

KORNELIA M. BATKO¹, IZABELLA ŚLĘZAK-PROCHAZKA², ANDRZEJ ŚLĘZAK³

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

1. Ocena współczynników Peusnera R_{ij} membrany polimerowej

Network form of the Kedem-Katchalsky equations for ternary non-electrolyte solutions. 1. Evaluation of R_{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

Streszczenie

Wprowadzenie. Termodynamika sieciowa Peusnera (PNT) umożliwia symetryczną lub hybrydową transformację równań transportu membranowego. W przypadku równań Kedem-Katchalsky'ego (K-K) owe transformacje dają sieciową postać tych równań, zawierającą nowe typy współczynników, które można obliczyć na podstawie wyznaczonych doświadczalnie parametrów transportowych, tj. współczynników przepuszczalności hydraulicznej (L_p), przepuszczalności solutu (ω) i odbicia (σ). W przypadku ternarnych i jednorodnych roztworów nieelektrolitów wynikiem transformacji są dwie symetryczne i sześć hybrydowych sieciowych równań K-K. Symetryczne postaci sieciowych równań K-K zawierają współczynniki Peusnera R_{ij} lub L_{ij} , a hybrydowe – współczynniki Peusnera H_{ij} , N_{ij} , K_{ij} , P_{ij} , S_{ij} lub W_{ij} .

Cel. Wyprowadzenie sieciowej postaci równań K-K dla jednorodnych ternarnych roztworów nieelektrolitów zawierającej współczynniki Peusnera R_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) występujące w macierzy trzeciego stopnia $[R]$. Ocena właściwości transportowych membrany przy pomocy współczynników Peusnera R_{ij} , wyznacznika macierzy $[R]$, minorów przynależnych do elementów R_{ij} , ilorazów $R_{ij}/\det [R]$ oraz ilorazów $\det [R_{ij}]/\det [R]$.

Materiał i metody. Materiałem badawczym była membrana hemodializacyjna z octanu celulozy (Nephrophan) o znanych parametrach transportowych dla wodnych roztworów glukozy i etanolu. Narzędziem badawczym jest formalizm PNT oraz równania K-K dla ternarnych roztworów nieelektrolitów.

Wyniki. Przedstawiono sieciową postać równań K-K dla roztworów ternarnych, otrzymaną przy pomocy symetrycznych transformacji sieci termodynamicznych Peusnera. Otrzymane równania zastosowano do interpretacji transportu roztworów nieelektrolitów, składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych. Obliczono zależności współczynników Peusnera R_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) oraz $\det [R]$ od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie (\bar{C}_1) przy ustalonej wartości drugiego (\bar{C}_2) w warunkach jednorodności roztworów. Obliczono także zależności minorów przynależnych do elementów R_{ij} , ilorazów $R_{ij}/\det [R]$ oraz ilorazów $\det [R_{ij}]/\det [R]$ od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie (\bar{C}_1) przy ustalonej wartości drugiego (\bar{C}_2).

Wniosek. Sieciowa postać równań K-K zawierająca współczynniki Peusnera R_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) jest nowym narzędziem nadającym się do badania transportu membranowego. Wykonane obliczenia pokazały, że wartość współczynników R_{11} , R_{21} , R_{22} , R_{23} i R_{13} jest czuła na skład i stężenie roztworów rozdzielanych przez membranę polimerową (Polim. Med. 2013, 43, 2, 93–102).

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

Summary

Introduction. Peusner's network thermodynamics (PNT) enables symmetrical or hybrid transformation of membrane transport equations. For Kedem-Katchalsky equations (K-K) these transformations create the network form of these equations that contain new types of coefficients which can be calculated from the experimentally determined transport parameters, such

as hydraulic permeability coefficient (L_p), solute permeability (ω) and reflection (σ). For ternary and homogeneous solutions of non-electrolytes, transformations result in two symmetrical and six hybrid K-K network equations. The symmetrical forms of K-K network equations contain Peusner's coefficients R_{ij} or L_{ij} , whereas hybrid forms of K-K network equations contain Peusner's coefficients H_{ij} , N_{ij} , K_{ij} , P_{ij} , S_{ij} or W_{ij} .

Purpose. Derivation of network form of KK equations for homogeneous ternary solutions that contain nonelectrolytes Peusner ratios R_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) presented in the third-order matrix $[R]$. Evaluation of transport properties of the membrane using Peusner's coefficients R_{ij} , the determinant of the matrix $[R]$, somber elements belonging to R_{ij} , quotients $R_{ij}/\det [R]$ and quotients $\det [R_{ij}]/\det [R]$.

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

Results. The network form of K-K equations for ternary solutions was presented, that was obtained using the symmetric transformation of Peusner's thermodynamic networks. The resulting equations were used to interpret the transport of non-electrolytes solutions consisting of solvent and two solutes. We calculated dependences of Peusner's coefficients R_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) and $\det [R]$ from the average concentration of one component of solution in the membrane (\bar{C}_1) with a constant value of a second component (\bar{C}_2) in conditions of solutions homogeneity. We also calculated dependencies of minors belonging to the elements R_{ij} , the quotients $R_{ij}/\det [R]$ and quotients $\det [R_{ij}]/\det [R]$ on the average concentration of one component of solution in the membrane (\bar{C}_1) at a constant value of the second component (\bar{C}_2).

Conclusion. Network form of K-K equations containing Peusner's coefficients R_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) is a novel tool suitable for the examination of the membrane transport. The presented calculations showed that the values of coefficients R_{11} , R_{21} , R_{22} , R_{23} and R_{13} are sensitive to the composition and concentration of the solutions separated by a polymer membrane (**Polim.**

Med. 2013, 43, 2, 93–102).

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

Wstęp

Idea termodynamiki sieciowej Peusnera (Peusner's Network Thermodynamics, PNT), przedstawiona w latach 70. ubiegłego wieku, jest oparta na termodynamice nierównowagowej oraz teorii obwodów elektrycznych [1, 2]. W latach 80. ubiegłego wieku Peusner ową ideę rozwinął, aplikując koncepcję PNT do układów przetwarzających energię, układów i procesów membranowych, ruchów Browna, reakcji chemicznych, elektromagnetyzmu oraz topologicznego modelowania muzyki [3–12]. Peusner zaprezentował sposoby symetrycznej i hybrydowej transformacji równań Onsagera oraz równań Kedem-Katchalsky'ego (K-K) [3,4,6]. W ostatnich latach podejmowane są też próby aplikacji PNT, m. in. do opisu transportu membranowego w warunkach polaryzacji stężeniowej [13].

