

JOLANTA JASIK-ŚLĘZAK^{1, A-E}, IZABELLA ŚLĘZAK-PROCHAZKA^{2, A-E}, ANDRZEJ ŚLĘZAK^{3, A-F}

Ocena macierzy współczynników Peusnera membrany polimerowej i ternarych roztworów nieelektrolitów

Evaluation of the Peusner's Coefficients Matrix for Polymeric Membrane and Ternary Non-Electrolyte Solutions

¹ Katedra Zastosowań Lingwistycznych w Zarządzaniu, Politechnika Częstochowska, Częstochowa, 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. System sieciowych postaci równań Kedem-Katchalsky'ego (K-K) dla ternarych roztworów nieelektrolitów składa się z ośmiu równań macierzowych zawierających współczynniki Peusnera R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , K_{ij} , N_{ij} , S_{ij} lub P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$). Owe równania są wynikiem symetrycznej i/lub hybrydowej transformacji klasycznej postaci tych równań za pomocą metod termodynamiki sieciowej Peusnera (PNT).

Cel pracy. Obliczenie stężeniowych zależności wyznacznika macierzy współczynników Peusnera R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} i P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Materiał i metody. Materiałem badawczym była membrana do hemodializy Nephrophan o znanych parametrach transportowych (L_p , σ , ω), dla wodnych roztworów glukozy i etanolu, a metodą badawczą równania dla wyznaczników macierzy współczynników R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Wyniki. Obliczono zależności wyznaczników macierzy współczynników Peusnera R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{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 ($\bar{C}_2$).

Wnioski. Metoda obliczania wyznaczników macierzy współczynników Peusnera R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) jest nowym narzędziem, które można wykorzystać do badania transportu membranowego. Obliczenia pokazały, że te wyznaczniki są czułe na stężenie i skład roztworów rozdzielanych przez membranę polimerową (**Polim. Med.** 2014, 44, 3, 167–178).

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

Abstract

Background. A system of network forms of Kedem-Katchalsky (K-K) equations for ternary non-electrolyte solutions is made of eight matrix equations containing Peusner's coefficients R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , K_{ij} , N_{ij} , S_{ij} or P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$). The equations are the result of symmetric or hybrid transformation of the classic form of K-K equations by the use of methods of Peusner's network thermodynamics (PNT).

Objectives. Calculating concentration dependences of the determinant of Peusner's coefficients matrixes R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} and P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Material and Methods. The material used in the experiment was a hemodialysis Nephrophan membrane with specified transport properties (L_p , σ , ω) in aqueous glucose and ethanol solution. The method involved equations for determinants of the matrixes coefficients R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} or P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Results. The objective of calculations were dependences of determinants of Peusner's coefficients matrixes R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} or P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) within the conditions of solution homogeneity upon an average concentration of one component of solution in the membrane ($\bar{C}_1$) with a determined value of the second component ($\bar{C}_2$).

Conclusions. The method of calculating the determinants of Peusner's coefficients matrixes R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} or P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) is a new tool that may be applicable in studies on membrane transport. Calculations showed that the coefficients are sensitive to concentration and composition of solutions separated by a polymeric membrane (**Polim. Med.** 2014, 44, 3, 167–178).

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

Termodynamika sieciowa (*Network Thermodynamics*, NT), jaką stworzyli Leonardo Peusner oraz George Oster, Alan Perelson i Aharon Katchalsky wprowadziła formalizmy matematyczne, które są jednym z wielu narzędzi analogowego modelowania właściwości układów złożonych funkcjonujących w różnych dyscyplinach nauki, techniki i medycyny [1–11]. Wersja NT opracowana przez Ostera, Perelsona i Katchalsky'ego (OPK NT) używa symboliki grafów połączeń, a wersja NT opracowana przez Peusnera (PNT) teorii obwodów elektrycznych [1–5]. Mimo różnej symboliki obydwie wersje NT są równoważne [11]. Jednym z zastosowań PNT jest budowa modeli matematycznych transportu membranowego [12–29].

W oryginalnych pracach Peusnera i pracach kontynuatorów jego idei wykazano, że PNT umożliwia symetryczną lub hybrydową transformację równań transportu membranowego Kedem-Katchalsky'ego (K-K) z postaci klasycznej do sieciowej [1, 3, 5, 12–21, 27–29]. Sieciowa postać tych równań zawiera nowe typy współczynników zwane współczynnikami Peusnera [14–21]. Współczynniki te można obliczyć, uwzględniając wyznaczone doświadczalnie parametry transportowe, tj. współczynniki przepuszczalności hydraulicznej (L_p), przepuszczalności solutu (ω) i odbicia (σ) [14–21]. W przypadku ternarnych i jednorodnych roztworów nieelektrolitów wynikiem transformacji są dwie symetryczne oraz sześć hybrydowych postaci sieciowych równań K-K [14–21]. Symetryczne postaci sieciowych równań K-K zawiera współczynniki R_{ij} lub L_{ij} , a hybrydowe – współczynniki H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$). Równania te można zapisać w następującej postaci [14]:

$$\begin{bmatrix} \Delta\phi \\ \frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} \\ \frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_v \\ J_{s1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} = [R] \begin{bmatrix} J_v \\ J_{s1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} \quad (1)$$

gdzie: $\Delta\phi = \Delta P - \Delta\pi_1 - \Delta\pi_2$,

$R_{11} = \{A + L_p[\bar{C}_1(1-\sigma_1)[\omega_{22}(1-\sigma_1) + \omega_{21}(1-\sigma_2)] + \bar{C}_2(1-\sigma_2)$

$[\omega_{11}(1-\sigma_2) - \omega_{12}(1-\sigma_1)]\}L_p^{-1}A^{-1}$,

$R_{12} = [\omega_{21}(1-\sigma_2) - \omega_{22}(1-\sigma_1)]A^{-1}$,

$R_{13} = [\omega_{12}(1-\sigma_1) - \omega_{11}(1-\sigma_2)]A^{-1}$,

$R_{21} = [\omega_{12}(1-\sigma_2)\bar{C}_2 - \omega_{22}(1-\sigma_1)\bar{C}_1]\bar{C}_1^{-1}A^{-1}$,

$R_{22} = \omega_{22}\bar{C}_1^{-1}A^{-1}$, $R_{23} = -\omega_{12}\bar{C}_1^{-1}A^{-1}$,

$R_{31} = [\omega_{21}(1-\sigma_1)\bar{C}_1 - \omega_{11}(1-\sigma_2)\bar{C}_2]\bar{C}_2^{-1}A^{-1}$,

$R_{32} = -\omega_{21}\bar{C}_2^{-1}A^{-1}$, $R_{33} = \omega_{11}\bar{C}_2^{-1}A^{-1}$,

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

$\Delta\pi_1/\bar{C}_1$, $\Delta\pi_2/\bar{C}_2$ – siły termodynamiczne,

ΔP – różnica ciśnień hydrostatycznych,

$\Delta\pi_1 = RT\Delta C_1$ – różnica ciśnień osmotycznych generowana przez różnicę stężeń substancji oznaczonej subskrypcją „1”,

$\Delta\pi_2 = RT\Delta C_2$ – różnica ciśnień osmotycznych generowana przez różnicę stężeń substancji oznaczonej subskrypcją „2”,

J_v – strumień objętościowy,

J_{s1} – strumień substancji oznaczonej subskrypcją „1”,

J_{s2} – strumień substancji oznaczonej subskrypcją „2”,

RT – iloczyn stałej gazowej i temperatury bezwzględnej,

σ_1 i σ_2 – współczynniki odbicia odpowiednio substancji „1” i „2”,

ω_{11} i ω_{22} – współczynniki przepuszczalności substancji „1” i „2” generowanej przez siły z indeksami „1” i „2” oraz ω_{12} i ω_{21} – współczynniki krzyżowej przepuszczalności 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).

