

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

Stężeniowe zależności współczynników Peusnera W_{ij} dla ternarnych roztworów nieelektrolitów

Concentration Dependencies of W_{ij} Peusner's Coefficient for Different Composition and Concentration of the Non-Electrolyte Ternary Solutions

¹ Katedra Zastosowań Lingwistycznych w Zarządzaniu, Politechnika Częstochowska, Częstochowa, Polska

² 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. Sieciowe postaci równań Kedem-Katchalsky'ego (K-K) dla ternarnych roztworów nieelektrolitowych mogą zawierać jeden z ośmiu współczynników Peusnera: R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , N_{ij} , K_{ij} , S_{ij} lub P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$). Owe współczynniki tworzą macierze trzeciego stopnia współczynników Peusnera $[R]$, $[L]$, $[H]$, $[W]$, $[N]$, $[K]$, $[S]$ lub $[P]$.

Cel pracy. Obliczenie zależności współczynników Peusnera W_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) oraz $\det [W]$, od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) dla kilku różnych, ustalonych wartości drugiego składnika ($\bar{C}_2$).

Materiał i metody. Analizowano transport roztworów glukozy w wodnym roztworze etanolu przez membranę Nephrophan o znanych parametrach transportowych (L_p , σ , ω) za pomocą sieciowych równań K-K dla ternarnych roztworów nieelektrolitów zawierających współczynnik Peusnera W_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Wyniki. Obliczono rodziny zależności współczynników Peusnera W_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie ($\bar{C}_1$) dla kilku różnych, ustalonych wartości drugiego składnika ($\bar{C}_2$) dla warunków jednorodności roztworów.

Wnioski. Obliczenia pokazały, że współczynniki W_{12} , W_{21} , W_{22} , W_{23} , W_{32} oraz $\det [W]$ są czułe na stężenia $\bar{C}_1$ i $\bar{C}_2$ oraz skład roztworów rozdzielanych przez membranę polimerową (Polim. Med. 2014, 44, 3, 179–187).

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

Abstract

Background. The network forms of Kedem-Katchalsky (K-K) equations for ternary non-electrolyte solutions may contain one of the eight Peusner's coefficients: R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , N_{ij} , K_{ij} , S_{ij} or P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$). These coefficients form the third degree matrixes of Peusner's coefficients $[R]$, $[L]$, $[H]$, $[W]$, $[N]$, $[K]$, $[S]$ or $[P]$.

Objectives. Calculation of dependencies of the Peusner's coefficients W_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) and $\det [W]$, on the average concentration of one component in the membrane solution ($\bar{C}_1$) for several different values of the second component set ($\bar{C}_2$).

Material and Methods. Glucose transport in aqueous ethanol solutions through Nephrophan membrane transport with known transport parameters (L_p , σ , ω), using the network K-K equations for the ternary non-electrolytes solutions containing Peusner's coefficient W_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) were analyzed.

Results. Family dependencies of Peusner's coefficients W_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) on the average concentration of one component in the membrane solution ($\bar{C}_1$) for several different values of a second set of component ($\bar{C}_2$) for the homogeneity of the solutions were calculated.

Conclusions. Calculations showed that coefficients W_{12} , W_{21} , W_{22} , W_{23} , W_{32} and $\det [W]$ are sensitive to concentrations ($\bar{C}_1$) and ($\bar{C}_2$) of solutions separated by a polymeric membrane (Polim. Med. 2014, 44, 3, 179–187).

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

Zastosowania membran są determinowane przez ich właściwości transportowe, których miarą, zgodnie z formalizmem Kedem-Katchalsky'ego, są współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ) i przepuszczalności dyfuzyjnej (ω) [1, 2]. Do interpretacji transportu membranowego najczęściej są wykorzystywane modele opracowane w ramach termodynamiki nierównowagowej [1, 3, 4–14]. W ostatnim półwieczu do analizy transportu przez membrany polimerowe stosuje się także modele opracowane w ramach termodynamiki sieciowej (NT) [15–30]. Podstawy owej termodynamiki w latach 70. XX w. stworzyli George Oster, Alan Perelson i Aharon Katchalsky oraz Leonardo Peusner [27, 31–36]. W ramach NT stosuje się dwa równorzędne sposoby opisu danego zjawiska: metodę grafu połączeń (*bond graph method*) Ostera, Perelsona i Katchalsky'ego NT [27] oraz metodę Peusnera wykorzystującą symbolikę i teorię analogowych obwodów elektrycznych (Peusner's NT) [29, 31–36]. Obecnie sieci są stosowane do badania układów otwartych w biologii, ekologii czy urbanistyce [15, 17, 18, 21–23, 25–29].

Termodynamika sieciowa Peusnera (PNT) została zbudowana na bazie termodynamiki nierównowagowej, teorii obwodów elektrycznych, teorii grafów oraz geometrii różniczkowej. Można z niej wyprowadzić metody umożliwiające badanie dynamiki nierównowagowych procesów transportu masy, ładunku, energii i informacji w układach biologicznych [29]. W przypadku transportu membranowego binarnych roztworów nieelektrolitów, w ramach PNT wprowadzono dwie grupy współczynników Peusnera: symetryczne (L_{ij} , R_{ij}) i hybrydowe (H_{ij} , P_{ij}) ($i, j \in \{1, 2\}$) [29, 31–36]. Owe współczynniki występują w sieciowych formach równań Kedem-Katchalsky'ego (K-K), które mają postać równań macierzowych [32–39].

