

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.

6. Ocena współczynników Peusnera K_{ij} membrany polimerowej

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

6. Evaluation of K_{ij} Peusner's Coefficients for Polymeric Membrane

¹ Katedra Informatyki Ekonomicznej, Uniwersytet Ekonomiczny, Katowice, Polska

² Instytut Marketingu, Politechnika Częstochowska, Częstochowa, Polska

³ Katedra Zdrowia Publicznego, Politechnika Częstochowska, Częstochowa, Polska

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. Termodynamika sieciowa Peusnera (PNT) umożliwia transformację równań transportu membranowego Kedem-Katchalsky'ego (K-K) z postaci klasycznej do sieciowej. W przypadku ternarnych i jednorodnych roztworów nieelektrolitów wynikiem transformacji są dwie symetryczne i sześć hybrydowych postaci sieciowych równań K-K. Symetryczne postaci tych równań zawierają współczynniki Peusnera R_{ij} lub L_{ij} , a hybrydowa – współczynniki Peusnera H_{ij} , W_{ij} , N_{ij} , K_{ij} , S_{ij} lub P_{ij} . Do obliczeń tych współczynników można użyć wyznaczonych doświadczalnie parametrów transportowych, tj. współczynników przepuszczalności hydraulicznej (L_p), przepuszczalności solutu (ω) i odbicia (σ).

Cel pracy. Wyprowadzenie sieciowej postaci równań K-K dla jednorodnych ternarnych roztworów nieelektrolitów zawierającej współczynniki Peusnera K_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) tworzące macierz trzeciego stopnia współczynników Peusnera $[K]$, obliczenie zależności współczynników K_{ij} od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie (\bar{C}_1) przy ustalonej wartości drugiego (\bar{C}_2) oraz porównanie tych zależności z odpowiednimi zależnościami dla współczynników R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} i N_{ij} przedstawionymi w 1–5 części pracy.

Materiał i metody. Materiałem badawczym była membrana do hemodializy (Nephrophan) o znanych parametrach transportowych dla wodnych roztworów glukozy i etanolu. Narzędziem badawczym jest formalizm PNT oraz klasyczna postać równań K-K dla ternarnych roztworów nieelektrolitów.

Wyniki. Korzystając z hybrydowych transformacji sieci termodynamicznych Peusnera, przedstawiono sieciową postać równań K-K dla roztworów ternarnych składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych. Obliczono zależności współczynników Peusnera K_{ij} zależności ilorazów K_{ij}/R_{ij} , K_{ij}/L_{ij} , K_{ij}/H_{ij} i K_{ij}/N_{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. Sieciowa postać równań K-K zawierająca współczynniki Peusnera K_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) jest kolejnym narzędziem nadającym się do badania transportu membranowego. Wykazano na podstawie obliczeń, że współczynniki K_{12} , K_{21} , K_{23} i K_{32} są czułe na skład i stężenie roztworów rozdzielanych przez membranę polimerową (Polim. Med. 2013, 43, 4, 277–295).

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

Abstract

Background. Peusner Network Thermodynamics (PNT) enables transformation of Kedem-Katchalsky (K-K) membrane transport equations from classical to network form. For ternary and homogenous nonelectrolyte solutions, transformation results in two symmetrical and six hybrid forms of network K-K equations. Symmetrical forms of these equations contain Peusner's coefficients R_{ij} or L_{ij} , whereas hybrid forms contain Peusner's coefficients H_{ij} , W_{ij} , N_{ij} , K_{ij} , S_{ij} or P_{ij} . Experimental transport parameters can be used to calculate Peusner's coefficients, i.e. hydraulic permeability (L_p), solute permeability (ω) and reflection (σ) parameters.

Objectives. The aim of this paper is to derive network form of K-K equations for homogenous ternary nonelectrolyte solutions that contain Peusner's coefficients K_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$). These coefficients form a third degree matrix of Peusner's coefficients $[K]$. Moreover, we aim to calculate dependences of K_{ij} coefficients on average concentration of one component of solution in a membrane (\bar{C}_1) when value of the second one (\bar{C}_2) is fixed and to compare these dependences with appropriate dependences for coefficients R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} and N_{ij} presented in 1–5 parts of the paper.

Materials and Methods. A cellulose hemodialysis membrane (Nephrophan) of known transport parameters for aqueous glucose and ethanol solutions was a research material. The PNT formalism and classical form of K-K equations for ternary non-electrolyte solutions was a research tool in this paper.

Results. The network form of K-K equations was presented using the hybrid transformation of Peusner's thermodynamic networks for ternary solutions that contain solvent and two dissolved substances. For homogenous solutions, we calculated dependences of Peusner's coefficients K_{ij} and quotients K_{ij}/R_{ij} , K_{ij}/L_{ij} , K_{ij}/H_{ij} and K_{ij}/N_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) on average concentration of one component (\bar{C}_1) of the solution in a membrane when value of the second one is fixed (\bar{C}_2).

Conclusions. The network form of K-K equations that contain Peusner's coefficients K_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) is a novel tool to study membrane transport. We showed based on calculations that coefficients K_{12} , K_{21} , K_{23} and K_{32} are sensitive for composition and concentration of solutions separated by a polymer membrane (**Polim. Med.** 2013, 43, 4, 277–295).

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

Termodynamika sieciowa (*Network Thermodynamics*, NT), która jest połączeniem termodynamiki klasycznej, nierównowagowej, teorii sieci, topologii i analizy matematycznej, jest jednym z ostatnich wielkich wkładów do nauki profesora Aharona Katchalsky'ego [1, 2]. Opiera się na pionierskiej idei Meixnera wprowadzającej zapis powiązań między nierównowagowymi systemami transportu a sieciami elektrycznymi [3, 4]. Zwykle NT jest narzędziem do modelowania i formalizmem matematycznym dla teorii systemów wprowadzającym relacje modelujące wykorzystywane do definiowania modeli analogowych [1, 5]. Obecnie sieciowe modele analogowe układów ciągłych są narzędziami badawczymi stosowanymi w dyscyplinach nauki, techniki i medycyny [5–26]. NT, jaką stworzyli George Oster, Alan Perelson i Aharon Katchalsky, została użyta do reprezentacji systemu nazywanego „grafem połączeń” (*bond graph*) wykorzystywanego w nauce i technice do analizy układów złożonych [2, 6]. W wersji NT, opracowanej przez Leonarda Peusnera, używa się reprezentacji i symboliki teorii obwodów elektrycznych [21–25]. Należy wspomnieć, że obydwie wersje NT są równoważne [7].

W latach 80. XX w. Peusner zastosował NT do symetrycznej i hybrydowej transformacji klasycznych równań Kedem-Katchalsky'ego (K-K), które są jednym z podstawowych narzędzi badawczych transportu membranowego [6, 21–23, 27–36]. Otrzymał w ten sposób transformowane równania K-K, które stanowią sieciową postać równań K-K [6, 21–23]. Dla roztworów nieelektrolitów składających się z rozpuszczalnika i jednej substancji rozpuszczonej symetryczne postaci sieciowych równań K-K zawierają współczynniki Peusne-

ra R_{ij} lub L_{ij} , a hybrydowe – współczynniki Peusnera H_{ij} lub P_{ij} [6, 21–23]. Gdy roztwory nieelektrolitów składają się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych, wynikiem transformacji klasycznych równań K-K są dwie symetryczne (zawierające współczynniki Peusnera R_{ij} lub L_{ij}) i sześć hybrydowych (zawierających współczynniki Peusnera H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{ij}) postaci sieciowych równań K-K [37–42]. Równania K-K są stosowane do badania transportu membranowego roztworów o różnym składzie i różnych właściwościach fizykochemicznych zarówno w wersji klasycznej, jak i sieciowej [6, 21–23, 27–36].

Współczynniki Peusnera R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{ij} są wynikiem rozważania dwukierunkowego dwuportu termodynamiki sieciowej Peusnera (*Peusner Network Thermodynamics*, PNT) dla trzech sił i trzech strumieni termodynamicznych [6, 21–23, 26, 37–42]. Rozważany dwuport ma wejścia dla: strumienia J_1 i sprzężonej z nim siły X_1 , strumienia J_2 i sprzężonej z nim siły X_2 oraz strumienia J_3 i sprzężonej z nim siły X_3 . Procedura obliczania współczynników Peusnera R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) wymaga znajomości parametrów transportowych membrany, tj. współczynników: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), przepuszczalności solutu (ω) i odbicia (σ) [17–21]. Współczynniki te można wyznaczyć doświadczalnie, zgodnie z metodyką opracowaną i opisaną w pracy [27].

W poprzednich pracach autorów przedstawiono sieciowe postaci równania Kedem-Katchalsky'ego otrzymane w wyniku symetrycznych lub hybrydowych transformacji sieci termodynamicznych Peusnera dla ternarych roztworów nieelektrolitów w warunkach jednorodności roztworów [17–21]. Otrzymane równa-

nia zawierają współczynniki R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} lub N_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) [37–41]. W pracach tych przedstawiono wyniki obliczeń stężeniowych zależności tych współczynników, tj. charakterystyki $R_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $L_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $H_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $W_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$

$$\begin{bmatrix} X_1 \\ J_2 \\ X_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \\ K_{31} & K_{32} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_1 \\ X_2 \\ J_3 \end{bmatrix} = [K] \begin{bmatrix} J_1 \\ X_2 \\ J_3 \end{bmatrix} \quad (1)$$

Korzystając z powyższego równania, zostanie przedstawiona hybrydowa transformacja klasycznej postaci równań K-K do sieciowej postaci równań K-K zawierających współczynniki K_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$). W pracy zostaną przedstawione wyniki obliczeń zależności $K_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) dla membrany polimerowej Nephrophan i roztworów składających się z wody i rozpuszczonych w niej dwóch substancji nieelektrolitycznych. Owe substancje oznaczono subskryptami „1” i „2”. Stężeniowe zależności współczynników K_{ij} ze stężeniowymi zależnościami współczynników H_{ij} , R_{ij} , L_{ij} , W_{ij} i N_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) poprzez obliczenie ilorazów K_{ij}/R_{ij} , K_{ij}/L_{ij} , K_{ij}/H_{ij} , K_{ij}/W_{ij} i K_{ij}/N_{ij} . Celem obecnych badań, podobnie jak poprzednio opisywanych badań autorów, jest ocena właściwości transportowych membrany polimerowej dla ternarych roztworów nieelektrolitów za pomocą współczynników Peusnera K_{ij} [37–41].