$\Delta C_1 = RT(C_{1h} - C_{1l})$ i $\Delta C_2 = RT(C_{2h} - C_{2l})$ – różnice stężeń substancji „1” i „2” (C_h , C_l oznacza wyższą i niższą wartość stężenia), $\bar{C}_1 = (C_{1h} - C_{1l})[\ln(C_{1h}C_{1l}^{-1})]^{-1}$ i $\bar{C}_2 = (C_{2h} - C_{2l})[\ln(C_{2h}C_{2l}^{-1})]^{-1}$ – średnie stężenie substancji „1” i „2” w membranie, $[R]$ jest macierzą współczynników Peusnera R_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Jeśli w powyższym równaniu zamienimy miejscami $\Delta\phi = \Delta P - \Delta\pi_1 - \Delta\pi_2$, $\Delta\pi_1/\bar{C}_1$, $\Delta\pi_2/\bar{C}_2$ i J_v , J_{s1} , J_{s2} , to otrzymamy [15]:

$$\begin{bmatrix} J_v \\ J_{s1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\phi \\ \frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} \\ \frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} = [L] \begin{bmatrix} \Delta\phi \\ \frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} \\ \frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} \quad (2)$$

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

$L_{13} = L_p(1-\sigma_2)\bar{C}_2 = L_{31}$, $L_{22} = \omega_{11}\bar{C}_1 + L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1^2$,

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

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

$L_{33} = \omega_{22}\bar{C}_2 + L_p(1-\sigma_2)^2\bar{C}_2^2$, $[L]$ jest macierzą współczynników Peusnera L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Jeśli w równaniu (1) zamienimy miejscami $\Delta\pi_1/\bar{C}_1$, $\Delta\pi_2/\bar{C}_2$ i J_{s1} , J_{s2} , to otrzymamy [16]

$$\begin{bmatrix} \Delta\wp \\ J_{s1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_v \\ \frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} \\ \frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} = [H] \begin{bmatrix} J_v \\ \frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} \\ \frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} \quad (3)$$

gdzie: $H_{11}=L_p^{-1}$, $H_{12}=-(1-\sigma_1)\bar{C}_1$, $H_{13}=-(1-\sigma_2)\bar{C}_1$,
 $H_{21}=(1-\sigma_1)\bar{C}_1=-H_{12}$, $H_{22}=\omega_{11}\bar{C}_1$, $H_{23}=\omega_{12}\bar{C}_2$,
 $H_{31}=(1-\sigma_2)\bar{C}_2=-H_{13}$, $H_{32}=\omega_{21}\bar{C}_1$, $H_{33}=\omega_{22}\bar{C}_2$,
 $\Delta\wp=\Delta P-\Delta\pi_1-\Delta\pi_2$, $[H]$ jest macierzą współczynników Peusnera H_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Jeśli w równaniu (1) zamienimy miejscami $\Delta\wp=\Delta P-\Delta\pi_1-\Delta\pi_2$, $\Delta\pi_1/\bar{C}_1$ i J_v , J_{s1} , to otrzymamy [17]:

$$\begin{bmatrix} J_v \\ J_{s1} \\ \frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} W_{11} & W_{12} & W_{13} \\ W_{21} & W_{22} & W_{23} \\ W_{31} & W_{32} & W_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\wp \\ \frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} = [W] \begin{bmatrix} \Delta\wp \\ \frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} \quad (4)$$

gdzie: $W_{11}=L_p\omega_{22}B^{-1}$,
 $W_{12}=L_p\bar{C}_1[\omega_{22}(1-\sigma_1)-\omega_{21}(1-\sigma_2)]B^{-1}$,
 $W_{13}=-L_p(1-\sigma_2)B^{-1}=W_{31}$,
 $W_{21}=L_p[\omega_{22}(1-\sigma_1)\bar{C}_1-\omega_{12}(1-\sigma_2)\bar{C}_2]B^{-1}$,
 $W_{22}=\bar{C}_1\{A+L_p[\bar{C}_1(1-\sigma_1)[\omega_{22}(1-\sigma_1)-\omega_{21}(1-\sigma_2)]+\bar{C}_2(1-\sigma_2)[\omega_{11}(1-\sigma_2)-\omega_{12}(1-\sigma_1)]\}B^{-1}$,
 $W_{23}=[\omega_{12}+L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)\bar{C}_1]B^{-1}$,
 $W_{31}=-L_p(1-\sigma_2)B^{-1}=W_{13}$,
 $W_{32}=-\bar{C}_1[\omega_{21}+L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)\bar{C}_2]\bar{C}_2^{-1}B^{-1}$,
 $W_{33}=\bar{C}_2^{-1}B^{-1}$, $A = \omega_{11}\omega_{22}-\omega_{21}\omega_{12}$, $B = \omega_{22}+L_p(1-\sigma_2)^2\bar{C}_2$,
 $[W]$ jest macierzą współczynników Peusnera W_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Jeśli w równaniu (1) zamienimy miejscami $\Delta\wp=\Delta P-\Delta\pi_1-\Delta\pi_2$, $\Delta\pi_2/\bar{C}_2$ i J_v , J_{s2} , to otrzymamy [20]:

$$\begin{bmatrix} J_v \\ \frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\wp \\ J_{s1} \\ \frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} = [S] \begin{bmatrix} \Delta\wp \\ J_{s1} \\ \frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} \quad (5)$$

gdzie: $S_{11}=L_p\omega_{11}D^{-1}$, $S_{12}=L_p(1-\sigma_1)D^{-1}$,
 $S_{13}=L_p\bar{C}_2[\omega_{11}(1-\sigma_2)-\omega_{12}(1-\sigma_1)]D^{-1}$,
 $S_{21}=-L_p(1-\sigma_1)D^{-1}$,
 $S_{22}=\bar{C}_1^{-1}D^{-1}$, $S_{23}=-\bar{C}_2[L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)\bar{C}_1+\omega_{12}]\bar{C}_1^{-1}D^{-1}$,
 $S_{31}=L_p[\omega_{11}(1-\sigma_2)\bar{C}_2-\omega_{21}(1-\sigma_1)\bar{C}_1]D^{-1}$,
 $S_{32}=[\omega_{21}+L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)\bar{C}_2]D^{-1}$,
 $S_{33}=\bar{C}_1\{A+L_p[\bar{C}_1(1-\sigma_1)[\omega_{22}(1-\sigma_1)-\omega_{21}(1-\sigma_2)]+\bar{C}_2(1-\sigma_2)[\omega_{11}(1-\sigma_2)-\omega_{12}(1-\sigma_1)]\}D^{-1}$,

$A = \omega_{11}\omega_{22}-\omega_{21}\omega_{12}$, $D=\omega_{11}+L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1$, $[S]$ jest macierzą współczynników Peusnera S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Jeśli w powyższym równaniu zamienimy miejscami $\Delta\pi_2/\bar{C}_2$ i J_{s2} , to otrzymamy [18]:

$$\begin{bmatrix} \Delta\wp \\ \frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} N_{11} & N_{12} & N_{13} \\ N_{21} & N_{22} & N_{23} \\ N_{31} & N_{32} & N_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_v \\ J_{s1} \\ \frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} = [N] \begin{bmatrix} J_v \\ J_{s1} \\ \frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} \quad (6)$$

gdzie: $N_{11}=[\omega_{11}+L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1]L_p^{-1}\omega_{11}^{-1}$,
 $N_{12}=-(1-\sigma_1)\omega_{11}^{-1}$, $N_{13}=\bar{C}_2[\omega_{12}(1-\sigma_1)-\omega_{11}(1-\sigma_2)]\omega_{11}^{-1}$,
 $N_{21}=-(1-\sigma_1)\omega_{11}^{-1}=N_{12}$, $N_{22}=\bar{C}_1^{-1}\omega_{11}^{-1}$,
 $N_{23}=-\bar{C}_2\omega_{12}\bar{C}_1^{-1}\omega_{11}^{-1}$,
 $N_{31}=[\bar{C}_2(1-\sigma_2)\omega_{11}-\bar{C}_1(1-\sigma_1)\omega_{21}]\omega_{11}^{-1}$,
 $N_{32}=\omega_{21}\omega_{11}^{-1}$, $N_{33}=\bar{C}_2(\omega_{11}\omega_{22}-\omega_{12}\omega_{21})\omega_{11}^{-1}$,
 $\Delta\wp=\Delta P-\Delta\pi_1-\Delta\pi_2$, $[N]$ jest macierzą współczynników Peusnera N_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Jeśli w powyższym równaniu zamienimy miejscami $\Delta\pi_1/\bar{C}_1$, $\Delta\pi_2/\bar{C}_2$ i J_{s1} , J_{s2} , to otrzymamy [19]:

$$\begin{bmatrix} \Delta\wp \\ J_{s1} \\ \frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_v \\ \frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} = [K] \begin{bmatrix} J_v \\ \frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} \quad (7)$$

gdzie: $K_{11}=[\omega_{22}+L_p(1-\sigma_2)^2\bar{C}_2]L_p^{-1}\omega_{22}^{-1}$,
 $K_{12}=\bar{C}_1[\omega_{21}(1-\sigma_2)-\omega_{22}(1-\sigma_1)]\omega_{22}^{-1}$, $K_{13}=-(1-\sigma_2)\omega_{22}^{-1}$,
 $K_{21}=[\omega_{22}(1-\sigma_1)\bar{C}_1-\omega_{12}(1-\sigma_2)\bar{C}_2]\omega_{22}^{-1}$,
 $K_{22}=\bar{C}_1(\omega_{11}\omega_{22}-\omega_{12}\omega_{21})\omega_{22}^{-1}$, $K_{23}=\omega_{12}\omega_{22}^{-1}$,
 $K_{31}=-(1-\sigma_2)\omega_{22}^{-1}=K_{13}$, $K_{32}=-\bar{C}_1\omega_{21}\bar{C}_2^{-1}\omega_{22}^{-1}$,
 $K_{33}=\bar{C}_2^{-1}\omega_{22}^{-1}$, $\Delta\wp=\Delta P-\Delta\pi_1-\Delta\pi_2$, $[K]$ jest macierzą współczynników Peusnera K_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Jeśli w powyższym równaniu zamienimy miejscami $\Delta\wp=\Delta P-\Delta\pi_1-\Delta\pi_2$ i J_v , to otrzymamy [21]:

$$\begin{bmatrix} J_v \\ \frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} \\ \frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\wp \\ J_{s1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} = [P] \begin{bmatrix} \Delta\wp \\ J_{s1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} \quad (8)$$

gdzie: $P_{11}=L_pAE^{-1}$, $P_{12}=L_p[\omega_{22}(1-\sigma_1)-\omega_{21}(1-\sigma_2)]E^{-1}$,
 $P_{13}=L_p[\omega_{11}(1-\sigma_2)-\omega_{12}(1-\sigma_1)]E^{-1}$,
 $P_{21}=L_p[\bar{C}_2(1-\sigma_2)[\omega_{12}+L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)\bar{C}_1]-\bar{C}_1(1-\sigma_1)[\omega_{22}+L_p(1-\sigma_2)^2\bar{C}_2]]\bar{C}_1^{-1}E^{-1}$,
 $P_{22}=[\omega_{22}+L_p(1-\sigma_2)^2\bar{C}_2]\bar{C}_1^{-1}E^{-1}$,
 $P_{23}=-[\omega_{12}+L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)\bar{C}_1]\bar{C}_1^{-1}E^{-1}$,
 $P_{31}=L_p[\bar{C}_1(1-\sigma_1)[\omega_{21}+L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)\bar{C}_2]-\bar{C}_2(1-\sigma_2)[\omega_{11}+L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1]]\bar{C}_1^{-1}E^{-1}$,
 $P_{32}=-[\omega_{21}+L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)\bar{C}_2]\bar{C}_2^{-1}E^{-1}$,
 $P_{33}=[\omega_{11}+L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1]\bar{C}_2^{-1}E^{-1}$,
 $E=A+L_p[\bar{C}_2[\omega_{11}(1-\sigma_2)^2-\omega_{12}(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)]+\bar{C}_1[\omega_{22}(1-\sigma_1)^2-\omega_{21}(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)]]$,

$A = \omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21}$, $[P]$ jest macierzą współczynników Peusnera P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Współczynniki Peusnera R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) występujące w sieciowej postaci równań K-K dla jednorodnych ternarnych roztworów nieelektrolitów są elementami macierzy trzeciego stopnia odpowiednio $[R]$, $[L]$, $[H]$, $[W]$, $[S]$, $[N]$, $[K]$ i $[P]$. W pracach Batko et al. sieciowe postaci równań Kedem-Katchalsky'ego (K-K) zawierające współczynniki Peusnera R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) zastosowano do opisu transportu ternarnych roztworów nieelektrolitów w warunkach jednorodności roztworów oraz zaprezentowano zależności tych współczynników od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$) [14–21]. W pracach tych rozważono przypadek dwukierunkowego dwuportu termodynamiki sieciowej Peusnera dla trzech bodźców i trzech strumieni. Ów dwuport jest rozwinięciem klasycznego dwuportu Peusnera i ma pojedyncze wejścia dla przepływu J_v i sprzężonej z nim siły $\Delta\phi = \Delta P - \Delta\pi_1 - \Delta\pi_2$, przepływu J_{s1} i sprzężonej z nim siły $\Delta\pi_1/\bar{C}_1$ oraz przepływu J_{s2} i sprzężonej z nim siły $\Delta\pi_2/\bar{C}_2$ [14–21].

Korzystając z algebry macierzy, można obliczyć wyznaczniki macierzy $[R]$, $[L]$, $[H]$, $[W]$, $[S]$, $[N]$, $[K]$ i $[P]$, które są miarą macierzy współczynników Peusnera R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) [14–21, 30]. W pracach Batko et al. przedstawiono wyniki obliczeń wyznaczników macierzy $[R]$, $[L]$, $[H]$, $[W]$, $[S]$, $[N]$, $[K]$ i $[P]$ [14–21]. W przypadku macierzy $[R]$ jej wyznacznik można obliczyć, korzystając z wyrażenia $\det[R] = R_{11}(R_{22}R_{33} - R_{23}R_{32}) + R_{12}(R_{23}R_{31} - R_{21}R_{31}) + R_{13}(R_{21}R_{32} - R_{22}R_{31})$ [14]. Uwzględniając w tym równaniu wyrażenia dla R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{31} , R_{32} i R_{33} przedstawione pod równaniem (1), otrzymujemy:

$$\det[W] = \frac{L_p \bar{C}_1 \omega_{11} \{L_p \bar{C}_2 (1 - \sigma_2)^2 [L_p \bar{C}_2 (1 - \sigma_2)^2 + 2\omega_{22}] + \omega_{22}^2\}}{\bar{C}_2 [\omega_{22} + L_p \bar{C}_2 (1 - \sigma_2)^2]^3} \quad (12)$$

Z kolei wyznacznik macierzy $[S]$ można obliczyć, korzystając z wyrażenia $\det[S] = S_{11}(S_{22}S_{33} - S_{23}S_{32}) + S_{12}(S_{23}S_{31} - S_{21}S_{31}) + S_{13}(S_{21}S_{32} - S_{22}S_{31})$ [20]. Uwzględniając w tym wyrażeniu, przedstawione pod równaniem

$$\det[S] = \frac{L_p \bar{C}_2 [\omega_{11}^2 \omega_{22} + 2L_p \bar{C}_1 \omega_{11} \omega_{22} (1 - \sigma)^2 + L_p^2 \bar{C}_1^2 \omega_{22} (1 - \sigma_2)^4]}{\bar{C}_1 [\omega_{11} + L_p \bar{C}_1 (1 - \sigma_1)^2]^3} \quad (13)$$

Wyznacznik macierzy $[N]$ można obliczyć, korzystając z wyrażenia $\det[N] = N_{11}(N_{22}N_{33} - N_{23}N_{32}) + N_{12}(N_{23}N_{31} - N_{21}N_{31}) + N_{13}(N_{21}N_{32} - N_{22}N_{31})$, w którym współczynniki N_{11} , N_{12} , N_{13} , N_{21} , N_{22} , N_{23} , N_{31} , N_{32} i N_{33} są przedstawione formułami wyszczególnionymi pod równaniem (5) [18]. Stosunkowo proste operacje algebraiczne pozwalają otrzymać następujące równanie:

$$\det[R] = \frac{\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21}}{L_p \bar{C}_1 \bar{C}_2} \quad (9)$$

Z kolei wyznacznik macierzy $[L]$ można obliczyć, korzystając z wyrażenia $\det[L] = L_{11}(L_{22}L_{33} - L_{23}L_{32}) + L_{12}(L_{23}L_{31} - L_{21}L_{31}) + L_{13}(L_{21}L_{32} - L_{22}L_{31})$, uwzględniając wyrażenia dla L_{11} , L_{12} , L_{13} , L_{21} , L_{22} , L_{23} , L_{31} , L_{32} i L_{33} przedstawione pod równaniem (2) [15]. Stosunkowo proste operacje algebraiczne prowadzą do równania:

$$\det[L] = L_p \bar{C}_1 \bar{C}_2 (\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21}) \quad (10)$$

Wyznacznik macierzy $[H]$ można obliczyć, korzystając z wyrażenia $\det[H] = H_{11}(H_{22}H_{33} - H_{23}H_{32}) + H_{12}(H_{23}H_{31} - H_{21}H_{31}) + H_{13}(H_{21}H_{32} - H_{22}H_{31})$ [16].