Ślęzak pokazał, że symetryczną i hybrydową siecią w postaci równań K-K można zastosować do obliczeń współczynników Peusnera R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} oraz P_{ij} dla binarnych roztworów nieelektrolitów ($i, j \in \{1, 2\}$), transportowanych przez membranę polimerową w warunkach ich jednorodności [2]. Wartość owych współczynników jest uzależniona od parametrów transportowych membrany, takich jak współczynniki: przewodnictwa hydraulicznego (L_p), odbicia (σ) i przepuszczalności dyfuzyjnej substancji rozpuszczonej (ω) oraz średniego stężenia roztworów (\bar{C}). Ta ostatnia wielkość dla binarnych roztworów nieelektrolitów, została zdefiniowana przez O. Kedem i A. Katchalsky'ego w drugiej połowie ubiegłego wieku [15]. Postać owej definicji jest następująca

$$\bar{C} = (C_h - C_l) \left(\ln \frac{C_h}{C_l} \right)^{-1} \quad (1)$$

Gdzie: C_h i C_l ($C_h > C_l$) są stężeniami roztworów. W szczególnym przypadku, tj. dla roztworów, których stężenia nie różnią się zbytnio o siebie, czyli dla małych ($C_h - C_l$), równanie (1) można zapisać w postaci [15]

$$\bar{C} \approx \frac{1}{2} (C_h + C_l) \quad (2)$$

Rezultaty obliczeń przedstawione przez Ślęzaka dla binarnych roztworów nieelektrolitów wskazują, że wartość współczynników R_{12} , L_{11} i H_{11} jest niezależna od \bar{C} [2, 14]. Z kolei wartości współczynników R_{11} , P_{11} , L_{12} , L_{22} i H_{22} rosną liniowo, a współczynników R_{22} i P_{22} – maleją hiperbolicznie wraz ze wzrostem wartości \bar{C} . Z kolei współczynnik H_{12} przyjmuje wartości ujemne, malejące liniowo wraz ze wzrostem \bar{C} , a współczynniki P_{11} i P_{12} – wartości dodatnie, malejące liniowo wraz ze wzrostem \bar{C} . Należy zaznaczyć, że w tych obliczeniach zastosowano wzór (2). W związku z tym uzyskane wyniki obliczeń współczynników R_{11} , P_{11} , L_{12} , L_{22} , H_{22} , R_{22} , P_{22} , H_{12} , P_{11} i P_{12} dla $C_h \gg C_l$ są nie w pełni poprawne. Całkowicie poprawne wyniki obliczeń współczynników R_{ij} macierzowych dla warunków jednorodności roztworów (R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22}) i polaryzacji stężeniowej (R_{11}^* , R_{12}^* , R_{21}^* , R_{22}^*) binarnych roztworów nieelektrolitów przedstawiono w pracy [13].

Celem cyklu prac, który rozpoczyna obecna praca, jest rozwinięcie PNT na układy membranowe, w których transport ternarnych roztworów nieelektrolitów odbywa się w warunkach jednorodności roztworów. Konsekwencją tego działania będzie sieciowa postać (dwie symetryczne i sześć hybrydowych) równań K-K. Symetryczna postać sieciowych równań K-K dla ternarnych roztworów nieelektrolitów zawiera współczynniki Peusnera R_{ij} lub L_{ij} . Z kolei hybrydowa postać sieciowych

równań K-K dla ternarnych roztworów nieelektrolitów zawiera współczynniki Peusnera H_{ij} , N_{ij} , K_{ij} , P_{ij} , S_{ij} lub W_{ij} . W związku z tym każda z prac będzie poświęcona jednemu z ośmiu wymienionych tu współczynników.

Obecna praca poświęcona jest sieciowej postaci równań K-K, zawierającej współczynniki Peusnera R_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), jest zorganizowana następująco. W pierwszej części zostanie przedstawiona PNT transportu membranowego w warunkach jednorodności ternarnych roztworów nieelektrolitów oraz sposób wyprowadzenia równań K-K przy pomocy symetrycznej transformacji sieciowej, dla warunków jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę. W drugiej części przedstawione zostaną wyniki obliczeń zależności współczynników Peusnera R_{ij} występujących w macierzy trzeciego stopnia $[R]$, tj. zawierającej trzy kolumny i trzy wiersze oraz wyznacznika $\det [R]$ od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie (\bar{C}), przy ustalonej wartości drugiego (\bar{C}).

Ponadto zostaną obliczone zależności minorów przynależnych do elementów R_{ij} , ilorazów $R_{ij}/\det [R]$ oraz ilorazów $\det [R_{ij}]/\det [R]$ od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie (\bar{C}) przy ustalonej wartości drugiego (\bar{C}). Obliczenia te mają na celu określenie właściwości transportowych membrany polimerowej dla roztworów zawierających dwie substancje nieelektrolityczne. Pracę kończą wnioski.

Opis transportu membranowego w warunkach jednorodności ternarnych roztworów nieelektrolitów

Rozpatrzmy liniowy dwuport posiadający pojedyncze wejścia dla: strumienia J_1 i sprężonej siły X_1 , strumienia J_2 i sprężonej siły X_2 oraz dla strumienia J_3 i sprężonej siły X_3 . Zgodnie z PNT liniowy dwuport można opisać przy pomocy macierzowego równania fenomenologicznego Onsagera z trzema niezależnymi, trzema zależnymi zmiennymi i współczynnikami R_{ij} ($i, j \in \{1, 2\}$), a mianowicie [3]

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{31} & L_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix} \quad (3)$$

Powyższe równanie można użyć do wyprowadzenia sieciowych równań K-K dla ternarnych roztworów nieelektrolitów przy pomocy symetrycznych transformacji sieci termodynamicznych, podobnie jak to uczyniono w pracach [6, 7].

W tym celu, podobnie jak w pracach Ślęzaka oraz Kargola i wsp. rozważmy transport membranowy

w układzie, w którym izotropowa, symetryczna, elektro-obojętna i selektywna dla wody i rozpuszczonych w niej substancji membrana (M) ustawiona w płaszczyźnie pionowej, rozdziela przedziały (l) i (h) [2, 16, 17]. Owe przedziały wypełnione są rozcieńczonymi i mieszanymi mechanicznie roztworami tych samych substancji o stężeniach w chwili początkowej C_{kh} i C_{kl} ($C_{kh} > C_{kl}$, $k=1, 2$). Zakładamy, że roztwory są jednorodne, zarówno w każdym punkcie roztworów jak i na powierzchni styku roztworów z membraną. Dla uproszczenia obliczeń, rozważać będziemy jedynie stacjonarne i izotermiczne procesy transportu membranowego.

