

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.

5. Ocena współczynników Peusnera N_{ij} membrany polimerowej

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

5. Evaluation of N_{ij} Peusner's Coefficients for Polymeric Membrane

¹ Katedra Informatyki Ekonomicznej, Uniwersytet Ekonomiczny, Katowice, Polska

² Instytut Marketingu, Politechnika Częstochowska, Gliwice, 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. Symetryczna i/lub hybrydowa transformacja klasycznej postaci równań Kedem-Katchalsky'ego (K-K) do postaci sieciowej jest możliwa w ramach termodynamiki sieciowej Peusnera (PNT). Dla jednorodnych roztworów nieelektrolitów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych można otrzymać 2 symetryczne i 6 hybrydowych postaci sieciowych równań K-K, zawierających symetryczne (R_{ij} lub L_{ij}) lub hybrydowe (H_{ij} , W_{ij} , N_{ij} , K_{ij} , S_{ij} lub P_{ij}) współczynniki Peusnera.

Cel pracy. Wyprowadzenie sieciowej postaci równań K-K dla jednorodnych ternarnych roztworów nieelektrolitów, zawierającej współczynniki Peusnera N_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) tworzące macierz trzeciego stopnia współczynników Peusnera $[N]$, obliczenie zależności współczynników N_{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 W_{ij} przedstawionymi w 1–4 częściach pracy.

Materiał i metody. Materiałem badawczym była membrana do hemodializy (Nephrophan) o znanych parametrach transportowych dla wodnych roztworów glukozy i etanolu. Narzędziem badawczym natomiast formalizm PNT oraz równania 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 N_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) dla warunków jednorodności roztworów od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie (\bar{C}_1) przy ustalonej wartości drugiego (\bar{C}_2). Obliczono ponadto zależności ilorazów N_{ij}/R_{ij} , N_{ij}/L_{ij} , N_{ij}/H_{ij} i N_{ij}/W_{ij} 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 N_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) jest kolejnym narzędziem do analizy transportu membranowego. Otrzymane wyniki obliczeń pokazały, że współczynniki N_{12} , N_{21} , N_{22} i N_{32} są wrażliwe na skład i stężenie roztworów rozdzielanych przez membranę polimerową (Polim. Med. 2013, 43, 4, 257–275).

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

Abstract

Background. Peusner Network Thermodynamics (PNT) enables symmetrical and/or hybrid transformation of classical Kedem-Katchalsky (K-K) equations to network forms. For homogenous nonelectrolyte solutions that consist of solvent and two dissolved substances, two symmetrical and six hybrid forms of network K-K equations can be obtained that contain symmetrical (R_{ij} or L_{ij}) or hybrid (H_{ij} , W_{ij} , N_{ij} , K_{ij} , S_{ij} or P_{ij}) Peusner's coefficients.

Objectives. The aim of this paper is to derive network form of K-K equations for homogenous ternary nonelectrolyte solutions that contains Peusner's coefficients N_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$). These coefficients form a third degree matrix of Peusner's coefficients $[N]$. We also aim to calculate dependences of N_{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 W_{ij} presented in 1–4 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 N_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) 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). Moreover, we calculated dependences of quotients N_{ij}/R_{ij} , N_{ij}/L_{ij} , N_{ij}/H_{ij} and N_{ij}/W_{ij} 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 N_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) is a novel tool to study membrane transport. Obtained results of calculations showed that coefficients N_{12} , N_{21} , N_{22} and N_{32} are sensitive for composition and concentration of solutions separated by a polymer membrane (**Polim. Med.** 2013, 43, 4, 257–275).

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

Transporty membranowe, takie jak osmoza i dyfuzja, są procesami nierównowagowymi, odgrywającymi ważną rolę w wielu dziedzinach nauki i technologii [1, 2]. Badania tych procesów są prowadzone z punktu widzenia fizyki procesów nierównowagowych, a szczególnie termodynamiki nierównowagowej i sieciowej [3–7]. Jednym z ważniejszych narzędzi badawczych transportów membranowych roztworów o różnym składzie i różnych właściwościach fizykochemicznych, generowanych przez bodźce termodynamiczne, których źródłem są pojedyncze lub złożone pola fizyczne (stężenia, temperatur, ciśnienia itp.), są równania Kedem-Katchalsky'ego (K-K) [5]. Używana jest zarówno klasyczna postać tych równań, jak i postaci sieciowe (transformowane), opisane w pracach Peusnera [2, 5, 7–11].

Sieciowe postaci równań K-K można otrzymać przez symetryczną lub hybrydową transformację klasycznych równań K-K z wykorzystaniem metod termodynamiki sieciowej Peusnera [7–10]. Dla roztworów binarnych (składających się z rozpuszczalnika i rozpuszczonej w nim jednej substancji) są znane 2 symetryczne (zawierające współczynniki Peusnera R_{ij} lub L_{ij}) i 2 hybrydowe (zawierające współczynniki Peusnera H_{ij} lub W_{ij}) postaci sieciowych równań K-K [7–9]. W pracach Ślęzaka et al. przedstawiono opis transportu przez membranę polimerową binarnych roztworów nieelektrolitów z wykorzystaniem sieciowej postaci równań K-K, w warunkach polaryzacji stężeniowej [12–16]. W przypadku ternarnych (składających się z rozpuszczalnika roztworów dwóch substancji rozpuszczonych) i jednorodnych roztworów nieelektrolitów wynikiem transformacji klasycznych równań K-K są 2 symetryczne i 6 hybrydowych postaci sieciowych równań K-K [7–9]. W symetrycznej postaci tych

równań są zawarte współczynniki Peusnera R_{ij} lub L_{ij} , a hybrydowej – współczynniki Peusnera H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{ij} .

Aby otrzymać współczynniki Peusnera R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{ij} należy rozważyć dwukierunkowy dwuport termodynamiki sieciowej Peusnera, dla 3 bodźców i 3 strumieni termodynamicznych, który jest rozwinięciem klasycznego dwukierunkowego dwuportu Peusnera [7–9, 17–20]. Ów dwuport ma pojedyncze 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 . W algorytmie do obliczania współczynników Peusnera R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) wykorzystuje się wyznaczone doświadczalnie parametry transportowe membrany, tj. współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), przepuszczalności solutu (ω) i odbicia (σ) [17–20].

W poprzednich pracach autorów przedstawiono sieciowe postaci równania Kedem-Katchalsky'ego, otrzymane w wyniku symetrycznych lub hybrydowych transformacji sieci termodynamicznych Peusnera, dla ternarnych roztworów nieelektrolitów w warunkach jednorodności roztworów [17–20]. Otrzymane równania zawierają współczynniki R_{ij} [17], L_{ij} [18], H_{ij} [19] lub W_{ij} [20] ($i, j \in \{1, 2, 3\}$). W pracach tych przedstawiono wyniki obliczeń, stężeniowe zależności tych współczynników, tj. charakterystyki $R_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $L_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $H_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ i $W_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, gdzie \bar{C}_1 , \bar{C}_2 – średnie stężenia składników „1” i „2” roztworu w membranie. W obecnej będziemy rozważać kolejną kombinację strumieni (J_1 , J_2 , J_3) i sił termodynamicznych (X_1 , X_2 , X_3), która ma następującą postać:

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

Wykorzystując powyższe równanie, autorzy niniejszej pracy przedstawiają hybrydową transformację klasycznych równań K-K w celu otrzymania sieciowej postaci równań K-K, zawierających współczynniki N_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$). W pracy zostaną przedstawione wyniki obliczeń zależności $N_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) dla membrany polimerowej Nephrophan i roztworów nieelektrolitów zawierających rozpuszczalnik (wodę) i rozpuszczone w niej dwie substancje oznaczone „1” i „2”. Oznacza to, że zostaną obliczone zależności współczynników Peusnera $N_{11}, N_{12}, N_{13}, N_{21}, N_{22}, N_{23}, N_{31}, N_{32}$ i N_{33} od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie (\bar{C}_1) przy ustalonej wartości drugiego (\bar{C}_2). Celem badań jest ocena właściwości transportowych membrany polimerowej dla ternarych roztworów nieelektrolitów z użyciem współczynników Peusnera N_{ij} .

Opis transportu membranowego jednorodnych roztworów termodynamiki sieciowej Peusnera

Podobnie jak w poprzednich pracach autorów, należy rozważyć przepływy osmotyczno-dyfuzyjne w układzie, w którym selektywna przepuszczalna dla wody i rozpuszczonych w niej substancji membrana (M) ustawiona w płaszczyźnie wertykalnej rozdziela przedziały (h) i (l) [17–20]. Przedziały te są wypełnione mieszanymi mechanicznie roztworami tych samych substancji o stężeniach w chwili początkowej C_{kh} i C_{kl} ($C_{kh} > C_{kl}$, $k = 1, 2$). Należy założyć, że membrana jest izotropowa, symetryczna i elektroobojętna, a roztwory w każdym punkcie spełniają warunek jednorodności. Wymóg spełnienia warunku jednorodności dotyczy także powierzchni styku roztworów z membraną. Wszystkie rozważania zostaną przeprowadzone dla stacjonarnych i izotermicznych procesów transportu membranowego, zgodnie z formalizmem Kedem-Katchalsky'ego [5]. Użycie owego formalizmu wymaga, aby właściwości transportowe membrany były określone przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_1, σ_2) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej

($\omega_{11}, \omega_{22}, \omega_{21}, \omega_{12}$). Zgodnie z nazewnictwem i sposobem zapisu oznaczeń zaproponowanymi przez O. Kedem i A. Katchalsky'ego, strumień objętościowy i strumienie substancji rozpuszczonych przez membranę są oznaczone odpowiednio przez J_v, J_{s1} i J_{s2} [5]. Strumienie dla ternarych roztworów nieelektrolitów można wyrazić matematycznie z użyciem równań Kedem-Katchalsky'ego [5, 21, 22]. W warunkach jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę klasyczna postać tych równań to:

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

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

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

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, a C_h i C_l – stężenia roztworów, $k = 1, 2$) oraz $\bar{C}_k = (C_{kh} - C_{kl})[\ln(C_{kh}C_{kl}^{-1})]^{-1}$ – średnie stężenie solutu w membranie.