Stosunkowo nieskomplikowane operacje algebraiczne na tym wyrażeniu, po uwzględnieniu formuł matematycznych dla H_{11} , H_{12} , H_{13} , H_{21} , H_{22} , H_{23} , H_{31} , H_{32} i H_{33} przedstawionych pod równaniem (3), dają:

$$\det[H] = \bar{C}_1 \bar{C}_2 [\alpha_1 + \bar{C}_2 (1 - \sigma_2) \alpha_2 + \bar{C}_1 (1 - \sigma_1) \alpha_3] \quad (11)$$

gdzie: $\alpha_1 = (\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{21}\omega_{12})L_p^{-1}$,

$\alpha_2 = \omega_{11}(1 - \sigma_2) - \omega_{12}(1 - \sigma_1)$,

$\alpha_3 = \omega_{22}(1 - \sigma_1) - \omega_{21}(1 - \sigma_2)$.

Z algebry macierzy wynika, że algorytm służący do obliczania wyznacznika macierzy $[W]$ ma postać $\det[W] = W_{11}(W_{22}W_{33} - W_{23}W_{32}) + W_{12}(W_{23}W_{31} - W_{21}W_{31}) + W_{13}(W_{21}W_{32} - W_{22}W_{31})$ [17]. Postać matematyczna występujących w tym wyrażeniu współczynników W_{11} , W_{12} , W_{13} , W_{21} , W_{22} , W_{23} , W_{31} , W_{32} i W_{33} jest wyszczególniona pod równaniem (4). Stosunkowo proste przekształcenia umożliwiają otrzymanie następującego wyrażenia:

(5) formuły dla S_{11} , S_{12} , S_{13} , S_{21} , S_{22} , S_{23} , S_{31} , S_{32} i S_{33} oraz wykonując stosunkowo proste operacje algebraiczne, można otrzymać następujące równanie:

$$\det[N] = \frac{\bar{C}_2}{L_p \omega_{11} \bar{C}_1} [\omega_{22} + L_p \bar{C}_2 (1 - \sigma_2)^2] \quad (14)$$

Z kolei wyznacznik macierzy $[K]$ można obliczyć w analogiczny sposób jak wyznaczniki macierzy $[R]$, $[L]$, $[H]$, $[W]$, $[S]$ i $[N]$, korzystając z wyrażenia

$\det [K] = K_{11}(K_{22}K_{33}-K_{23}K_{32}) + K_{12}(K_{23}K_{31}-K_{21}K_{31}) + K_{13}(K_{21}K_{32}-K_{22}K_{31})$ oraz uwzględniając wyrażenia dla K_{11} , K_{12} , K_{13} , K_{21} , K_{22} , K_{23} , K_{31} , K_{32} i K_{33} przedstawione pod równaniem (7). Otrzymano wtedy:

$$\det [K] = \frac{\bar{C}_1}{L_p \omega_{22} \bar{C}_2} [\omega_{11} + L_p \bar{C}_1 (1 - \sigma_1)^2] \quad (15)$$

$$\det [P] = \frac{L_p}{\bar{C}_1 \bar{C}_2 E^3} \{A + L_p [(1 - \sigma_1) \gamma_1 \bar{C}_1 + (1 - \sigma_2) \gamma_2 \bar{C}_2]\}^2 \quad (16)$$

gdzie: $\gamma_2 = \omega_{11}(1 - \sigma_2) - \omega_{12}(1 - \sigma_1)$,
 $\gamma_1 = \omega_{22}(1 - \sigma_1) - \omega_{21}(1 - \sigma_2)$,
 $E = A + L_p \{\bar{C}_2(1 - \sigma_2)[\omega_{11}(1 - \sigma_2) - \omega_{12}(1 - \sigma_1)] + \bar{C}_1(1 - \sigma_1)[\omega_{22}(1 - \sigma_1) - \omega_{21}(1 - \sigma_2)]\}$,
 $A = \omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21}$,

Wykorzystując równania (9)–(16), obliczymy zależności $\det [R] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$, $\det [L] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$, $\det [H] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$, $\det [W] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$, $\det [S] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$, $\det [N] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$, $\det [K] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$, $\det [P] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ dla membrany polimerowej Nephrophan i roztworów nieelektrolitów zawierających rozpuszczalnik (wodę) i rozpuszczone w nim dwie substancje oznaczone „1” i „2”. Celem badań jest ocena właściwości transportowych membrany polimerowej dla ternarych roztworów nieelektrolitów poprzez obliczenie wyznaczników macierzy współczynników Peusnera R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) wyrażonych przez równania (9) – (16). Należy zauważyć, że z uwagi na to, że zarówno $\bar{C}_1 > 0$, jak i $\bar{C}_2 > 0$ to rozwiązania równań (9) – (16) znajdują się jedynie w pierwszej ćwiartce odpowiedniego układu współrzędnych.

Wyniki i omówienie

Zgodnie z procedurą wykorzystywaną w pracach Batko et al., na podstawie wyrażeń (9)–(16), obliczono wartości $\det [R]$, $\det [L]$, $\det [H]$, $\det [W]$, $\det [S]$, $\det [N]$, $\det [K]$ i $\det [P]$. [14–21]. Owe obliczenia wykonano dla membrany polimerowej Nephrophan i roztworów ternarych składających się z rozpuszczalnika (wody), substancji oznaczonej indeksem „1” i substancji oznaczonej indeksem „2”. Do obliczeń przyjęto następujące założenia:

- stężenie substancji „1” w przedziale h zmienia się w zakresie od $C_{1h} = 1 \text{ mol m}^{-3}$ do $C_{1h} = 1001 \text{ mol m}^{-3}$;
- stężenie substancji „2” w przedziale h jest stałe i wynosi $C_{2h} = 201 \text{ mol m}^{-3}$;
- stężenie substancji „1” i „2” znajdujących się w przedziale l jest stałe i wynosi $C_{1l} = C_{2l} = 1 \text{ mol m}^{-3}$.