W poprzednich pracach autorów sieciowe postaci równań Kedem-Katchalsky'ego (K-K) zawierające współczynniki Peusnera R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , K_{ij} , N_{ij} , S_{ij} lub P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) otrzymane w wyniku symetrycznych (L_{ij} , R_{ij}) lub hybrydowych (H_{ij} , W_{ij} , K_{ij} , N_{ij} , S_{ij} , P_{ij}) transformacji sieci termodynamicznych Peusnera zastosowano do opisu transportu ternarnych roztworów nieelektrolitów w warunkach jednorodności roztworów [40–48]. W pracach tych rozważano 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_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 . W poprzedniej pracy autorów zajmowano się kombinacją strumieni (J_1 , J_2 , J_3) i sił termodynamicznych (X_1 , X_2 , X_3), która ma następującą postać [43]:

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \end{bmatrix} = [W] \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} W_{11} & W_{12} & W_{13} \\ W_{21} & W_{22} & W_{23} \\ W_{31} & W_{32} & W_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix} \quad (1)$$

Wykorzystując powyższy schemat, przedstawione zostały hybrydowe transformacje równań K-K użyte do otrzymania sieciowej postaci równań K-K zawierających współczynniki W_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) [43, 48]. Równania te można zapisać zarówno w postaci klasycznej, jak i macierzowej [40, 45]. Postać macierzowa tych równań jest następująca:

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

$$\text{gdzie:} \quad W_{11} = \frac{L_p \omega_2}{\omega_2 \mp \gamma \bar{C}_2} \quad (3)$$

$$W_{12} = \pm \frac{\beta_1 \bar{C}_1}{\omega_{22} \mp \gamma \bar{C}_2} \quad (4)$$

$$W_{13} = \mp \frac{L_p (1 - \sigma_2)}{\omega_{22} \mp \gamma \bar{C}_2} = W_{31} \quad (5)$$

$$W_{21} = \frac{L_p [\beta_2 \bar{C}_1 - \beta_3 \bar{C}_2]}{\omega_{22} \mp \gamma \bar{C}_2} \quad (6)$$

$$W_{22} = \frac{\bar{C}_1 \{A - L_p [\bar{C}_1 \xi_1 \mp \bar{C}_2 \xi_2]\}}{\omega_{22} \mp \gamma \bar{C}_2} \quad (7)$$

$$W_{23} = \frac{\omega_{12} \mp \beta_4 \bar{C}_1}{\omega_{22} \mp \gamma \bar{C}_2} \quad (8)$$

$$W_{31} = -\frac{L_p (1 - \sigma_2)}{\omega_{22} \mp \gamma \bar{C}_2} \quad (9)$$

$$W_{32} = -\frac{\bar{C}_1 [\omega_{21} \pm \beta_4 \bar{C}_2]}{\bar{C}_2 (\omega_{22} \mp \gamma \bar{C}_2)} \quad (10)$$

$$W_{33} = \frac{1}{\bar{C}_2 (\omega_{22} \mp \gamma \bar{C}_2)} \quad (11)$$

$$\Delta\wp = \Delta P \pm \Delta\pi_1 \pm \Delta\pi_2, A = \omega_{11}\omega_{22} - \omega_{21}\omega_{12},$$

$$\gamma = L_p(1 - \sigma)^2\omega_{22},$$

$$\beta_1 = L_p[(1 - \sigma_2)\omega_{21} - (1 - \sigma_1)\omega_{22}],$$

$$\beta_2 = \omega_{22}(1 - \sigma_1), \beta_3 = \omega_{12}(1 - \sigma_2),$$

$$\beta_4 = L_p(1 - \sigma_1)(1 - \sigma_2),$$

$$\xi_1 = (1 - \sigma_2)[(1 - \sigma_2)\omega_{11} - (1 - \sigma_1)\omega_{12}],$$

$$\xi_2 = (1 - \sigma_1)[(1 - \sigma_1)\omega_{22} - (1 - \sigma_2)\omega_{21}],$$

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 indek-

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

$$\det [W] = W_{11}(W_{22}W_{33} - W_{23}W_{32}) + W_{12}(W_{23}W_{31} - W_{21}W_{33}) + W_{13}(W_{21}W_{32} - W_{22}W_{31}) \quad (12)$$

Jak widać $\det [W]$ jest wyznacznikiem trzeciego stopnia. Oznacza to, że ma dziewięć minorów przynależnych do elementów W_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$). Uwzględniając wyrażenia (3)–(11) w równaniu (12), otrzymujemy:

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

Dla $\Delta\varphi = \Delta P + \Delta\pi_1 + \Delta\pi_2$, w równaniu (13) występuje górna część znaków, a dla $\Delta\varphi = \Delta P - \Delta\pi_1 - \Delta\pi_2$ – dolna.

Z równań (4)–(6), (8)–(10) wynika, że $W_{12} \neq W_{21}$, $W_{13} = W_{31}$ oraz $W_{23} \neq W_{32}$. Z równań (3), (5), (9) i (11) wynika ponadto, że współczynniki W_{11} , $W_{13} = W_{31}$ (ale jedynie dla $\Delta\varphi = \Delta P + \Delta\pi_1 + \Delta\pi_2$), W_{33} są zależne od $\bar{C}_2$, a niezależne od $\bar{C}_1$. Z kolei współczynniki W_{12} , W_{21} , W_{22} , W_{23} i W_{32} , są zależne od stężenia roztworów zarówno od $\bar{C}_1$, jak i $\bar{C}_2$. W związku z tym w pracy obliczono rodziny zależności współczynników Peusnera W_{11} , W_{12} , W_{13} , W_{21} , W_{22} , W_{23} , W_{31} , W_{32} i W_{33} od średniego stężenia substancji w membranie oznaczonej indeksem „1” ($\bar{C}_1$) przy ustalonej wartości średniego stężenia substancji w membranie oznaczonej indeksem „2” ($\bar{C}_2$) dla warunków jednorodności roztworów i membrany z octanu celulozy.