Zgodnie z formalizmem K-K właściwości transportowe membrany określone są przez współczynniki praktyczne: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_1 , σ_2) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej (ω_{11} , ω_{22} , ω_{21} , ω_{12}) [2, 16, 17]. Strumień objętościowy i strumienie substancji rozpuszczonych przez membranę tradycyjnie oznaczmy odpowiednio przez J_v , J_{s1} i J_{s2} . Owe strumienie można opisać przy pomocy równań K-K dla ternarnych roztworów nieelektrolitów [16, 18, 19, 21]. W warunkach jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę, ich klasyczna postać jest następująca

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma_1 \Delta \pi_1 - \sigma_2 \Delta \pi_2) \quad (4)$$

$$J_{s1} = \omega_{11} \Delta \pi_1 + \omega_{12} \Delta \pi_2 + J_v (1 - \sigma_1) \bar{C}_1 \quad (5)$$

$$J_{s2} = \omega_{21} \Delta \pi_1 + \omega_{22} \Delta \pi_2 + J_v (1 - \sigma_2) \bar{C}_2 \quad (6)$$

gdzie: J_v jest strumieniem objętościowym, J_{s1} i J_{s2} są strumieniami substancji rozpuszczonych „1” i „2” przez membranę w warunkach jednorodności roztworów, L_p jest współczynnikiem przepuszczalności hydraulicznej, a σ_1 i σ_2 – współczynnikami odbicia odpowiednio substancji „1” i „2”, ω_{11} i ω_{22} są współczynnikami przepuszczalności substancji „1” i „2” generowanej przez siły z indeksami „1” i „2” oraz ω_{12} i ω_{21} – współczynniki krzyżowej przepuszczalności substancji „1” i „2” generowanej przez siły termodynamiczne z indeksami „2” i „1”. $\Delta P = P_h - P_l$ jest różnicą ciśnień hydrostatycznych (P_h , P_l oznacza wyższą i niższą wartość ciśnienia hydrostatycznego), a $\Delta \pi_k = RT(C_{kh} - C_{kl})$ – różnicą ciśnień osmotycznych (RT oznacza iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej, natomiast C_{kh} i C_{kl} ($C_{kh} > C_{kl}$) są stężeniami roztworów, $k = 1, 2$). $C_k = C_{kh} - C_{kl}$ $[\ln(C_{kh}C_{kl}^{-1})]^{-1}$ – średnie stężenie solutu w membranie.

Aby dokonać transformacji równań K-K do postaci zgodnej z równaniem macierzowym (3), przekształcimy równania (4)-(6) oraz odejmiemy $\Delta \pi_1$ i $\Delta \pi_2$ od lewej i prawej strony równania (4). W wyniku tych operacji algebraicznych otrzymujemy

$$\Delta P - \Delta \pi_1 - \Delta \pi_2 = \frac{J_v}{L_p} - (1 - \sigma_1) \Delta \pi_1 - (1 - \sigma_2) \Delta \pi_2 \quad (7)$$

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

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

Przy pomocy stosunkowo prostych manipulacji algebraicznych oraz korzystając z równania (3), równania (7)-(9) można przekształcić do postaci

$$\Delta P - \Delta\pi_1 - \Delta\pi_2 = R_{11} J_v + R_{12} J_{s1} + R_{13} J_{s2} \quad (10)$$

$$\frac{\Delta\pi_1}{\bar{C}_1} = R_{21} J_v + R_{22} J_{s1} + R_{23} J_{s2} \quad (11)$$

$$\frac{\Delta\pi_2}{\bar{C}_2} = R_{31} J_v + R_{32} J_{s1} + R_{33} J_{s2} \quad (12)$$

gdzie:

$$R_{11} = \frac{1}{L_p} + \frac{(1 - \sigma_1)^2 \bar{C}_1 \omega_{22} + (1 - \sigma_2)^2 \bar{C}_2 \omega_{11} - (1 - \sigma_2)(1 - \sigma_1)(\bar{C}_2 \omega_{12} - \bar{C}_1 \omega_{21})}{\omega_{11} \omega_{22} - \omega_{12} \omega_{21}} \quad (13)$$

$$R_{12} = \frac{\omega_{21} (1 - \sigma_2) - \omega_{22} (1 - \sigma_1)}{\omega_{11} \omega_{22} - \omega_{21} \omega_{12}} \quad (14)$$

$$R_{13} = \frac{\omega_{21} (1 - \sigma_2) - \omega_{22} (1 - \sigma_1)}{\omega_{11} \omega_{22} - \omega_{21} \omega_{12}} \quad (15)$$

$$R_{13} = \frac{\omega_{12} (1 - \sigma_1) - \omega_{11} (1 - \sigma_2)}{\omega_{11} \omega_{22} - \omega_{21} \omega_{12}} \quad (16)$$

$$R_{22} = \frac{\omega_{22}}{\bar{C}_1 (\omega_{11} \omega_{22} - \omega_{12} \omega_{21})} \quad (17)$$

$$R_{23} = - \frac{\omega_{12}}{\bar{C}_1 (\omega_{11} \omega_{22} - \omega_{12} \omega_{21})} \quad (18)$$

$$R_{31} = \frac{\omega_{22}}{\bar{C}_1 (\omega_{11} \omega_{22} - \omega_{12} \omega_{21})} \quad (19)$$

$$R_{31} = \frac{(1 - \sigma_1) \bar{C}_1 \omega_{21} - (1 - \sigma_2) \bar{C}_2 \omega_{11}}{\bar{C}_2 (\omega_{11} \omega_{22} - \omega_{12} \omega_{21})} \quad (20)$$

$$R_{33} = - \frac{\omega_{11}}{\bar{C}_2 (\omega_{11} \omega_{22} - \omega_{12} \omega_{21})} \quad (21)$$

Powyższy układ równań (10)-(12), stanowiący jedną z postaci transformowanych równań K-K, opisujących transport ternarnych roztworów nieelektrolitów w warunkach ich jednorodności, można zapisać w postaci równania macierzowego