W celu przetransformowania równań Kedem-Katchalsky'ego do postaci zgodnej z równaniem macierzowym (1), należy przekształcić równania (2) i (3) oraz odjąć $\Delta \pi_1$ i $\Delta \pi_2$ od lewej i prawej strony równania (2). W wyniku tych operacji algebraicznych otrzymuje się:

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

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

Uwzględniając w równaniach (2)–(4) równanie (5) i czynniki \bar{C}_1 i \bar{C}_2 , otrzymuje się następującą postać równań (4)–(6):

$$\Delta P - \Delta \pi_1 - \Delta \pi_2 = \left(\frac{1}{L_p} + \frac{\bar{C}_1 (1 - \sigma_1)^2}{\omega_{11}} \right) J_v - \frac{1 - \sigma_1}{\omega_{11}} J_{s1} + \bar{C}_2 \left(\frac{(1 - \sigma_1) \omega_{12}}{\omega_{11}} - 1 + \sigma_2 \right) \frac{\Delta \pi_2}{\bar{C}_2} \quad (7)$$

$$\frac{\Delta \pi_1}{\bar{C}_1} = -\frac{1 - \sigma_1}{\omega_{11}} J_v + \frac{1}{\bar{C}_1 \omega_{11}} J_{s1} - \frac{\bar{C}_2 \omega_{12}}{\bar{C}_1 \omega_{11}} \frac{\Delta \pi_2}{\bar{C}_2} \quad (8)$$

$$J_{s2} = \left(\bar{C}_2(1 - \sigma_2) - \frac{\bar{C}_1(1 - \sigma_1)\omega_{21}}{\omega_{11}} \right) J_v + \frac{\omega_{21}}{\omega_{11}} J_{s1} + \bar{C}_2 \left(\omega_{22} - \frac{\omega_{21}\omega_{12}}{\omega_{11}} \right) \frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2}. \quad (9)$$

Powyższy układ równań to kolejna postać sieciowych równań Kedem-Katchalsky'ego, otrzymana w wyniku hybrydowej transformacji klasycznych równań K-K z użyciem sieci termodynamicznych Peusne-

ra. Ten układ równań, opisujący transport ternarnych roztworów nieelektrolitów w warunkach ich jednorodności, można zapisać w postaci równania macierzowego:

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

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

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

$$N_{12} = -\frac{1 - \sigma_1}{\omega_{11}} \quad (12)$$

$$N_{13} = \bar{C}_2 \left(\frac{(1 - \sigma_1)\omega_{12}}{\omega_{11}} - 1 + \sigma_2 \right) \quad (13)$$

$$N_{21} = -\frac{1 - \sigma_1}{\omega_{11}} = N_{12} \quad (14)$$

$$N_{22} = \frac{1}{\bar{C}_1\omega_{11}} \quad (15)$$

$$N_{23} = -\frac{\bar{C}_2\omega_{12}}{\bar{C}_1\omega_{11}} \quad (16)$$

$$N_{31} = \bar{C}_2(1 - \sigma_2) - \frac{\bar{C}_1(1 - \sigma_1)\omega_{21}}{\omega_{11}} \quad (17)$$

$$N_{32} = \frac{\omega_{21}}{\omega_{11}} \quad (18)$$

$$N_{33} = \bar{C}_2 \left(\omega_{22} - \frac{\omega_{21}\omega_{12}}{\omega_{11}} \right). \quad (19)$$

Zgodnie z zasadami termodynamiki sieciowej Peusnera, dla współczynników niediagonalnych występujących w równaniu (10) nie jest wymagane spełnienie relacji symetrii, tj. relacji $N_{ij} = N_{ji}$ ($i \neq j$), tak jak w przypadku termodynamiki Onsagera [7, 23]. W opisanym wyżej przypadku dla współczynników niediagonalnych mamy $N_{12} = N_{21}$, $N_{13} \neq N_{31}$ oraz $N_{23} \neq N_{32}$. Z równań (11)–(19) wynika ponadto, że wartość współczynników N_{12} , N_{21} i N_{32} jest niezależna od stężenia. W dalszej części pracy autorzy policzyli wyznacznik macierzy $[N]$, opierając się na algorytmie z algebry macierzy [24]. Zgodnie

z owym algorytmem $\det [N] = N_{11}(N_{22}N_{33} - N_{23}N_{32}) + N_{12}(N_{23}N_{31} - N_{21}N_{33}) + N_{13}(N_{21}N_{32} - N_{22}N_{31})$. Uwzględniając wzory (11)–(19) w tym wyrażeniu mamy

$$\det [N] = \frac{\bar{C}_2}{L_p\omega_{11}\bar{C}_1} [\omega_{22} + L_p\bar{C}_2(1 - \sigma_2)^2]. \quad (20)$$

Analogicznie jak w przypadku $\det [R]$, $\det [L]$, $\det [H]$, $\det [W]$ oraz $\det [S]$, $\det [N]$ jest wyznacznikiem trzeciego stopnia, co oznacza, że ma on 9 minorów przynależnych do elementów N_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

Wyniki obliczeń współczynników i omówienie

Zgodnie z procedurą wykorzystywaną w poprzednich pracach autorów, na podstawie wyrażeń (11)–(19) obliczono wartości współczynników N_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) występujących w macierzy $[N]$ [17–20]. Obliczenia współczynników N_{11} , N_{12} , N_{13} , N_{21} , N_{22} , N_{23} , N_{31} , N_{32} i N_{33} wykonano dla membrany polimerowej Nephrophan i roztworów ternarnych składających się z rozpuszczalnika (wody), substancji oznaczonej indeksem „1” i substancji oznaczonej indeksem „2”. Do obliczeń przyjęto następujące założenia:

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

W równaniach (11)–(19) występują współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_1 , σ_2), przepuszczalności dyfuzyjnej (ω_{11} , ω_{22} , ω_{21} , ω_{12}) oraz tzw. średnie stężenia składników roztworu „1” i „2” w membranie (\bar{C}_1 , \bar{C}_2), które ze stężeniami C_{kh} i C_{kl} ($k = 1, 2$) są związane za pomocą następujących wyrażeń: $\bar{C}_1 = (C_{1h} - C_{1l})[\ln(C_{1h}C_{1l}^{-1})]^{-1}$ i $\bar{C}_2 = (C_{2h} - C_{2l})[\ln(C_{2h}C_{2l}^{-1})]^{-1}$. Do obliczeń przyjęto stałe wartości współczynników L_p , σ_1 , σ_2 , ω_{11} , ω_{22} , ω_{21} i ω_{12} : $L_p = 4,9 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$,

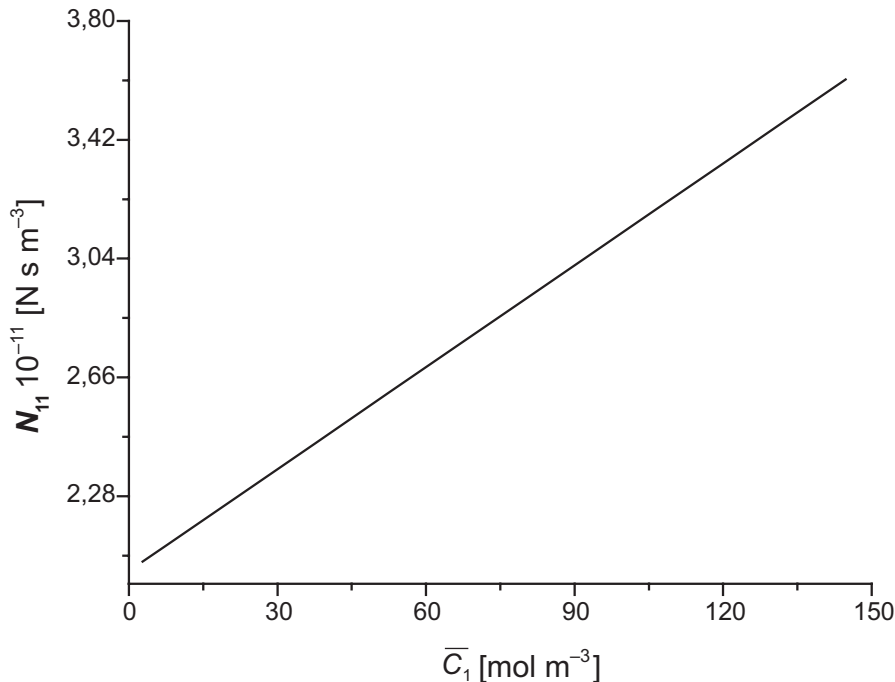
$\sigma_1 = 0,068$, $\sigma_2 = 0,025$, $\omega_{11} = 0,8 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\omega_{12} = 0,81 \times 10^{-13} \text{ mol N}^{-1}\text{s}^{-1}$ i $\omega_{22} = 1,43 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1}\text{s}^{-1}$ i $\omega_{21} = 1,63 \times 10^{-12} \text{ mol N}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dane te zostały zaczerpnięte z pracy Ślęzaka [25]. Wykorzystując powyższe dane oraz równania (11)–(19), obliczono wartości współczynników Peusnera N_{11} , N_{12} , N_{13} , N_{21} , N_{22} , N_{23} , N_{31} , N_{32} i N_{33} .

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że wartość współczynników $N_{12} = N_{21}$ i N_{32} jest stała i wynosi odpowiednio $N_{12} = N_{21} = -1,16 \times 10^9 \text{ N s mol}^{-1}$ oraz $N_{32} = 2,04 \times 10^{-3}$. Skutkiem przyjętej procedury obliczania współczynników danych równaniami (11)–(19), jest stała wartość, którą przyjmują też współczynniki N_{13} i N_{33} . Obliczone na podstawie równań (13) i (19) wartości tych współczynników wynoszą $N_{13} = -36,77 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ i $N_{33} = 5,39 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ N}^{-1}\text{s}^{-1}\text{m}^{-3}$. Wartości pozostałych współczynników, tj. N_{11} , N_{22} , N_{23} i N_{31} są zależne od stężenia roztworów, co widać na zamieszczonych ryc. 1–4.

Przedstawiona na ryc. 1 charakterystyka $N_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ pokazuje, że wartość współczynnika N_{11} jest dodatnia i zwiększa się liniowo ze wzrostem wartości \bar{C}_1 przy ustalonej wartości \bar{C}_2 , w całym zakresie stosowanych \bar{C}_1 . Z kolei krzywa ilustrująca zależność $N_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ przedstawiona na ryc. 2 ukazuje, że wartości współczynnika N_{22} są dodatnie i maleją hiperbolicznie ze wzrostem wartości \bar{C}_1 przy ustalonej

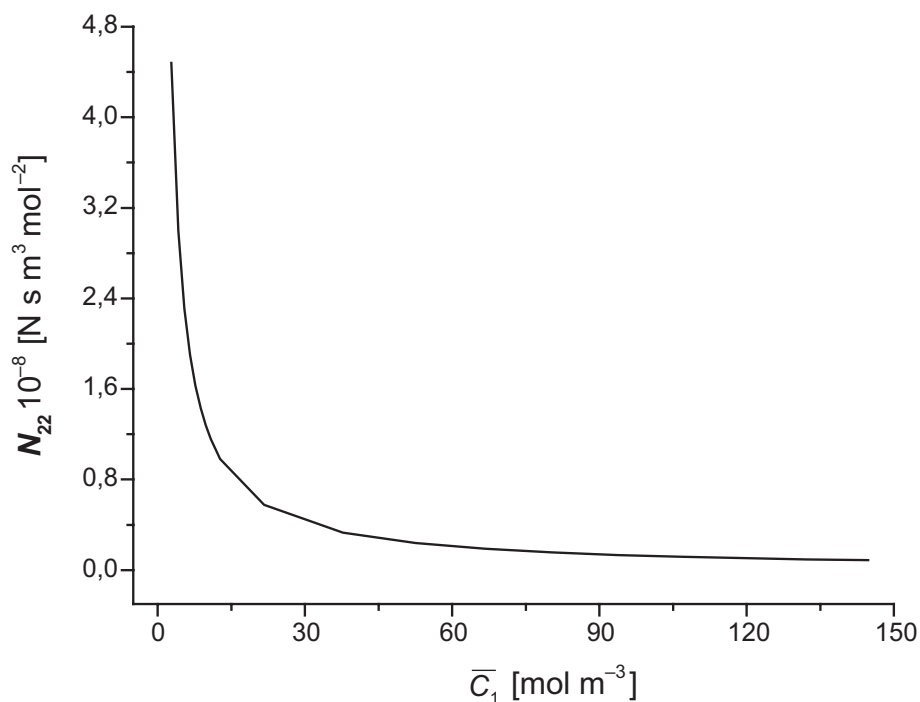
wartości \bar{C}_2 , w całym zakresie stosowanych \bar{C}_1 . W przeciwieństwie do poprzednio omawianych zależności, przedstawiona na ryc. 3 charakterystyka $N_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ jest typu nasyceniowego, a wartości N_{23} są ujemne w całym zakresie \bar{C}_1 . Oznacza to, że wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 , przy ustalonej wartości \bar{C}_2 , wartość N_{23} zwiększa się asymptotycznie, tzn. zmierza do wartości ustalonej dla większych wartości \bar{C}_1 . Na ryc. 4 przedstawiono charakterystykę $N_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$, która jest liniowa dla całego zakresu \bar{C}_1 . Z tej ryciny wynika, że dodatnie wartości N_{31} maleją wraz ze wzrostem \bar{C}_1 , przy ustalonej wartości \bar{C}_2 .