Wyniki i omówienie

Współczynniki tensorowe Peusnera W_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) występujące w macierzy $[W]$ obliczymy dla membrany polimerowej i roztworów ternarnych składających się z rozpuszczalnika (wody), substancji oznaczonej indeksem „1” i substancji oznaczonej indeksem „2”. Stężenie substancji „1” w przedziale h zmienia się w zakresie od $C_{1h} = 1 \text{ mol m}^{-3}$ do $C_{1h} = 2001 \text{ mol m}^{-3}$, natomiast stężenie substancji „2” w przedziale h było stałe i wynosiło $C_{2h} = 6 \text{ mol m}^{-3}$, $C_{2h} = 201 \text{ mol m}^{-3}$, $C_{2h} = 901 \text{ mol m}^{-3}$, $C_{2h} = 1301 \text{ mol m}^{-3}$ lub $C_{2h} = 1801 \text{ mol m}^{-3}$. Z kolei stężenie obydwu składników znajdujących się w przedziale l było stałe i wynosiło $C_{1l} = C_{2l} = 1 \text{ mol m}^{-3}$. Obliczenia współczynników Peusnera W_{11} , W_{12} , W_{13} , W_{21} , W_{22} , W_{23} , W_{31} , W_{32} i W_{33} wykonano na podstawie równań (3)–(11). Analogicznie jak w pracach [40–48], do obliczeń wykorzystano uśrednione wartości współczynników przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_1 , σ_2), przepuszczalności dyfuzyjnej (ω_{11} , ω_{22} , ω_{21} , ω_{12}) wyznaczone dla jednorodnych roztworów roz-

Należy zauważyć, że w liczniku i/lub mianowniku równań (3)–(11) występuje znak „ $\pm$ ” i/lub „ $\mp$ ”. Dla $\Delta\varphi = \Delta P + \Delta\pi_1 + \Delta\pi_2$, w równaniach (3)–(11) występuje górna część znaków, a dla $\Delta\varphi = \Delta P - \Delta\pi_1 - \Delta\pi_2$ – dolna.

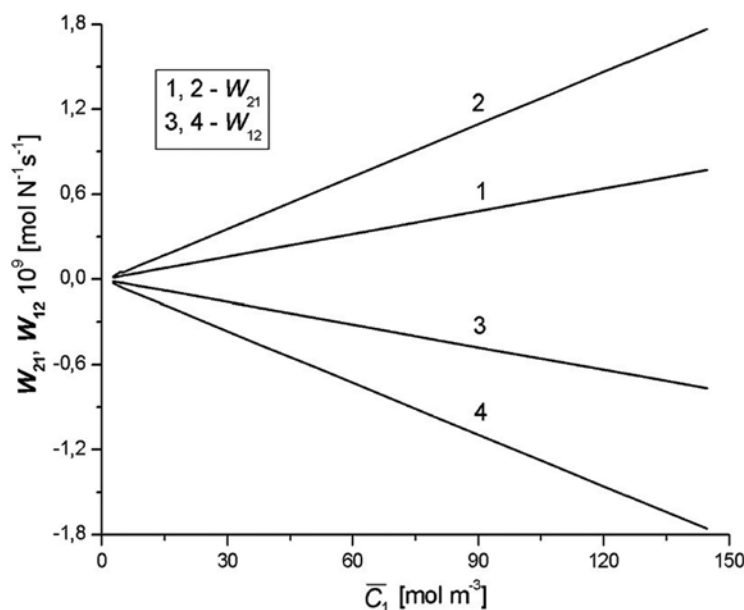
Korzystając z algorytmu obliczania wyznacznika macierzy trzeciego stopnia, można obliczyć wyznacznik macierzy $[W]$ [49]. Zgodnie z tym algorytem otrzymujemy:

dzielanych przez membranę oraz tzw. średnie stężenia składników roztworu w membranie ($\bar{C}_1$, $\bar{C}_2$). Wartość tych współczynników wynosi: $L_p = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\sigma_1 = 0,07$, $\sigma_2 = 0,02$, $\omega_{11} = 0,8 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\omega_{12} = 0,8 \times 10^{-11} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $\omega_{22} = 1,4 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $\omega_{21} = 1,6 \times 10^{-11} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [3].

Z obliczeń wykonanych na podstawie równania (3) wynika, że wartość współczynnika W_{11} nie zależy od $\bar{C}_1$ przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$ i wynosi $W_{11} = 5,77 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (dla $\bar{C}_2 = 37,71 \text{ mol m}^{-3}$), $W_{11} = 9,15 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (dla $\bar{C}_2 = 132,28 \text{ mol m}^{-3}$) i $W_{11} = 13,22 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (dla $\bar{C}_2 = 181,29 \text{ mol m}^{-3}$). Niezależne od $\bar{C}_1$, przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$, są także współczynniki $W_{13} = W_{31}$ i W_{33} . Ich wartości obliczone na podstawie równania (5) są równe $W_{13} = W_{31} = -4,02 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ (dla $\bar{C}_2 = 37,71 \text{ mol m}^{-3}$), $W_{13} = W_{31} = -6,41 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ (dla $\bar{C}_2 = 132,28 \text{ mol m}^{-3}$), $W_{13} = W_{31} = -9,25 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ (dla $\bar{C}_2 = 181,29 \text{ mol m}^{-3}$). Wartości współczynnika W_{33} , obliczone na podstawie równania (11), wynoszą $W_{33} = 0,22 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ N s mol}^{-2}$ (dla $\bar{C}_2 = 37,71 \text{ mol m}^{-3}$), $W_{33} = 0,1 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ N s mol}^{-2}$ (dla $\bar{C}_2 = 132,28 \text{ mol m}^{-3}$), $W_{33} = 0,1 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ N s mol}^{-2}$ (dla $\bar{C}_2 = 181,29 \text{ mol m}^{-3}$). Z kolei wartości współczynników W_{12} , W_{21} , W_{22} , W_{23} i W_{32} są zależne zarówno od $\bar{C}_1$ jak i $\bar{C}_2$, o czym świadczą wykresy przedstawione na ryc. 1–3.