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

Współczynniki R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{31} , R_{32} i R_{33} występujące w powyższym równaniu będziemy nazywać współczynnikami Peusnera, natomiast $[R]$ – macierzą współczynników Peusnera. Zgodnie z zasadami termodynamiki sieciowej, w powyższym równaniu są spełnione następujące relacje $R_{12} \neq R_{21}$, $R_{13} \neq R_{31}$ oraz $R_{23} \neq R_{32}$ [3]. Ponadto, z równań (13)-(21) wynika, że jedynie wartość współczynników R_{12} i R_{13} jest niezależna od stężenia. Obliczmy wyznacznik macierzy $[R]$, stosując się do reguł algebry macierzy [20]. Zgodnie z owymi regułami $\det [R] = R_{11}(R_{22}R_{33} - R_{23}R_{32}) + R_{12}(R_{23}R_{31} - R_{21}R_{33}) + R_{13}(R_{21}R_{32} - R_{22}R_{31})$. Uwzględniając wyrażenia (13)-(21) otrzymujemy

$$\det [R] = \frac{\omega_{11} \omega_{22} - \omega_{12} \omega_{21}}{L_p \bar{C}_1 \bar{C}_2} + \frac{2\omega_{21} (1 - \sigma_1)(1 - \sigma_2)}{\bar{C}_2} \quad (23)$$

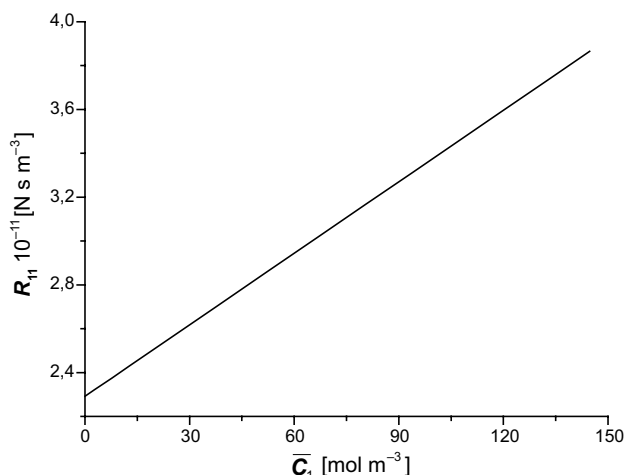
Z uwagi na to, że $\det [R]$ jest wyznacznikiem trzeciego stopnia, to posiada on dziewięć minorów przyna-

leżnych do elementów R_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$). Owe minory zestawiono w tabeli. Możemy obliczyć ilorazy owych minorów i $\det [R]$ i/lub ilorazy elementów przynależnych R_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) i $\det [R]$.

Wyniki obliczeń i dyskusja

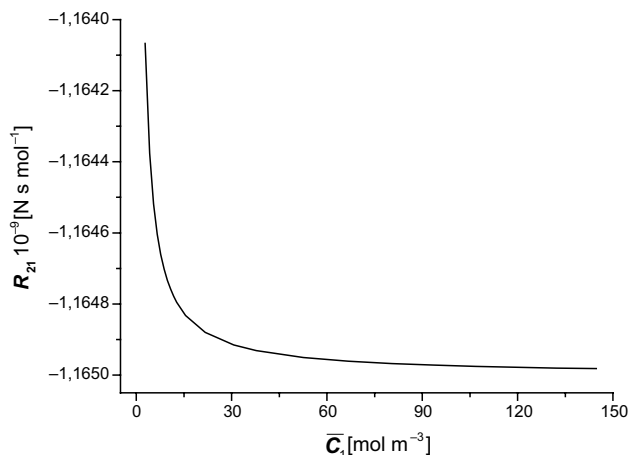
Do obliczeń współczynników R_{ij} występujących w macierzy $[R]$, dla membrany polimerowej i roztworów ternarnych składających się z rozpuszczalnika (np. wody), substancji z indeksem 1 (np. glukozy czy sacharozy) i substancji z indeksem 2 (np. etanolu czy metanolu), wykorzystamy równania (13)-(21). Stężenie substancji z indeksem 1 w przedziale h przyjmowało wartości od $C_{1h} = 1 \text{ mol m}^{-3}$ do $C_{1h} = 1001 \text{ mol m}^{-3}$. Z kolei stężenie substancji z indeksem 2 w przedziale h było stałe i wynosiło $C_{2h} = 201 \text{ mol m}^{-3}$. Stężenie obydwu składników w przedziale l było stałe i wynosiło $C_{1l} = C_{2l} = 1 \text{ mol m}^{-3}$. W równaniach (13)-(21) występują współczynniki przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_1 , σ_2), przepuszczalności dyfuzyjnej (ω_{11} , ω_{22} , ω_{21} , ω_{12}) wyznaczane w warunkach jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę oraz tzw. średnie stężenia składników roztworu w membranie (\bar{C}_1 , \bar{C}_2).

Współczynniki te wyznaczono w poprzednich pracach [2, 20] w serii niezależnych eksperymentów, w warunkach jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę, korzystając z procedury opracowanej przez Aarona Katchalsky'ego i wsp. [2]. Wartość tych współczynników dla membrany Nephrophan, która jest typową selektywną membraną polimerową z octanu ce-



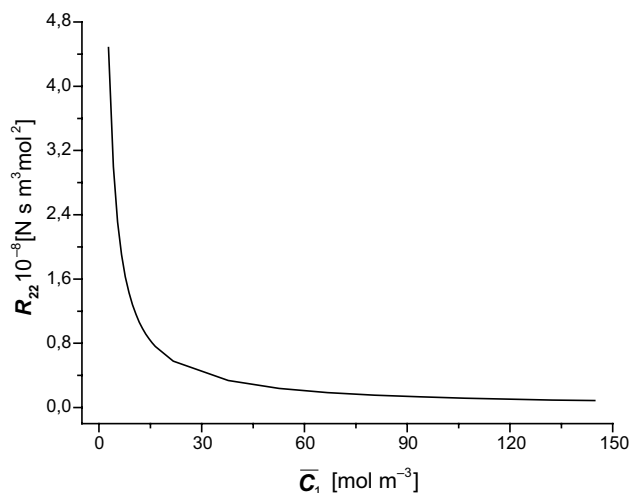
Ryc. 1. Graficzna ilustracja zależności $R_{11} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika R_{11} obliczono na podstawie równania (13)

Fig. 1. Graphic illustration of dependence $R_{11} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ 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 R_{11} were calculated based on equation (13)