W celu porównania wartości współczynników N_{ij} z wartościami współczynników H_{ij} , R_{ij} , L_{ij} i W_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) należy obliczyć ilorazy N_{ij}/H_{ij} , N_{ij}/R_{ij} , N_{ij}/L_{ij} i N_{ij}/W_{ij} . Wykorzystywane do obliczania 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} , dla współczynników H_{11} , H_{12} , H_{13} , H_{21} , H_{22} , H_{23} , H_{31} , H_{32} i H_{33} dla współczynników W_{11} , W_{12} , W_{13} , W_{21} , W_{22} , W_{23} , W_{31} , W_{32} i W_{33} przedstawiono w poprzednich pracach autorów [17–20]. Z kolei współczynniki N_{11} , N_{12} , N_{13} , N_{21} , N_{22} , N_{23} , N_{31} , N_{32} i N_{33} są opisane przez wyrażenia (11)–(19). Przez odpowiednie operacje algebraiczne można zademonstrować, że ilorazy N_{ij}/H_{ij} , N_{ij}/R_{ij} , N_{ij}/L_{ij} i N_{ij}/W_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), w których współczynniki N_{ij} , R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} i W_{ij} mają takie same wskaźniki, przyjmują następującą postać:



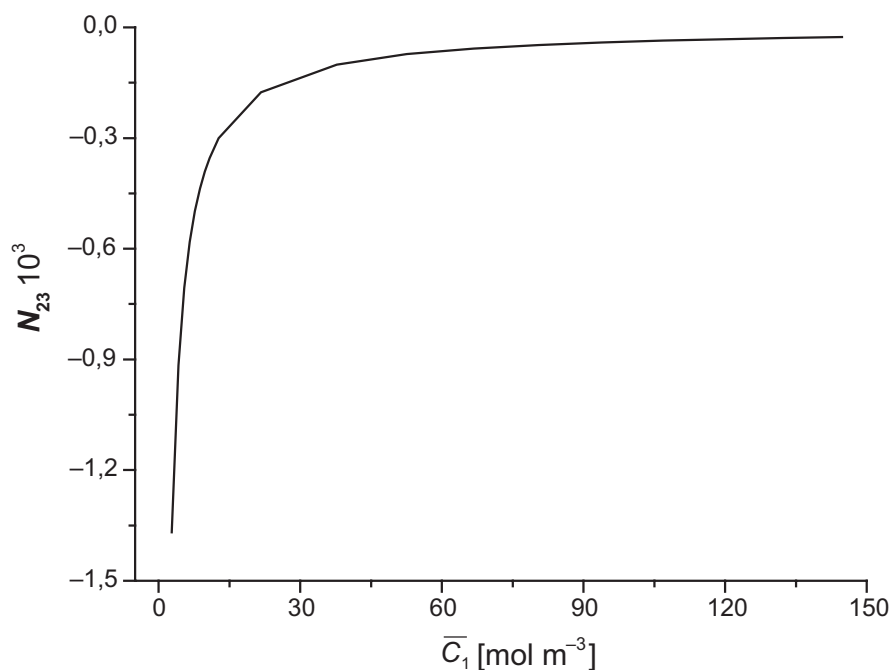
Ryc. 1. Graficzne przedstawienie zależności $N_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika N_{11} obliczono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

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



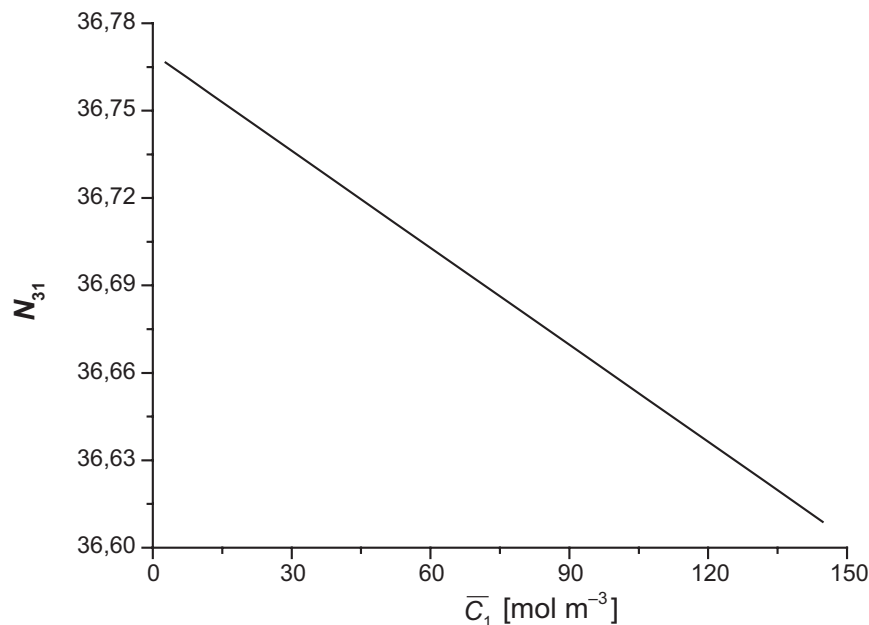
Ryc. 2. Graficzne przedstawienie zależności $N_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika N_{22} obliczono na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

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



Ryc. 3. Graficzne przedstawienie zależności $N_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika N_{23} obliczono na podstawie równania (16)

Fig. 3. Graphic illustration of dependence $N_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 N_{23} were calculated based on equation (16)



Ryc. 4. Graficzne przedstawienie zależności $N_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika N_{31} obliczono na podstawie równania (17)

Fig. 4. Graphic illustration of dependence $N_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 N_{31} were calculated based on equation (17)

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

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

$$\frac{N_{13}}{R_{13}} = \frac{\bar{C}_2(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})}{\omega_{11}} \quad (23)$$

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

$$\frac{N_{22}}{R_{22}} = 1 - \frac{\omega_{12}\omega_{21}}{\omega_{11}\omega_{22}} \quad (25)$$

$$\frac{N_{23}}{R_{23}} = \frac{\bar{C}_2(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})}{\omega_{11}} = \frac{N_{13}}{R_{13}} \quad (26)$$

$$\frac{N_{31}}{R_{31}} = -\frac{\bar{C}_2(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})}{\omega_{11}} = -\frac{N_{13}}{R_{13}} = -\frac{N_{23}}{R_{23}} \quad (27)$$

$$\frac{N_{32}}{R_{32}} = -\frac{\bar{C}_2(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})}{\omega_{11}} = -\frac{N_{13}}{R_{13}} = -\frac{N_{23}}{R_{23}} = \frac{N_{31}}{R_{31}} \quad (28)$$

$$\frac{N_{33}}{R_{33}} = -\frac{\bar{C}_2^2(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{12}\omega_{21})^2}{\omega_{11}^2} = -\left(\frac{N_{13}}{R_{13}}\right)^2 = -\left(\frac{N_{23}}{R_{23}}\right)^2 = \left(\frac{N_{31}}{R_{31}}\right)^2, \quad (29)$$

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

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

$$\frac{N_{11}}{L_{11}} = \frac{\omega_{11} + L_p \bar{C}_1 (1 - \sigma_1)^2}{L_p^2 \omega_{11}} \quad (30)$$

$$\frac{N_{12}}{L_{12}} = -\frac{1}{L_p \bar{C}_1 \omega_{11}} \quad (31)$$

$$\frac{N_{13}}{L_{13}} = -\frac{1}{L_p} \left[1 - \frac{(1 - \sigma_1)\omega_{12}}{(1 - \sigma_2)\omega_{11}} \right] \quad (32)$$

$$\frac{N_{21}}{L_{21}} = -\frac{1}{L_p \bar{C}_1 \omega_{11}} = \frac{N_{12}}{L_{12}} \quad (33)$$

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

$$\frac{N_{23}}{L_{23}} = -\frac{\omega_{12}}{\bar{C}_1 \omega_{11} [\omega_{12} + L_p (1 - \sigma_1)(1 - \sigma_2) \bar{C}_1]} \quad (35)$$

$$\frac{N_{31}}{L_{31}} = \frac{1}{L_p} \left[1 - \frac{\bar{C}_1 (1 - \sigma_1) \omega_{21}}{\bar{C}_2 (1 - \sigma_2) \omega_{11}} \right] \quad (36)$$

$$\frac{N_{32}}{L_{32}} = \frac{\omega_{21}}{\bar{C}_1 \omega_{11} [\omega_{21} + L_p (1 - \sigma_1)(1 - \sigma_2) \bar{C}_2]} \quad (37)$$

$$\frac{N_{33}}{L_{33}} = \frac{\omega_{11} \omega_{22} - \omega_{12} \omega_{21}}{\omega_{11} [\omega_{22} + L_p \bar{C}_2 (1 - \sigma_2)^2]} \quad (38a)$$

