

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

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

3. Ocena współczynników Peusnera H_{ij} membrany polimerowej

Network form of the Kedem-Katchalsky equations for ternary non-electrolyte solutions.

3. Evaluation of H_{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. Poprzez symetryczną lub hybrydową transformację, równania Kedem-Katchalsky'ego (K-K) dla roztworów ternarnych można przekształcić do symetrycznych (R_{ij} lub L_{ij}) lub hybrydowych (zawierających współczynniki H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{ij}) postaci sieciowych.

Cel. Wyprowadzenie sieciowej postaci równań K-K dla jednorodnych ternarnych roztworów nieelektrolitów zawierających współczynniki Peusnera H_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), oraz obliczenie tych współczynników dla roztworów zawierających rozpuszczalnik i dwie substancje rozpuszczone, oraz ich porównanie ze współczynnikami R_{ij} i L_{ij} przedstawionymi w pierwszej i drugiej części pracy (Polim. Med.). Do obliczeń wykorzystano wyznaczone doświadczalnie parametry transportowe, tj. współczynniki przepuszczalności hydraulicznej (L_p), przepuszczalności solutu (ω) i odbicia (σ).

Materiał i metody. Materiałem badawczym była membrana Nephrophan o znanych parametrach transportowych dla wodnych roztworów glukozy i etanolu, a narzędziem badawczym – formalizm termodynamiki sieciowej Peusnera (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 H_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) dla warunków jednorodności roztworów od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie (\bar{C}_1) przy ustalonej wartości drugiego (\bar{C}_2).

Wniosek. Analiza współczynników Peusnera H_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) jest nowym narzędziem, które można zastosować do badania transportu membranowego. Wykonane obliczenia dowiodły, że jedynie współczynniki H_{12} , H_{21} , H_{22} i H_{32} są czułe na stężenie i skład roztworów nieelektrolitów rozdzielanych przez membranę polimerową (Polim. Med. 2013, 43, 2, 111–118).

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

Summary

Introduction. Using symmetrical or hybrid transformation Kedem-Katchalsky membrane transport equations (K-K) for ternary solutions can be transformed to symmetrical (R_{ij} lub L_{ij}) or hybrid (contain coefficients H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} or P_{ij}) network form.

Purpose. Derivation of network form of K-K equations for homogeneous ternary non-electrolyte solutions containing Peusner's coefficients H_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) and calculation of these coefficients for solutions consisting of solvent and two dissolved substances. Moreover comparison of these coefficients with coefficients R_{ij} and L_{ij} presented in the first and second part of the paper (Polim. Med.) was shown. Coefficients H_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) can be calculated on the basis of experimentally determined transport parameters i.e. the hydraulic permeability coefficients (L_p), solute permeability (ω) and reflection (σ).

Materials and methods. The research material was the membrane (Nephrophan) with known parameters for the transport of aqueous solutions of glucose and ethanol and the research tool was the formalism of Peusner's network thermodynamics (PNT) and K-K equation for ternary non-electrolyte solutions.

Results. Using the hybrid transformation of the Peusner's thermodynamic networks, the network form of K-K equations for ternary solution consisting of solvent and two dissolved substances was presented. Dependences of Peusner's coefficients H_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) in the conditions of solutions homogeneity from the average concentration of one component of solution in the membrane (\bar{C}_1) with a constant value of second component (\bar{C}_2).

Conclusion. Analysis of Peusner's coefficients H_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) is a new tool, which can be used for examination of the membrane transport. The calculations proved, that the values of coefficients H_{12} , H_{21} , H_{22} and H_{32} are sensitive to the concentration and composition of the non-electrolyte solutions separated by the polymer membrane (**Polim. Med.** 2013, 43, 2, 111–118).

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

Wprowadzenie

Transporty membranowe, należące do grupy podstawowych zjawisk zachodzących w przyrodzie, mogą odbywać się zarówno w sposób spontaniczny jak i wymuszony. Warunkiem pojawienia się owych transportów jest wygenerowanie odpowiednich sił napędowych [1–16]. Sławne równania Kedem-Katchalsky'ego (K-K) należą do grupy podstawowych narzędzi badawczych transportów membranowych. Równania te mają charakter deterministyczny i mogą być stosowane do badania transportów roztworów o różnym składzie i różnych właściwościach fizykochemicznych zarówno w wersji klasycznej jak i transformowanej [1, 2]. Transformowane równania K-K można otrzymać, przekształcając w sposób symetryczny lub hybrydowy sieci termodynamiczne Peusnera [2–4].

Podstawowe zasady owych czynności dla warunków homogeniczności roztworów składających się z rozpuszczalnika i rozpuszczonej w nim jednej substancji (binarnych), zostały opisane w pracach Peusnera i Ślęzaka [2–4]. Sieciowe postaci równań Kedem-Katchalsky'ego zastosowano także do badania procesów transportu binarnych roztworów nieelektrolitycznych w warunkach polaryzacji stężeniowej [5, 6]. Owe równania otrzymano przy pomocy symetrycznych transformacji sieci termodynamicznych Peusnera.