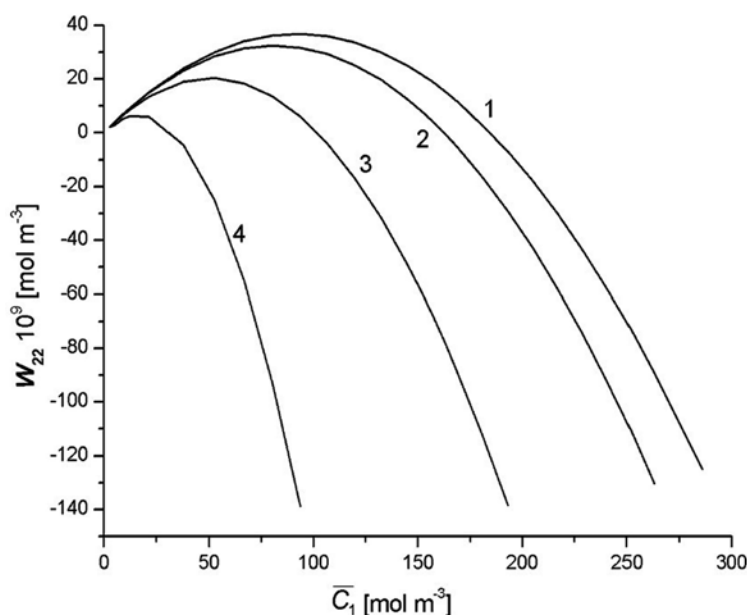
Przedstawione na ryc. 1 charakterystyki $W_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ (wykresy 1 i 2) i $W_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ (wykresy 3 i 4) obliczone odpowiednio na podstawie równań (6) i (4) są liniowe i pokazują, że wartości współczynnika W_{21} są dodatnie i rosną liniowo, a wartości współczynnika W_{12} są ujemne i maleją liniowo wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}_1$, przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$. Z porównania prostych 1 i 2 oraz 3 i 4 wynika, że ponad 6-krotny wzrost wartości $\bar{C}_2$ (około 5-krotny wzrost wartości $\bar{C}_2$) powoduje jedynie około 2-krotny wzrost wartości W_{21} i około 2-krotne zmniejszenie wartości W_{12} .

Zamieszczone na ryc. 2 krzywe ilustrujące charakterystykę $W_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ obliczoną na podstawie równania (7) są półparabolami i pokazują, że wartości



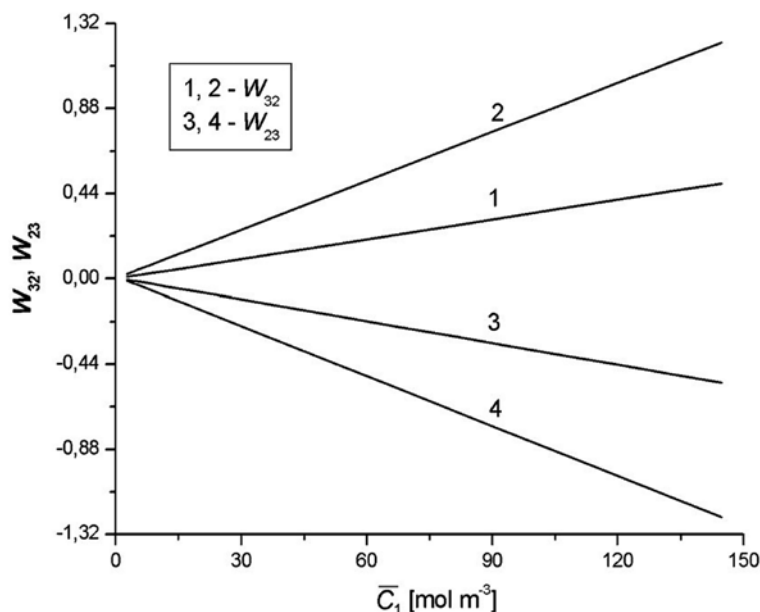
Ryc. 1. Graficzna ilustracja zależności $W_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ (proste 1 i 2) i $W_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ (proste 3 i 4) dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe i wynosiło $\bar{C}_2 = 37,71 \text{ mol m}^{-3}$ (proste 1 i 3) oraz $\bar{C}_2 = 181,29 \text{ mol m}^{-3}$ (proste 2 i 4). Wartości współczynnika W_{21} obliczono na podstawie równania (6), a współczynnika W_{12} – na podstawie równania (4)

Fig. 1. Graphic illustration of dependence $W_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ (lines 1 and 2) and $W_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ (lines 3 and 4) 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 and equal $\bar{C}_2 = 37.71 \text{ mol m}^{-3}$ (lines 1 and 3) and $\bar{C}_2 = 181.29 \text{ mol m}^{-3}$ (lines 2 and 4). The values of the coefficient W_{21} were calculated on the basis of equation (6) and coefficient W_{12} – on the basis of equation (4)



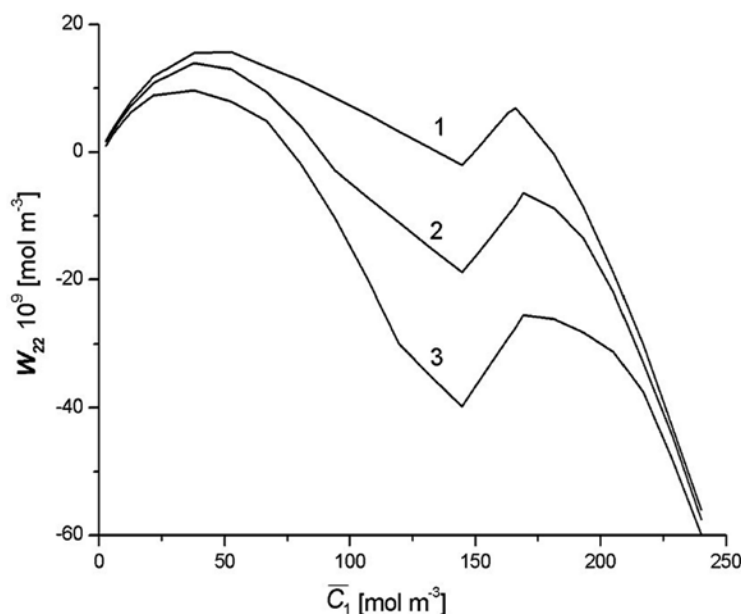
Ryc. 2. Graficzna ilustracja zależności $W_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe i wynosiło $\bar{C}_2 = 2,79 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 1), $\bar{C}_2 = 37,71 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 2), $\bar{C}_2 = 132,28 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 3) i $\bar{C}_2 = 240,12 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 4). Wartości współczynnika W_{22} obliczono na podstawie równania (7)