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

$$\frac{N_{11}}{H_{11}} = 1 + \frac{L_p \bar{C}_1 (1 - \sigma_1)^2}{\omega_{11}} \quad (38b)$$

$$\frac{N_{12}}{H_{12}} = \frac{1}{\bar{C}_1 \omega_{11}} \quad (39)$$

$$\frac{N_{13}}{H_{13}} = 1 - \frac{(1 - \sigma_1) \omega_{12}}{(1 - \sigma_2) \omega_{11}} \quad (40)$$

$$\frac{N_{21}}{H_{21}} = -\frac{1}{\bar{C}_1 \omega_{11}} = -\frac{N_{12}}{H_{12}} \quad (41)$$

$$\frac{N_{22}}{H_{22}} = \frac{1}{\bar{C}_1^2 \omega_{11}^2} = \left(\frac{N_{12}}{H_{12}} \right)^2 \quad (42)$$

$$\frac{N_{23}}{H_{23}} = -\frac{1}{\bar{C}_1 \omega_{11}} = -\frac{N_{12}}{H_{12}} = \frac{N_{21}}{H_{21}} \quad (43)$$

$$\frac{N_{31}}{H_{31}} = 1 - \frac{\bar{C}_1 (1 - \sigma_1) \omega_{21}}{\bar{C}_2 (1 - \sigma_2) \omega_{11}} \quad (44)$$

$$\frac{N_{32}}{H_{32}} = \frac{1}{\bar{C}_1 \omega_{11}} = -\frac{N_{21}}{L_{21}} = \frac{N_{12}}{L_{12}} = -\frac{N_{23}}{L_{23}} \quad (45)$$

$$\frac{N_{33}}{H_{33}} = 1 - \frac{\omega_{12} \omega_{21}}{\omega_{11} \omega_{22}}. \quad (46)$$

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

$$\frac{N_{11}}{W_{11}} = \frac{[\omega_{11} + L_p \bar{C}_1 (1 - \sigma_1)^2][\omega_{22} - L_p \bar{C}_2 (1 - \sigma_2)^2]}{L_p^2 \omega_{11} \omega_{22}} \quad (47)$$

$$\frac{N_{12}}{W_{12}} = \frac{(1 - \sigma_1)[\omega_{22} - L_p \bar{C}_2 (1 - \sigma_2)^2]}{L_p \omega_{11} \bar{C}_1 [(1 - \sigma_1) \omega_{22} - (1 - \sigma_2) \omega_{21}]} \quad (48)$$

$$\frac{N_{13}}{W_{13}} = \frac{\bar{C}_2 [\omega_{11} (1 - \sigma_2) - \omega_{12} (1 - \sigma_1)][\omega_{22} - L_p \bar{C}_2 (1 - \sigma_2)^2]}{L_p \omega_{11} (1 - \sigma_2)} \quad (49)$$

$$\frac{N_{21}}{W_{21}} = \frac{(1 - \sigma_1)[\omega_{22} - L_p \bar{C}_2 (1 - \sigma_2)^2]}{L_p \omega_{11} [\bar{C}_1 (1 - \sigma_1) \omega_{22} - \bar{C}_2 (1 - \sigma_2) \omega_{12}]} \quad (50)$$

$$\frac{N_{22}}{W_{22}} = \frac{\omega_{22} - L_p \bar{C}_2 (1 - \sigma_2)^2}{\omega_{11} \bar{C}_1^2 \{A - L_p [\omega_{11} (1 - \sigma_2)^2 \bar{C}_2 + \omega_{22} (1 - \sigma_1)^2 \bar{C}_1 - (\bar{C}_1 \omega_{21} + \bar{C}_2 \omega_{12}) (1 - \sigma_1)(1 - \sigma_2)]\}} \quad (51)$$

$$\frac{N_{23}}{W_{23}} = -\frac{\bar{C}_2 \omega_{12} [\omega_{22} - L_p \bar{C}_2 (1 - \sigma_2)^2]}{\bar{C}_1 \omega_{11} [\omega_{12} - L_p \bar{C}_1 (1 - \sigma_1)(1 - \sigma_2)]} \quad (52)$$

$$\frac{N_{31}}{W_{31}} = \frac{[\omega_{11} (1 - \sigma_2) \bar{C}_2 - \omega_{21} (1 - \sigma_1) \bar{C}_1][\omega_{22} - L_p \bar{C}_2 (1 - \sigma_2)^2]}{L_p \omega_{11} (1 - \sigma_2)} \quad (53)$$

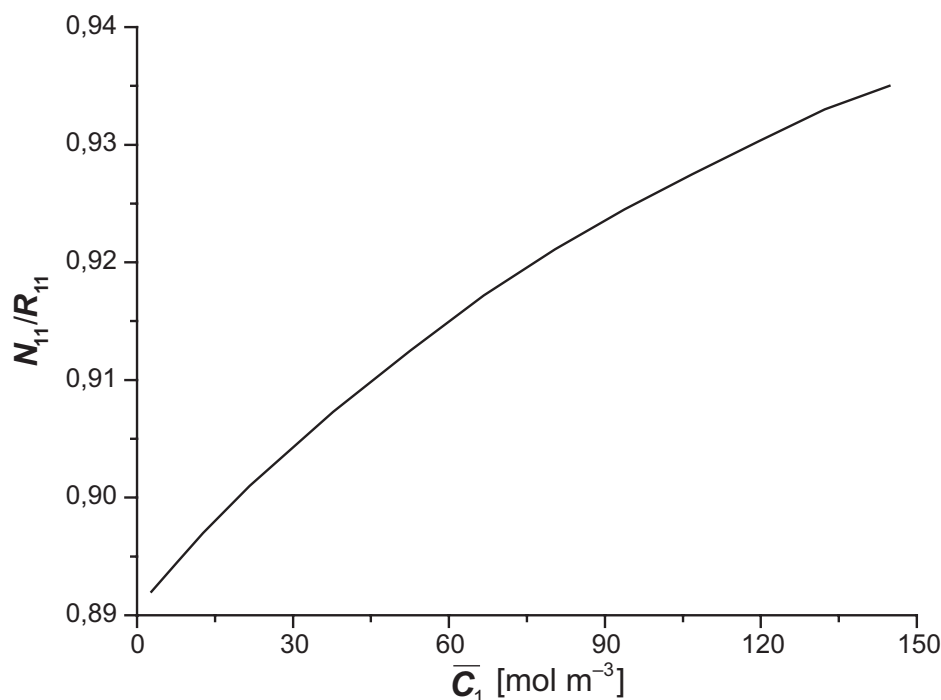
$$\frac{N_{32}}{W_{32}} = -\frac{\bar{C}_2 \omega_{21} [\omega_{22} - L_p (1 - \sigma_2)^2 \bar{C}_2]}{\bar{C}_1 \omega_{11} [\omega_{21} - L_p (1 - \sigma_1)(1 - \sigma_2) \bar{C}_2]} \quad (54)$$

$$\frac{N_{33}}{W_{33}} = \frac{\bar{C}_2^2 (\omega_{11} \omega_{22} - \omega_{12} \omega_{21}) [\omega_{22} - L_p \bar{C}_2 (1 - \sigma_2)^2]}{\omega_{22}} \quad (55)$$

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

Obliczenia wykonane na podstawie równań (22)–(23), (25)–(29), (32), (38), (40), (46), (49) i (54) pokazują, że $N_{12}/R_{12} = 1$, $N_{13}/R_{13} = N_{23}/R_{23} = -N_{32}/R_{32} = 5,39 \times 10^{-8}$

$\text{mol}^2 \text{m}^{-3} \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$, $N_{33}/R_{33} = -2,9 \times 10^{-15} \text{ mol}^4 \text{m}^{-6} \text{N}^{-2} \text{s}^{-2}$, $N_{13}/L_{13} = -0,2 \times 10^{12} \text{ Ns m}^{-3}$, $N_{33}/L_{33} = 1,14$, $N_{13}/H_{13} = N_{33}/H_{33} = 1$, $N_{13}/W_{13} = 1,21 \times 10^4 \text{ mol}^2 \text{m}^6$ i $N_{33}/W_{33} = 1,43 \times 10^{-15} \text{ mol}^3 \text{m}^{-6} \text{N}^{-2} \text{s}^{-2}$. Pozostałe ilora-



Ryc. 5. Graficzne przedstawienie zależności $N_{11}/R_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{11}/R_{11} obliczono na podstawie równania (21)

Fig. 5. Graphic illustration of dependence $N_{11}/R_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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. The values of N_{11}/R_{11} were calculated on the basis of equation (21)

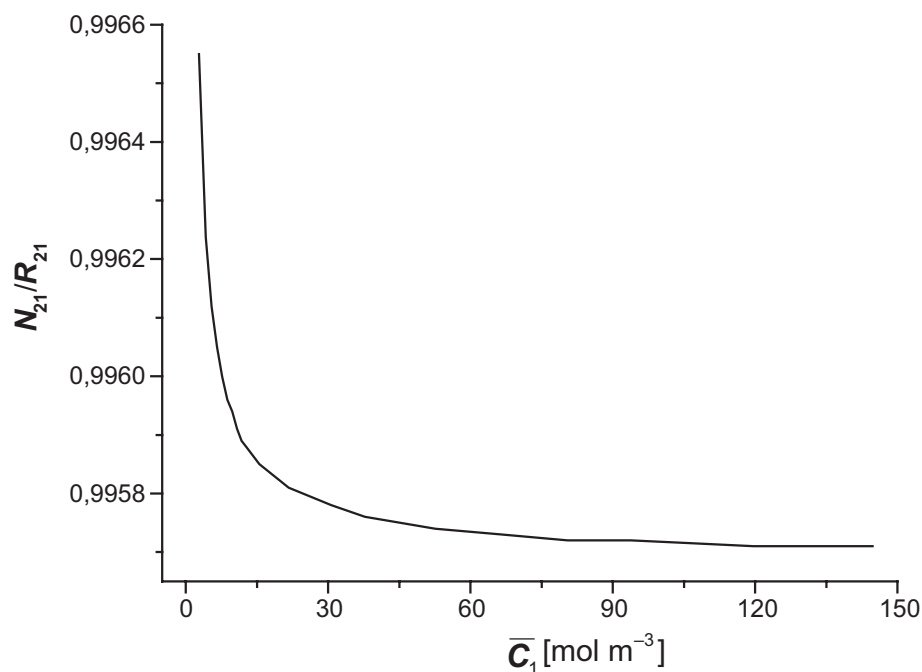
zy, tj.: N_{11}/R_{11} , N_{21}/R_{21} , N_{11}/L_{11} , N_{12}/L_{12} , N_{21}/L_{21} , N_{22}/L_{22} , N_{23}/L_{23} , N_{31}/L_{31} , N_{32}/L_{32} , N_{11}/H_{11} , N_{12}/H_{12} , N_{21}/H_{21} , N_{22}/H_{22} , N_{23}/H_{23} , N_{31}/H_{31} , N_{32}/H_{32} , N_{11}/W_{11} , N_{12}/W_{12} , N_{21}/W_{21} , N_{22}/W_{22} , N_{23}/W_{23} , N_{31}/W_{31} oraz N_{32}/W_{32} zależą od \bar{C}_1 przy ustalonej wartości \bar{C}_2 , co przedstawiają ryciny 5–21. Biorąc pod uwagę przedstawione na tych rycinach wykresy ilustrujące charakterystyki $N_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $N_{ij}/L_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $N_{ij}/H_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ i $N_{ij}/W_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), można wyróżnić 3 typy charakterystyk: paraboliczne, hiperboliczne i liniowe.

Na ryc. 5 graficznie przedstawiono zależność $N_{11}/R_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, obliczoną na podstawie równania (21). Krzywa obrazująca tę zależność jest odcinkiem półparaboli, znajdującej się w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Należy zaznaczyć, że stosunek N_{11}/R_{11} jest bezwymiarowy.