W poprzednich pracach autorów, równania K-K poddano symetrycznej transformacji przy pomocy sieci termodynamicznych Peusnera i otrzymano sieciowe postaci równań K-K, zawierające dla ternarnych (zawierających rozpuszczalnik i dwie rozpuszczone w nim substancje nieelektrolityczne) roztworów nieelektrolitów w warunkach homogeniczności roztworów, współczynniki R_{ij} lub L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) [7, 8].

W pracach tych poddano rozważaniu przypadek dwukierunkowego dwuportu termodynamiki sieciowej Peusnera dla trzech bodźców i trzech strumieni, który jest rozwinięciem klasycznego dwuportu Peusnera [2, 3]. Ów dwuport posiada pojedyncze wejścia dla: przepływu J_1 i sprzężonej z nim siły X_1 , przepływu J_2 i sprzężonej z nim siły X_2 oraz przepływu J_3 i sprzężonej z nim siły X_3 . Podobnie jak w przypadku dwóch przepływów (J_1, J_2) i sprzężonych z nimi dwóch bodź-

ców (X_1, X_2), w przypadku transformacji symetrycznych sieci termodynamicznych Peusnera, możliwe są dwie kombinacje przepływami J_1, J_2 i J_3 oraz sprzężonymi z tymi przepływami bodźcami X_1, X_2 i X_3 , dające współczynniki R_{ij} lub L_{ij} [2–8]. W przypadku transformacji hybrydowych przepływów J_1, J_2 i J_3 oraz sprzężonych z tymi przepływami bodźców X_1, X_2 i X_3 , można otrzymać sześć kombinacji równania macierzowego, zawierających współczynniki H_{ij} , N_{ij} , M_{ij} , P_{ij} , S_{ij} i W_{ij} . W obecnej pracy zajmujemy się pierwszą transformacją hybrydową, której konsekwencją jest następujące równanie macierzowe

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

W związku z tym obecna praca dotyczy aplikacji klasycznych równań K-K, do hybrydowej transformacji sieci termodynamicznych Peusnera, mającej na celu otrzymanie sieciowej postaci równań K-K, zawierających współczynniki H_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) dla ternarnych roztworów nieelektrolitów w warunkach jednorodności roztworów. Te współczynniki występują w macierzy trzeciego stopnia współczynników Peusnera $[H]$. W pracy zostaną przedyskutowane następujące zagadnienia. W pierwszej części zostanie przedstawiona PNT transportu membranowego dla warunków homogeniczności ternarnych roztworów nieelektrolitów oraz sposób wyprowadzenia sieciowej postaci równań K-K przy pomocy hybrydowej transformacji sieciowej. W drugiej części przedstawione zostaną wyniki obliczeń zależności współczynników Peusnera H_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie (\bar{C}_1) przy ustalonej wartości drugiego (\bar{C}_2). Na podstawie wykonanych obliczeń można dokonać oceny właściwości transportowych membrany polimerowej Nephrophan dla roztworów, zawierających dwie substancje nie-elektrolityczne rozpuszczone w wodzie, przy pomocy współczynników Peusnera H_{11} , H_{12} , H_{13} , H_{21} , H_{22} , H_{23} , H_{31} , H_{32} i H_{33} .

Opis transportu membranowego w warunkach jednorodności ternarnych roztworów nieelektrolitów

Podobnie jak w poprzednich pracach autorów, rozważać będziemy transport membranowy w układzie, w którym membrana (M) posiadająca cechy izotropowości, symetryczności, elektroodbojności i selektywności dla wody i rozpuszczonych w niej dwóch substancji, jest ustawiona w płaszczyźnie wertykalnej [7, 8]. Membrana rozdziela przedziały (l) i (h) wypełnione homogennymi (mieszanymi mechanicznie) roztworami tych samych substancji, których stężenia w chwili początkowej wynoszą C_{kh} i C_{kl} ($C_{kh} > C_{kl}$, $k = 1, 2$). Zakładamy, że założenie o homogeniczności roztworów jest spełnione w całej objętości roztworów, w tym także na powierzchni styku tych roztworów z membraną. Należy zaznaczyć, że rozważać będziemy jedynie stacjonarne i izotermiczne procesy transportu membranowego.

Do opisu procesów transportu w tak zdefiniowanym układzie membranowym zostanie zastosowany formalizm Kedem-Katchalsky'ego [1]. W owym formalizmie właściwości transportowe membrany są określone przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_1 , σ_2) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej (ω_{11} , ω_{22} , ω_{21} , ω_{12}), a strumień objętościowy i strumienie substancji rozpuszczonych przez membranę – odpowiednio przez J_v , J_{s1} i J_{s2} . Owe strumienie można wyrazić przez równania K-K, przyjmując dla ternarnych roztworów nieelektrolitów następującą postać [1, 9, 10, 12–16]