Opis transportu membranowego jednorodnych roztworów za pomocą PNT

Analogicznie jak w poprzednich pracach autorzy rozważają stacjonarne i izotermiczne przepływy osmotyczno-dyfuzyjne przez membranę (M) ustawioną w płaszczyźnie wertykalnej [37–41]. Owa membrana rozdziela przedziały oznaczone „h” i „l”, wypełnione mieszanymi mechanicznie roztworami tych samych dwóch substancji oznaczonych indeksami „1” i „2” o stężeniach w chwili początkowej C_{1h} , C_{2h} , C_{1l} i C_{2l} ($C_{1h} > C_{1l}$, $C_{2h} > C_{2l}$) [37–41]. Autorzy zakładają, że membrana jest selektywna dla wody i rozpuszczonych w niej substancji oraz jest elektroobojętna, ponadto, że strukturę membrany charakteryzuje izotropowość oraz poprzeczna symetria, a roztwory rozdzielane przez membranę, w każdym punkcie, spełniają warunek jednorodności. Ten ostatni wymóg dotyczy także powierzchni styku roztworów z membraną. Wszystkie rozważania będą przeprowadzone zgodnie z formalizmem Kedem-Katchalsky'ego, który wymaga między innymi, aby właściwości transportowe membrany były określone przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_1 , σ_2) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej (ω_{11} , ω_{22} , ω_{21} , ω_{12}) [27]. Zgodnie z nomenkla-

i $N_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, gdzie \bar{C}_1 , \bar{C}_2 – średnie stężenia składników „1” i „2” roztworu w membranie. W obecnej pracy, autorzy będą rozważać kolejną kombinację strumieni (J_1 , J_2 , J_3) i sił termodynamicznych (X_1 , X_2 , X_3), a mianowicie:

turą i symboliką zaproponowanymi przez O. Kedem i A. Katchalsky'ego strumień objętościowy i strumienie substancji rozpuszczonych przez membranę oznaczono odpowiednio przez J_v , J_{s1} i J_{s2} [27]. Owe strumienie ternarych roztworów nieelektrolitów można wyrazić matematycznie za pomocą równań K-K, które dla warunków jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę można zapisać w postaci [27, 30, 32]:

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

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

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

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 siły z indeksami „2” i „1”. $\Delta P = P_h - P_l$ – różnica ciśnień hydrostatycznych (P_h , P_l oznacza wyższą i niższą wartość ciśnienia hydrostatycznego). $\Delta \pi_k = RT(C_{kh} - C_{kl})$ jest różnicą ciśnień osmotycznych (RT oznacza iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej, natomiast C_h i C_l – 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 przetransformowania równań Kedem-Katchalsky'ego do postaci zgodnej z równaniem macierzowym (1) autorzy przekształcają równania (2) i (3) oraz odejmą $\Delta \pi_1$ i $\Delta \pi_2$ od lewej i prawej strony równania (2). W wyniku tych operacji algebraicznych otrzymuje się:

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

$$\Delta \pi_2 = \frac{J_{s2}}{\omega_{22}} - \frac{\omega_{21}}{\omega_{22}} \Delta \pi_1 - \frac{J_v(1 - \sigma_1) \bar{C}_2}{\omega_{22}} \quad (6)$$

Za pomocą stosunkowo prostych manipulacji algebraicznych polegających na uwzględnieniu w równaniach (3)–(5), równania (6) i czynników \bar{C}_1 i \bar{C}_2 , otrzymuje się następującą postać równań (4)–(6):

$$\Delta P - \Delta \pi_1 - \Delta \pi_2 = \left(\frac{1}{L_p} + \frac{\bar{C}_2(1 - \sigma_2)^2}{\omega_{22}} \right) J_v + \bar{C}_1 \left(\frac{(1 - \sigma_2)\omega_{21}}{\omega_{22}} - 1 + \sigma_1 \right) \frac{\Delta \pi_1}{\bar{C}_1} - \frac{1 - \sigma_2}{\omega_{22}} J_{s2} \quad (7)$$

$$J_{s1} = \left(\bar{C}_1(1 - \sigma_1) - \frac{\bar{C}_2(1 - \sigma_2)\omega_{12}}{\omega_{22}} \right) J_v + \bar{C}_1 \left(\omega_{11} - \frac{\omega_{21}\omega_{12}}{\omega_{22}} \right) \frac{\Delta \pi_1}{\bar{C}_1} + \frac{\omega_{12}}{\omega_{22}} J_{s2} \quad (8)$$

$$\frac{\Delta \pi_2}{\bar{C}_2} = -\frac{1 - \sigma_2}{\omega_{22}} J_v - \frac{\bar{C}_1\omega_{21}}{\bar{C}_2\omega_{22}} \frac{\Delta \pi_1}{\bar{C}_1} + \frac{1}{\bar{C}_2\omega_{22}} J_{s2} \quad (9)$$

Układ równań (7)–(9) stanowi kolejną postać sieciowych równań K-K otrzymanych przez hybrydową transformację sieci termodynamicznych Peusnera. Ów

układ równań można również zapisać w postaci równania macierzowego:

$$\begin{bmatrix} \Delta P - \Delta \pi_1 - \Delta \pi_2 \\ J_{s1} \\ \frac{\Delta \pi_2}{\bar{C}_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_v \\ \frac{\Delta \pi_1}{\bar{C}_1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} = [K] \begin{bmatrix} J_v \\ \frac{\Delta \pi_1}{\bar{C}_1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} \quad (10)$$

Porównując równania (7)–(9) z równaniem (10), można napisać:

$$K_{11} = \frac{1}{L_p} + \frac{\bar{C}_2(1 - \sigma_2)^2}{\omega_{22}} \quad (11)$$

$$K_{12} = \bar{C}_1 \left(\frac{(1 - \sigma_2)\omega_{21}}{\omega_{22}} - 1 + \sigma_1 \right) \quad (12)$$

$$K_{13} = -\frac{1 - \sigma_2}{\omega_{22}} \quad (13)$$

$$K_{21} = \bar{C}_1(1 - \sigma_1) - \frac{\bar{C}_2(1 - \sigma_2)\omega_{12}}{\omega_{22}} \quad (14)$$

$$K_{22} = \bar{C}_1 \left(\omega_{11} - \frac{\omega_{21}\omega_{12}}{\omega_{22}} \right) \quad (15)$$

$$K_{23} = \frac{\omega_{12}}{\omega_{22}} \quad (16)$$

$$K_{31} = -\frac{1 - \sigma_2}{\omega_{22}} = K_{13} \quad (17)$$

$$K_{32} = -\frac{\bar{C}_1\omega_{21}}{\bar{C}_2\omega_{22}} \quad (18)$$

$$K_{33} = \frac{1}{\bar{C}_2\omega_{22}} \quad (19)$$

Zasady termodynamiki sieciowej [6] dla współczynników nediagonalnych występujących w równaniu (10) nie wymagają spełnienia relacji przemienności tych współczynników, tj. relacji $K_{ij} = K_{ji}$ ($i \neq j$). W opisanym powyżej przypadku dla współczynników nediagonalnych mamy $K_{13} = K_{31}$, $K_{12} \neq K_{21}$ oraz $K_{23} \neq K_{32}$. Z równań (11)–(19) wynika ponadto, że wartość współczynników K_{13} , K_{31} i K_{32} jest niezależna od stę-

żenia. Autorzy obliczą teraz wyznacznik macierzy $[K]$, korzystając z algorytmu algebry macierzy [42]. Zgodnie z nim $\det [K] = K_{11}(K_{22}K_{33} - K_{23}K_{32}) + K_{12}(K_{23}K_{31} - K_{21}K_{33}) + K_{13}(K_{21}K_{32} - K_{22}K_{31})$. Uwzględniając wyrażenia (11)–(19), w tym równaniu otrzyma się:

$$\det [K] = \frac{\bar{C}_1}{L_p\omega_{22}\bar{C}_2} [\omega_{11} + L_p\bar{C}_1(1 - \sigma_1)^2] \quad (20)$$

Analogicznie jak w przypadku $\det [R]$, $\det [L]$, $\det [H]$, $\det [N]$ i $\det [K]$ jest wyznacznikiem trzeciego stopnia. Oznacza to, że ma on dziewięć minorów przynależnych do elementów K_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Wyniki obliczeń współczynników i omówienie

Stężeniowe zależności współczynników N_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) występujących w macierzy $[N]$ obliczono zgodnie z procedurą opisaną w poprzednich pracach autorów na podstawie wyrażeń (11)–(19) [37–41]. Obliczenia wykonano dla membrany polimerowej Nephrophan i roztworów ternarnych składających się z rozpuszczalnika (wody), substancji oznaczonej indeksem „1” (glukoza) i substancji oznaczonej indeksem „2” (etanol). Parametry transportowe membrany określone są przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_1, σ_2), przepuszczalności dyfuzyjnej ($\omega_{11}, \omega_{22}, \omega_{21}, \omega_{12}$). Do obliczeń przyjęto stałe wartości tych współczynników: $L_p = 4,9 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\sigma_1 = 0,068$, $\sigma_2 = 0,025$, $\omega_{11} = 0,8 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\omega_{12} = 0,81 \times 10^{-13} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 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 [31]. Ponadto do obliczeń przyjęto następujące założenia:

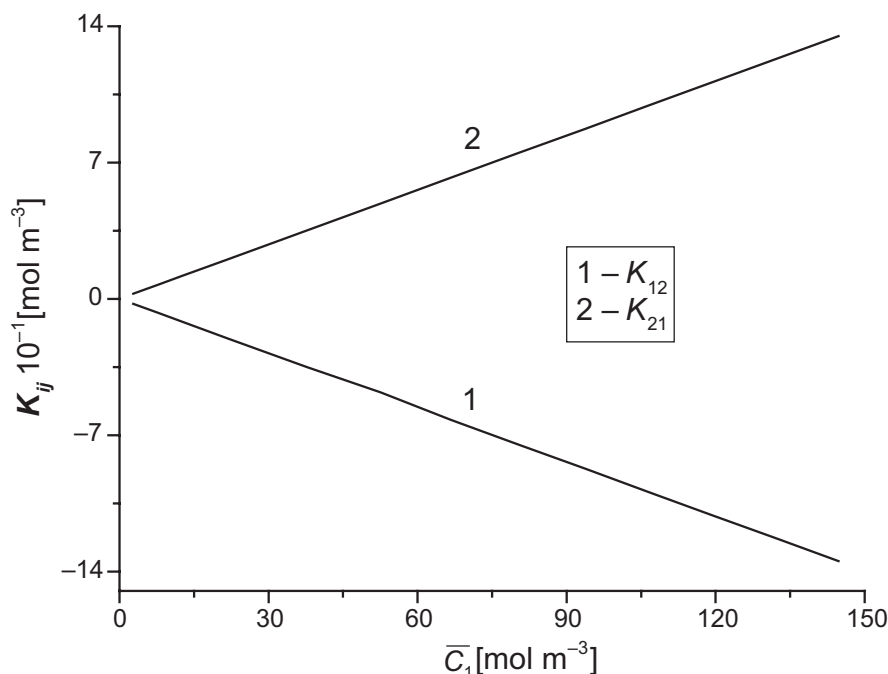
- stężenie substancji „1” w przedziale h zmienia się w zakresie od $C_{1h} = 1 \text{ mol m}^{-3}$ do $C_{1h} = 1001 \text{ mol m}^{-3}$,
- stężenie substancji „2” w przedziale h jest stałe i wynosi $C_{2h} = 201 \text{ mol m}^{-3}$,
- stężenie substancji „1” i „2” znajdujących się w przedziale l jest stałe i wynosi $C_{1l} = C_{2l} = 1 \text{ mol m}^{-3}$,
- średnie stężenia składników roztworu „1” i „2” w membranie (\bar{C}_1 , \bar{C}_2), ze stężeniami C_{1h} , C_{2h} , C_{1l} i C_{2l} ($C_{1h} > C_{1l}$, $C_{2h} > C_{2l}$), związane są za pomocą następujących wyrażeń: $\bar{C}_1 = (C_{1h} - C_{1l})[\ln(C_{1h}C_{1l}^{-1})]^{-1}$ i $\bar{C}_2 = (C_{2h} - C_{2l})[\ln(C_{2h}C_{2l}^{-1})]^{-1}$.