Krzywe obrazujące charakterystyki $N_{ij}/R_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $N_{ij}/L_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $N_{ij}/H_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ i $N_{ij}/W_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), przedstawione na ryc. 6, 8, 9, 14, 18–20, są hiperbolami. Przedstawiona na ryc. 6 hiperbola obrazująca zależność $N_{21}/R_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ zawiera dodatnie i bezwymiarowe wartości stosunku N_{21}/R_{21} . Z kolei hiperbola obrazująca zależność $N_{12}/L_{12} = N_{21}/L_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (ryc. 8), znajduje się w czwartej ćwiartce układu współrzędnych.

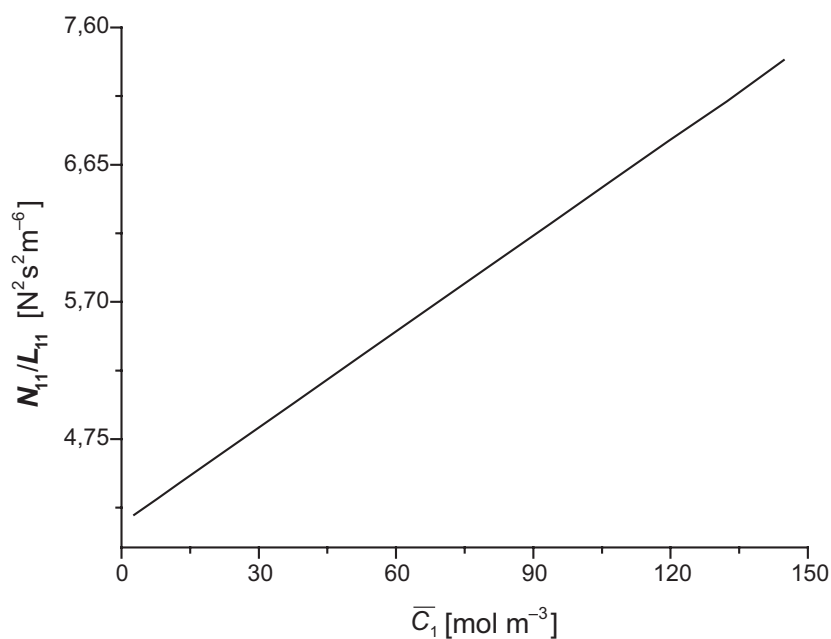
Z tego rysunku wynika, że jednostką stosunków N_{12}/L_{12} i N_{21}/L_{21} jest $N^2s^2mol^{-1}m^{-3}$, co odpowiada jednostce odwrotności iloczynu $L_p\omega$. Przedstawione na ryc. 9, 14, 18, 19, 20 hiperbole, obrazujące zależności odpowiednio $N_{22}/L_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $N_{22}/H_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $N_{23}/W_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ oraz $N_{32}/W_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, znajdują się w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Z rycin tych wynika, że wymiar N_{22}/L_{22} jest taki sam jak wymiar odwrotności iloczynu $L_p\omega\bar{C}$. Z kolei stosunki N_{22}/H_{22} , N_{23}/W_{23} i N_{32}/W_{32} są bezwymiarowe, a wymiar stosunku N_{22}/W_{22} jest identyczny jak wymiar odwrotności iloczynu $\omega\bar{C}^2$.

Na ryc. 10, 13 i 17 przedstawiono pary hiperboli, z których jedna znajduje się w pierwszej, a druga w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Z ryc. 10 wynika, że krzywe 1 i 2 obrazujące odpowiednio zależności $N_{23}/L_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ i $N_{32}/L_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ są asymetryczne względem osi przechodzącej przez początek układu współrzędnych. Owa asymetria wynika z różnych wartości stosunków N_{23}/L_{23} i N_{32}/L_{32} otrzymanych dla tych samych wartości \bar{C}_1 i \bar{C}_2 . Oznacza to, że $N_{23}/L_{23} \neq N_{32}/L_{32}$. Z ryc. 13 wynika natomiast, że także krzywe 1 i 2 obrazujące odpowiednio zależności $N_{12}/H_{12} = N_{32}/H_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ i $N_{21}/H_{21} = N_{23}/H_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ są asymetryczne względem osi przechodzącej przez początek układu współrzędnych. Oznacza



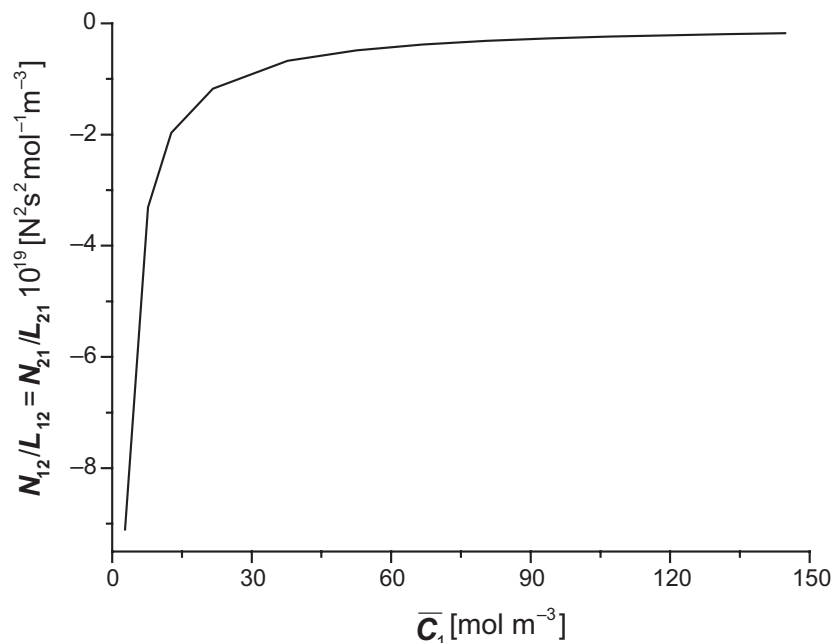
Ryc. 6. Graficzne przedstawienie zależności $N_{21}/R_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{21}/R_{21} obliczono na podstawie równania (24)

Fig. 6. Graphic illustration of dependence $N_{21}/R_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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. The values of N_{21}/R_{21} were calculated on the basis of equation (24)



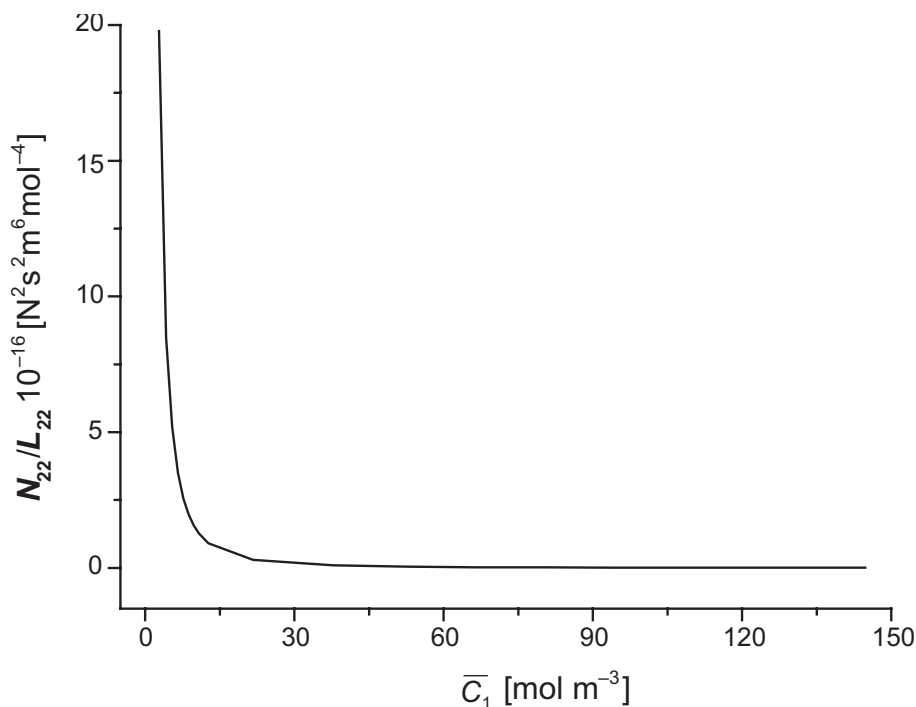
Ryc. 7. Graficzne przedstawienie zależności $N_{11}/L_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{11}/L_{11} obliczono na podstawie równania (30)

Fig. 7. Graphic illustration of dependence $N_{11}/L_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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. The values of N_{11}/L_{11} were calculated on the basis of equation (30)



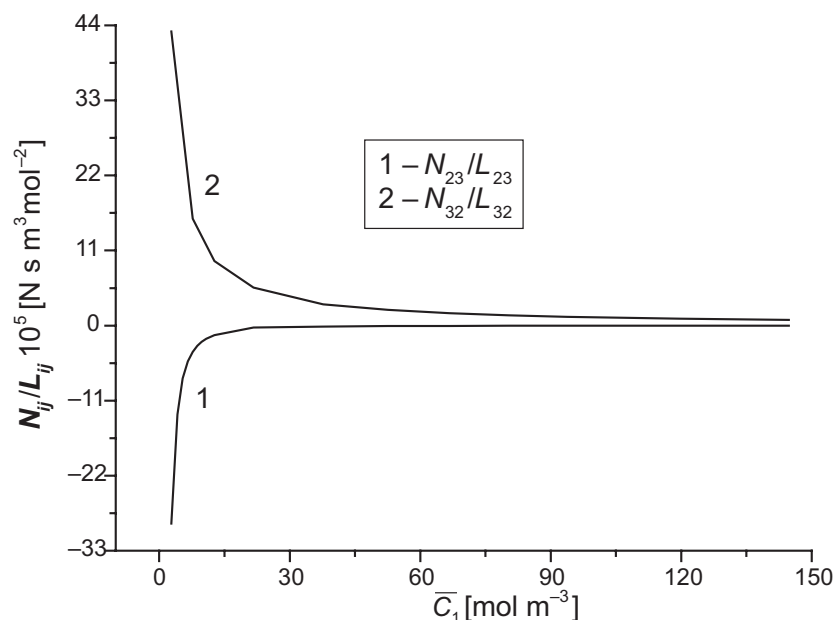
Ryc. 8. Graficzne przedstawienie zależności $N_{12}/L_{12} = N_{21}/L_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{12}/L_{12} i N_{21}/L_{21} obliczono odpowiednio na podstawie równań (31) i (33)

Fig. 8. Graphic illustration of dependence $N_{12}/L_{12} = N_{21}/L_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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. The values of N_{12}/L_{12} and N_{21}/L_{21} were calculated on the basis of equations (30) and (33), respectively