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

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

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

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

Stosunkowo proste przekształcenia algebraiczne, po skorzystaniu z równania (1), pozwalają przekształcić równania (2)–(4) do postaci

$$\Delta P - \Delta \pi_1 - \Delta \pi_2 = \frac{J_v}{L_p} - \bar{C}_1 (1 - \sigma_1) \frac{\Delta \pi_1}{\bar{C}_1} - \bar{C}_2 (1 - \sigma_2) \frac{\Delta \pi_2}{\bar{C}_2}$$

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

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

Powyższe trzy równania stanowią jedną z postaci równań Kedem-Katchalsky'ego, otrzymaną przy pomocy hybrydowej transformacji sieci termodynamicznych Peusnera. Owe równania, opisujące transport ternarnych roztworów nieelektrolitów w warunkach ich jednorodności, można również zapisać w postaci równania macierzowego

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

W równaniu tym współczynniki H_{11} , H_{12} , H_{13} , H_{21} , H_{22} , H_{23} , H_{31} , H_{32} i H_{33} tworzą macierz współczynników Peusnera $[H]$. Porównanie równań (5)–(7) z równaniem (8) daje następujące zależności

$$H_{11} = \frac{1}{L_p} \quad (9)$$

$$H_{12} = -\bar{C}_1 (1 - \sigma_1) \quad (10)$$

$$H_{13} = -\bar{C}_2 (1 - \sigma_2) \quad (11)$$

$$H_{21} = \bar{C}_1 (1 - \sigma_1) = -H_{12} \quad (12)$$

$$H_{22} = \bar{C}_1 \omega_{11} \quad (13)$$

$$H_{23} = \bar{C}_2 \omega_{12} \quad (14)$$

$$H_{31} = \bar{C}_2 (1 - \sigma_2) = -H_{13} \quad (15)$$

$$H_{32} = \bar{C}_1 \omega_{21} \quad (16)$$

$$H_{33} = \bar{C}_2 \omega_{22} \quad (17)$$

Peusner wykazał, że w termodynamice sieciowej, w przeciwieństwie do termodynamiki Onsagera, nie ma wymogu spełnienia relacji symetrii współczynników

diagonalnych, tj. relacji $H_{ij} = H_{ji}$ ($i \neq j$) [2,3]. W związku z tym, z równań (10)-(12) i (14)-(16), mamy $H_{12} = -H_{21}$, $H_{13} = -H_{31}$ oraz $H_{23} \neq H_{32}$. Ponadto, z równań (9)-(17) wynika, że jedynie wartość współczynników H_{11} jest niezależna od stężenia.

Obliczymy teraz wyznacznik macierzy $[H]$, korzystając z algorytmów algebry macierzy [17]. Zgodnie z owymi algorytmami mamy $\det [H] = H_{11}(H_{22}H_{33} - H_{23}H_{32}) + H_{12}(H_{23}H_{31} - H_{21}H_{33}) + H_{13}(H_{21}H_{32} - H_{22}H_{31})$. Uwzględniając wyrażenia (9)-(17) możemy napisać

$$\det[H] = \bar{C}_1 \bar{C}_2 [\alpha_1 + \bar{C}_2 (1 - \sigma_2) \alpha_2 + \bar{C}_1 (1 - \sigma_1) \alpha_3] \quad (18)$$

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

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

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

Jak widać $\det [H]$ jest wyznacznikiem trzeciego stopnia. W związku z tym posiada on dziewięć minorów przynależnych do elementów H_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$).

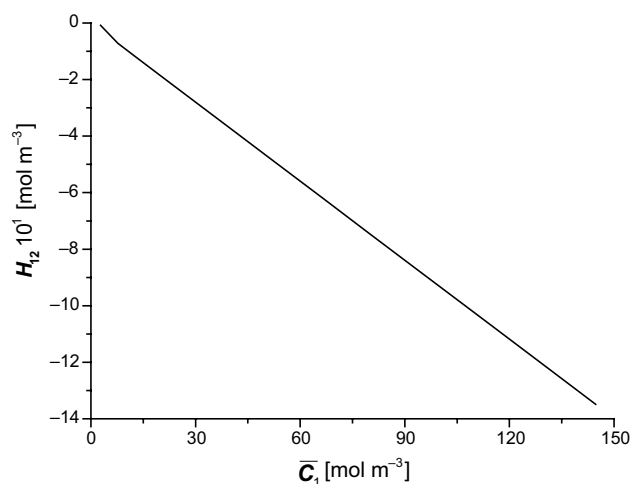
Wyniki obliczeń i dyskusja

Wzorując się na algorytmie przedstawionym w poprzednich pracach autorów, obliczono stężeniowe zależności współczynników H_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) dla membrany polimerowej Nephrophan i roztworów ternarnych składających się z rozpuszczalnika (wody), substancji oznaczonej indeksem „1” i substancji oznaczonej indeksem „2” [7,8]. Obliczenia współczynników H_{11} , H_{12} , H_{13} , H_{21} , H_{22} , H_{23} , H_{31} , H_{32} i H_{33} wykonano na podstawie wyrażeń (9)-(17). Do obliczeń przyjęto, że wartość stężenia substancji „1” w przedziale h zmienia się w zakresie od $C_{1h} = 1 \text{ mol m}^{-3}$ do $C_{1h} = 1001 \text{ mol m}^{-3}$, natomiast wartość stężenia substancji „2” w przedziale h była stała i wynosiła $C_{2h} = 201 \text{ mol m}^{-3}$. Z kolei stężenie składników „1” i „2” znajdujących się w przedziale l było stałe i wynosiło $C_{1l} = C_{2l} = 1 \text{ mol m}^{-3}$. W równaniach (9)-(17) występują współczynniki praktyczne transportu membranowego, tj. 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). Wartość tych współczynników dla membrany Nephrophan, wodnych roztworów glukozy (indeks 1) i wodnych roztworów etanolu (indeks 2) 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 $\omega_{21} = 1,63 \times 10^{-12} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [18].