Wykorzystując powyższe dane oraz równania (11)–(19), obliczono zależności współczynników Peusnera K_{11} , K_{12} , K_{13} , K_{21} , K_{22} , K_{23} , K_{31} , K_{32} i K_{33} od średniego stężenia w membranie (\bar{C}_1) dla, $\bar{C}_2 = \text{const.}$

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że wartość współczynników $K_{13} = K_{31}$ i K_{23} jest niezależna od stężenia. W związku z tym ich wartość jest stała i wynosi odpowiednio $K_{13} = K_{31} = -6,82 \times 10^8 \text{ N s mol}^{-1}$ oraz $K_{23} = 5,66 \times 10^{-5}$. Z uwagi na przyjętą konwencję obliczania współczynników danych równaniami (12)–(20) stałe wartości przyjmują także współczynniki K_{11} i K_{33} . Obliczone na podstawie równań (12) i (20) wartości tych współczynników wynoszą $K_{11} = 0,23 \times 10^7 \text{ N s m}^{-3}$ i $K_{33} = 1,85 \times 10^7 \text{ mol}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Wartości pozostałych współczynników, tj. współczynników K_{12} , K_{21} , K_{22} i K_{32} jest zależna od stężenia roztworów, na co wskazu-

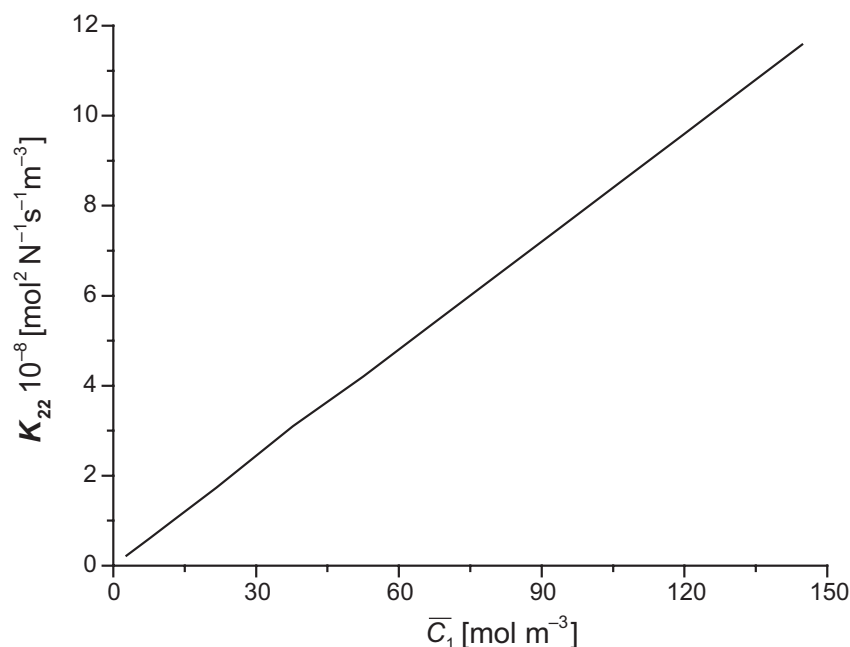
ją wykresy przedstawione na ryc. 1–3. Z przedstawionych na ryc. 1 charakterystyk $K_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ oraz $K_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ obliczonych odpowiednio na podstawie równań (11) i (14) wynika, że wartość współczynnika K_{12} jest ujemna i maleje liniowo, a współczynnika K_{21} dodatnia i rośnie liniowo, ze wzrostem wartości \bar{C}_1 , przy ustalonym \bar{C}_2 . Współczynniki K_{12} , K_{21} są bezwymiarowe. Podobnie jak charakterystyka $K_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$, charakterystyka $K_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ obliczona na podstawie równania (15) i przedstawiona na ryc. 2 jest także liniowa, a wartości K_{22} są dodatnie w całym zakresie \bar{C}_1 . Wymiar tego współczynnika jest taki sam jak wymiar $\omega\bar{C}$. Na ryc. 3 przedstawiono charakterystykę $K_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ obliczoną na podstawie równania (18). Z charakterystyki tej wynika, że wartość współczynnika K_{32} maleje liniowo wraz ze wzrostem \bar{C}_1 , przy ustalonym \bar{C}_2 oraz, że ów współczynnik jest bezwymiarowy.

W celu porównania wartości współczynników K_{ij} z wartościami współczynników H_{ij} , R_{ij} , L_{ij} , W_{ij} i N_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) oblicza się ilorazy K_{ij}/R_{ij} , K_{ij}/L_{ij} , K_{ij}/H_{ij} , K_{ij}/W_{ij} i K_{ij}/N_{ij} . Użyte do obliczenia owych ilorazów wyrażenia dla: współczynników R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{31} , R_{32} i R_{33} , współczynników L_{11} , L_{12} , L_{13} , L_{21} , L_{22} , L_{23} , L_{31} , L_{32} i L_{33} , współczynników H_{11} , H_{12} , H_{13} , H_{21} , H_{22} , H_{23} , H_{31} , H_{32} i H_{33} , współczynników W_{11} , W_{12} , W_{13} , W_{21} , W_{22} , W_{23} , W_{31} , W_{32} i W_{33} oraz współczynników N_{11} , N_{12} , N_{13} ,



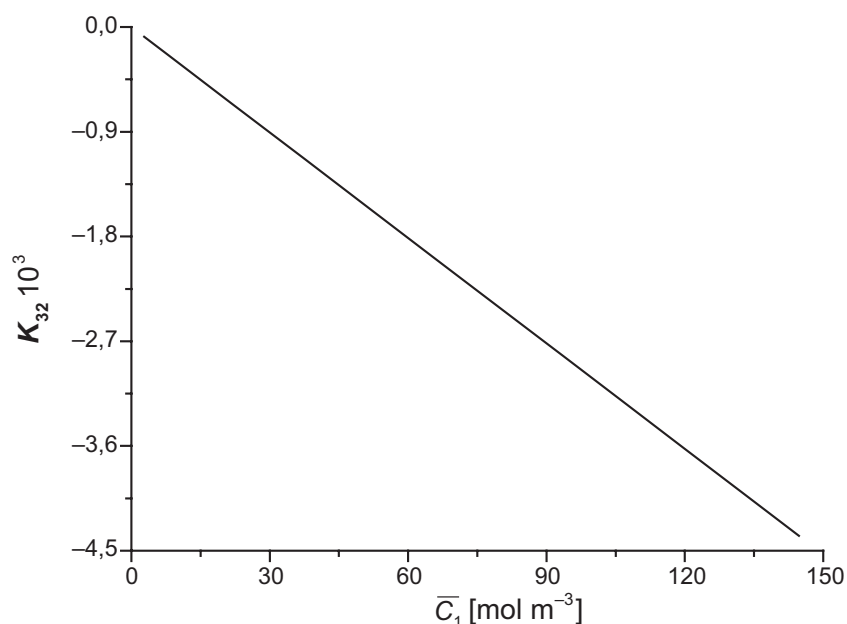
Ryc. 1. Graficzne przedstawienie zależności $K_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ (wykres 1) i $K_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ (prosta 2) dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Wartości współczynnika K_{12} obliczono na podstawie równania (11), a współczynnika K_{21} na podstawie równania (14)

Fig. 1. Graphic illustration of dependencies $K_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ (line 1) and $K_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ (line 2) 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 K_{12} were calculated based on equation (11) and coefficient K_{21} based on equation (14)



Ryc. 2. Graficzne przedstawienie zależności $K_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika K_{22} obliczono na podstawie równania (15)

Fig. 2. Graphic illustration of dependence $K_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 K_{22} were calculated based on equation (15)



Ryc. 3. Graficzne przedstawienie zależności $K_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika K_{32} obliczono na podstawie równania (18)

Fig. 3. Graphic illustration of dependence $K_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 K_{32} were calculated based on equation (18)

N_{21} , N_{22} , N_{23} , N_{31} , N_{32} i N_{33} przedstawiono w poprzednich pracach autorów [37–41]. Z kolei współczynniki K_{11} , K_{12} , K_{13} , K_{21} , K_{22} , K_{23} , K_{31} , K_{32} i K_{33} są opisane przez wyrażenia (11)–(19). Poprzez odpowiednie operacje al-

gebraiczne można zademonstrować, że ilorazy K_{ij}/R_{ij} , K_{ij}/L_{ij} , K_{ij}/H_{ij} , K_{ij}/W_{ij} i K_{ij}/N_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), w których współczynniki R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , N_{ij} i K_{ij} mają takie same wskaźniki, przyjmują następującą postać:

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

$$\frac{K_{12}}{R_{12}} = \frac{\bar{C}_1(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})}{\omega_{22}} \quad (22)$$

$$\frac{K_{13}}{R_{13}} = -\frac{(1 - \sigma_1)(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})}{\omega_{22}[\omega_{12}(1 - \sigma_1) - \omega_{11}(1 - \sigma_2)]} \quad (23)$$

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

$$\frac{K_{22}}{R_{22}} = \frac{\bar{C}_1^2(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})^2}{\omega_{22}^2} \quad (25)$$

$$\frac{K_{23}}{R_{23}} = \frac{\bar{C}_1(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})}{\omega_{22}} = \frac{K_{12}}{R_{12}} \quad (26)$$

$$\frac{K_{31}}{R_{31}} = -\frac{\bar{C}_2(1 - \sigma_1)(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})}{\omega_{22}[\omega_{21}(1 - \sigma_1)\bar{C}_1 - \omega_{11}(1 - \sigma_2)\bar{C}_2]} \quad (27)$$

$$\frac{K_{32}}{R_{32}} = -\frac{\bar{C}_1(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})}{\omega_{22}} = -\frac{K_{12}}{R_{12}} = -\frac{K_{23}}{R_{23}} \quad (28)$$

$$\frac{K_{33}}{R_{33}} = 1 - \frac{\omega_{12}\omega_{21}}{\omega_{11}\omega_{22}} \quad (29)$$

$$\frac{K_{32}}{L_{32}} = -\frac{\omega_{21}}{\bar{C}_2\omega_{22}[\omega_{21} + L_p\bar{C}_2(1 - \sigma_1)(1 - \sigma_2)]} \quad (37)$$

$$\frac{K_{33}}{L_{33}} = \frac{1}{\bar{C}_2^2\omega_{22}[\omega_{22} + L_p(1 - \sigma_2)^2\bar{C}_2]} \quad (38)$$