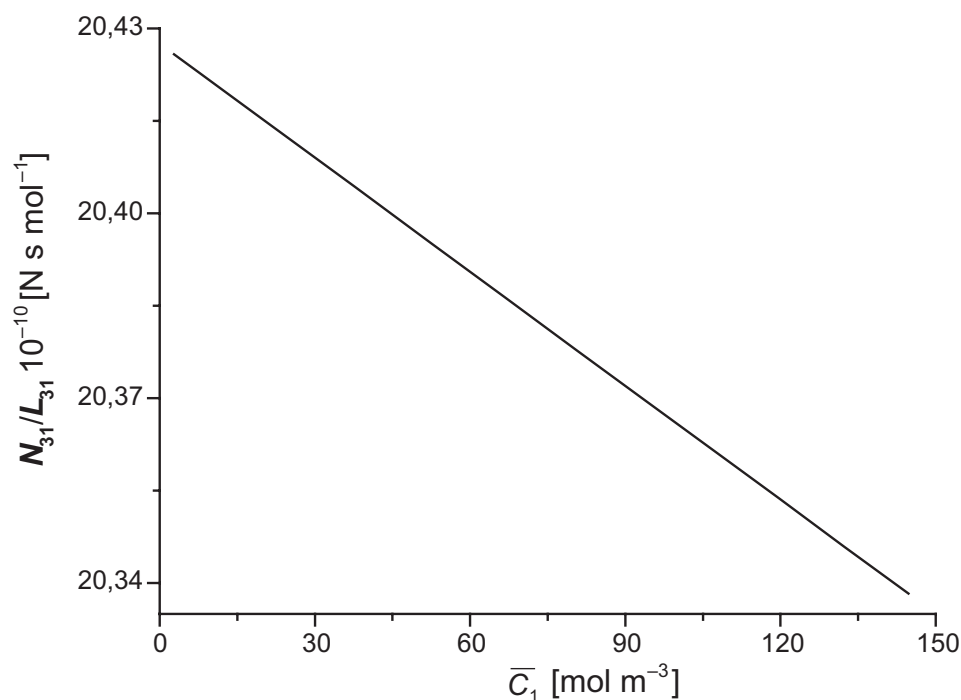
Ryc. 9. Graficzne przedstawienie zależności $N_{22}/L_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{22}/L_{22} obliczono na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

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



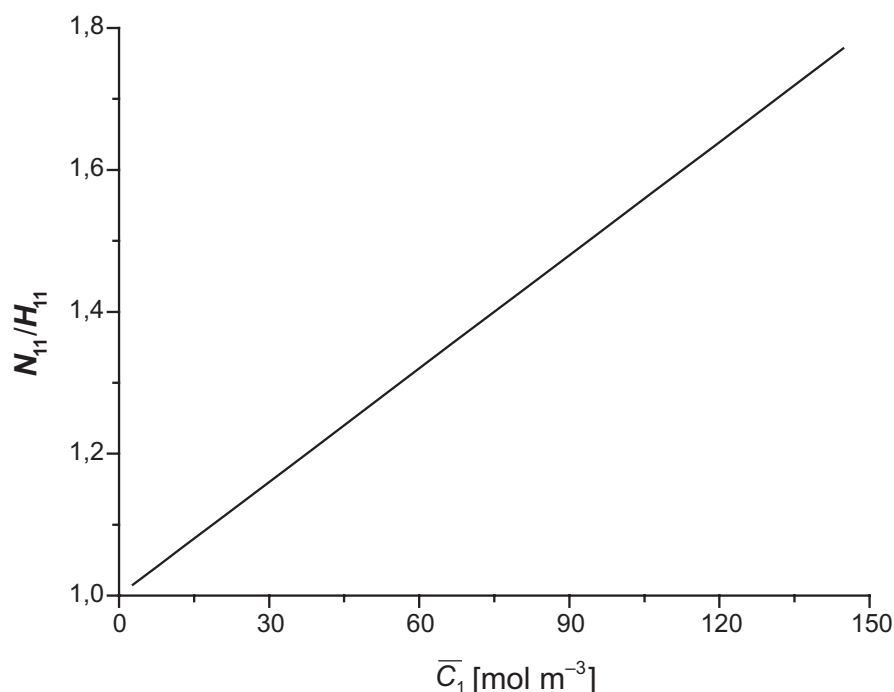
Ryc. 10. Graficzne przedstawienie zależności $N_{23}/L_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (krzywa 1) i $N_{32}/L_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (krzywa 2) dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{23}/L_{23} i N_{32}/L_{32} obliczono odpowiednio na podstawie równań (35) i (37)

Fig. 10. Graphic illustration of dependence $N_{23}/L_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (curve 1) i $N_{32}/L_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (curve 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 N_{23}/L_{23} and N_{32}/L_{32} were calculated on the basis of equations (35) and (37), respectively



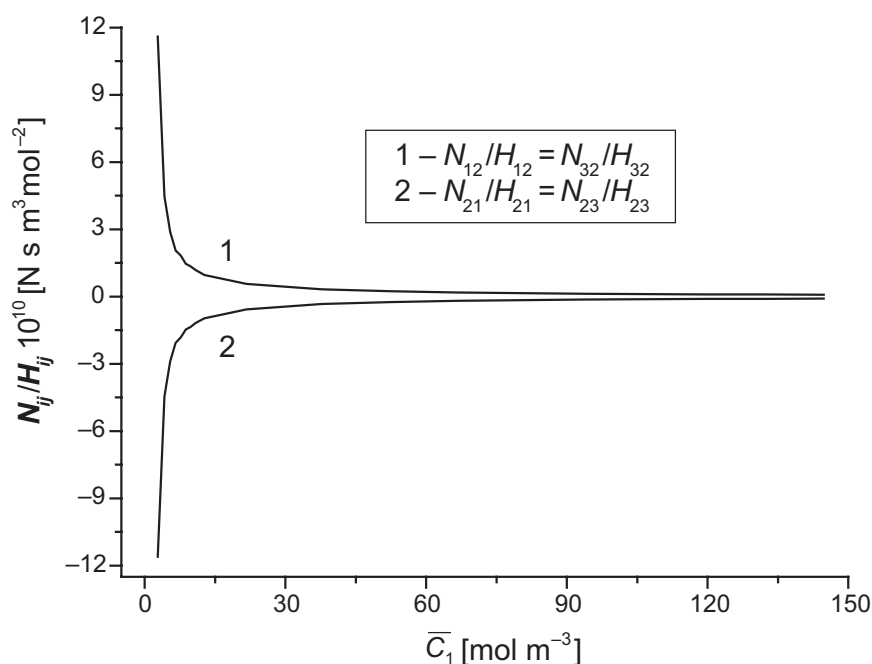
Ryc. 11. Graficzne przedstawienie zależności $N_{31}/L_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{31}/L_{31} obliczono na podstawie równania (36)

Fig. 11. Graphic illustration of dependence $N_{31}/L_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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. The values of N_{31}/L_{31} were calculated on the basis of equation (36)



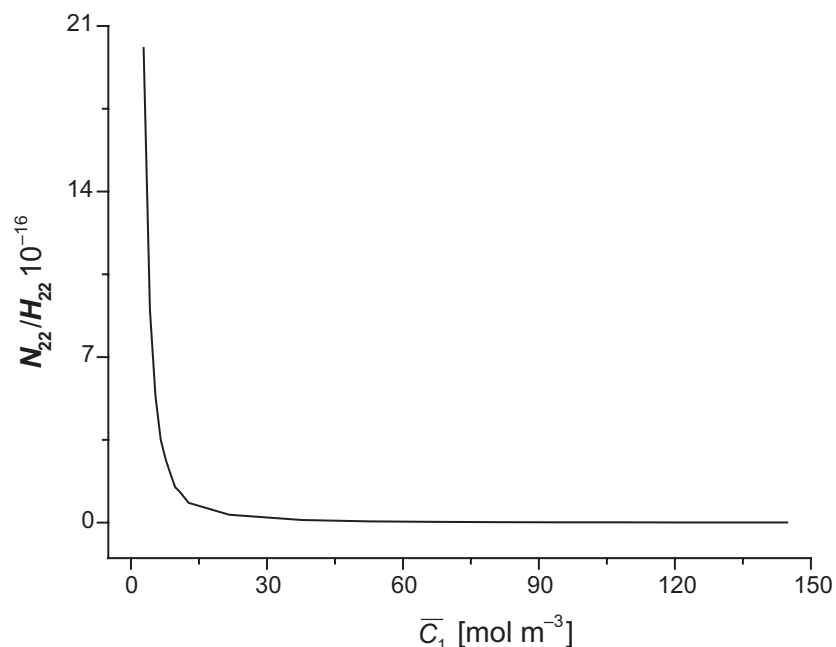
Ryc. 12. Graficzne przedstawienie zależności $N_{11}/H_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{11}/H_{11} obliczono na podstawie równania (38)

Fig. 12. Graphic illustration of dependence $N_{11}/H_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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. The values of N_{11}/H_{11} were calculated on the basis of equation (38)



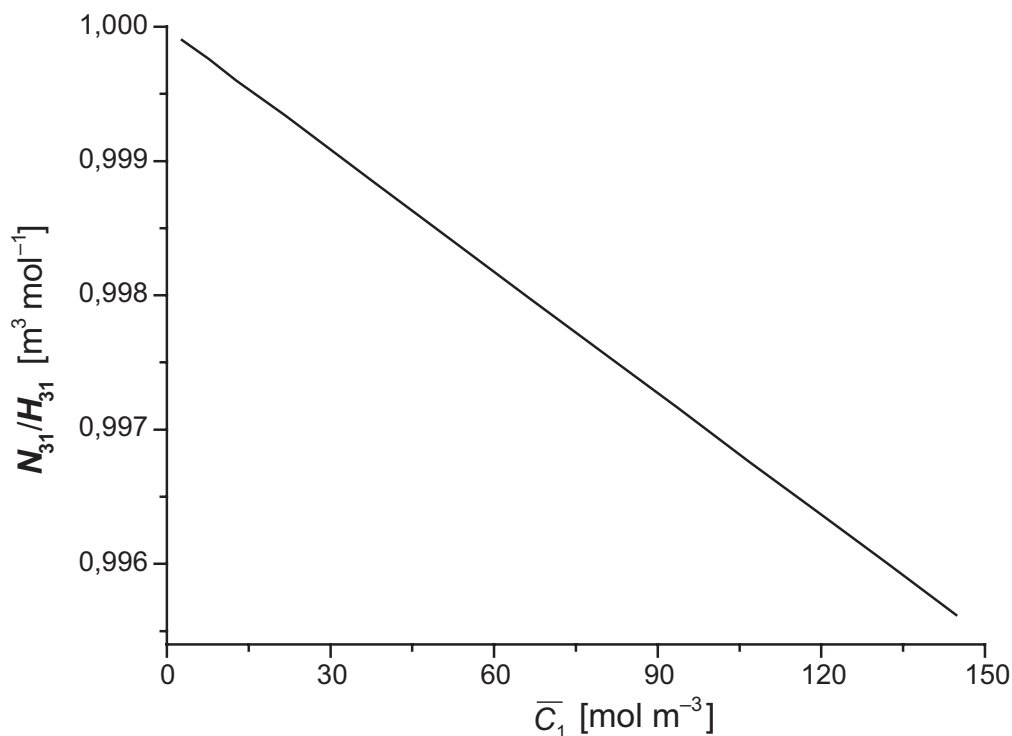
Ryc. 13. Graficzne przedstawienie zależności $N_{12}/H_{12} = N_{32}/H_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (krzywa 1) i $N_{21}/H_{21} = N_{23}/L_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (krzywa 2) dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{12}/H_{12} , N_{21}/H_{21} , N_{32}/H_{32} i N_{23}/L_{23} obliczono na podstawie równań (39), (41), (45) i (43)