Przeprowadzone obliczenia pokazują, że wartość współczynnika H_{11} jest niezależna od stężenia i wynosi $H_{11} = 2,04 \times 10^{11} \text{ N s m}^{-3}$. Z uwagi na przyjęty algorytm obliczania współczynników H_{13} , H_{31} , H_{23} i H_{33} , w oparciu o równania (11), (14), (15) i (17), owe współczynniki przyjmują także stałe wartości: $H_{13} = -36,77 \text{ mol m}^{-3}$, $H_{31} = 36,77 \text{ mol m}^{-3}$, $H_{23} = 3,05 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$ i $H_{33} = 5,39 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Wartości

pozostałych współczynników, tj. współczynników H_{12} , H_{21} , H_{22} i H_{32} są zależne od stężenia roztworów, o czym decydują równania (10), (12), (13) i (16) i świadczą wykresy przedstawione na rycinach 1–4. Z przedstawionej na rycinie 1 charakterystyki $H_{12} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ wynika, że wartość współczynnika H_{12} maleje liniowo ze wzrostem wartości \bar{C}_1 w całym zakresie badanych \bar{C}_1 . Z kolei przedstawiona na rycinie 2 charakterystyka $H_{21} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ pokazuje, że wartości współczynnika H_{21} rosną liniowo wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 . Z charakterystyki $H_{22} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ przedstawionej na rycinie 3 wynika, że wartości współczynnika H_{22} rosną liniowo wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 . Podobnie jak poprzednia zależność, charakterystyka $H_{22} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ jest także liniowa.

Dokonyamy teraz porównania współczynników H_{ij} ze współczynnikami R_{ij} i L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), obliczając ilorazy H_{ij}/R_{ij} i H_{ij}/L_{ij} . Wyrażenia opisujące współczynniki R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{31} , R_{32} i R_{33} oraz współczynniki L_{11} , L_{12} , L_{13} , L_{21} , L_{22} , L_{23} , L_{31} , L_{32} i L_{33} przedstawiono w poprzednich pracach autorów [7, 8]. Z kolei współczynniki H_{11} , H_{12} , H_{13} , H_{21} , H_{22} , H_{23} , H_{31} , H_{32} i H_{33} dane są przez wyrażenia (9)-(17). Wykonując odpowiednie przekształcenia algebraiczne można pokazać, że ilorazy H_{ij}/R_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), w których współczynniki H_{ij} i R_{ij} mają takie same wskaźniki, przyjmują następującą postać



Ryc. 1. Graficzna ilustracja zależności $H_{12} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika H_{12} obliczono na podstawie równania (10).

Fig. 1. Graphic illustration of dependence $H_{12} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ 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. Values of the coefficient H_{12} were calculated on the basis of equation (10).

$$\frac{H_{11}}{R_{11}} = \left[1 + \frac{(1-\sigma_1)^2 \bar{C}_1 \omega_{22} + (1-\sigma_2)^2 \bar{C}_2 \omega_{11} - (1-\sigma_1)(1-\sigma_2)(\bar{C}_2 \omega_{12} - \bar{C}_1 \omega_{21})}{\omega_{11} \omega_{22} - \omega_{12} \omega_{21}} \right]^{-1} \quad (19)$$

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

$$\frac{H_{13}}{R_{13}} = -\frac{\bar{C}_2(1-\sigma_2)(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{21}\omega_{12})}{\omega_{12}(1-\sigma_1) - \omega_{11}(1-\sigma_2)} \quad (21)$$

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

$$\frac{H_{22}}{R_{22}} = \frac{\omega_{11}}{\omega_{22}} \bar{C}_1^2 (\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{21}\omega_{12}) \quad (23)$$

$$\frac{H_{23}}{R_{23}} = \bar{C}_1 \bar{C}_2 (\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{21}\omega_{12}) \quad (24)$$

$$\frac{H_{31}}{R_{31}} = -\frac{\bar{C}_2^2(1-\sigma_2)(\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{21}\omega_{12})}{\omega_{21}\bar{C}_1(1-\sigma_1) - \omega_{11}\bar{C}_2(1-\sigma_2)} \quad (25)$$

$$\frac{H_{32}}{R_{32}} = -\bar{C}_1 \bar{C}_2 (\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{21}\omega_{12}) = -\frac{H_{23}}{R_{23}} \quad (26)$$

$$\frac{H_{33}}{R_{33}} = \frac{\omega_{22}}{\omega_{11}} \bar{C}_2^2 (\omega_{11}\omega_{22} - \omega_{21}\omega_{12}) \quad (27)$$