W równaniach (9)–(16) występują współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_1 , σ_2), przepuszczalności dyfuzyjnej (ω_{11} , ω_{22} , ω_{21} , ω_{12}) oraz tzw. średnie stężenia składników roztworu „1” i „2”

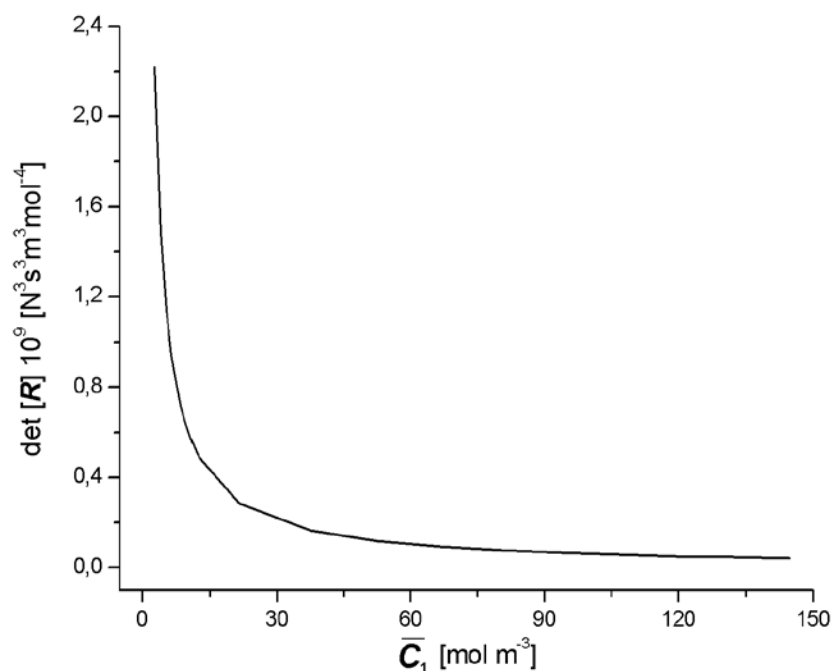
Również i wyznacznik macierzy $[P]$ można obliczyć, korzystając z algebry macierzy. Uwzględniając w równaniu $\det [P] = P_{11}(P_{22}P_{33} - P_{23}P_{32}) + P_{12}(P_{23}P_{31} - P_{21}P_{31}) + P_{13}(P_{21}P_{32} - P_{22}P_{31})$ wyrażenia dla P_{11} , P_{12} , P_{13} , P_{21} , P_{22} , P_{23} , P_{31} , P_{32} i P_{33} przedstawione pod równaniem (8) oraz wykonując stosunkowo proste operacje algebraiczne, otrzymujemy:

w membranie ($\bar{C}_1$, $\bar{C}_2$), które ze stężeniami C_{1h} , C_{1l} , C_{2h} i C_{2l} są związane za pomocą następujących wyrażeń: $\bar{C}_1 = (C_{1h} - C_{1l})[\ln(C_{1h}C_{1l}^{-1})]^{-1}$ i $\bar{C}_2 = (C_{2h} - C_{2l})[\ln(C_{2h}C_{2l}^{-1})]^{-1}$. Do obliczeń przyjęto stałe wartości współczynników L_p , σ_1 , σ_2 , ω_{11} , ω_{22} , ω_{21} i ω_{12} : $L_p = 4,9 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\sigma_1 = 0,068$, $\sigma_2 = 0,025$, $\omega_{11} = 0,8 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\omega_{12} = 0,81 \times 10^{-13} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$ i $\omega_{22} = 1,43 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$ i $\omega_{21} = 1,63 \times 10^{-12} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dane te zostały zaczerpnięte z pracy Ślęzaka [31].

Wyniki obliczeń zależności $\det [R]$, $\det [L]$, $\det [H]$, $\det [W]$, $\det [S]$, $\det [N]$, $\det [K]$ i $\det [P]$ od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$) przedstawiono na ryc. 1–8. Na ryc. 1 przytoczono, przedstawione w pracy [14] wyniki obliczeń $\det [R] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ na podstawie równania (9). Z przebiegu krzywej przedstawionej na tej rycinie wynika, że wraz ze wzrostem $\bar{C}_1$ wartość $\det [R]$ maleje hiperbolicznie. Należy zaznaczyć, że wartość $\det [R]$ można również obliczyć, stosując zasady znane z algebry macierzy, a mianowicie stosując bezpośrednio wzór $\det [R] = R_{11}(R_{22}R_{33} - R_{23}R_{32}) + R_{12}(R_{23}R_{31} - R_{21}R_{33}) + R_{13}(R_{21}R_{32} - R_{22}R_{31})$. Zależności współczynników R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{31} , R_{32} i R_{33} od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$) przedstawiono w pracy Batko et al. [14].

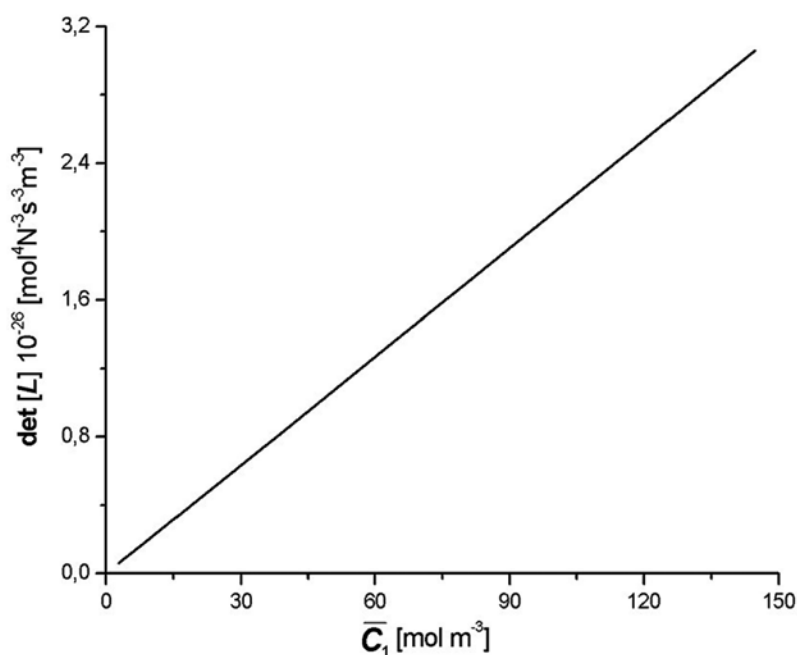
Na ryc. 2 przedstawiono wyniki obliczeń $\det [L] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$, wykonane na podstawie równania (10). Z przebiegu zależności przedstawionej na tej rycinie wynika, że wraz ze wzrostem $\bar{C}_1$ wartość $\det [L]$ rośnie liniowo. Należy zaznaczyć, że wartość $\det [L]$ można również obliczyć, stosując algorytm znany z algebry macierzy, a mianowicie stosując bezpośrednio wzór $\det [L] = L_{11}(L_{22}L_{33} - L_{23}L_{32}) + L_{12}(L_{23}L_{31} - L_{21}L_{33}) + L_{13}(L_{21}L_{32} - L_{22}L_{31})$, uprzednio obliczając zależności współczynników L_{11} , L_{12} , L_{13} , L_{21} , L_{22} , L_{23} , L_{31} , L_{32} i L_{33} od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$). Owe zależności przedstawiono w pracy Batko et al. [15].

Ryc. 3 ilustruje rezultaty obliczeń $\det [H] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$, wykonanych na podstawie równania (11). Z przebiegu krzywej przedstawionej na tej rycinie można wnioskować, że wraz ze wzrostem $\bar{C}_1$ wartość $\det [H]$ rośnie nieliniowo. Krzywa zamieszczona na tej



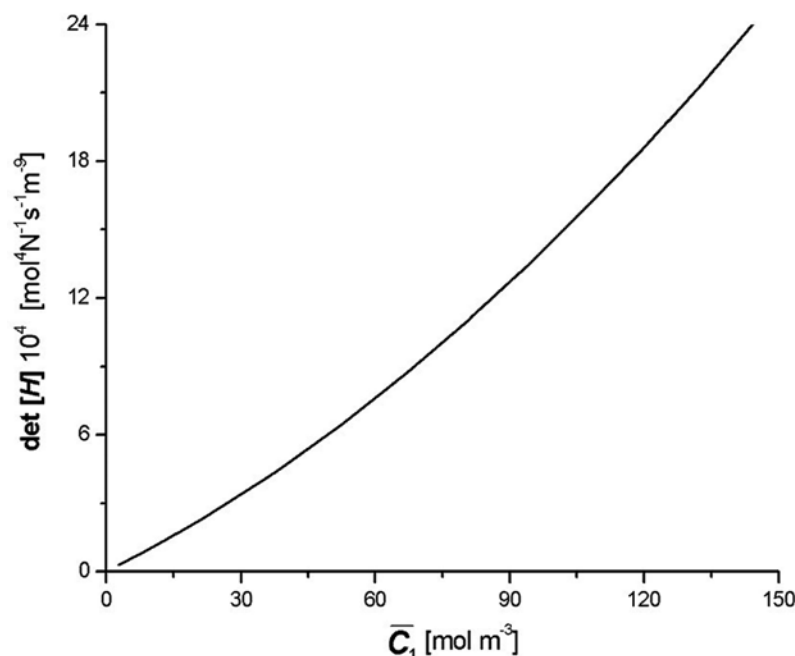
Ryc. 1. Graficzna ilustracja zależności $\det [R] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika $\det [R]$ obliczono na podstawie równania (9) [14]