Fig. 13. Graphic illustration of dependence $N_{12}/H_{12} = N_{32}/H_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (curve 1) i $N_{21}/H_{21} = N_{23}/L_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (curve 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 N_{12}/H_{12} , N_{21}/H_{21} , N_{32}/H_{32} and N_{23}/L_{23} were calculated on the basis of equations (39), (41), (45) and (43), respectively



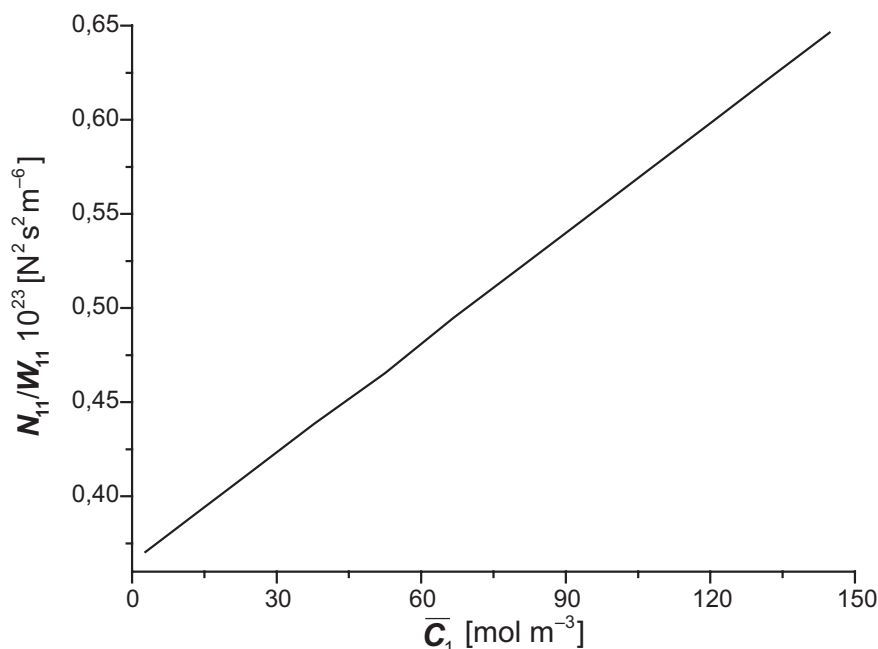
Ryc. 14. Graficzne przedstawienie zależności $N_{22}/H_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{22}/H_{22} obliczono na podstawie równania (42)

Fig. 14. Graphic illustration of dependence $N_{22}/H_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ 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. The values of N_{22}/H_{22} were calculated on the basis of equation (42)



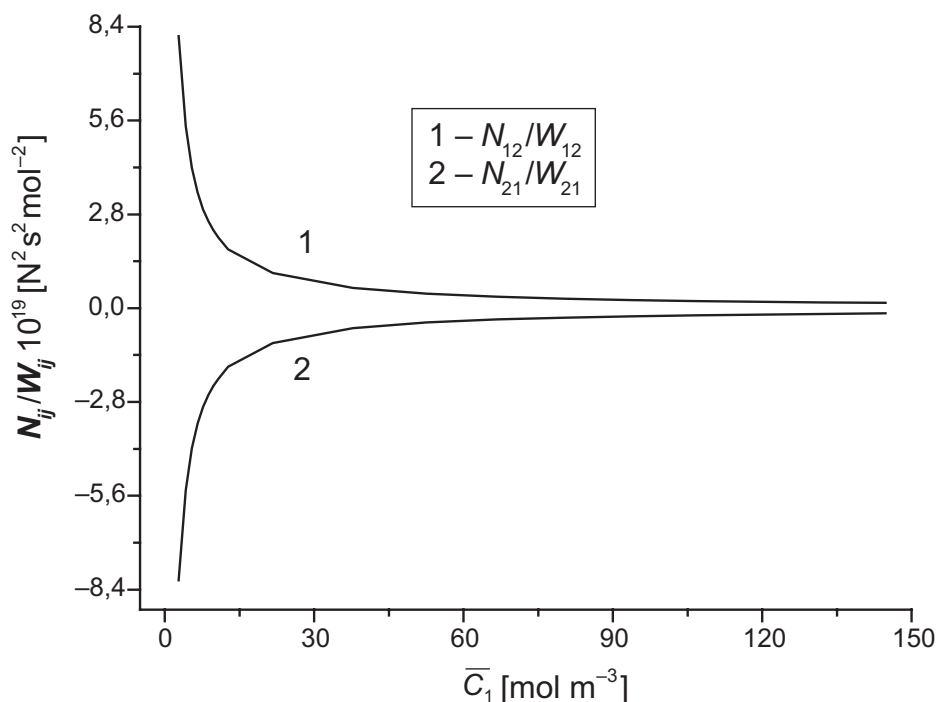
Ryc. 15. Graficzne przedstawienie zależności $N_{31}/H_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{31}/H_{31} obliczono na podstawie równania (44)

Fig. 15. Graphic illustration of dependence $N_{31}/H_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=\text{const.}}$ 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. The values of N_{31}/H_{31} were calculated on the basis of equation (44)



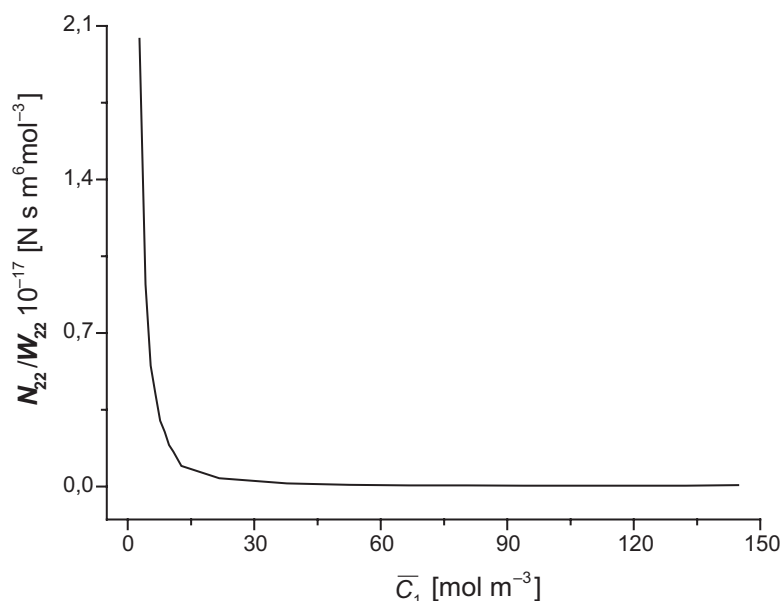
Ryc. 16. Graficzne przedstawienie zależności $N_{11}/W_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{11}/W_{11} obliczono na podstawie równania (47)

Fig. 16. Graphic illustration of dependence $N_{11}/W_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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. The values of N_{11}/W_{11} were calculated on the basis of equation (47)



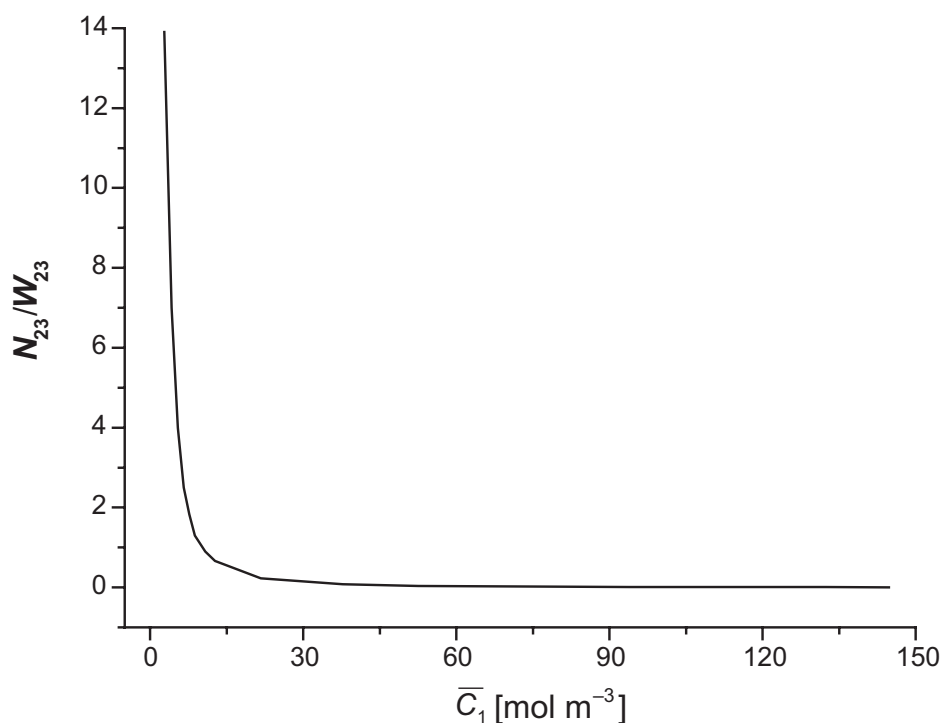
Ryc. 17. Graficzne przedstawienie zależności $N_{12}/W_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (krzywa 1) i $N_{21}/W_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (krzywa 2) dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{12}/W_{12} i N_{21}/W_{21} obliczono odpowiednio na podstawie równań (48) i (50)

Fig. 17. Graphic illustration of dependence $N_{12}/W_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (curve 1) i $N_{21}/W_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ (curve 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 N_{12}/W_{12} and N_{21}/W_{21} were calculated on the basis of equations (48) and (50), respectively