Z przedstawionych w pracy danych wynika, że dla współczynników przepuszczalności solutu słuszne są następujące relacje: $\omega_{11} > \omega_{21}$, $\omega_{22} > \omega_{12}$, więc, że $\omega_{11}\omega_{22} \gg \omega_{21}\omega_{12}$. W związku z tym wyrażenia (19)-(27) można zapisać w postaci uproszczonej, a mianowicie $H_{11}/R_{11} = [1 + L_p(1-\sigma_1)^2 \bar{C}_1/\omega_{11} + L_p(1-\sigma_2)^2 \bar{C}_2/\omega_{22}]^{-1}$, $H_{12}/R_{12} = H_{21}/R_{21} = \bar{C}_1 \omega_{11}$, $H_{13}/R_{13} = H_{31}/R_{31} = \bar{C}_2 \omega_{22}$, $H_{22}/R_{22} = \bar{C}_1^2 \omega_{11}^2$, $H_{23}/R_{23} = -H_{32}/R_{32} = \bar{C}_1 \bar{C}_2 \omega_{11} \omega_{22}$, $H_{33}/R_{33} = \bar{C}_2^2 \omega_{22}^2$.

Wyrażenia dla ilorazów H_{ij}/L_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), w których współczynniki H_{ij} i L_{ij} mają takie same wskaźniki, można przedstawić w postaci

$$\frac{H_{11}}{L_{11}} = L_p^2 \quad (28)$$

$$\frac{H_{21}}{L_{21}} = \frac{H_{31}}{L_{31}} = -\frac{H_{12}}{L_{12}} = -\frac{H_{13}}{L_{13}} = \frac{1}{L_p} \quad (29)$$

$$\frac{H_{22}}{L_{22}} = \frac{\omega_{11}}{\omega_{11} + L_p(1-\sigma_1)^2 \bar{C}_1} \quad (30)$$

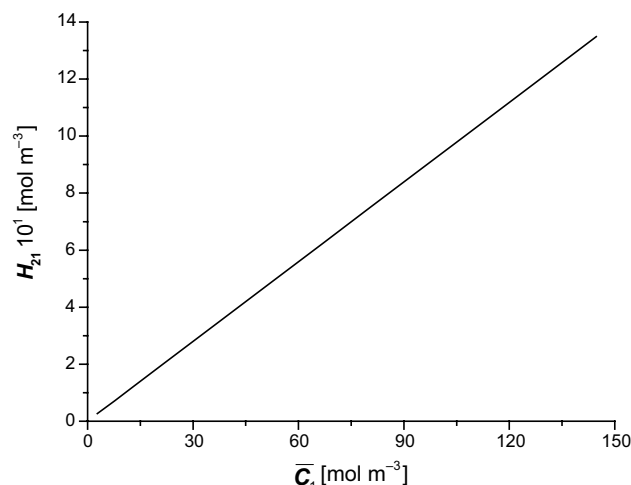
$$\frac{H_{23}}{L_{23}} = \frac{\omega_{12}}{\omega_{12} + L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2) \bar{C}_1} \quad (31)$$

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

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

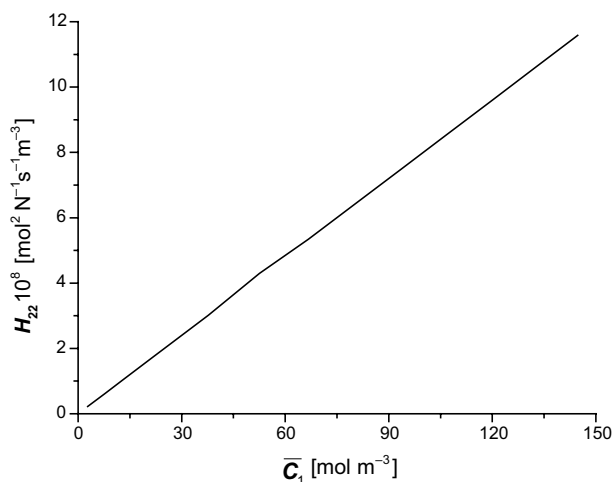
Wyniki obliczeń zależności $H_{ij}/R_{ij} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ oraz $H_{ij}/L_{ij} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), wykonane na podstawie równań (19)-(33) pokazują, że stałe wartości przyjmują: $H_{13}/R_{13} \approx H_{31}/R_{31} = 5,39 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ m}^{-3} \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $H_{33}/R_{33} = 2,91 \times 10^{-8} \text{ mol}^4 \text{ m}^{-6} \text{ N}^{-2} \text{ s}^{-2}$, $H_{11}/L_{11} = 2,4 \times 10^{-24} \text{ m}^6 \text{ N}^{-2} \text{ s}^{-2}$, $H_{21}/L_{21} = H_{31}/L_{31} = -H_{12}/L_{12} = -H_{13}/L_{13} = 0,2 \times 10^{12} \text{ Nsm}^{-3}$, $H_{32}/L_{32} = 9,61 \times 10^{-15}$ oraz $H_{33}/L_{33} = 8,9 \times 10^{-10}$. Pozostałe ilorazy, tj. H_{11}/R_{11} , H_{12}/R_{12} , H_{21}/R_{21} , H_{22}/R_{22} , H_{23}/R_{23} , H_{32}/R_{32} , H_{22}/L_{22} oraz H_{23}/L_{23} są zależne od \bar{C}_1 przy ustalonej wartości \bar{C}_2 co ilustrują wykresy przedstawione na rycinach 5-10.