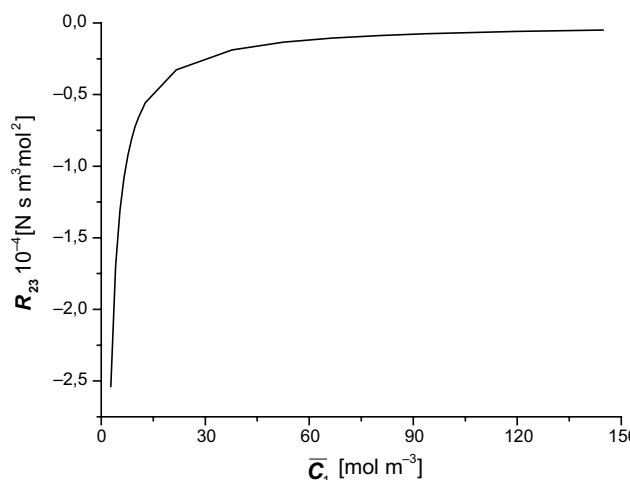
Ryc. 2. Graficzna ilustracja zależności $R_{21} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika R_{21} obliczono na podstawie równania (16)

Fig. 2. Graphic illustration of dependence $R_{21} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ 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 R_{21} were calculated based on equation (16)



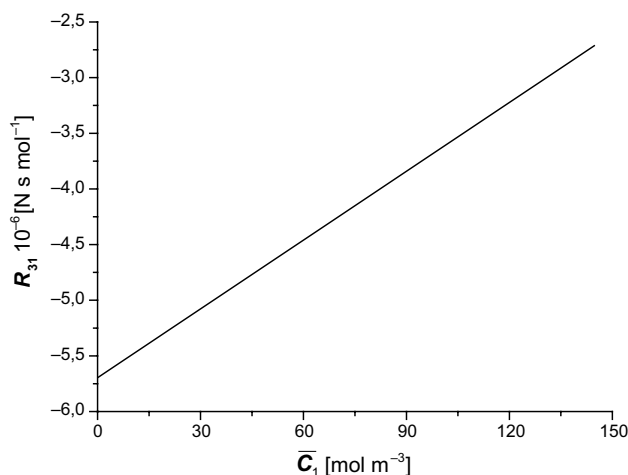
Ryc. 3. Graficzna ilustracja zależności $R_{22} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika R_{22} obliczono na podstawie równania (17)

Fig. 3. Graphic illustration of dependence $R_{22} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ 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 R_{22} were calculated based on equation (17)



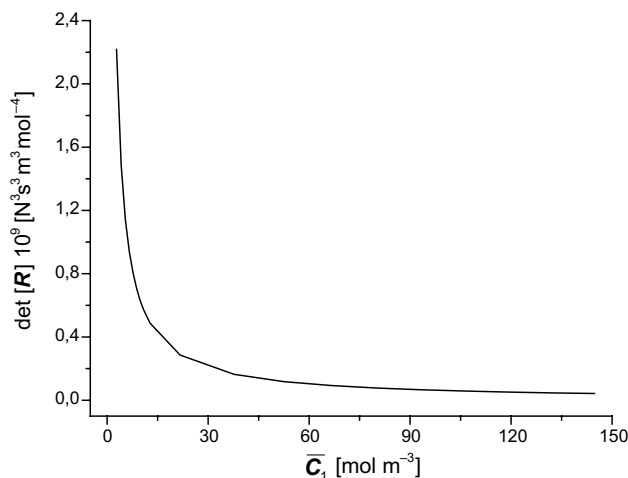
Ryc. 4. Graficzna ilustracja zależności $R_{23} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika R_{23} obliczono na podstawie równania (18)

Fig. 4. Graphic illustration of dependence $R_{23} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ 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 R_{23} were calculated based on equation (18)



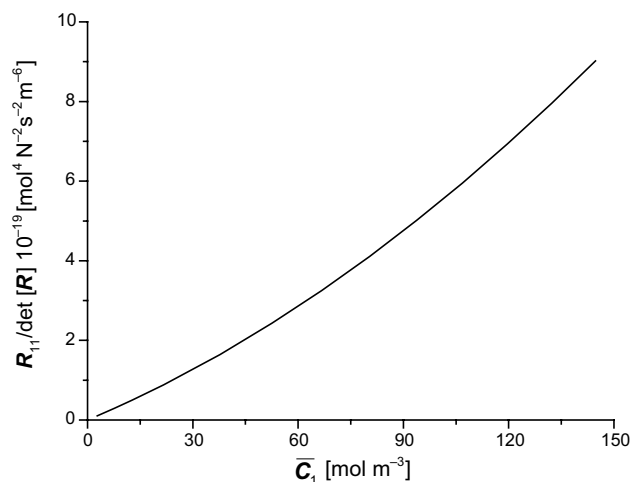
Ryc. 5. Graficzna ilustracja zależności $R_{22} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika R_{31} obliczono na podstawie równania (19)

Fig. 5. Graphic illustration of dependence $R_{21} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ 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 R_{31} were calculated based on equation (19)



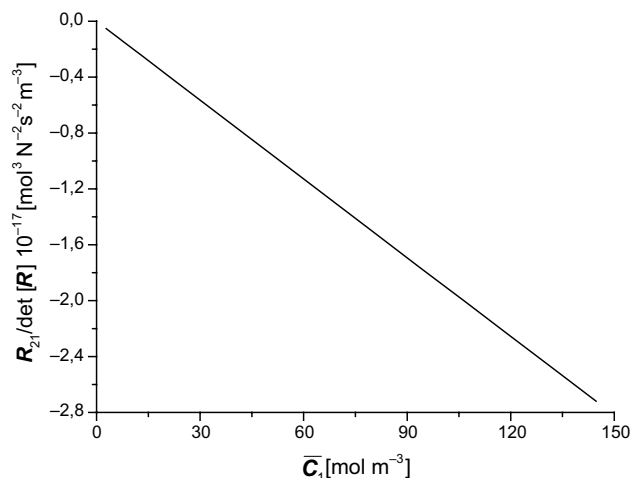
Ryc. 6. Graficzna ilustracja zależności $\det[R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika R_{11} obliczono na podstawie równania (23)

Fig. 6. Graphic illustration of dependence $\det[R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ for solutions consisting of solvent and two dissolved substances labeled with two indexes „1” and „2”. The concentration of substance „2” was constant. Values of the coefficient R_{11} were calculated based on equation (23)