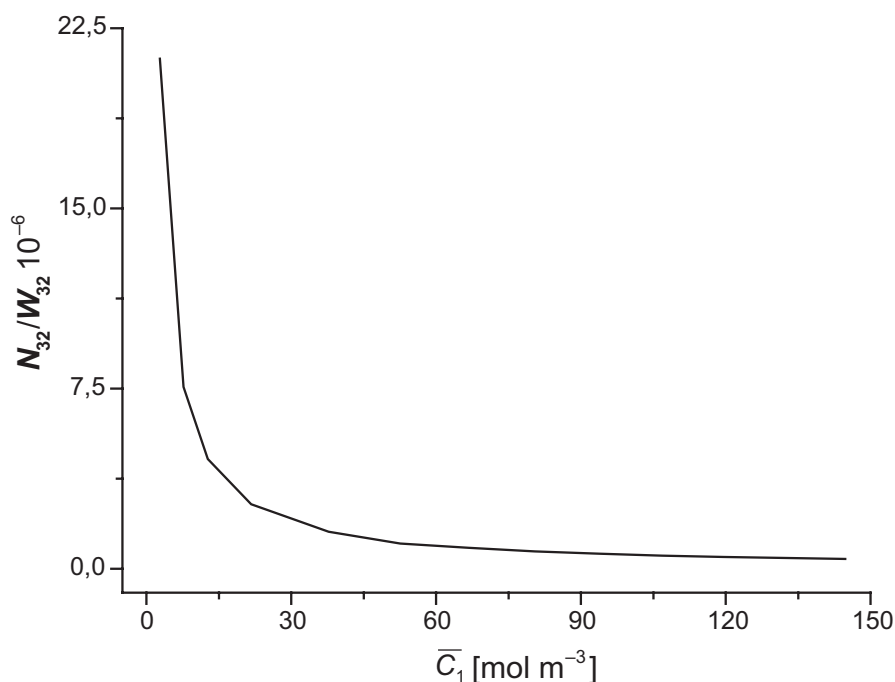
Ryc. 18. Graficzne przedstawienie zależności $N_{22}/W_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{22}/W_{22} obliczono na podstawie równania (51)

Fig. 18. Graphic illustration of dependence $N_{22}/W_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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. The values of N_{22}/W_{22} were calculated on the basis of equation (51)



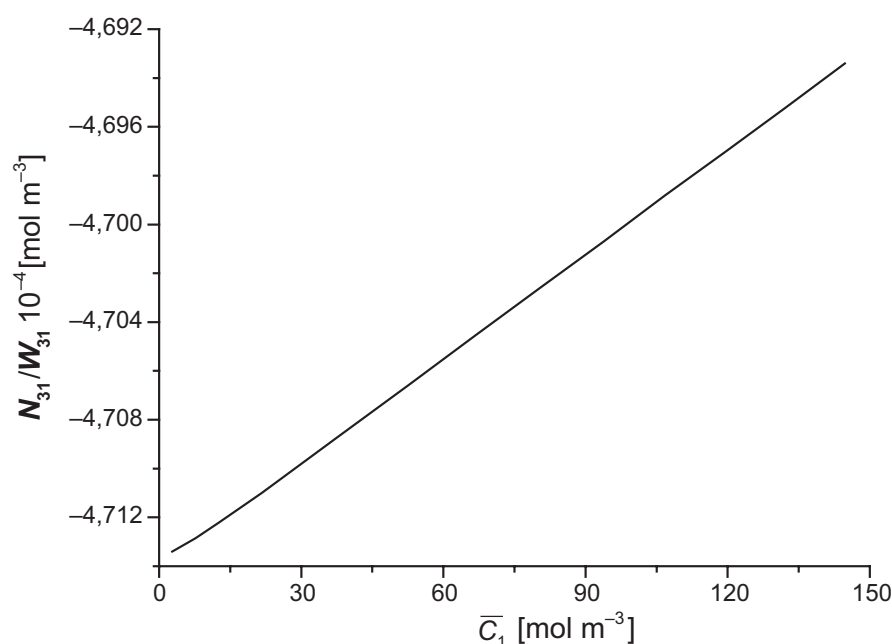
Ryc. 19. Graficzne przedstawienie zależności $N_{23}/W_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{23}/W_{23} obliczono na podstawie równania (52)

Fig. 19. Graphic illustration of dependence $N_{23}/W_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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. The values of N_{23}/W_{23} were calculated on the basis of equation (52)



Ryc. 20. Graficzne przedstawienie zależności $N_{32}/W_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{32}/W_{32} obliczono na podstawie równania (54)

Fig. 20. Graphic illustration of dependence $N_{32}/W_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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. The values of N_{32}/W_{32} were calculated on the basis of equation (54)



Ryc. 21. Graficzne przedstawienie zależności $N_{31}/W_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości N_{31}/W_{31} obliczono na podstawie równania (53)

Fig. 21. Graphic illustration of dependence $N_{31}/W_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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. The values of N_{31}/W_{31} were calculated on the basis of equation (53)

to, że $N_{23}/L_{23} \neq N_{32}/L_{32}$. Porównując ryc. 10 i 13 można także zauważyć, że jednostką N_{23}/L_{23} , analogicznie jak N_{32}/L_{32} , N_{12}/H_{12} , N_{32}/H_{32} , N_{21}/H_{21} i N_{23}/H_{23} jest $N \cdot s \cdot m^3 \cdot mol^{-2}$, co odpowiada wymiarowi odwrotności iloczynu $\omega \bar{C}$. Z ryc. 17 wynika, że krzywe 1 i 2 obrazujące odpowiednio zależności $N_{12}/W_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ i $N_{21}/W_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ są, podobnie jak krzywe przedstawione na ryc. 10 i 13, asymetryczne względem osi przechodzącej przez początek układu współrzędnych. Oznacza to, że $N_{12}/W_{12} \neq N_{21}/W_{21}$. Można również pokazać, że jednostka N_{12}/W_{12} podobnie jak N_{21}/W_{21} , jest taka sama jak wymiar odwrotności iloczynu ω^2 .

Kolejny typ zależności przedstawiają ryc. 7, 11, 12 i 15. Z ryc. 7 wynika, że zależność $N_{11}/L_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ jest liniowa, wartości stosunków N_{11}/L_{11} są dodatnie, a jego wymiar jest taki sam jak wymiar odwrotności L_p^2 . Przedstawiona natomiast na ryc. 12 zależność $N_{11}/H_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ jest liniowa, dodatnia i bezwymiarowa. Liniowa jest także przedstawiona na ryc. 16 zależność $N_{11}/W_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$. Z ryciny tej wynika, że wartości stosunku N_{11}/W_{11} są dodatnie, a wymiar tego stosunku jest taki sam jak L_p^2 . Oznacza to, że wymiary stosunków N_{11}/L_{11} i N_{11}/W_{11} są takie same. Z ryc. 21 graficznie obrazującej zależność $N_{31}/W_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ wynika, że stosunek N_{31}/W_{31} jest ujemny, a jego wymiar odpowiada wymiarowi odwrotności stężenia molowego. Na ryc. 11 przedstawiono zależność $N_{31}/L_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$. Z ryciny tej wynika, że wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 , przy ustalonej wartości \bar{C}_2 , wartość N_{31}/L_{31} maleje

liniowo, a wymiar N_{31}/L_{31} jest analogiczny z wymiarem odwrotności ω . Taki sam wymiar jak N_{31}/W_{31} ma stosunek N_{31}/H_{31} , którego zależność $N_{31}/H_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ przedstawiono na ryc. 15. Z ryciny tej wynika, że wartość N_{31}/H_{31} maleje liniowo wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 , przy ustalonej wartości \bar{C}_2 .

Wnioski

Wyniki obliczeń zależności $N_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $N_{ij}/R_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $N_{ij}/L_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$, $N_{ij}/H_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ i $N_{ij}/W_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), pozwalają na sformułowanie poniższych wniosków:

Sieciowa postać równań K-K, zawierająca współczynniki Peusnera N_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), jest kolejnym narzędziem, które można użyć do badania transportu membranowego.

Obliczenia współczynników Peusnera N_{ij} pokazały, że współczynniki N_{11} , N_{31} , N_{22} i N_{23} są czułe na skład i stężenie ternarnych roztworów nieelektrolitów rozdzielanych przez membranę polimerową.

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

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

Piśmiennictwo

- [1] Baker R.: Membrane technology and application. Wiley, New York 2004.
- [2] Demirel Y.: Nonequilibrium thermodynamics. Transport and rate processes in physical and biological systems. Elsevier, Amsterdam 2002.
- [3] Kondepudi D., Prigogine I.: Modern thermodynamics. From heat engines to dissipative structures. John Wiley & Sons Ltd, Chichester 1998.
- [4] Kondepudi D.: Introduction to modern thermodynamics. John Wiley & Sons Ltd, Chichester 2008.
- [5] Katchalsky A., Curran P.F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics, Harvard Univ. Press, Cambridge 1965.
- [6] Oster G.F., Perelson A.S., Katchalsky A.: Network Thermodynamics. Nature 1971, 234, 393–399.
- [7] Peusner L.: Studies in network thermodynamics. Elsevier, Amsterdam 1986.
- [8] Peusner L.: Hierarchies of irreversible energy conversion systems: a network thermodynamics approach. I. Linear steady state without storage. J. Theoret. Biol. 1983, 102, 7–39.
- [9] Peusner L.: Hierarchies of irreversible energy conversion systems. II. Network derivation of linear transport equations. J. Theoret. Biol. 1985, 115, 319–335.
- [10] 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.
- [11] Peusner L.: Topological derivation of nonlinear convection-diffusion equation using network theory. Phys. Rev. A 1983, 28, 3565–3567.
- [12] Ślęzak A., Grzegorzczyn S., Batko K.M.: Resistance coefficients of polymer membrane with concentration polarization. Transp. Porous Med. 2012, 95, 151–170.
- [13] Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Grzegorzczyn S., Ślęzak A.: Membrane transport in concentration polarization conditions: network thermodynamics model equations. J. Porous Media 2014, 17, w druku.
- [14] Ślęzak A.: Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu membranowego: ocena współczynników oporowych membrany polimerowej w warunkach polaryzacji stężeniowej. Polim. Med. 2011, 41, 43–51.
- [15] Ślęzak A.: Zastosowanie termodynamiki sieciowej Peusnera do interpretacji transportu membranowego: ocena współczynników hybrydowych L_{ij} membrany polimerowej w warunkach polaryzacji stężeniowej. Polim. Med. 2011, 41, 53–59.
- [16] Ślęzak A.: Zastosowanie termodynamiki sieciowej Peusnera do interpretacji transportu membranowego: ocena współczynników hybrydowych P_{ij} membrany polimerowej w warunkach polaryzacji stężeniowej. Polim. Med. 2011, 41, 61–71.

- [17] **Batko K.M., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.:** Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nie-elektrolitów. 1. Ocena współczynników Peusnera R_{ij} membrany polimerowej. Polim. Med. 2013, 43, 93–102.
- [18] **Batko K.M., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.:** Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nie-elektrolitów. 2. Ocena współczynników Peusnera L_{ij} membrany polimerowej. Polim. Med. 2013, 43, 103–109.
- [19] **Batko K.M., 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.
- [20] **Batko K.M., 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.
- [21] **Kargol M., Przestalski S., Suchanek G.:** Practical description of passive transport through membranes separating multi-component solutions. *Studia Biophys.* 1987, 121, 143–152.
- [22] **Suchanek G.:** Mechanistic equations for multicomponent solutions. *Gen. Physiol. Biophys.* 2006, 25, 53–63.
- [23] **Onsager L.:** Reciprocal relations in reversible processes. *Phys. Rev.* 1931, 405–426.
- [24] **Trajdos T.:** Matematyka cz. III. Wyd. N-T, Warszawa 1974.
- [25] **Ślęzak A.:** Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* 1989, 34, 91–102.

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: 23.09.2013 r.

Po recenzji: 27.01.2014 r.

Zaakceptowano do druku: 27.01.2014 r.

Received: 23.09.2013

Revised: 27.01.2014

Accepted: 27.01.2014