Na rycinie 5 przedstawiono graficzną ilustrację zależności $H_{11}/R_{11} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$, obliczonej na podstawie równania (19). Owa zależność jest hiperbolą umiejscowioną w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Z kolei zależności $H_{21}/R_{21} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$



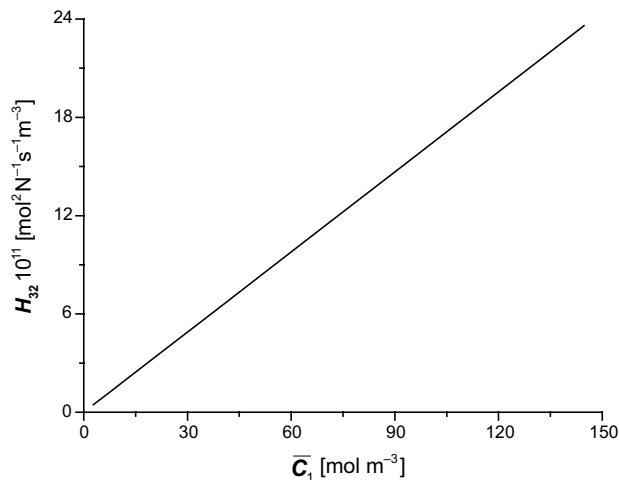
Ryc. 2. Graficzna ilustracja zależności $H_{21} = f(\bar{C}_1) \bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika H_{21} obliczono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

Fig. 2. Graphic illustration of dependence $H_{21} = f(\bar{C}_1) \bar{C}_2 = \text{const.}$ 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 the coefficient H_{21} were calculated on the basis of equation (12).



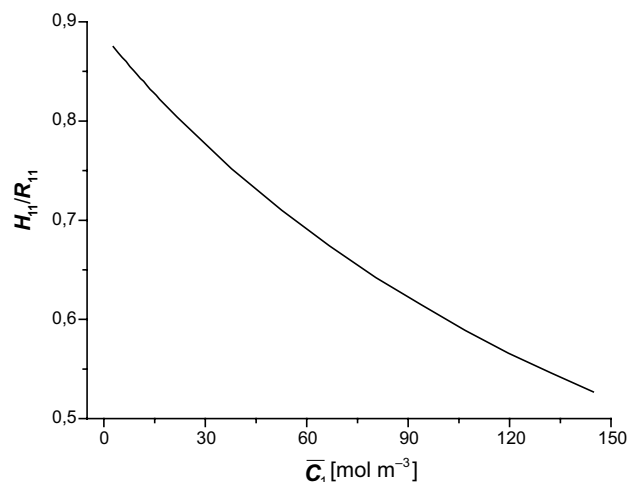
Ryc. 3. Graficzna ilustracja zależności $H_{22} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika H_{22} obliczono na podstawie równania (13).

Fig. 3. Graphic illustration of dependence $H_{22} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ 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 the coefficient H_{22} were calculated on the basis of equation (13).



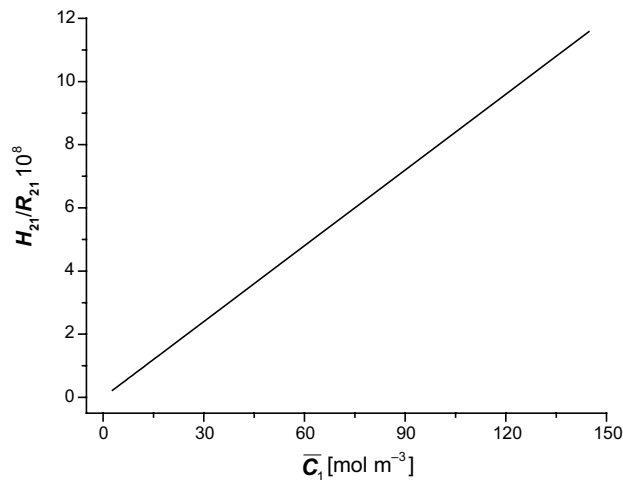
Ryc. 4. Graficzna ilustracja zależności $H_{32} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika H_{32} obliczono na podstawie równania (16).

Fig. 4. Graphic illustration of dependence $H_{32} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ 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 the coefficient H_{32} were calculated on the basis of equation (16).