Fig. 1. Graphic illustration of dependence $\det [R] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 $\det [R]$ were calculated based on equation (9) [14]



Ryc. 2. Graficzna ilustracja zależności $\det [L] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika $\det [L]$ obliczono na podstawie równania (10)

Fig. 2. Graphic illustration of dependence $\det [L] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 $\det [L]$ were calculated based on equation (10)



Ryc. 3. Graficzna ilustracja zależności $\det[H] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika $\det[H]$ obliczono na podstawie równania (11)

Fig. 3. Graphic illustration of dependence $\det[H] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 $\det[H]$ were calculated based on equation (11)

rycinie jest półparabolą i podobnie jak w poprzednio opisywanych przypadkach można ją obliczyć, również stosując reguły algebry macierzy, a mianowicie stosując bezpośrednio wzór $\det[H] = H_{11}(H_{22}H_{33} - H_{23}H_{32}) + H_{12}(H_{23}H_{31} - H_{21}H_{33}) + H_{13}(H_{21}H_{32} - H_{22}H_{31})$. Zależności współczynników H_{11} , H_{12} , H_{13} , H_{21} , H_{22} , H_{23} , H_{31} , H_{32} i H_{33} od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$) przedstawiono w pracy Batko et al. [16].

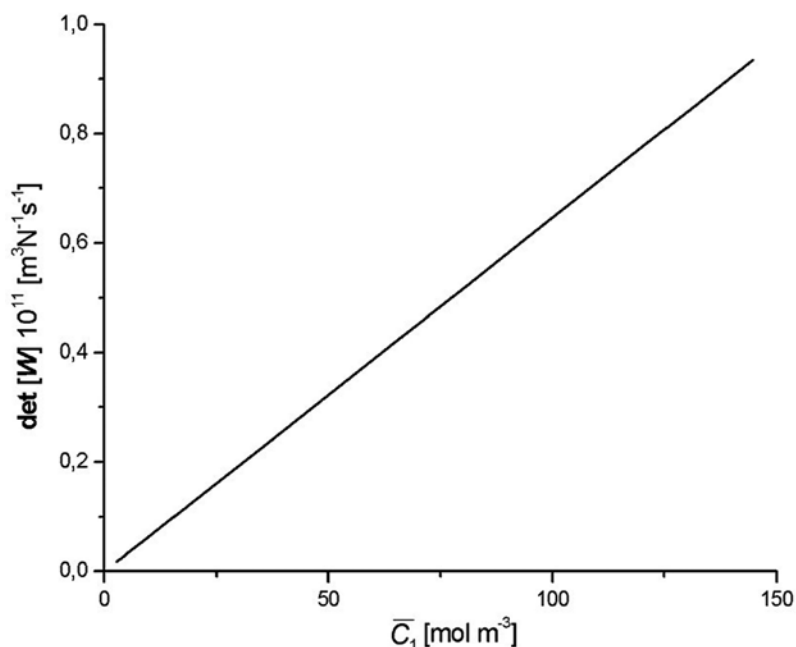
Na ryc. 4 przedstawiono wyniki obliczeń $\det[W] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ wykonane na podstawie równania (12). Z przebiegu zależności przedstawionej na tej rycinie wynika, że wraz ze wzrostem $\bar{C}_1$, przy ustalonym $\bar{C}_2$, wartość $\det[W]$ zwiększa się liniowo. Oznacza to, że zależność $\det[W] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ ma podobny charakter jak przedstawiona na ryc. 2 zależność $\det[L] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$. Z porównania rycin 2 i 4 wynika jednak, że wymienione zależności różnią się jednostkami i wartościami wyznaczników: wartości $\det[W]$ są o 37 rzędów wielkości mniejsze od wartości $\det[L]$. Wartości $\det[W]$ można również obliczyć, stosując bezpośrednio wzór $\det[W] = W_{11}(W_{22}W_{33} - W_{23}W_{32}) + W_{12}(W_{23}W_{31} - W_{21}W_{33}) + W_{13}(W_{21}W_{32} - W_{22}W_{31})$ po uprzednio obliczonych liczbowych zależnościach współczynników W_{11} , W_{12} , W_{13} , W_{21} , W_{22} , W_{23} , W_{31} , W_{32} i W_{33} od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$).

Wyniki obliczeń $\det[S] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, otrzyma-

nych na podstawie równania (13), przedstawiono na ryc. 5. Krzywa zamieszczona na tej rycinie pokazuje, że wraz ze wzrostem $\bar{C}_1$ wartość $\det[R]$ maleje hiperbolicznie. Kształt owej krzywej jest podobny do krzywej ilustrującej zależność $\det[R] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$.

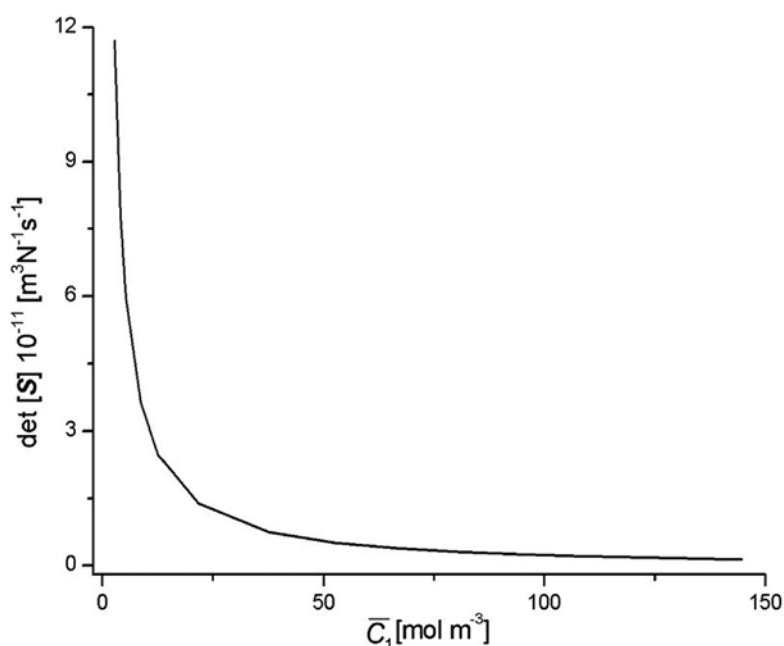
Przywołane krzywe różnią się jednostkami i wartościami $\det[S]$ i $\det[R]$ dla tych samych wartości $\bar{C}_1$ i $\bar{C}_2$. Analogicznie jak poprzednie wyznaczniki, $\det[S]$ można również obliczyć bezpośrednio na podstawie wzoru: $\det[S] = S_{11}(S_{22}S_{33} - S_{23}S_{32}) + S_{12}(S_{23}S_{31} - S_{21}S_{33}) + S_{13}(S_{21}S_{32} - S_{22}S_{31})$, wyliczywszy uprzednio zależności współczynników S_{11} , S_{12} , S_{13} , S_{21} , S_{22} , S_{23} , S_{31} , S_{32} i S_{33} od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$).