Z kolei ilorazy K_{ij}/H_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) zawierające współczynniki K_{ij} i H_{ij} o takich samych wskaźnikach można zapisać następująco:

$$\frac{K_{11}}{H_{11}} = 1 + \frac{L_p(1 - \sigma_2)^2\bar{C}_2}{\omega_{22}} \quad (39)$$

$$\frac{K_{12}}{H_{12}} = -\frac{\omega_{21}(1 - \sigma_2) - \omega_{22}(1 - \sigma_1)}{(1 - \sigma_1)\omega_{22}} \quad (40)$$

$$\frac{K_{13}}{H_{13}} = \frac{1}{\omega_{22}\bar{C}_2} \quad (41)$$

$$\frac{K_{21}}{H_{21}} = \frac{\omega_{22}(1 - \sigma_1)\bar{C}_1 - \omega_{12}(1 - \sigma_2)\bar{C}_2}{(1 - \sigma_1)\omega_{22}\bar{C}_1} \quad (42)$$

$$\frac{K_{22}}{H_{22}} = 1 - \frac{\omega_{12}\omega_{21}}{\omega_{11}\omega_{22}} \quad (43)$$

$$\frac{K_{23}}{H_{23}} = \frac{1}{\omega_{22}\bar{C}_2} = \frac{K_{13}}{H_{13}} \quad (44)$$

$$\frac{K_{31}}{H_{31}} = -\frac{1}{\omega_{22}\bar{C}_2} = -\frac{K_{13}}{H_{13}} = -\frac{K_{23}}{H_{23}} \quad (45)$$

$$\frac{K_{32}}{H_{32}} = -\frac{1}{\omega_{22}\bar{C}_2} = \frac{K_{31}}{H_{31}} = -\frac{K_{13}}{H_{13}} = -\frac{K_{23}}{H_{23}} \quad (46)$$

$$\frac{K_{33}}{H_{33}} = \frac{1}{\omega_{22}^2\bar{C}_2^2} \quad (47)$$

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

Postać wyrażeń dla ilorazów K_{ij}/L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), których współczynniki K_{ij} i L_{ij} mają takie same wskaźniki, jest następująca:

$$\frac{K_{11}}{L_{11}} = \frac{\omega_{22} + L_p(1 - \sigma_2)^2\bar{C}_2}{L_p^2\omega_{22}} \quad (30)$$

$$\frac{K_{12}}{L_{12}} = \frac{\omega_{21}(1 - \sigma_2) - \omega_{22}(1 - \sigma_1)}{L_p(1 - \sigma_1)\omega_{22}} \quad (31)$$

$$\frac{K_{13}}{L_{13}} = -\frac{1}{L_p\omega_{22}\bar{C}_2} \quad (32)$$

$$\frac{K_{21}}{L_{21}} = \frac{\omega_{22}(1 - \sigma_2)\bar{C}_1 - \omega_{12}(1 - \sigma_1)\bar{C}_2}{L_p(1 - \sigma_1)\omega_{22}\bar{C}_1} \quad (33)$$

$$\frac{K_{22}}{L_{22}} = \frac{\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21}}{\omega_{22}[\omega_{11} + L_p(1 - \sigma_1)^2\bar{C}_1]} \quad (34)$$

$$\frac{K_{23}}{L_{23}} = \frac{\omega_{12}}{\bar{C}_2\omega_{22}[\omega_{12} + L_p\bar{C}_1(1 - \sigma_1)(1 - \sigma_2)]} \quad (35)$$

$$\frac{K_{21}}{L_{31}} = -\frac{1}{L_p\omega_{22}\bar{C}_2} = \frac{K_{13}}{L_{13}} \quad (36)$$

Ilorazy K_{ij}/W_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) zbudowane z współczynników K_{ij} i W_{ij} o takich samych wskaźnikach można przedstawić jako:

$$\frac{K_{11}}{W_{11}} = \frac{\omega_{22}^2 - L_p^2(1-\sigma_2)^4 \bar{C}_2^2}{L_p^2 \omega_{22}^2} \quad (48)$$

$$\frac{K_{12}}{W_{12}} = \frac{\bar{C}_1[\omega_{21}(1-\sigma_2) - \omega_{22}(1-\sigma_1)][\omega_{22} - L_p(1-\sigma_2)^2 \bar{C}_2]}{L_p \omega_{22} \bar{C}_1[(1-\sigma_2)\omega_{21} - (1-\sigma_1)\omega_{22}]} \quad (49)$$

$$\frac{K_{13}}{W_{13}} = -\frac{\omega_{22} - L_p(1-\sigma_2)^2 \bar{C}_2}{L_p \omega_{22}} \quad (50)$$

$$\frac{K_{21}}{W_{21}} = \frac{[\bar{C}_1(1-\sigma_1)\omega_{22} - \bar{C}_2(1-\sigma_2)\omega_{12}][\omega_{22} - L_p(1-\sigma_2)^2 \bar{C}_2]}{L_p \omega_{22} [\bar{C}_1(1-\sigma_2)\omega_{22} - \bar{C}_2(1-\sigma_1)\omega_{12}]} \quad (51)$$

$$\frac{K_{22}}{W_{22}} = \frac{(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})[\omega_{22} + L_p(1-\sigma_2)^2 \bar{C}_2]}{\omega_{22} \{A - L_p[\omega_{11}(1-\sigma_2)^2 \bar{C}_2 + \omega_{22}(1-\sigma_1)^2 \bar{C}_1 - (\omega_{21}\bar{C}_1 + \omega_{12}\bar{C}_2)(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)]\}} \quad (52)$$

$$\frac{K_{23}}{W_{23}} = \frac{\omega_{12}[\omega_{22} - L_p(1-\sigma_2)^2 \bar{C}_2]}{\omega_{22}[\omega_{12} - L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)\bar{C}_1]} \quad (53)$$

$$\frac{K_{32}}{N_{32}} = -\frac{\bar{C}_1 \omega_{11}}{\bar{C}_2 \omega_{22}} = \frac{K_{23}}{N_{23}} \quad (64)$$

$$\frac{K_{31}}{W_{31}} = \frac{(1-\sigma_2)[\omega_{22} - L_p(1-\sigma_2)^2 \bar{C}_2]}{L_p(1-\sigma_2)\omega_{22}} \quad (54)$$

$$\frac{K_{33}}{N_{33}} = \frac{\omega_{11}}{\bar{C}_2^2 \omega_{22}(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})} \quad (65)$$

$$\frac{K_{33}}{W_{33}} = 1 - \frac{L_p(1-\sigma_2)^2 \bar{C}_2}{\omega_{22}} \quad (55)$$

$$\frac{K_{32}}{W_{32}} = \frac{\omega_{21}[\omega_{22} - L_p(1-\sigma_2)^2 \bar{C}_2]}{\omega_{22}[\omega_{21} - L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)\bar{C}_2]} \quad (56)$$

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

Ilorazy K_{ij}/N_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) zbudowane z współczynników K_{ij} i N_{ij} o takich samych wskaźnikach można przedstawić jako:

$$\frac{K_{11}}{N_{11}} = \frac{\omega_{11}[\omega_{22} + L_p(1-\sigma_2)^2 \bar{C}_2]}{\omega_{22}[\omega_{11} + L_p(1-\sigma_1)^2 \bar{C}_1]} \quad (57)$$

$$\frac{K_{12}}{N_{12}} = -\frac{\bar{C}_1[\omega_{21}(1-\sigma_2) - \omega_{22}(1-\sigma_1)]\omega_{11}}{\omega_{22}(1-\sigma_1)} \quad (58)$$

$$\frac{K_{13}}{N_{13}} = -\frac{(1-\sigma_2)\omega_{11}}{\omega_{22}[(1-\sigma_1)\omega_{12} - (1-\sigma_2)\omega_{11}]} \quad (59)$$

$$\frac{K_{21}}{N_{21}} = -\frac{\omega_{11}[\omega_{22}(1-\sigma_1)\bar{C}_1 - \omega_{12}(1-\sigma_1)\bar{C}_2]}{\omega_{22}(1-\sigma_1)} \quad (60)$$

$$\frac{K_{22}}{N_{22}} = \frac{\bar{C}_1^2 \omega_{11}(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})}{\omega_{22}} \quad (61)$$

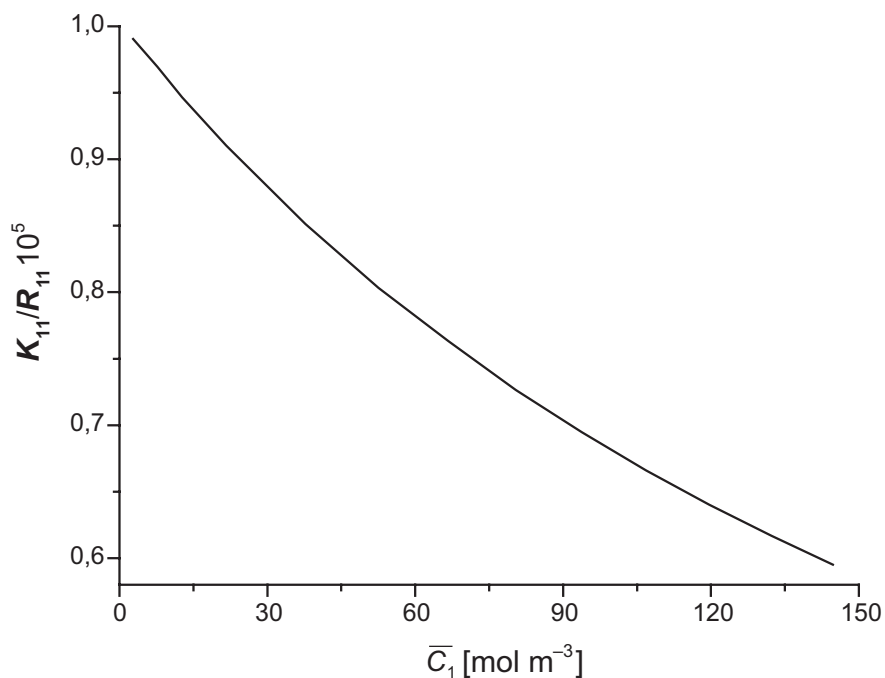
$$\frac{K_{23}}{N_{23}} = -\frac{\bar{C}_1 \omega_{11}}{\bar{C}_2 \omega_{22}} \quad (62)$$

$$\frac{K_{31}}{N_{31}} = -\frac{(1-\sigma_2)\omega_{11}}{\omega_{22}[\bar{C}_2(1-\sigma_2)\omega_{11} - \bar{C}_1(1-\sigma_1)\omega_{21}]} \quad (63)$$

Obliczenia wykonane na podstawie równań (23), (29), (30)–(32), (36)–(38), (39)–(41), (43)–(47), (48), (50), (54)–(56), (59) i (65) pokazują, że $K_{13}/R_{13} = 0,96$, $K_{33}/R_{33} \approx 1$, $K_{11}/L_{11} = 4,69 \times 10^{22} \text{ N s m}^{-3}$, $K_{12}/L_{12} = -2,04 \times 10^{11} \text{ N s m}^{-3}$, $K_{13}/L_{13} = -3,78 \times 10^{18} \text{ N}^2 \text{ s}^2 \text{ mol}^2$, $K_{21}/L_{21} = K_{13}/L_{13} = -3,78 \times 10^{18} \text{ N}^2 \text{ s}^2 \text{ mol}^{-3}$, $K_{32}/L_{32} = -1,78 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ N s mol}^{-2}$, $K_{33}/L_{33} = 3,06 \times 10^{14} \text{ m}^6 \text{ N}^2 \text{ s}^2 \text{ mol}^{-4}$, $K_{11}/H_{11} = 1,123$, $K_{12}/H_{12} = 1,85 \times 10^7 \text{ N s m}^3 \text{ mol}^{-2}$, $K_{13}/H_{13} = K_{23}/H_{23} = -K_{31}/H_{31} = -K_{32}/H_{32} = 1,85 \times 10^7 \text{ N s m}^3 \text{ mol}^{-2}$, $K_{22}/H_{22} \approx 1$, $K_{33}/H_{33} = 3,44 \times 10^{14} \text{ m}^6 \text{ N}^2 \text{ s}^2 \text{ mol}^{-4}$, $K_{11}/W_{11} = 4,16 \times 10^{22} \text{ N}^2 \text{ s}^2 \text{ m}^6$, $K_{31}/W_{31} = -K_{13}/W_{13} = 1,79 \times 10^{11} \text{ N s m}^{-3}$, $K_{32}/W_{32} = -8,59 \times 10^{-3}$, $K_{33}/W_{33} = 0,88$, $K_{13}/N_{13} = -6,99 \times 10^8 \text{ N s mol}^{-1}$ i $K_{33}/N_{33} = 3,44 \times 10^{14} \text{ m}^6 \text{ N}^2 \text{ s}^2 \text{ mol}^{-4}$. Pozostałe ilorazy, tj. K_{11}/R_{11} , K_{13}/R_{13} , K_{12}/R_{12} , K_{21}/R_{21} , K_{22}/R_{22} , K_{23}/R_{23} , K_{31}/R_{31} , K_{32}/R_{32} , K_{21}/L_{21} , K_{22}/L_{22} , K_{23}/L_{23} , K_{21}/H_{21} , K_{12}/W_{12} , K_{21}/W_{21} , K_{22}/W_{22} , K_{23}/W_{23} , K_{11}/N_{11} , K_{12}/N_{12} , K_{21}/N_{21} , K_{22}/W_{22} , K_{23}/N_{23} , K_{31}/N_{31} oraz K_{32}/N_{32} zależą od \bar{C}_1 przy ustalonej wartości \bar{C}_2 , co ilustrują wykresy przedstawione na rycinach 4–19.