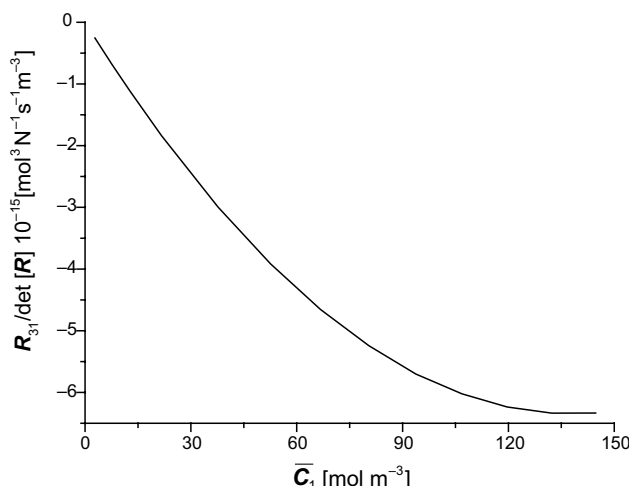
Ryc. 7. Graficzna ilustracja zależności $R_{11}/\det[R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”

Fig. 7. Graphic illustration of dependence $R_{11}/\det[R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ for solutions consisting of solvent and two dissolved substances labeled with two indexes „1” and „2”



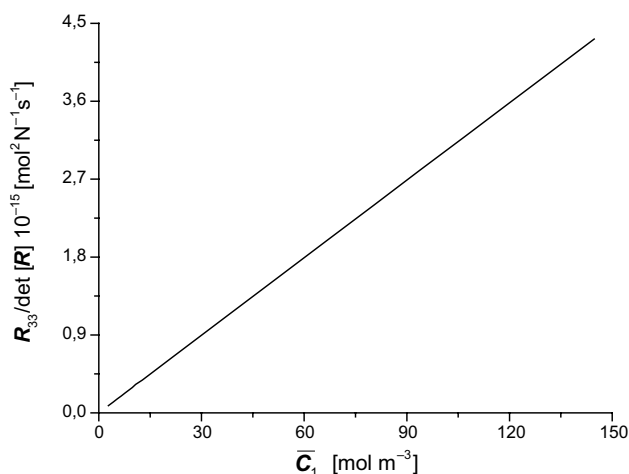
Ryc. 8. Graficzna ilustracja zależności $R_{11}/\det[R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”

Fig. 8. Graphic illustration of dependence $R_{11}/\det[R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ for solutions consisting of solvent and two dissolved substances labeled with two indexes „1” and „2”



Ryc. 9. Graficzna ilustracja zależności $R_{31}/\det[R] = f(\bar{C}_1)$ $\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”

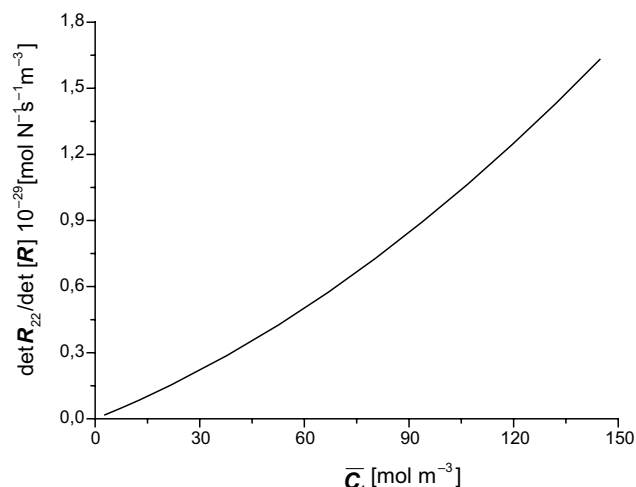
Fig. 9. Graphic illustration of dependence $R_{31}/\det[R] = f(\bar{C}_1)$ $\bar{C}_2 = \text{const.}$ for solutions consisting of solvent and two dissolved substances labeled with two indexes „1” and „2”



Ryc. 10. Graficzna ilustracja zależności $R_{33}/\det[R] = f(\bar{C}_1)$ $\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”

Fig. 10. Graphic illustration of dependence $R_{33}/\det[R] = f(\bar{C}_1)$ $\bar{C}_2 = \text{const.}$ for solutions consisting of solvent and two dissolved substances labeled with two indexes „1” and „2”

lulozy wynosi: $L_p = 4,9 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\sigma_1 = 0,068$, $\sigma_2 = 0,025$, $\omega_{11} = 0,8 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\omega_{12} = 0,81 \times 10^{-13} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $\omega_{22} = 1,43 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $\omega_{21} = 1,63 \times 10^{-12} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [22]. Przytoczone wartości wskazują, że owa membrana wykazuje cechy selektywności, ponieważ $L_p > 0$, $0 < \sigma_1 < 1$, $0 < \sigma_2 < 1$ oraz $\omega_{22} > \omega_{11} > \omega_{21} > \omega_{12} > 0$. Wykorzystując powyższe dane, założenia dotyczące



Ryc. 11. Graficzna ilustracja zależności $\det[R_{22}]/\det[R] = f(\bar{C}_1)$ $\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”

Fig. 11. Graphic illustration of dependence $\det[R_{22}]/\det[R] = f(\bar{C}_1)$ $\bar{C}_2 = \text{const.}$ for solutions consisting of solvent and two dissolved substances labeled with two indexes „1” and „2”

parametrów L_p , σ_1 , σ_2 , ω_{11} , ω_{22} , ω_{21} i ω_{12} oraz równania (13)-(21) obliczono wartości współczynników macierzowych R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{31} , R_{32} i R_{33} .

Wykonane obliczenia pokazują, że wartość współczynników R_{12} i R_{31} jest niezależna od stężenia roztworów, a zatem stała i wynosi odpowiednio $R_{12} = -1,034 \times 10^9 \text{ N s mol}^{-1}$ oraz $R_{13} = -6,06 \times 10^{10} \text{ N s mol}^{-1}$. Z uwagi na przyjętą konwencję obliczania współczynników danych równaniami (13)-(21), stałe wartości przyjmują także współczynniki R_{32} i R_{33} . Obliczone na podstawie równań (20) i (21) wartości tych współczynników wynoszą $R_{32} = -3,78 \times 10^4 \text{ N s m}^3 \text{ mol}^{-1}$ i $R_{33} = -1,85 \times 10^7 \text{ N s m}^3 \text{ mol}^{-2}$. Wartości pozostałych współczynników, tj. współczynników R_{11} , R_{21} , R_{22} , R_{23} i R_{13} , są zależne od średniego stężenia roztworów w membranie (\bar{C}_1), na co wskazują wykresy przedstawione na rycinach 1-5. Przedstawiona na rycinie 1 charakterystyka $R_{11} = f(\bar{C}_1)$ $\bar{C}_2 = \text{const.}$ pokazuje, że wartość współczynnika R_{11} rośnie liniowo ze wzrostem wartości \bar{C}_1 i jest dodatnia w całym zakresie badanych \bar{C}_1 . Z kolei charakterystyka $R_{21} = f(\bar{C}_1)$ $\bar{C}_2 = \text{const.}$ przedstawiona na rycinie 2 pokazuje, że wartości współczynnika R_{21} są ujemne i maleją hiperbolicznie w całym zakresie \bar{C}_1 . Z charakterystyki $R_{22} = f(\bar{C}_1)$ $\bar{C}_2 = \text{const.}$ przedstawionej na rycinie 3 wynika, że wartości współczynnika R_{22} są dodatnie w całym zakresie \bar{C}_1 oraz, że wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 , wartości współczynnika R_{22} maleją hiperbolicznie.