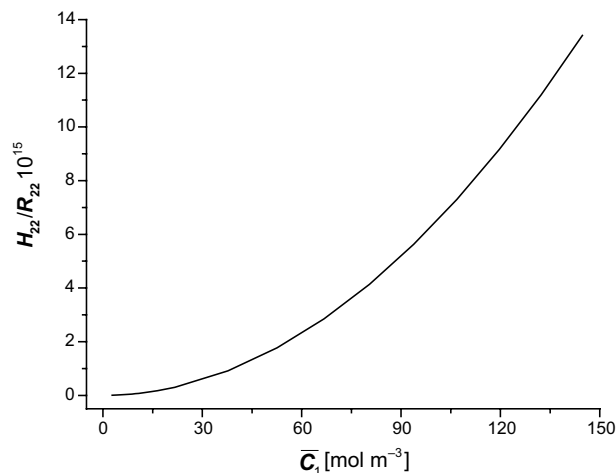
Ryc. 5. Graficzna ilustracja zależności $H_{11} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości H_{11}/R_{11} obliczono na podstawie równania (19).

Fig. 5. Graphic illustration of dependence $H_{11} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ 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 H_{11}/R_{11} were calculated on the basis of equation (19).



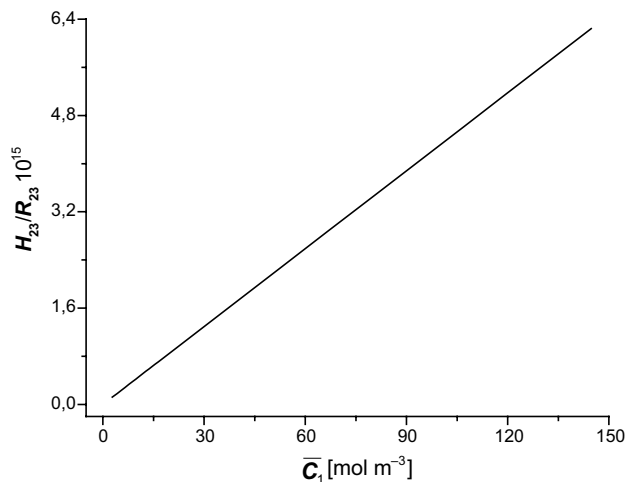
Ryc. 6. Graficzna ilustracja zależności $H_{21} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości H_{21}/R_{21} obliczono na podstawie równania (22).

Fig. 6. Graphic illustration of dependence $H_{21} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ 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 H_{21}/R_{21} were calculated on the basis of equation (22).



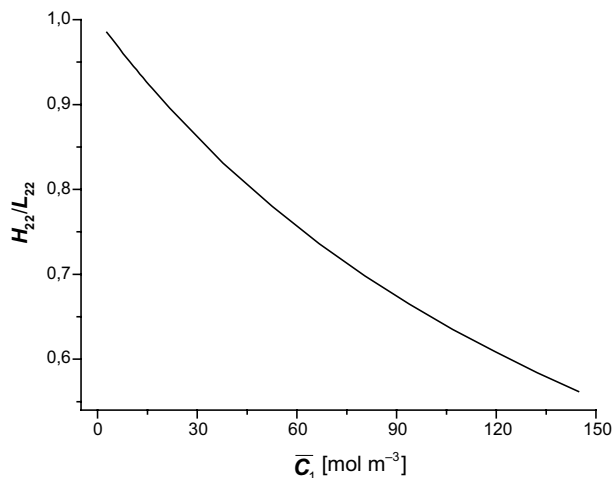
Ryc. 7. Graficzna ilustracja zależności $H_{22} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości H_{22}/R_{22} obliczono na podstawie równania (23).

Fig. 7. Graphic illustration of dependence $H_{22} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ 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 H_{22}/R_{22} were calculated on the basis of equation (23).



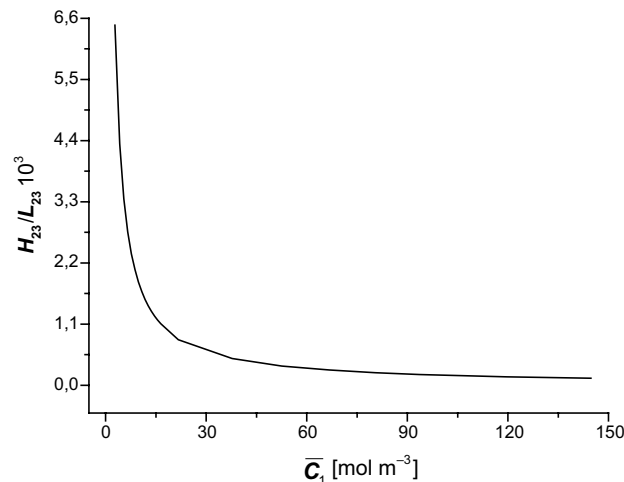
Ryc. 8. Graficzna ilustracja zależności $H_{23} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości H_{23}/R_{23} obliczono na podstawie równania (24).

Fig. 8. Graphic illustration of dependence $H_{23} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ 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 H_{23}/R_{23} were calculated on the basis of equation (24).



Ryc. 9. Graficzna ilustracja zależności $H_{22}/L_{22} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości H_{22}/L_{22} obliczono na podstawie równania (30).