Na ryc. 6 przedstawiono wyniki obliczeń $\det[N] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ na podstawie równania (14). Krzywa przedstawiona na tej rycinie pokazuje, że wraz ze wzrostem $\bar{C}_1$ wartość $\det[N]$ maleje hiperbolicznie. Kształt owej krzywej jest podobny do krzywych ilustrujących zależności $\det[R] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ i $\det[S] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$. Przywołane krzywe różnią się jednostkami i wartościami $\det[N]$, $\det[S]$ i $\det[R]$ dla tych samych wartości $\bar{C}_1$ i $\bar{C}_2$. Należy zaznaczyć, że jeśli znane są stężeniowe zależności współczynników N_{11} , N_{12} , N_{13} , N_{21} , N_{22} , N_{23} , N_{31} , N_{32} i N_{33} , to zasady znane z algebry macierzy umożliwiają obliczenie $\det[N]$ bezpośrednio wzór $\det[N] = N_{11}(N_{22}N_{33} - N_{23}N_{32}) + N_{12}(N_{23}N_{31} - N_{21}N_{33}) + N_{13}(N_{21}N_{32} - N_{22}N_{31})$. Zależności współczynników N_{11} ,



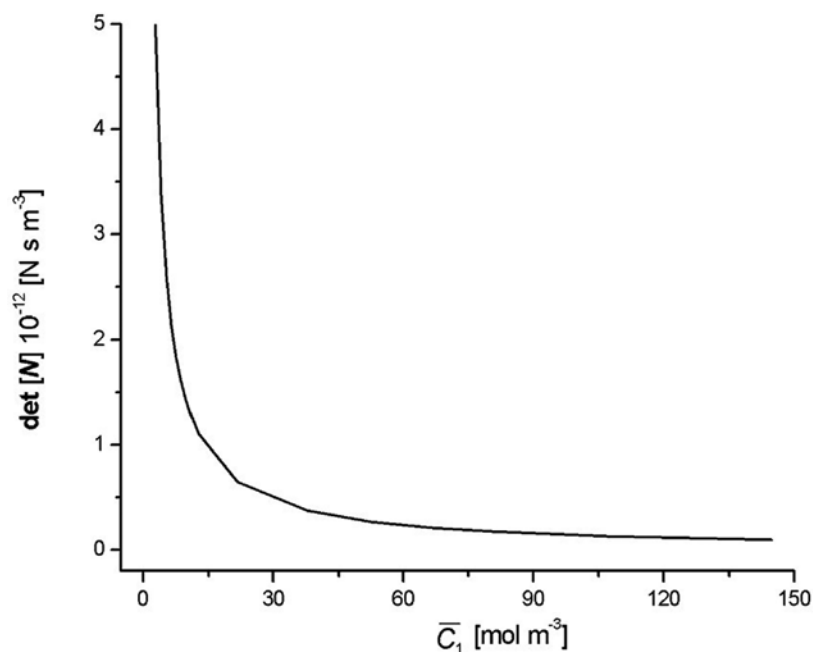
Ryc. 4. Graficzna ilustracja zależności $\det [W] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika $\det [W]$ obliczono na podstawie równania (12)

Fig. 4. Graphic illustration of dependence $\det [W] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ 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 $\det [W]$ were calculated based on equation (12)



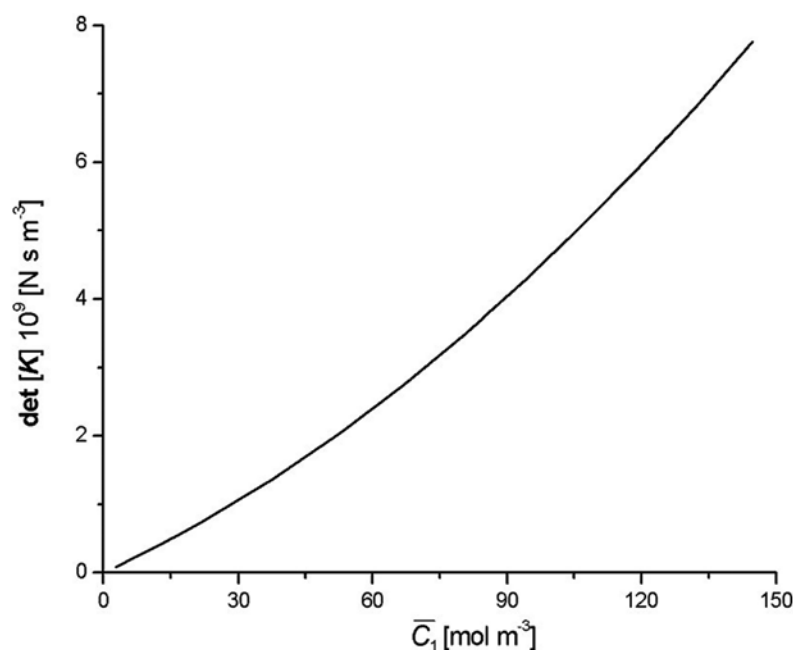
Ryc. 5. Graficzna ilustracja zależności $\det [S] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika $\det [S]$ obliczono na podstawie równania (13)

Fig. 5. Graphic illustration of dependence $\det [S] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ 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 $\det [S]$ were calculated based on equation (13)



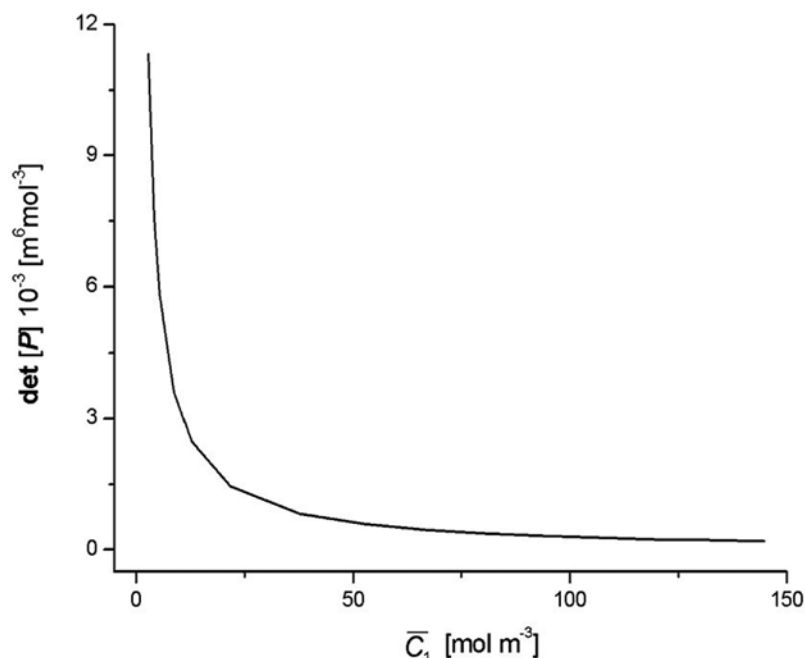
Ryc. 6. Graficzna ilustracja zależności $\det [N] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika $\det [N]$ obliczono na podstawie równania (14)

Fig. 6. Graphic illustration of dependence $\det [N] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ 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 $\det [N]$ were calculated based on equation (14)



Ryc. 7. Graficzna ilustracja zależności $\det [K] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika $\det [K]$ obliczono na podstawie równania (15)

Fig. 7. Graphic illustration of dependence $\det [R] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ 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 $\det [N]$ were calculated based on equation (15)



Ryc. 8. Graficzna ilustracja zależności $\det[P] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika $\det[P]$ obliczono na podstawie równania (16)

Fig. 8. Graphic illustration of dependence $\det[P] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 $\det[P]$ were calculated based on equation (16)

$N_{12}, N_{13}, N_{21}, N_{22}, N_{23}, N_{31}, N_{32}$ i N_{33} od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$) przedstawiono w pracy Batko et al. [19].

Ryc. 7 ilustruje rezultaty obliczeń $\det[K] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ wykonanych na podstawie równania (15). Z przebiegu krzywej przedstawionej na tej rycinie wynika, że wraz ze wzrostem $\bar{C}_1$ wartość $\det[K]$ rośnie nieliniowo oraz że krzywa zamieszczona na tej rycinie jest półparabolą i leży w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Kształt owej krzywej jest podobny do krzywej ilustrującej zależność $\det[H] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ i przedstawionej na ryc. 3. Przywołane krzywe różnią się jednostkami i wartościami $\det[K]$ i $\det[H]$ dla tych samych wartości $\bar{C}_1$ i $\bar{C}_2$. Analogicznie jak w poprzednio omawianych przypadkach, $\det[K]$ można również obliczyć, stosując bezpośrednio wzór $\det[K] = K_{11}(K_{22}K_{33} - K_{23}K_{32}) + K_{12}(K_{23}K_{31} - K_{21}K_{33}) + K_{13}(K_{21}K_{32} - K_{22}K_{31})$. Zależności współczynników $K_{11}, K_{12}, K_{13}, K_{21}, K_{22}, K_{23}, K_{31}, K_{32}$ i K_{33} od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$) przedstawiono w pracy Batko et al. [20].