Fig. 2. Graphic illustration of dependence $W_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ 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 and equal $\bar{C}_2 = 2.79 \text{ mol m}^{-3}$ (curve 1), $\bar{C}_2 = 37.71 \text{ mol m}^{-3}$ (curve 2), $\bar{C}_2 = 132.28 \text{ mol m}^{-3}$ (curve 3) and $\bar{C}_2 = 240.12 \text{ mol m}^{-3}$ (curve 4). The values of the coefficient W_{22} were calculated on the basis of equation (7)



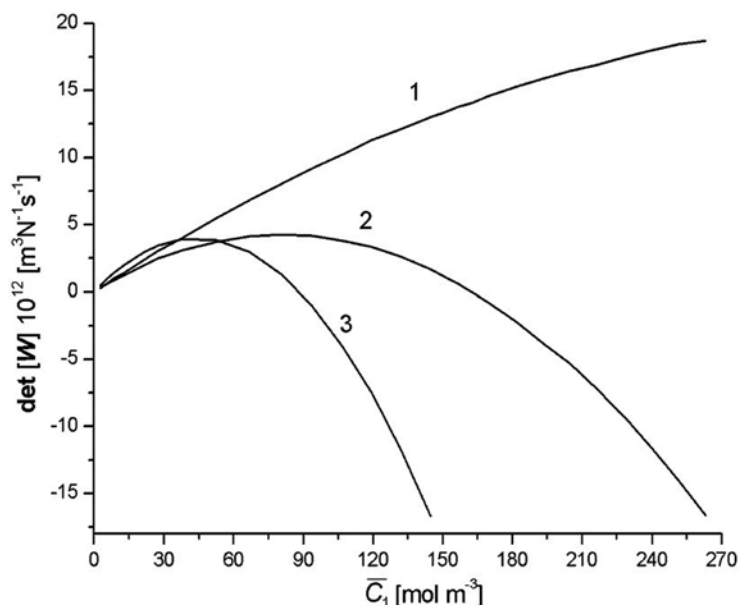
Ryc. 3. Graficzna ilustracja zależności $W_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ (proste 1 i 2) i $W_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ (proste 3 i 4) dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe i wynosiło $\bar{C}_2 = 37,71 \text{ mol m}^{-3}$ (proste 1 i 3) oraz $\bar{C}_2 = 181,29 \text{ mol m}^{-3}$ (proste 2 i 4). Wartości współczynnika W_{32} obliczono na podstawie równania (10) oraz współczynnika W_{23} – na podstawie równania (8)

Fig. 3. Graphic illustration of dependence $W_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ (lines 1 and 2) and $W_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ (lines 3 and 4) 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 and equal $\bar{C}_2 = 37.71 \text{ mol m}^{-3}$ (lines 1 and 3) and $\bar{C}_2 = 181.29 \text{ mol m}^{-3}$ (lines 2 and 4). The values of the coefficient W_{32} were calculated on the basis of equation (10) and coefficient W_{23} – on the basis of equation (8)



Ryc. 4. Graficzna ilustracja zależności $W_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2)$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. $\bar{C}_1$ rośnie od $\bar{C}_1 = 2,79 \text{ mol m}^{-3}$ do $\bar{C}_1 = 240,12 \text{ mol m}^{-3}$, natomiast $\bar{C}_2$ maleje od $\bar{C}_2 = 240,12 \text{ mol m}^{-3}$ do $\bar{C}_2 = 2,79 \text{ mol m}^{-3}$. Dla jednego z punktów zamieszczonych krzywych jest spełniony warunek $\bar{C}_1 = \bar{C}_2 = 106,83 \text{ mol m}^{-3}$ (dla krzywej 1), $\bar{C}_1 = \bar{C}_2 = 119,65 \text{ mol m}^{-3}$ (dla krzywej 2) oraz $\bar{C}_1 = \bar{C}_2 = 132,28 \text{ mol m}^{-3}$ (dla krzywej 3). Wartości współczynnika W_{22} obliczono na podstawie równania (7)

Fig. 4. Graphic illustration of dependence $W_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2)$ for solutions consisting of solvent and two dissolved substances identified by two indexes “1” and “2”. $\bar{C}_1$ increase from $\bar{C}_1 = 2.79 \text{ mol m}^{-3}$ to $\bar{C}_1 = 240.12 \text{ mol m}^{-3}$, whereas $\bar{C}_2$ decrease from $\bar{C}_2 = 240.12 \text{ mol m}^{-3}$ to $\bar{C}_2 = 2.79 \text{ mol m}^{-3}$. For one point of presented curves the condition $\bar{C}_1 = \bar{C}_2 = 106.83 \text{ mol m}^{-3}$ (for curve 1), $\bar{C}_1 = \bar{C}_2 = 119.65 \text{ mol m}^{-3}$ (for curve 2) and $\bar{C}_1 = \bar{C}_2 = 132.28 \text{ mol m}^{-3}$ (for curve 3) is fulfilled. The values of the coefficient W_{22} were calculated on the basis of equation (7)



Ryc. 5. 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 i wynosiło $\bar{C}_2 = 37,71 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 1), $\bar{C}_2 = 132,28 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 2) oraz $\bar{C}_2 = 181,29 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 3). Wartości $\det [W]$ obliczono na podstawie równania (13)