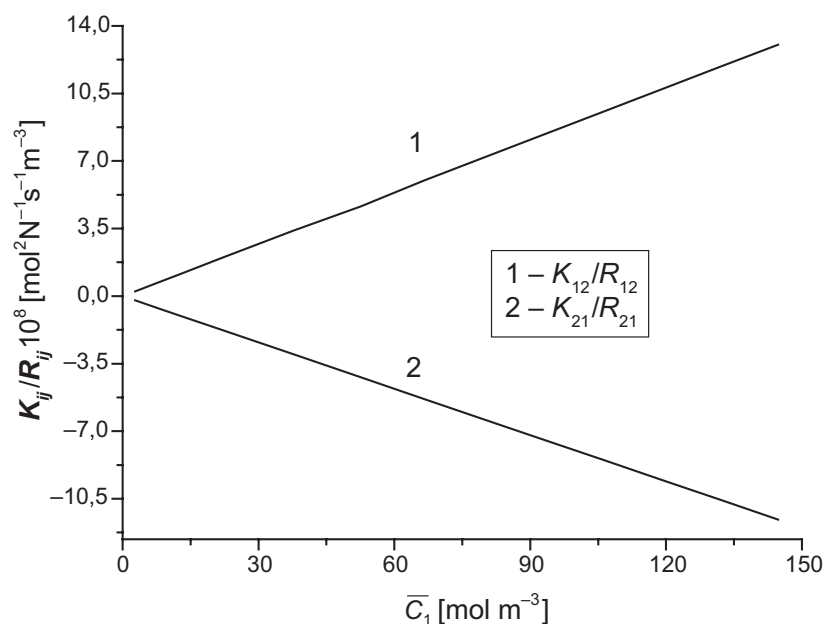
Na ryc. 4 przedstawiono graficzną ilustrację zależności $K_{11}/R_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ obliczoną na podstawie równania (21). Wykres ilustrujący tę zależność jest hiperbolą znajdującą się w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Należy zaznaczyć, że stosunek K_{11}/R_{11} jest bezwymiarowy. Podobny przebieg i podobne właściwości mają charakterystyki $K_{22}/L_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ i $K_{11}/N_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ obliczone odpowiednio na podstawie równań (34) i (57) i przedstawiona odpowiednio na ryc. 9 i 15. Stosunki K_{11}/R_{11} , K_{22}/L_{22} i K_{11}/N_{11} są bezwymiarowe.

Na ryc. 5 przedstawiono graficzne ilustracje zależności $K_{12}/R_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ i $K_{21}/R_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ obliczone odpowiednio na podstawie równań (22) i (24).



Ryc. 4. Graficzne przedstawienie zależności $K_{11}/R_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika K_{11}/R_{11} obliczono na podstawie równania (21)

Fig. 4. Graphic illustration of dependence $K_{11}/R_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 K_{11}/R_{11} were calculated based on equation (21)



Ryc. 5. Graficzne przedstawienie zależności $K_{12}/R_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (prosta 1) i $K_{21}/R_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (prosta 2) dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości K_{12}/R_{12} obliczono na podstawie równania (22) oraz współczynnika K_{21}/R_{21} na podstawie równania (24)

Fig. 5. Graphic illustration of dependence $K_{12}/R_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (line 1) and $K_{21}/R_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (line 2) 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 K_{12}/R_{12} were calculated on the basis of equation (22) and coefficient K_{21}/R_{21} – on the basis of equation (24)

Wykresy ilustrujące te zależności są prostymi, z których pierwsza znajduje się w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych, a druga w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Oznacza to, że wartość stosunku K_{12}/R_{12} rośnie, a stosunku K_{21}/R_{21} maleje wraz ze zwiększeniem \bar{C}_1 przy ustalonej wartości \bar{C}_2 . Należy zaznaczyć, że wymiar stosunków K_{12}/R_{12} i K_{21}/R_{21} jest taki sam jak wymiar $\omega\bar{C}$. Podobny przebieg i podobne właściwości mają charakterystyki $K_{32}/R_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ i $K_{23}/R_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczone odpowiednio na podstawie równań (28) i (26) i przedstawione odpowiednio na ryc. 7 i charakterystyki $K_{12}/N_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ i $K_{21}/N_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczone odpowiednio na podstawie równań (58) i (60) i przedstawione odpowiednio na ryc. 16. Należy zaznaczyć, że wymiar stosunków K_{12}/R_{12} , K_{21}/R_{21} , K_{32}/R_{32} , K_{23}/R_{23} , K_{12}/N_{12} i K_{21}/N_{21} jest taki sam jak wymiar $\omega\bar{C}$.

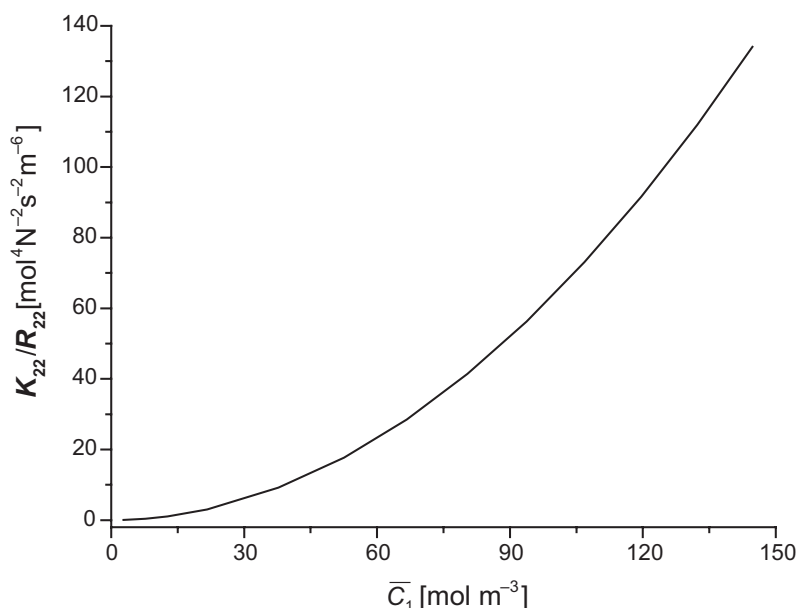
Na ryc. 6 przedstawiono graficzną ilustrację zależności $K_{22}/R_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczoną na podstawie równania (25). Wykres ilustrujący tę zależność jest półparabolą znajdującą się w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Podobny przebieg i podobne właściwości mają charakterystyki $K_{31}/R_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ i $K_{22}/N_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczone odpowiednio na podstawie równań (27) i (61) i przedstawione odpowiednio na ryc. 8 i 17. Wymiar stosunków K_{22}/R_{22} i K_{31}/R_{31} jest taki sam jak wymiar $\omega^2\bar{C}^2$, natomiast stosunek K_{22}/N_{22} jest bezwymiarowy.

Na ryc. 10 przedstawiono graficzną ilustrację zależności $K_{23}/L_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczoną na podsta-

wie równania (35). Wykres ilustrujący tę zależność jest hiperbolą znajdującą się w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Należy zaznaczyć, że wymiar stosunku K_{23}/L_{23} jest taki sam, jak wymiar odwrotności $\omega\bar{C}$. Podobny przebieg i podobne właściwości ma charakterystyka $K_{21}/W_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczona na podstawie równania (51) i przedstawiona na ryc. 12. Wymiar stosunku K_{21}/W_{21} jest taki sam, jak wymiar odwrotności L_p . Analogiczny wymiar ma stosunek K_{12}/W_{12} , ale jego wartość jest stała i wynosi $K_{12}/W_{12} = 1,82 \times 10^{12} \text{ Ns m}^{-3}$.

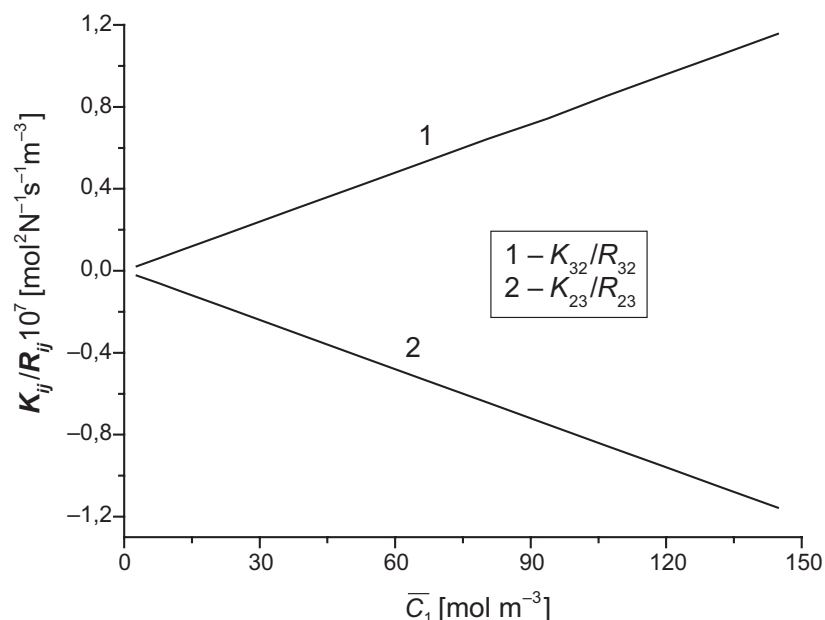
Na ryc. 11 przedstawiono graficzną ilustrację zależności $K_{21}/H_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczoną na podstawie równania (42). Wykres ilustrujący tę zależność jest krzywą typu nasyceniowego znajdującą się w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Oznacza to, że wartość stosunku K_{21}/H_{21} początkowo szybko rośnie, a następnie dla $\bar{C}_1 \geq 37,71 \text{ mol m}^{-3}$ osiąga wartość stałą wynoszącą $K_{21}/H_{21} = 1$. Należy zaznaczyć, że stosunek stosunku K_{21}/H_{21} nie posiada wymiaru.