Na ryc. 8 przedstawiono wyniki obliczeń $\det[P] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ wykonane na podstawie równania (16). Z przebiegu krzywej przedstawionej na tej rycinie wy-

nika, że wraz ze wzrostem $\bar{C}_1$ wartość $\det[P]$ maleje hiperbolicznie. Kształt owej krzywej jest podobny do krzywych ilustrujących zależności $\det[R] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $\det[S] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ i $\det[N] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$. Przywołane zależności różnią się jednostkami i wartościami $\det[P], \det[N], \det[S]$ i $\det[R]$ dla tych samych wartości $\bar{C}_1$ i $\bar{C}_2$. Należy zaznaczyć, że jeśli znane są stężeniowe zależności współczynników $P_{11}, P_{12}, P_{13}, P_{21}, P_{22}, P_{23}, P_{31}, P_{32}$ i P_{33} od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości drugiego ($\bar{C}_2$), to $\det[P]$ można również obliczyć, stosując wzór $\det[P] = P_{11}(P_{22}P_{33} - P_{23}P_{32}) + P_{12}(P_{23}P_{31} - P_{21}P_{33}) + P_{13}(P_{21}P_{32} - P_{22}P_{31})$.

Zależności $\det[R] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $\det[S] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $\det[N] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $\det[P] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ są hiperbolami leżącymi w pierwszej ćwiartce odpowiednich układów współrzędnych.

Zależności $\det[L] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ i $\det[W] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ są zależnościami liniowymi, usytuowanymi w pierwszej ćwiartce odpowiednich układów współrzędnych.

Zależności $\det[H] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ i $\det[K] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ są półparabolami znajdującymi się w pierwszej ćwiartce odpowiednich układów współrzędnych.

Piśmiennictwo

- [1] **Peusner L.**: The principles of network thermodynamics and biophysical applications. PhD Thesis, Harvard Univ., Cambridge 1970.
- [2] **Oster G.F., Perelson A.S., Katchalsky A.**: Network Thermodynamics. *Nature* 1971, 234, 393–399.
- [3] **Peusner L.**: Studies in network thermodynamics. Elsevier, Amsterdam 1986.
- [4] **Perelson A.S.**: Network thermodynamics. *Biophys. J.* 1975, 15, 667–685.
- [5] **Peusner L.**: Hierarchies of irreversible energy conversion systems. II. Network derivation of linear transport equations. *J. Theoret. Biol.* 1985, 115, 319–335.
- [6] **Mikulecky D.**: The circle that never ends: can complexity be made simple? [In:] Complexity in chemistry, biology and ecology. Eds.: D.D. Bonvchev, D. Rouvaray, Springer, Berlin 2005, 97–153.
- [7] **Kszenzh O.S., Petrova S.A.**: Network thermodynamics may be of use for electrochemistry. [In:] The Electrochemical Society. Eds.: J.W. Van Zee, T.F. Fuller, P.C. Foller, F. Hine, Pennington Inc, 1998, 132–139.
- [8] **Imai Y.**: Network thermodynamics: analysis and synthesis of membrane transport system. *Japan. J. Physiol.* 1996, 46, 187–199.
- [9] **Imai Y.**: Graphic modeling of epithelial transport system: causality of dissipation. *BioSystems* 2003, 70, 9–19.
- [10] **Soh K.C., Hatzimanitakis V.**: Network thermodynamics in the post-genomic era. *Curr. Opinion Microbiol.* 2010, 13, 360–357.
- [11] **Wódzki R.**: Termodynamika sieciowa. Interpretacja transportu membranowego. [W:] Membrany – teoria i praktyka. Red.: R. Wódzki, Wyd. Fund. Rozwoju Wyd. Chemii UMK, Toruń 2003, 124–163.
- [12] **Ślęzak A., Grzegorzczyn S., Batko K.M.**: Resistance coefficients of polymer membrane with concentration polarization. *Transp. Porous Med.* 2012, 95, 151–170.
- [13] **Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Grzegorzczyn S., Ślęzak A.**: Membrane Transport in Concentration Polarization Conditions: Network Thermodynamics Model Equations. *J. Porous Media* 2014, 17, 573–586.
- [14] **Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.**: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nie-elektrolitów. 1. Ocena współczynników Peusnera R_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 93–102.
- [15] **Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.**: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nie-elektrolitów. 2. Ocena współczynników Peusnera L_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 103–109.
- [16] **Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.**: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nie-elektrolitów. 3. Ocena współczynników Peusnera H_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 111–118.
- [17] **Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.**: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nie-elektrolitów. 4. Ocena współczynników Peusnera W_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 241–256.
- [18] **Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.**: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nie-elektrolitów. 5. Ocena współczynników Peusnera N_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 257–275.
- [19] **Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.**: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nie-elektrolitów. 6. Ocena współczynników Peusnera K_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 277–295.
- [20] **Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.**: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nie-elektrolitów. 7. Ocena współczynników Peusnera S_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2014, 44, 39–49.
- [21] **Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.**: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nie-elektrolitów. 8. Ocena współczynników Peusnera P_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2014, 44, 89–107.
- [22] **Ślęzak A., Ślęzak I.H., Ślęzak K.M.**: Influence of the concentration boundary layers on membrane potential in a single membrane system. *Desalination* 2005, 184, 113–123.
- [23] **Jasik-Ślęzak J., Olszówka K., Ślęzak A.**: Analiza transportu membranowego przy pomocy transformowanych równań Kedem-Katchalsky'ego. *Polim. Med.* 2010, 40, 47–53.
- [24] **Jasik-Ślęzak J., Olszówka K., Ślęzak A.**: Ocena wartości różnicy stężeń determinującej transport membranowy w warunkach polaryzacji stężeniowej. *Polim. Med.* 2010, 40, 55–61.
- [25] **Jasik-Ślęzak J., Olszówka K., Ślęzak A.**: Ocena wartości współczynnika osmotycznego van't Hoffa w warunkach polaryzacji stężeniowej układu membranowego. *Polim. Med.* 2011, 41, 49–55.
- [26] **Jasik-Ślęzak J., Olszówka K., Ślęzak A.**: Estimation of thickness of concentration boundary layers by osmotic volume flux determination. *Gen. Physiol. Biophys.* 2011, 30, 186–195.
- [27] **Ślęzak A.**: Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu membranowego: ocena współczynników oporowych membrany polimerowej w warunkach polaryzacji stężeniowej. *Polim. Med.* 2011, 41, 43–51.
- [28] **Ślęzak A.**: Zastosowanie termodynamiki sieciowej Peusnera do interpretacji transportu membranowego: ocena współczynników hybrydowych L_{ij} membrany polimerowej w warunkach polaryzacji stężeniowej. *Polim. Med.* 2011, 41, 53–59.
- [29] **Ślęzak A.**: Zastosowanie termodynamiki sieciowej Peusnera do interpretacji transportu membranowego: ocena współczynników hybrydowych P_{ij} membrany polimerowej w warunkach polaryzacji stężeniowej. *Polim. Med.* 2011, 41, 61–71.
- [30] **Mostowski A., Stark M.**: Elementy algebry wyższej. PWN, Warszawa 1972.
- [31] **Ślęzak A.**: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* 1989, 34, 91–102.

Adres do korespondencji:

Jolanta Jasik-Ślęzak
Katedra Zastosowań Lingwistycznych w Zarządzaniu
Politechnika Częstochowska
ul. Armii Krajowej 36B
42-200 Częstochowa
e-mail: jolantaslezak@gmail.com

Konflikt interesów: nie występuje

Praca wpłynęła do Redakcji: 18.05.2014 r.

Po recenzji: 2.06.2014 r.

Zaakceptowano do druku: 9.06.2014 r.

Received: 18.05.2014

Revised: 2.06.2014

Accepted: 9.06.2014