Fig. 5. Graphic illustration of dependence $\det [W] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ 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 and equal $\bar{C}_2 = 37.71 \text{ mol m}^{-3}$ (curve 1), $\bar{C}_2 = 132.28 \text{ mol m}^{-3}$ (curve 2) and $\bar{C}_2 = 181.29 \text{ mol m}^{-3}$ (curve 3). The values of the coefficient $\det [W]$ were calculated on the basis of equation (13)

współczynnika W_{22} początkowo rosną nieliniowo, a po uzyskaniu wartości maksymalnej maleją nieliniowo wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}_1$, przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$. Krzywa 1 osiąga maksimum dla punktu o współrzędnych $\bar{C}_1 = 93,77 \text{ mol m}^{-3}$ i $W_{22} = 36,94 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-3}$, krzywa 2 dla punktu o współrzędnych $\bar{C}_1 = 80,43 \text{ mol m}^{-3}$ i $W_{22} = 32,50 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-3}$, krzywa 3 dla punktu o współrzędnych $\bar{C}_1 = 52,57 \text{ mol m}^{-3}$ i $W_{22} = 20,37 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-3}$ oraz krzywa 4 dla punktu o współrzędnych $\bar{C}_1 = 12,72 \text{ mol m}^{-3}$ i $W_{22} = 6,24 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-3}$. Wspomniane krzywe mają miejsca zerowe ($W_{22} = 0$), które można oszacować na podstawie wykresów 1–4, lub obliczyć na podstawie równania (7). Z wykresów przedstawionych na ryc. 2 wynika, że krzywe 1–4 mają miejsca zerowe dla: $\bar{C}_1 = 185,16 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 1), $\bar{C}_1 = 162,5 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 2), $\bar{C}_1 = 101,56 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 3) oraz $\bar{C}_1 = 31,25 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 4). Oznacza to, że dla $\bar{C}_1 \geq 185,16 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 1), $\bar{C}_1 \geq 162,5 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 2), $\bar{C}_1 \geq 101,56 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 3) oraz $\bar{C}_1 \geq 31,25 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 4), wartość współczynnika W_{22} zmienia znak z dodatniego na ujemny. Jak już wspomniano, wartości $\bar{C}_1$, dla których $W_{22} = 0$, można obliczyć na podstawie równania (7). Po prostych przekształceniach tego równania otrzymujemy $\bar{C}_1 = (A - L_p \bar{C}_2 \xi_2)(L_p \xi_1)^{-1}$. Podstawiając do tego wyrażenia odpowiednie dane, otrzymujemy: $\bar{C}_1 = 176,23 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 1), $\bar{C}_1 = 154,88 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 2),

$\bar{C}_1 = 101,3 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 3) oraz $\bar{C}_1 = 40,21 \text{ mol m}^{-3}$ (krzywa 4). Wartości $\bar{C}_1$ odczytane z wykresów 1, 2 i 4 i obliczone na podstawie równania różnią się nieco od siebie. Dla krzywych 1 i 2 $\bar{C}_1$ różnią się o około 5%, a dla krzywej 4 o około 22%.

Przedstawione na ryc. 3 charakterystyki $W_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ (wykresy 1 i 2) i $W_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ (wykresy 3 i 4) obliczone odpowiednio na podstawie równań (10) i (8) są liniowe i pokazują, że wartości współczynnika W_{32} są dodatnie i rosną liniowo, a wartości współczynnika W_{23} są ujemne i maleją liniowo wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}_1$, przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$. Z porównania prostych 1 i 2 oraz 3 i 4 wynika, że podobnie jak w przypadku charakterystyk $W_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ i $W_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ ponad 6-krotny wzrost wartości $\bar{C}_2$ (około 5-krotny wzrost wartości $\bar{C}_2$) powoduje jedynie około 2-krotny wzrost wartości W_{32} i około 2-krotne zmniejszenie wartości W_{23} .

Zamieszczone na ryc. 4 krzywe ilustrujące zależności $W_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2)$ pokazują, jak zmienia się wartość współczynnika W_{22} , jeśli $\bar{C}_1$ rośnie od $\bar{C}_1 = 2,79 \text{ mol m}^{-3}$ do $\bar{C}_1 = 240,12 \text{ mol m}^{-3}$, natomiast $\bar{C}_2$ maleje od $\bar{C}_2 = 240,12 \text{ mol m}^{-3}$ do $\bar{C}_2 = 2,79 \text{ mol m}^{-3}$. W przypadku krzywej 1 $\bar{C}_1$ i $\bar{C}_2$ są tak sparowane, że dla jednego z punktów spełniony jest warunek $\bar{C}_1 = \bar{C}_2 = 106,83 \text{ mol m}^{-3}$. W przypadku krzywej 2 $\bar{C}_1$ i $\bar{C}_2$ są tak sparowane, że dla jednego z punktów spełniony jest warunek

$\bar{C}_1 = \bar{C}_2 = 119,65 \text{ mol m}^{-3}$ oraz dla krzywej 3 warunek $\bar{C}_1 = \bar{C}_2 = 132,28 \text{ mol m}^{-3}$. Takie dobranie $\bar{C}_1$ i $\bar{C}_2$ powoduje, że krzywa 1 ma dwa maksima, z których pierwsze ma współrzędne $\bar{C}_1 = 50 \text{ mol m}^{-3}$ i $W_{22} = 16,11 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-3}$ oraz drugie $\bar{C}_1 = 167,76 \text{ mol m}^{-3}$ i $W_{22} = 6,67 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-3}$. Krzywa 1 posiada też minimum o współrzędnych $\bar{C}_1 = 142,31 \text{ mol m}^{-3}$ i $W_{22} = -1,67 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-3}$ oraz trzy miejsca zerowe, tj. punkty, dla których $W_{22} = 0$. Punkty te odpowiadają $\bar{C}_1$ o wartościach $\bar{C}_1 = 132,1 \text{ mol m}^{-3}$, $\bar{C}_1 = 143,29 \text{ mol m}^{-3}$ i $\bar{C}_1 = 181,58 \text{ mol m}^{-3}$. W przypadku krzywej 2 mamy dwa maksima, pierwsze o współrzędnych $\bar{C}_1 = 38,46 \text{ mol m}^{-3}$ i $W_{22} = 13,89 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-3}$ i drugie o współrzędnych $\bar{C}_1 = 166,67 \text{ mol m}^{-3}$ i $W_{22} = 6,67 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-3}$. Ponadto ta krzywa ma jedno minimum o współrzędnych $\bar{C}_1 = 142,31 \text{ mol m}^{-3}$ i $W_{22} = -19,17 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-3}$ i jedno miejsce zerowe dla $W_{22} = 0$ i $\bar{C}_1 = 89,47 \text{ mol m}^{-3}$. Krzywa 3, podobnie jak krzywa 2, ma dwa maksima, jedno o współrzędnych $\bar{C}_1 = 38,46 \text{ mol m}^{-3}$ i $W_{22} = 9,44 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-3}$ i drugie o współrzędnych $\bar{C}_1 = 166,67 \text{ mol m}^{-3}$ i $W_{22} = -26,67 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-3}$, jedno minimum o współrzędnych $\bar{C}_1 = 146,1 \text{ mol m}^{-3}$ i $W_{22} = -39,97 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-3}$ oraz jedno miejsce zerowe o współrzędnych $W_{22} = 0$ i $\bar{C}_1 = 76,31 \text{ mol m}^{-3}$. Z porównania krzywych 1, 2 i 3 wynika, że przesunięcie punktu, w którym $\bar{C}_1 = \bar{C}_2$ rośnie, powoduje przesunięcie pierwszego minimum w kierunku malejących wartości $\bar{C}_1$. Podobnie zachowują się miejsca zerowe tych krzywych. Drugie maksimum podobnie jak minimum tych krzywych ma takie same współrzędne $\bar{C}_1$.

