćwiartce druga – w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Z kolei równania opisujące współczynniki S_{12} , S_{13} , S_{21} , S_{32} i S_{33} mają rozwiązania w postaci rodziny dwóch krzywych hiperbolicznych sprzężonych, z których pierwsza znajduje się w czwartej ćwiartce, a druga w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych.

Równanie opisujące współczynnik S_{22} , które ma rozwiązanie w postaci pary sprzężonych krzywych hiperbolicznych i jednej niesparowanej, z których dwie znajdują się w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych, a trzecia w czwartej ćwiartce układu współrzędnych.

Z otrzymanych krzywych wynika, że dla $\bar{C}_1 < 187,96 mol m^{-3}$ krzywe ilustrujące zależność $S_{ij} =$

$= f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) dla współczynników S_{11}, S_{23} i S_{31} leżą w pierwszej ćwiartce, a dla $\bar{C}_1 > 187,96 \text{ mol m}^{-3}$ w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Z kolei dla $\bar{C}_1 < 187,96 \text{ mol m}^{-3}$ zależności $S_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) dla współczynników $S_{12}, S_{13}, S_{21}, S_{32}$ i S_{33} leżą w czwartej ćwiartce, a dla $\bar{C}_1 > 187,96 \text{ mol m}^{-3}$

w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Dla $0 < \bar{C}_1 < 166,81 \text{ mol m}^{-3}$ krzywa ilustrująca zależność $S_{33} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ leży w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych, a dla $166,81 \text{ mol m}^{-3} \leq \bar{C}_1 \leq 187,28 \text{ mol m}^{-3}$ – w czwartej ćwiartce układu współrzędnych.

Piśmiennictwo

- [1] Katchalsky A., Curran P.F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics. Harvard Univ. Press, Cambridge 1965.
- [2] Kargol M., Przestalski S., Suchanek G.: Practical description of passive transport through membranes separating multi-component solutions. *Studia Biophys.* 1987, 121, 143–152.
- [3] Suchanek G.: Mechanistic equations for multicomponent solutions. *Gen. Physiol. Biophys.* 2006, 25, 53–63.
- [4] Weinstein A.M.: Nonequilibrium thermodynamics model of the rat proximal tubule epithelium. *Biophys. J.* 1983, 44, 153–170.
- [5] Zelman A.: Membrane permeability. Generalization of the reflection coefficient method of describing volume and solute flows. *Biophys. J.* 1972, 12, 414–419.
- [6] Peusner L.: The principles of network thermodynamics and biophysical applications. PhD Thesis, Harvard Univ., Cambridge, 1970.
- [7] Peusner L.: Studies in Network Thermodynamics. Elsevier, Amsterdam 1986.
- [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] Ślęzak A., Grzegorzczyn S., Batko K.M.: Resistance coefficients of polymer membrane with concentration polarization. *Transp. Porous Med.* 2012, 95, 151–170.
- [11] Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Grzegorzczyn S., Ślęzak A.: Membrane Transport in Concentration Polarization Conditions: Network Thermodynamics Model Equations. *J. Porous Media* 2014, 17 (w druku).
- [12] Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarych roztworów nie-elektrolitów. 1. Ocena współczynników Peusnera R_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 93–102.
- [13] Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarych roztworów nie-elektrolitów. 2. Ocena współczynników Peusnera L_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 103–109.
- [14] Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarych roztworów nie-elektrolitów. 3. Ocena współczynników Peusnera H_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 111–118.
- [15] Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarych roztworów nie-elektrolitów. 4. Ocena współczynników Peusnera W_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 241–256.
- [16] Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarych roztworów nie-elektrolitów. 5. Ocena współczynników Peusnera N_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 257–275.
- [17] Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarych roztworów nie-elektrolitów. 6. Ocena współczynników Peusnera K_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 277–295.
- [18] Ślęzak A., Dworecki K.: Asymmetry and amplification of osmotic flux of non-electrolytes In one-membrane system. *Stud. Biophys.* 1984, 100, 41–48.
- [19] Mostowski A., Stark M.: Elementy algebry wyższej. PWN, Warszawa 1972.
- [20] Ślęzak A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* 1989, 34, 91–102.

Adres do korespondencji:

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

Konflikt interesów: nie występuje

Praca wpłynęła do Redakcji: 8.03.2014 r.
Po recenzji: 22.03.2014 r.
Zaakceptowano do druku: 4.04.2014 r.

Received: 8.03.2014
Revised: 22.03.2014
Accepted: 4.04.2014