Fig. 9. Graphic illustration of dependence $H_{22}/L_{22} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ 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 H_{22}/L_{22} were calculated on the basis of equation (30).



Ryc. 10. Graficzna ilustracja zależności $H_{23}/L_{23} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości H_{23}/L_{23} obliczono na podstawie równania (31).

Fig. 10. Graphic illustration of dependence $H_{23}/L_{23} = f(\bar{C}_1)\bar{C}_2 = \text{const.}$ 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 H_{23}/L_{23} were calculated on the basis of equation (31).

$H_{23}/R_{23} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$, przedstawione na rycinach 6 i 8 i obliczone odpowiednio na podstawie równań (22) i (24) są liniowe. Parabola jest natomiast zależność $H_{22}/R_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ obliczona na podstawie równania (23) i przedstawiona na rycinie 7. Na rycinach 9 i 10 przedstawiono zależności $H_{22}/L_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ i $H_{23}/L_{23} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$, obliczone odpowiednio na podstawie równań (30) i (31). Krzywe ilustrujące te zależności są hiperbolami. Ponadto hiperbole ilustrujące zależności $H_{22}/L_{22} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ i $H_{11}/R_{11} = f(\bar{C}_1, \bar{C}_2 = \text{const.})$ są do siebie podobne.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Wartości współczynników H_{11} , H_{23} , H_{31} i H_{33} są stałe i dodatnie, a wartość współczynnika H_{13} jest stała i ujemna.
2. Współczynnik H_{12} przyjmuje wartości ujemne, malejące liniowo wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 przy ustalonej wartości \bar{C}_2 .
3. Współczynniki H_{21} , H_{22} i H_{32} przyjmują wartości dodatnie, rosnące liniowo wraz ze wzrostem wartości \bar{C}_1 przy ustalonej wartości \bar{C}_2 .
4. Wartości ilorazów H_{13}/R_{13} , H_{31}/R_{31} , H_{33}/R_{33} , H_{11}/L_{11} , H_{21}/L_{21} , H_{31}/L_{31} , $-H_{12}/L_{12}$, $-H_{13}/L_{13}$, H_{32}/L_{32} i H_{33}/L_{33} są stałe i dodatnie.
5. Wartości ilorazów H_{11}/R_{11} , H_{12}/R_{12} , H_{21}/R_{21} , H_{22}/R_{22} , H_{23}/R_{23} , H_{32}/R_{32} , H_{22}/L_{22} i H_{23}/L_{23} są zależne od \bar{C}_1 przy ustalonej wartości \bar{C}_2 .

Literatura

- [1] Katchalsky A., Curran P.F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics, Harvard Univ. Press, Cambridge, 1965.
- [2] Peusner L.: Studies in network thermodynamics. Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [3] 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.
- [4] Ślęzak A.: Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu w mikroukładach: transport jednorodnych roztworów nieelektrolitów przez membranę polimerową. Polim. Med. (2011), 41, 29–41.
- [5] Ślęzak A., Grzegorzczyn S., Batko K.M.: Resistance coefficients of polymer membrane with concentration polarization. Transp. Porous Med. (2012), 95, 151–170.
- [6] Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Grzegorzczyn S., Ślęzak A.: Membrane Transport in Concentration Polarization Conditions: Network Thermodynamics Model Equations. J. Porous Media (2013)
- [7] Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarych roztworów nieelektrolitów. 1. Ocena współczynników Peusnera R_{ij} membrany polimerowej. Polim. Med. (2013), 43, 2, 93–102.
- [8] Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.: Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarych roztworów nieelektrolitów. 2. Ocena współczynników Peusnera L_{ij} membrany polimerowej. Polim. Med. (2013), 43, 2, 103–109.
- [9] Kargol M., Przestalski S., Suchanek G.: Practical description of passive transport through membranes separating multi-component solutions. Studia Biophys. (1987), 121, 143–152.
- [10] Suchanek G.: Mechanistic equations for multicomponent solutions. Gen. Physiol. Biophys. (2006), 25, 53–63.
- [11] Ślęzak A., Grzegorzczyn S.: Teoretyczna analiza transportu membranowego niejednorodnych roztworów nieelektrolitów: wpływ bodźców termodynamicznych na grubość stężeniowych warstw granicznych w roztworach binarnych. Polim. Med. (2007), 37, 67–79.
- [12] 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.
- [13] Ślęzak A.: Modyfikacja relacji Katchalsky'ego między efektywnym i rzeczywistym współczynnikiem przepuszczalności solutu przez membranę polimerową. Polim. Med. (2011), 41, 63–69.
- [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] Ślęzak A.: Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu w mikroukładach: transport jednorodnych roztworów nieelektrolitów przez membranę polimerową. Polim. Med. (2011), 41, 29–41
- [16] Jasik-Ślęzak J., Ślęzak A.: Relacja między efektywnym i rzeczywistym współczynnikiem przepuszczalności solutu przez membranę polimerową. Polim. Med. (2010), 40, 29–36.
- [17] Trajdos T.: Matematyka cz. III., Wyd. N-T, Warszawa 1974.
- [18] 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