Na ryc. 12 przedstawiono graficzną ilustrację zależności $K_{22}/W_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczoną na podstawie równania (52). Równanie to ma rozwiązanie w postaci dwóch sprzężonych ze sobą hiperbol, z których pierwsza znajduje się w pierwszej ćwiartce, a druga w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Z wyrażenia (52) wynika, że stosunek K_{22}/W_{22} spełnia relację $K_{22}/W_{22} \rightarrow \pm\infty$ wtedy, gdy mianownik tego wyrażenia dąży do zera. Przyrównajmy zatem mianownik tego wyrażenia do zera. W wyniku prostych przekształceń otrzyma się:



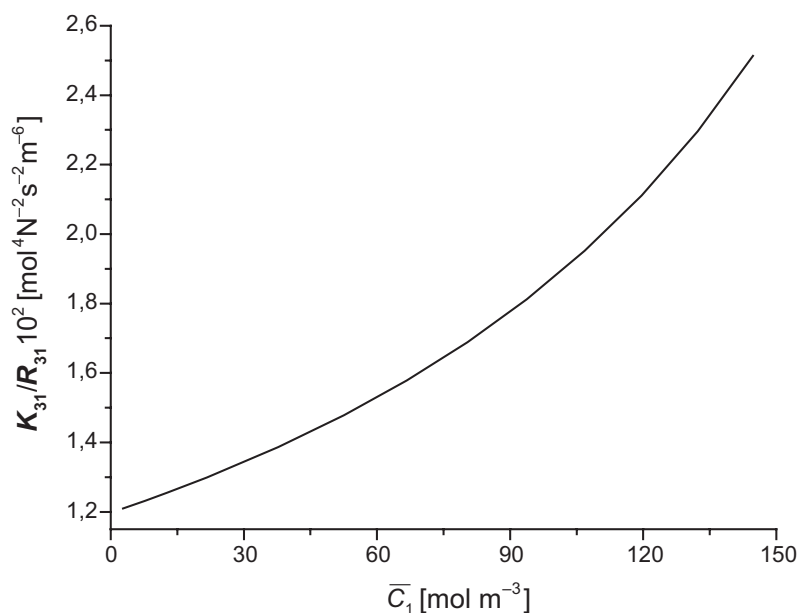
Ryc. 6. Graficzne przedstawienie zależności $K_{22}/R_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika K_{22}/R_{22} obliczono na podstawie równania (25)

Fig. 6. Graphic illustration of dependence $K_{22}/R_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 K_{22}/R_{22} were calculated based on equation (25)



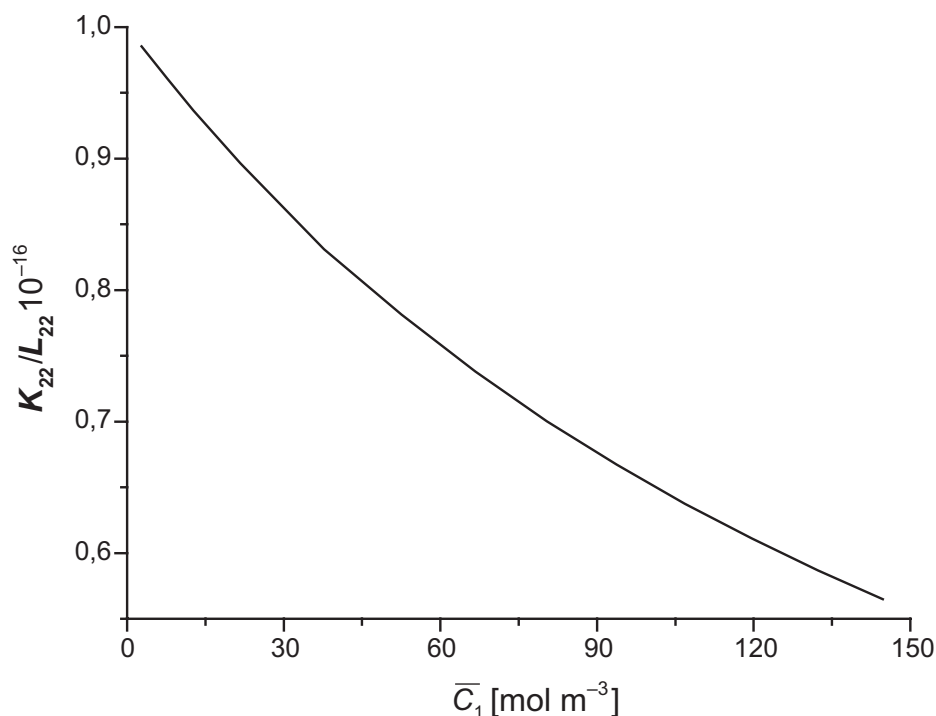
Ryc. 7. Graficzne przedstawienie zależności $K_{32}/R_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (prosta 1) i $K_{23}/R_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (prosta 2) dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości K_{32}/R_{32} obliczono na podstawie równania (28) oraz współczynnika K_{23}/R_{23} na podstawie równania (26)

Fig. 7. Graphic illustration of dependence $K_{32}/R_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (line 1) and $K_{23}/R_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (line 2) 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 K_{32}/R_{32} were calculated on the basis of equation (28) and coefficient K_{23}/R_{23} – on the basis of equation (26)



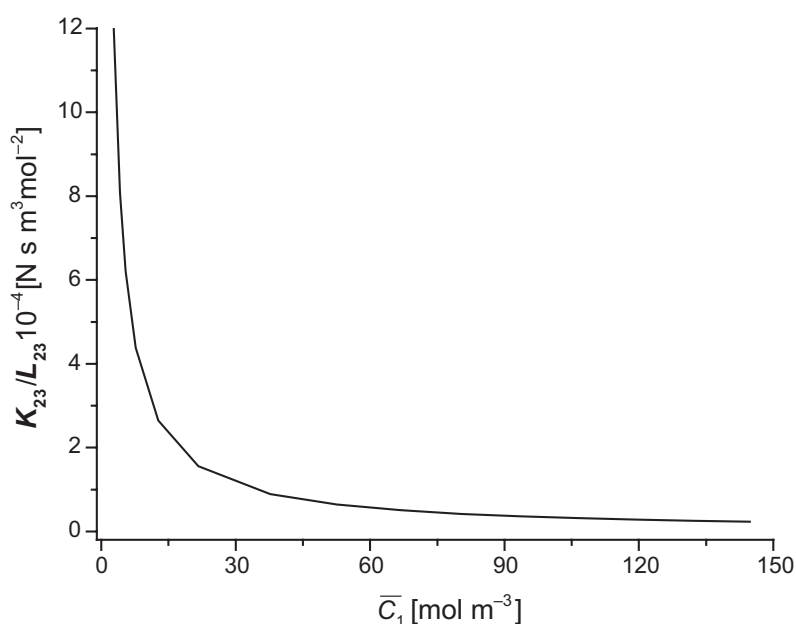
Ryc. 8. Graficzne przedstawienie zależności $K_{31}/R_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika K_{31}/R_{31} obliczono na podstawie równania (27)

Fig. 8. Graphic illustration of dependence $K_{31}/R_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 K_{31}/R_{31} were calculated based on equation (27)



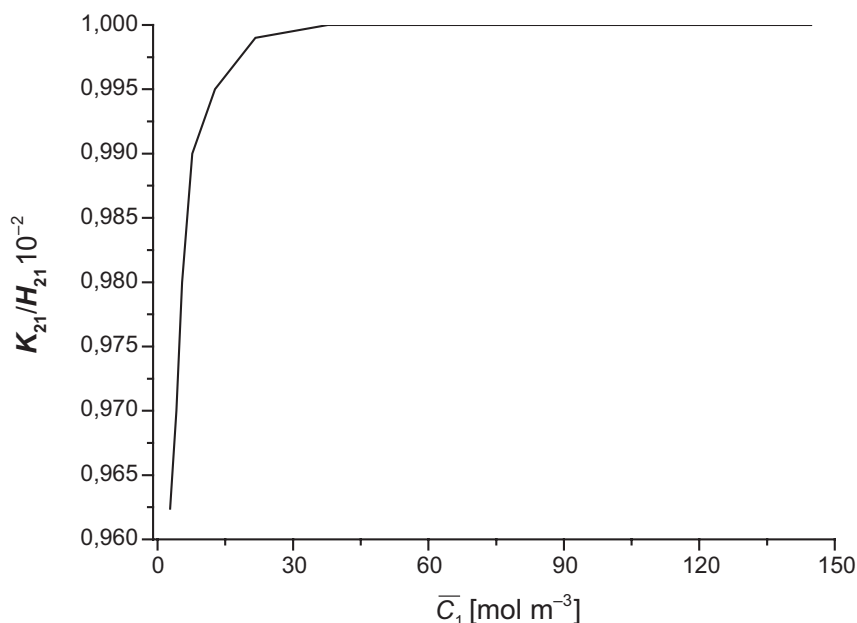
Ryc. 9. Graficzne przedstawienie zależności $K_{22}/L_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika K_{22}/L_{22} obliczono na podstawie równania (34)

Fig. 9. Graphic illustration of dependence $K_{22}/L_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 K_{22}/L_{22} were calculated based on equation (34)



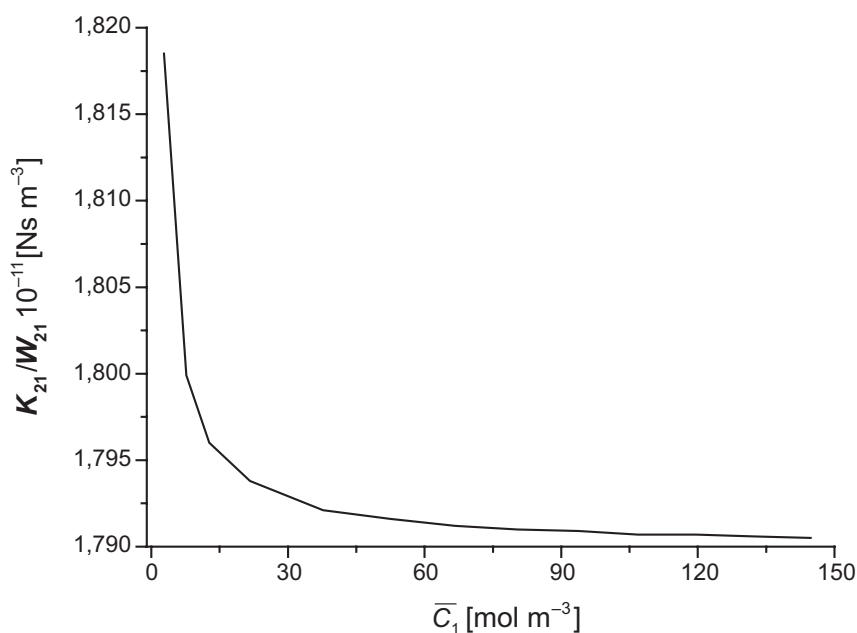
Ryc. 10. Graficzne przedstawienie zależności $K_{23}/L_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika K_{23}/L_{23} obliczono na podstawie równania (35)

Fig. 10. Graphic illustration of dependence $K_{23}/L_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 K_{23}/L_{23} were calculated based on equation (35)



Ryc. 11. Graficzne przedstawienie zależności $K_{21}/H_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika K_{21}/H_{21} obliczono na podstawie równania (42)

Fig. 11. Graphic illustration of dependence $K_{21}/H_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 K_{21}/H_{21} were calculated based on equation (42)



Ryc. 12. Graficzne przedstawienie zależności $K_{21}/W_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika K_{21}/W_{21} obliczono na podstawie równania (51)

Fig. 12. Graphic illustration of dependence $K_{21}/W_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 K_{21}/W_{21} were calculated based on equation (51)

$$(\bar{C}_1)_{gr.} = \frac{\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21} - L_p\bar{C}_2(1 - \sigma_2)[\omega_{11}(1 - \sigma_2) - \omega_{12}(1 - \sigma_1)]}{L_p(1 - \sigma_1)[\omega_{22}(1 - \sigma_1) - \omega_{21}(1 - \sigma_2)]} \quad (66)$$

Oznacza to, że zależność $K_{22}/W_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ przyjmuje wartości dodatnie dla $\bar{C}_1 < (\bar{C}_1)_{gr.}$ a ujemne dla $\bar{C}_1 > (\bar{C}_1)_{gr.}$. Z wartości obliczeń wynika, że $(\bar{C}_1)_{gr.} = 165,09 \text{ mol m}^{-3}$. Można zauważyć, że wymiar stosunku K_{22}/W_{22} jest taki sam, jak wymiar ω .