Na ryc. 5 przedstawiono nieliniowe zależności $\det [W] = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ dla $\bar{C}_2 = 37,71 \text{ mol m}^{-3}$ (wykres 1), dla $\bar{C}_2 = 132,28 \text{ mol m}^{-3}$ (wykres 2) oraz dla $\bar{C}_2 = 181,29 \text{ mol m}^{-3}$ (wykres 3), obliczone na podstawie równania (13). W badanym zakresie wartości $\bar{C}_1$ krzywa 1 zawiera tylko dodatnie wartości $\det [W]$. Natomiast zamieszczone na tej rycinie krzywe 2 i 3 są niepełnymi parabolami. W związku z tym wartość $\det [W]$ początkowo rośnie nieliniowo aż do osiągnięcia wartości maksymalnej. Po jej osiągnięciu wartość $\det [W]$ ma-

leje nieliniowo. Krzywa 2 osiąga wartość maksymalną dla punktu o współrzędnych $\bar{C}_1 = 80,86 \text{ mol m}^{-3}$ i $\det [W] = 4,1 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$. Z kolei współrzędne maksimum krzywej 3 wynoszą $\bar{C}_1 = 35,16 \text{ mol m}^{-3}$ i $\det [W] = 4,1 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$. Krzywe 2 i 3 posiadają też miejsca zerowe, tj. jest punkt, dla których $\det [W] = 0$. W przypadku krzywej 2 miejsce to przypada dla $\bar{C}_1 = 162,42 \text{ mol m}^{-3}$, a w przypadku krzywej 3 dla $\bar{C}_1 = 89,3 \text{ mol m}^{-3}$. Oznacza to, że dla $\bar{C}_1 > 162,42 \text{ mol m}^{-3}$ (w przypadku krzywej 2) i $\bar{C}_1 > 89,3 \text{ mol m}^{-3}$ (w przypadku krzywej 3) $\det [W]$ zmienia znak z dodatniego na ujemny. Wartości $\bar{C}_1$, dla których $\det [W] = 0$, można również obliczyć na podstawie równania (13). Przyrównując prawą stronę tego równania do zera, otrzymujemy: $\bar{C}_1 = -L_p(\alpha_2 \bar{C}_2^2 - \alpha_3 \bar{C}_2 + \alpha_4)(\alpha_1 \bar{C}_2)^{-1}$.

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować niżej opisane wnioski.

Współczynniki W_{11} , W_{33} są stałe i dodatnie, a współczynniki $W_{13} = W_{31}$ stałe i ujemne. Wartości współczynników W_{12} , W_{21} , W_{22} , W_{23} i W_{32} są zależne zarówno od wartości $\bar{C}_1$, jak i $\bar{C}_2$.

Wartości współczynników W_{32} i W_{21} są dodatnie i rosną liniowo, a współczynniki W_{12} i W_{23} są ujemne i maleją liniowo wraz ze wzrostem wartości $\bar{C}_1$ przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$.

Krzywe ilustrujące nieliniowe (paraboliczne) zależności współczynnika W_{22} oraz $\det [W]$ od wartości $\bar{C}_1$ przy ustalonej wartości $\bar{C}_2$ znajdują się w pierwszej i czwartej ćwiartce układu współrzędnych.

Krzywe ilustrujące zależności współczynnika $W_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2)$ mają dwa maksima, jedno minimum i trzy (krzywa 1) lub jedno (krzywe 2 i 3) miejsce zerowe.

Sięciowa postać równań K-K zawierająca współczynniki Peusnera W_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) jest nowym narzędziem, które można wykorzystać do badania transportu membranowego. Wykazano, że jedynie współczynniki W_{12} , W_{21} , W_{22} , W_{23} i W_{32} są czułe na stężenie i skład roztworów rozdzielanych przez membranę polimerową.

Piśmiennictwo

- [1] Katchalsky A., Curran P.F.: Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics, Harvard Univ. Press, Cambridge, 1965.
- [2] Baker R.: Membrane Technology and Applications. John Wiley & Sons, New York, 2004.
- [3] Ślęzak A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. Biophys. Chem. 1989, 34, 91–102.
- [4] Kargol A., Kargol M.: Passive mass transport processes in cellular membranes and their biophysical implications. [In:] Porous Media. Applications in Biological Systems and Biotechnology. Ed.: Vafai K., CRC Press, Boca Raton 2011, 295–329.
- [5] Ślęzak A., Dworecki K., Ślęzak I.H., Wąsik S.: Permeability coefficient model equations of the complex: membrane-concentrations boundary layers for ternary nonelectrolyte solutions. J. Membr. Sci. 2005, 267, 50–57.
- [6] Ślęzak A., Jasik-Ślęzak J., Grzegorzczyn S., Ślęzak-Prochazka I.: Nonlinear effects in osmotic volume flows of electrolyte solutions through double-membrane system. Transp. Porous Media 2012, 92, 337–356.
- [7] Grzegorzczyn S., Ślęzak A., Michalska-Malecka K., Ślęzak-Prochazka I.: Conditions of hydrodynamic instability appearance in fluid thin layers with changing in time thicknesses and density gradients. J. Non-Equilib. Thermodyn. 2012, 37, 77–98.
- [8] Ślęzak A., Grzegorzczyn S., Batko K.M.: Resistance coefficients of polymer membrane with concentration polarization. Transp. Porous Med. 2012, 95, 151–170.

- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Jasik-Ślęzak J., Olszówka K., Ślęzak A.: Analiza transportu membranowego przy pomocy transformowanych równań Kedem-Katchalsky'ego. *Polim. Med.* 2010, 40, 47–53.
- [12] Jasik-Ślęzak J., Olszówka K., Ślęzak A.: Ocena wartości różnicy stężeń determinującej transport membranowy w warunkach polaryzacji stężeniowej. *Polim. Med.* 2010, 40, 55–61.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Alhama L., Alhama F., Soto Meca A.: The network method for a fast and reliable solution of ordinary differential equations: Applications to non-linear oscillators. *Comput. Elect. Eng.* 2012, 38, 1524–1533.
- [16] Biscombe C.J.C., Davidson M.R., Harvie D.J.E.: Electrokinetic flow in parallel channels: Circuit modelling for microfluidics and membranes. *Colloid and Surface A: Physiochem. Eng. Aspects* 2014, 440, 63–73.
- [17] Bristow D.N., Kennedy C.A.: Maximizing the use energy in cities using an open systems network approach. *Ecological Modelling* 2013, 250, 155–164.
- [18] Horno J., Castilla J.: Application of network thermodynamics to the computer simulation of non-stationary ionic transport in membranes. *J. Membr. Sci.* 1994, 90, 173–181.
- [19] Horno J., Castilla J., González-Fernández C.F.: A new approach to nonstationary ionic transport based on the network simulation of time-dependent Nernst-Planck equations. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 854–858.
- [20] Imai Y.: Membrane transport system modeled by network thermodynamics. *J. Membr. Sci.* 1989, 41, 3–21.
- [21] Imai Y.: Network thermodynamics: analysis and synthesis of membrane transport system. *Japan. J. Physiol.* 1996, 46, 187–199.
- [22] Jamnik J., Maier J.: Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 1668–1678.
- [23] López-García J.J., Moya A.A., Horno J., Delgado A., González-Caballero F.: A network model of the electrical double layer around a colloid particle. *J. Colloid Interfac. Sci.* 1996, 183, 124–130.
- [24] Mikulecky D.C.: Modeling intestinal absorption and other nutrition-related processes Using PSPICE and STELLA. *J. Ped. Gastroenter. Nutr.* 1990, 11, 7–20.
- [25] 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.
- [26] Moya A.A., Horno J.: Study of the linearity of the voltage-current relationship in ion-exchange membranes using the network simulation method. *J. Membr. Sci.* 2004, 235, 123–129.
- [27] Oster G.F., Perelson A.S., Katchalsky A.: Network Thermodynamics. *Nature* 1971, 234, 393–399.
- [28] Perelson A.S.: Network Thermodynamics. *Biophys. J.* 1975, 15, 667–685.
- [29] Peusner L.: *Studies in Network Thermodynamics*. Elsevier, Amsterdam 1986.
- [30] Szczepański P., Wódzki R.: Bond-graph description and simulation of agitated bulk liquid membrane system – dependence of fluxes on liquid membrane volume. *J. Membr. Sci.* 2013, 435, 1–10.
- [31] Peusner L.: *The principles of network thermodynamics and biophysical applications*. PhD Thesis, Harvard, Cambridge 1970.
- [32] 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.
- [33] Peusner L.: Hierarchies of irreversible energy conversion systems. II. Network derivation of linear transport equations. *J. Theoret. Biol.* 1985, 115, 319–335.
- [34] Peusner L.: Hierarchies of irreversible energy conversion processes. III. Why are Onsager equations reciprocal? The Euclidean geometry of fluctuation-dissipation space. *J. Theoret. Biol.* 1986, 122, 125–155.
- [35] Peusner L.: Network representation yielding the evolution of Brownian motion with multiple particle interaction. *Phys. Rev.* 1985, 32, 1237–1238.
- [36] Peusner L., Mikulecky D.C., Bunow B., Caplan S.R.: A network thermodynamic approach to Hill and King-Altman reaction-diffusion kinetics. *J. Chem. Phys.* 1985, 83, 5559–5566.
- [37] Ślęzak A.: Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu w mikroukładach: transport jednorodnych roztworów nieelektrolitów przez membranę polimerową. *Polim. Med.* 2011, 41, 30–41.
- [38] Ślęzak A., Grzegorzczyn S., Batko K.M.: Resistance coefficients of polymer membrane with concentration polarization. *Transp. Porous Med.* 2012, 95, 151–170.
- [39] Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.: Evaluation the reflection coefficient of polymeric membrane In concentration polarization conditions. *Polim. Med.* 2013, 43 11–19.
- [40] Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarych roztworów nieelektrolitów. 1. Ocena współczynników Peusnera R_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 93–102.
- [41] Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarych roztworów nieelektrolitów. 2. Ocena współczynników Peusnera L_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 103–109.

- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] Jasik-Ślęzak J., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.: Ocena macierzy współczynników Peusnera membrany polimerowej i ternarnych roztworów nieelektrolitów. Polim. Med. 2014, 44, 167–178.
- [49] Strang G.: Linear Algebra and its Applications, Academic Press, New York, 1976.

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: 8.06.2014 r.

Po recenzji: 23.06.2014 r.

Zaakceptowano do druku: 24.06.2014 r.

Received: 8.06.2014

Revised: 23.06.2014

Accepted: 24.06.2014