W przeciwieństwie do poprzednio omawianych zależności, przedstawiona na rycinie 4 charakterystyka $R_{22} = f(\bar{C}_1)$ $\bar{C}_2 = \text{const.}$ jest typu nasyceniowego, a wartości R_{23} są ujemne w całym zakresie \bar{C}_1 . Oznacza to, że wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 , wartość R_{23} rośnie

Tabela 1. Minory przynależne do elementów R_{11} , R_{21} , R_{31} , R_{12} , R_{22} , R_{32} , R_{13} , R_{23} i R_{33} .

Table 1. Minors belonging to the elements R_{11} , R_{21} , R_{31} , R_{12} , R_{22} , R_{32} , R_{13} , R_{23} i R_{33} .

Element przynależny	Minor
R_{11}	$\det [R_{11}] = \det \begin{bmatrix} R_{22} & R_{23} \\ R_{32} & R_{33} \end{bmatrix}$
R_{21}	$\det [R_{21}] = \det \begin{bmatrix} R_{12} & R_{13} \\ R_{32} & R_{33} \end{bmatrix}$
R_{31}	$\det [R_{31}] = \det \begin{bmatrix} R_{12} & R_{13} \\ R_{22} & R_{23} \end{bmatrix}$
R_{12}	$\det [R_{12}] = \det \begin{bmatrix} R_{21} & R_{23} \\ R_{31} & R_{33} \end{bmatrix}$
R_{22}	$\det [R_{22}] = \det \begin{bmatrix} R_{11} & R_{13} \\ R_{31} & R_{33} \end{bmatrix}$
R_{32}	$\det [R_{32}] = \det \begin{bmatrix} R_{11} & R_{13} \\ R_{21} & R_{23} \end{bmatrix}$
R_{13}	$\det [R_{13}] = \det \begin{bmatrix} R_{21} & R_{13} \\ R_{31} & R_{23} \end{bmatrix}$
R_{23}	$\det [R_{23}] = \det \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{31} & R_{32} \end{bmatrix}$
R_{33}	$\det [R_{33}] = \det \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{31} & R_{22} \end{bmatrix}$

asymptotycznie, tzn. zmierza do wartości ustalonej dla większych wartości \bar{C}_1 . Na rycinie 5 przedstawiono charakterystykę $R_{22} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$, która jest liniowa dla całego zakresu \bar{C}_1 . Z tej ryciny wynika, że ujemne wartości R_{13} rosną wraz ze wzrostem \bar{C}_1 . Korzystając z równania (23) wykonano także obliczenia wyznacznika macierzy $[R]$. Wyniki obliczeń przedstawia krzywa zamieszczona na rycinie 6. Z przebiegu krzywej przedstawionej na tej rycinie wynika, że wraz ze wzrostem \bar{C}_1 wartość $\det [R]$ maleje hiperbolicznie. Należy zaznaczyć, że $\det [R]$ można również obliczyć stosując zasady znane z algebry macierzy.

Obliczmy teraz relację między współczynnikami R_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) i $\det [R]$. Jak już wspomniano w poprzednim rozdziale, współczynniki R_{ij} są zarówno samodzielnymi współczynnikami, jak i elementami przynależnymi, brany pod uwagę przy wyznaczaniu minorów $\det [R]$. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że wszystkie ilorazy R_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) i $\det [R]$ są zależne liniowo lub nieliniowo od średniego stężenia \bar{C}_1 , przy ustalonej wartości \bar{C}_2 .

Na kolejnych rycinach przedstawimy wybrane zależności $R_{ij}/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ Na rycinie 7 przed-

stawiono graficznie obliczone wartości ilorazu R_{11} i $\det [R]$. Krzywa zamieszczona na tej rycinie i ilustrująca zależność $R_{11}/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ jest półparabolą. Oznacza to, że wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 wartość $R_{11}/\det [R]$ rośnie nieliniowo i przyjmuje wartości dodatnie. Zależności $R_{12}/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$, $R_{13}/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ oraz $R_{32}/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ przyjmują wartości ujemne, liniowo malejące wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 . Na rycinie 8 przedstawiono charakterystykę $R_{21}/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ Zależność $R_{23}/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ także przyjmuje wartości ujemne, ale liniowo rosnące wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 . W przypadku zależności $R_{31}/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ jej wartości są także ujemne, ale nieliniowo malejące ze wzrostem wartości \bar{C}_1 . Tę zależność przedstawiono na rycinie 9. Zależność $R_{22}/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ przyjmuje wartości dodatnie, liniowo malejące wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 . Z kolei przedstawiona na rycinie 10, zależność $R_{33}/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ zawiera wartości dodatnie, liniowo rosnące wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 , przy ustalonej wartości \bar{C}_2 .