Na ryc. 14 przedstawiono graficzną ilustrację zależności $K_{23}/W_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczoną na podstawie równania (53). Wykres ilustrujący tę zależność jest hiperbolą, znajdującą się w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Należy zaznaczyć, że stosunek K_{23}/W_{23} nie ma wymiaru.

Na ryc. 18 przedstawiono graficzną ilustrację zależności $K_{23}/N_{23} = K_{32}/N_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczone odpowiednio na podstawie równań (62) i (64). Wykres ilustrujący tę zależność jest prostą znajdującą się w czwartej ćwiartce układu współrzędnych i pokazującą, że $K_{23}/N_{23} = K_{32}/N_{32}$ maleje liniowo wraz ze wzrostem \bar{C}_1 przy ustalonym \bar{C}_2 . Należy zaznaczyć, że stosunek $K_{23}/N_{23} = K_{32}/N_{32}$ jest bezwymiarowy. Podobny przebieg i podobne właściwości ma charakterystyka $K_{31}/N_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczona na podstawie równania (63) i przedstawiona na ryc. 19. Wymiar stosunku K_{31}/N_{31} jest taki sam, jak wymiar odwrotności ω .

Podsumowując, należy stwierdzić, że wyniki obliczeń zależności:

$$K_{ij} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.}), K_{ij}/R_{ij} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.}), \\ K_{ij}/L_{ij} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.}), K_{ij}/H_{ij} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.}), \\ K_{ij}/W_{ij} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.}) \text{ i } K_{ij}/N_{ij} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.}),$$

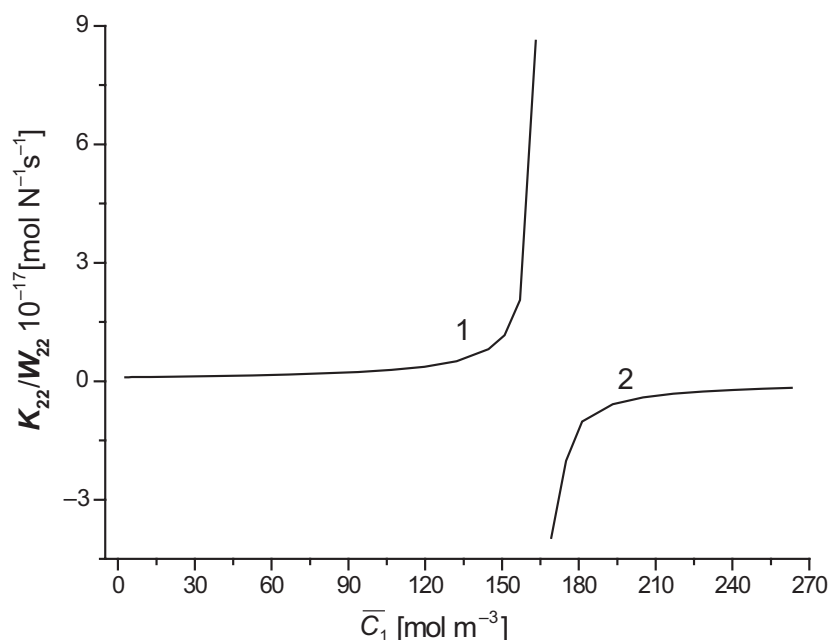
($i, j \in \{1, 2, 3\}$) są przesłankami do sformułowania niżej opisanych wniosków.

Sieciowa postać równań K-K zawierająca współczynniki Peusnera K_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) dostarcza kolejnego narzędzia, które można wykorzystać do analizy transportu membranowego.

Obliczenia stężeniowych zależności współczynników Peusnera K_{ij} pokazały, że współczynniki K_{12} , K_{21} , K_{22} i K_{32} są czułe na skład i stężenie roztworów nieelektrolitów rozdzielanych przez membranę polimerową.

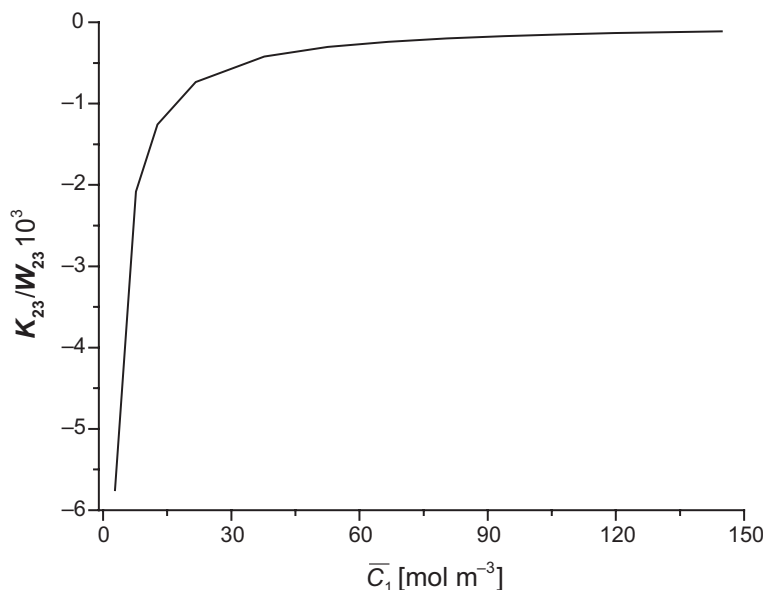
Podzielenie współczynników K_{ij} przez R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} lub N_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) zmienia charakter zależności $K_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Wartości współczynników K_{ij} oraz ilorazów K_{ij}/R_{ij} , K_{ij}/L_{ij} , K_{ij}/H_{ij} , K_{ij}/W_{ij} i K_{ij}/N_{ij} mogą przyjmować wartości dodatnie lub ujemne niezależne, zależne liniowo, parabolicznie lub hiperbolicznie od \bar{C}_1 przy ustalonej wartości \bar{C}_2 .



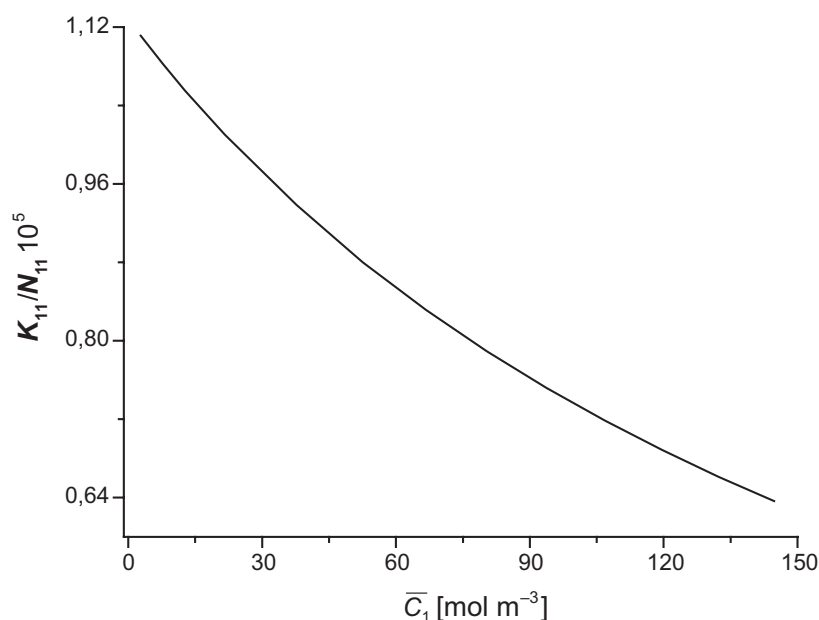
Ryc. 13. Graficzne przedstawienie zależności $K_{22}/W_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika K_{22}/W_{22} obliczono na podstawie równania (52)

Fig. 13. Graphic illustration of dependence $K_{22}/W_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 K_{22}/W_{22} were calculated based on equation (52)



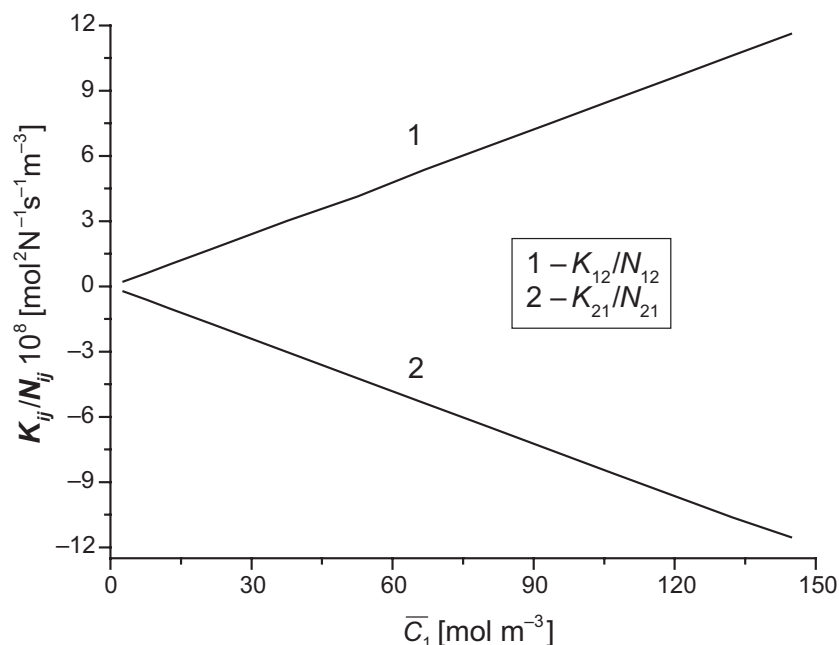
Ryc. 14. Graficzne przedstawienie zależności $K_{23}/W_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika K_{23}/W_{23} obliczono na podstawie równania (53)

Fig. 14. Graphic illustration of dependence $K_{23}/W_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 K_{23}/W_{23} were calculated based on equation (53)



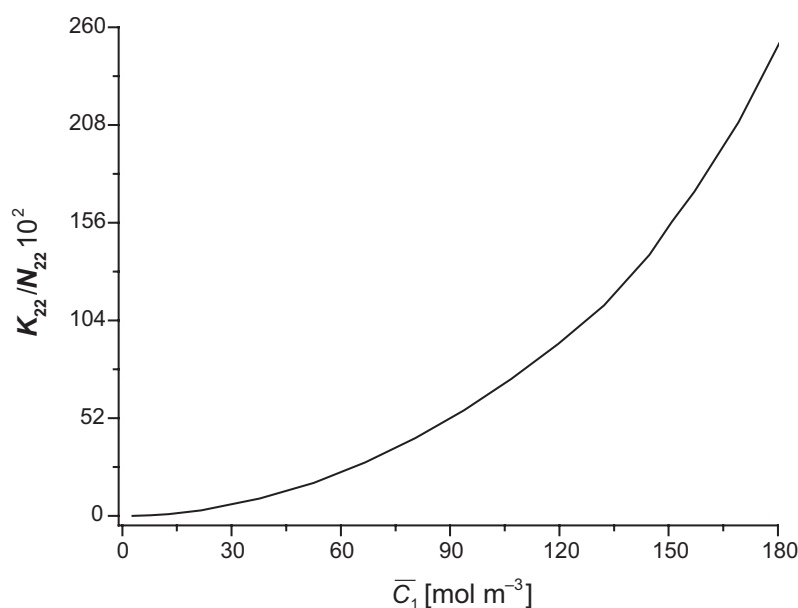
Ryc. 15. Graficzne przedstawienie zależności $K_{11}/N_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika K_{11}/N_{11} obliczono na podstawie równania (57)

Fig. 15. Graphic illustration of dependence $K_{11}/N_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 K_{11}/N_{11} were calculated based on equation (57)



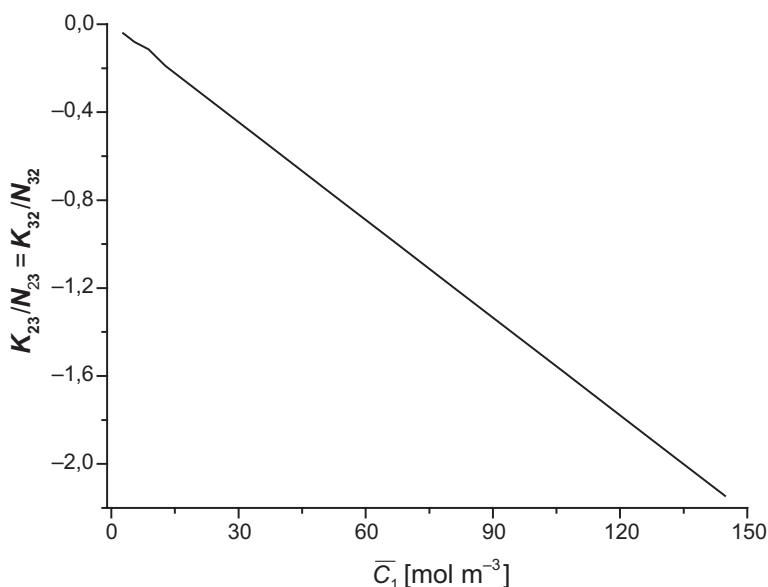
Ryc. 16. Graficzne przedstawienie zależności $K_{12}/N_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (prosta 1) i $K_{21}/N_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (prosta 2) dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości K_{12}/N_{12} obliczono na podstawie równania (58) oraz współczynnika K_{21}/N_{21} na podstawie równania (60)

Fig. 16. Graphic illustration of dependence $K_{12}/N_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (line 1) and $K_{21}/N_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (line 2) 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 K_{12}/N_{12} were calculated on the basis of equation (28) and coefficient K_{21}/N_{21} – on the basis of equation (26)



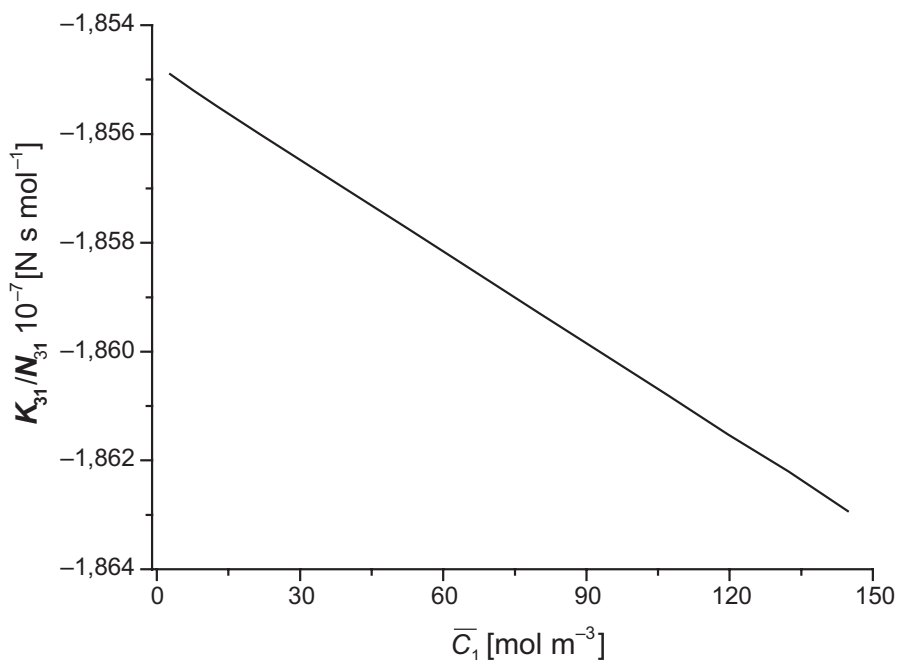
Ryc. 17. Graficzne przedstawienie zależności $K_{22}/N_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika K_{22}/N_{22} obliczono na podstawie równania (61)

Fig. 17. Graphic illustration of dependence $K_{22}/N_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 K_{22}/N_{22} were calculated based on equation (61)



Ryc. 18. Graficzne przedstawienie zależności $K_{23}/N_{23} = K_{32}/N_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika $K_{23}/N_{23} = K_{32}/N_{32}$ obliczono na podstawie równania (62) lub (64)

Fig. 18. Graphic illustration of dependence $K_{23}/N_{23} = K_{32}/N_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 $K_{23}/N_{23} = K_{32}/N_{32}$ were calculated based on equation (62) or (64)



Ryc. 19. Graficzne przedstawienie zależności $K_{31}/N_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika K_{31}/N_{31} obliczono na podstawie równania (63)

Fig. 19. Graphic illustration of dependence $K_{31}/N_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 K_{31}/N_{31} were calculated based on equation (63)

Piśmiennictwo

- [1] **Srivastava R.C., Saha S.K., Jain A.K.:** Thermodynamics: a core course. PHI Learning Private Ltd, New Delhi 2010.
- [2] **Oster G.F., Perelson A., Katchalsky A.:** Network thermodynamics. *Nature* 1971, 234, 393–399.
- [3] **Meixner J.:** Thermodynamics of electrical networks and the Onsager-Casimir reciprocal relations. *J. Meth. Phys.* 1963, 4, 1954–1959.
- [4] **Meixner J.:** Network theory in its relation to thermodynamics. [In:] *Proceedings of the symposium on generalized networks*. Ed.: J. Fox. Wiley Interscience, New York 1966, 13–25.
- [5] **Mikulecky D.C.:** The circle that never ends: can complexity be made simple? [In:] *Complexity in chemistry, biology and ecology*. Ed.: D.D. Bonvchev, D. Rouvaray, Springer, Berlin 2005, 97–153.
- [6] **Peusner L.:** Studies in network thermodynamics. Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [7] **Wódzki R.:** Termodynamika sieciowa. Interpretacja transportu membranowego. [W:] *Membrany – teoria i praktyka*. Red.: R. Wódzki, Wyd. Fund. Rozwoju Wyzd. Chemii UMK, Toruń 2003, 124–163.
- [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] **Ksenzeh O.S., Petrova S.A.:** Network thermodynamics may be of use for electrochemistry. [In:] *Advances in mathematical modeling and simulation of electrochemical processes and oxygen depolarized cathodes and activated cathodes for chlor-alkali and chlorate processes*. [In:] *The Electrochemical Society*. Ed.: J.W. Van Zee, T.F. Fuller, P.C. Foller, F. Hine. Pennington Inc, 1998, 132–139.
- [11] **Soh K.C., Hatzimanikatis V.:** Network thermodynamics in the post-genomic era. *Curr. Opinion Microbiol.* 2010, 13, 360–357.
- [12] **Wódzki R.:** Dyfuzyjno-wymienny transport jonów w modelach ścian komórkowych bakterii. Wyd. UMK, Toruń 1994.
- [21] **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.
- [22] **Peusner L.:** Hierarchies of irreversible energy conversion systems. II. Network derivation of linear transport equations. *J. Theoret. Biol.* 1985, 115, 319–335.
- [23] **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.
- [24] **Peusner L.:** Network representation yielding the evolution of Brownian motion with multiple particle interaction. *Phys. Rev.* (1985), 32, 1237–1238.
- [25] **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.
- [26] **Ślęzak A.:** Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu membranowego: ocena współczynników oporowych membrany polimerowej w warunkach polaryzacji stężeniowej. *Polim. Med.* 2011, 41, 43–51.
- [27] **Katchalsky A., Curran P.F.:** Nonequilibrium thermodynamics in biophysics. Harvard Univ. Press, Cambridge 1965.
- [28] **Weinstein A.M.:** Nonequilibrium thermodynamics model of the rat proximal tubule epithelium. *Biophys. J.* 1983, 44, 153–170.
- [29] **Demirel Y.:** Nonequilibrium thermodynamics. Transport and rate processes in physical and biological systems. Elsevier, Amsterdam 2002.
- [30] **Kargol M., Przestalski S., Suchanek G.:** Practical description of passive transport through membranes separating multi-component solutions. *Studia Biophys.* 1987, 121, 143–152.
- [31] **Ślęzak A.:** Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* 1989, 34, 91–102.
- [32] **Suchanek G.:** Mechanistic equations for multicomponent solutions. *Gen. Physiol. Biophys.* 2006, 25, 53–63.
- [33] **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.: K. Vafai, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton 2011, 295–329.
- [34] **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.
- [35] **Ślęzak A., Grzegorzczyn S., Batko K.M.:** Resistance coefficients of polymer membrane with concentration polarization. *Transp. Porous Med.* 2012, 95, 151–170.
- [36] **Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Grzegorzczyn S., Ślęzak A.:** Membrane transport in concentration polarization conditions: network thermodynamics model equations. *J. Porous Media* 2013.
- [37] **Batko K.M., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.:** Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky’ego dla ternarnych roztworów nieelektrolitów. 1. Ocena współczynników Peusnera R_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 93–102.
- [38] **Batko K.M., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.:** Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky’ego dla ternarnych roztworów nieelektrolitów. 2. Ocena współczynników Peusnera L_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 103–109.
- [39] **Batko K.M., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.:** Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky’ego dla ternarnych roztworów nieelektrolitów. 3. Ocena współczynników Peusnera H_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 111–118.
- [40] **Batko K.M., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.:** Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky’ego dla ternarnych roztworów nieelektrolitów. 4. Ocena współczynników Peusnera W_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 241–256.
- [41] **Batko K.M., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.:** Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky’ego dla ternarnych roztworów nieelektrolitów. 5. Ocena współczynników Peusnera N_{ij} membrany polimerowej. *Polim. Med.* 2013, 43, 257–275.
- [42] **Trajdos T.:** Matematyka cz. III., Wyd. N-T, Warszawa 1974.

Adres do korespondencji:

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

Konflikt interesów: nie występuje.

Praca wpłynęła do Redakcji: 23.08.2013 r.

Po recenzji: 27.01.2014 r.

Zaakceptowano do druku: 27.01.2014 r.

Received: 23.08.2013

Revised: 27.01.2014

Accepted: 27.01.2014