Obliczmy teraz relację między minorami $\det [R_{ij}]$ ($i, j \in \{1, 2\}$) i $\det [R]$. W tym celu obliczymy odpowiednie ilorazy minorów zestawionych w tabeli 1 i $\det [R]$, zgodnie z zasadami algebry macierzy [19]. Obliczmy dla przykładu minor przynależny do elementu R_{11} (vide tabela). Zgodnie z zasadami obliczania wyznacznika macierzy kwadratowej mamy $\det [R_{11}] = R_{22}R_{33} - R_{32}R_{23}$. Z obliczeń wynika, że $\det [R_{11}]/\det [R] = 3,73 \times 10^{25} \text{ m}^3 \text{ mol N}^{-2} \text{ s}^{-2}$ oraz, że $\det [R_{31}]/\det [R] = 12,24 \times 10^{28} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Oznacza to, że wartości tych ilorazów są stałe w całym zakresie \bar{C}_1 , z dokładnością do drugiej cyfry znaczącej. Wykonane obliczenia pokazują, że zależności $\det [R_{23}]/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$, $\det [R_{32}]/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$, $\det [R_{12}]/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ oraz $\det [R_{32}]/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ przyjmują wartości ujemne, liniowo malejące wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 . Z kolei zależności $\det [R_{13}]/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ oraz $\det [R_{33}]/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ przyjmują wartości dodatnie, liniowo rosnące wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 . Jedynie zależność $\det [R_{22}]/\det [R] = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ przyjmuje wartości dodatnie nieliniowo rosnące wraz ze wzrostem \bar{C}_1 , przy ustalonej wartości \bar{C}_2 , co ilustruje krzywa przedstawiona na rycinie 11. Owa krzywa jest półparabolą, podobną do krzywej przedstawionej na rycinie 7.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Wyznacznik macierzy $[R]$ przyjmuje wartości dodatnie, malejące hiperbolicznie wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 przy ustalonej wartości \bar{C}_2 .
2. Wartości współczynników Peusnera R_{ij} oraz ilorazów $R_{ij}/\det [R]$ i $\det [R_{ij}]/\det [R]$ są stałe i ujemne

- (R_{12} , R_{31} , R_{32} , R_{33}), stałe i dodatnie ($\det [R_{11}]/\det [R]$, $\det [R_{31}]/\det [R]$) dodatnie (R_{11} , $R_{33}/\det [R]$, $\det [R_{13}]/\det [R]$, $\det [R_{33}]/\det [R]$) lub ujemne (R_{31}) rosnące liniowo wraz ze wzrostem wartości średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie (\bar{C}_1) przy ustalonej wartości drugiego (\bar{C}_2). Są też ujemne (R_{21} , $R_{31}/\det [R]$) lub dodatnie (R_{22}), malejące hiperbolicznie wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 , przy ustalonej wartości \bar{C}_2 a także ujemne (R_{23}), rosnące hiperbolicznie wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 przy ustalonej wartości \bar{C}_2 .
3. Ilorazy $R_{12}/\det [R]$, $R_{21}/\det [R]$, $R_{13}/\det [R]$, $R_{32}/\det [R]$, $\det [R_{21}]/\det [R]$, $\det [R_{12}]/\det [R]$, $\det [R_{21}]/\det [R]$, $\det [R_{32}]/\det [R]$, $\det [R_{23}]/\det [R]$ przyjmują wartości ujemne i malejące liniowo wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 przy ustalonej wartości \bar{C}_2 .
 4. Wartości ilorazu $R_{23}/\det [R]$ są ujemne i rosnące liniowo, a ilorazu $R_{22}/\det [R]$ – dodatnie i malejące liniowo wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 przy ustalonej wartości \bar{C}_2 .
 5. Krzywe ilustrujące zależności $R_{11}/\det [R] = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ i $\det [R_{11}]/\det [R] = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ są półparabolami leżącymi w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych.
 6. Sieciowa postać równań K-K zawierająca współczynniki Peusnera R_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), jest kolejnym narzędziem nadającym się do badania transportu membranowego. Współczynniki R_{11} , R_{21} , R_{22} , R_{23} i R_{13} są czułe na skład i stężenie roztworów rozdzielanych przez membranę polimerową.

Literatura

- [1] **Peusner L.**: The principles of network thermodynamics and biophysical applications. Ph D Thesis, Harvard Univ., Cambridge, 1970.
- [2] **Ślęzak A.**: Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu w mikroukładach: transport jednorodnych roztworów nieelektrolitów przez membranę polimerową. Polim. Med. (2011), 41, 29–41.
- [3] **Peusner L.**: Studies in network thermodynamics. Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [4] **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.
- [5] **Peusner L.**: Topological derivation of nonlinear convection-diffusion equation using network theory. Phys. Rev. A (1983), 28, 3565–3567.
- [6] **Peusner L.**: Hierarchies of irreversible energy conversion systems. II. Network derivation of linear transport equations. J. Theoret. Biol. (1985), 115, 319–335.
- [7] **Ślęzak A.**: Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu membranowego: ocena współczynników oporowych membrany polimerowej w warunkach polaryzacji stężeniowej. Polim. Med. (2011), 41, 41–51.
- [8] **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.
- [9] **Peusner L.**: Network representation yielding the evolution of Brownian motion with multiple particle interaction. Phys. Rev. (1985), 32, 1237–1238.
- [10] **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.
- [11] **Peusner L.**: Space-time 'bond', electromagnetism and graphs. Disc. Appl. Math. (1988), 19, 305–313.
- [12] **Peusner L.**: A graph topological representation of melody scores. Leonardo Music J. (2002), 12, 33–40.
- [13] **Ślęzak A., Grzegorzczyn S., Batko K. M.**: Resistance coefficients of polymer membrane with concentration polarization. Transp. Porous Med. (2012), 95, 151–170.
- [14] **Ślęzak A.**: Opis transportu membranowego przy pomocy termodynamiki Peusnera: relacje między współczynnikami R_{ik} , L_{ik} , H_{ik} i P_{ik} . Polim. Med. (2011), 41, 57–61.
- [15] **Katchalsky A., Curran P.F.**: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics. Harvard Univ. Press, Cambridge, 1965.
- [16] **Kargol M., Przestalski S., Suchanek G.**: Practical description of passive transport through membranes separating multi-component solutions. Studia Biophys. (1987), 121, 143–152.
- [17] **Ślęzak A.**: Modyfikacja relacji Katchalsky'ego między efektywnym i rzeczywistym współczynnikiem przepuszczalności solutu przez membranę polimerową. Polim. Med. (2011), 41, 63–69.
- [18] **Jasik-Ślęzak J., Olszówka K. M., Ślęzak A.**: Ocena wartości współczynnika osmotycznego van't Hoffa w warunkach polaryzacji stężeniowej układu membranowego. Polim. Med. (2011), 41, 49–55.
- [19] **Suchanek G.**: Mechanistic equations for multicomponent solutions. Gen. Physiol. Biophys. (2006), 25, 53–63.
- [20] **Trajdos T.**: Matematyka cz. III., Wyd. N-T, Warszawa 1974.
- [21] **Ślęzak A.**: Zastosowanie termodynamiki sieciowej Peusnera do interpretacji biernego transportu membranowego binarnych roztworów nieelektrolitów: ocena współczynników P_{ij} membrany polimerowej w warunkach polaryzacji stężeniowej. Polim. Med. (2011), 41, 61–71.
- [22] **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