

KORNELIA M. BATKO^{1, A-E}, IZABELLA ŚLĘZAK-PROCHAZKA^{2, A-E}, ANDRZEJ ŚLĘZAK^{3, A-F}

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

8. Ocena współczynników Peusnera P_{ij} membrany polimerowej

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

8. Evaluation of P_{ij} Peusner's Coefficients for Polymeric Membrane

¹ Katedra Informatyki Ekonomicznej, Uniwersytet Ekonomiczny w Katowicach, Katowice, Polska

² Instytut Marketingu, Politechnika Częstochowska, Częstochowa, Polska

³ Katedra Zdrowia Publicznego, Politechnika Częstochowska, Częstochowa, Polska

A – koncepcja i projekt badania; B – gromadzenie i/lub zestawianie danych; C – analiza i interpretacja danych; D – napisanie artykułu; E – krytyczne zrecenzowanie artykułu; F – zatwierdzenie ostatecznej wersji artykułu

Streszczenie

Wprowadzenie. Metody termodynamiki sieciowej Peusnera (PNT) umożliwiają otrzymanie sieciowych postaci równań Kedem-Katchalsky'ego (K–K). Owe równania są konsekwencją symetrycznej i/lub hybrydowej transformacji klasycznej postaci tych równań. Dla ternarnych roztworów nieelektrolitowych, zawierających rozpuszczalnik i dwie substancje rozpuszczone można otrzymać dwie symetryczne (zawierające współczynniki Peusnera R_{ij} lub L_{ij}) i sześć hybrydowych (zawierających współczynniki Peusnera H_{ij} , W_{ij} , N_{ij} , K_{ij} , S_{ij} lub P_{ij}) postaci sieciowych równań K–K.

Cel pracy. Obliczenie za pomocą sieciowej postaci równań K–K dla jednorodnych ternarnych roztworów nieelektrolitów zawierających współczynniki Peusnera P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) stężeniowych zależności współczynników P_{ij} oraz ich porównanie ze stężeniowymi zależnościami współczynników S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) przedstawionymi w 7. części pracy (Polim. Med. 2014, 44, 39–49).

Materiał i metody. Obiektem badań była membrana polimerowa do hemodializy Nephrophan o znanych parametrach transportowych (L_p , σ , ω), dla roztworów glukozy w wodnym roztworze etanolu, a metodą badawczą – formalizm PNT oraz równania K–K dla ternarnych roztworów nieelektrolitów.

Wyniki. Obliczono zależności współczynników Peusnera P_{ij} oraz ilorazów P_{ij}/S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) dla warunków jednorodności roztworów od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie (\bar{C}_1) przy ustalonej wartości drugiego (\bar{C}_2).

Wnioski. Sieciowa postać równań K–K zawierająca współczynniki Peusnera P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) jest nowym narzędziem, które można aplikować do badania transportu membranowego. Obliczenia pokazały, że te współczynniki są czułe na stężenie i skład roztworów rozdzielanych przez membranę polimerową (Polim. Med. 2014, 44, 2, 89–107).

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

Abstract

Background. Methods of Peusner's network of thermodynamics (PNT) allow to obtain network forms of Kedem-Katchalsky (K–K) equations. The equations are the result of symmetric and/or hybrid transformation of the classic form of the K–K equations. For ternary non-electrolyte solutions, comprising a dissolvent and two solutions dissolved, the following network forms of the K–K equations may be obtained: two symmetric forms (containing R_{ij} or L_{ij} Peusner's coefficients) and six hybrid forms (containing H_{ij} , W_{ij} , N_{ij} , K_{ij} , S_{ij} or P_{ij} Peusner's coefficients).

Objectives. Using the network form of the K–K equations for homogeneous ternary non-electrolyte solutions containing P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) Peusner's coefficients, the objective is to calculate concentration dependences P_{ij} and compare them to concentration dependences of S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) coefficients, presented in the 7th part in this paper (Polim. Med. 2014, 44, 39–49).

Material and methods. In the experiment, a polymeric hemodialysis Nephrophan membrane with specified transport properties (L_p , σ , ω) was used for glucose solutions in aqueous ethanol. The method involves the PNT formalism and K–K equations for ternary non-electrolyte solutions.

Results. The objective of calculations were dependences of P_{ij} Peusner's coefficients and P_{ij}/S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) quotients within the conditions of solution homogeneity upon an average concentration of one component of solution (\bar{C}_1) with a determined value of the second component (\bar{C}_2).

Conclusions. The network form of K–K equations containing Peusner's coefficients P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) is a new tool that may be applicable in studies on membrane transport. Calculations showed that the coefficients are sensitive to concentration and composition of solutions separated by a polymeric membrane (Polim. Med. 2014, 44, 2, 89–107).

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

W ostatnich dekadach pojawiło się przekonanie, że układy złożone wykazują odstępstwa od zasady addytywności. Odstępstwa te czynią zadość sławnemu twierdzeniu, że „całość nie jest sumą swych części” [1–3]. W teorii systemów złożoność, w zależności od struktury rozpatrywanego układu, może objawiać się w postaci efektów kolektywnych, zjawisk krytycznych, spontanicznego łamania symetrii, kreacji struktury hierarchicznej układu, skalowania i multiskalowania lub efektu łączenia stabilności układu z jego elastycznością [4]. Konsekwencją tych zachowań układów złożonych są między innymi zjawiska, takie jak konwekcja turbulentna, przejścia fazowe, samoreplikacja DNA, cykle metaboliczne w komórkach, fale i potencjały mózgowo, składnia języka czy cykle koniunkturalne w gospodarce [2–5]. Wspólną cechą tych zjawisk jest emergentność, czyli samoistne pojawianie się i zanikanie makroskopowego porządku w obszarach zawierających przypadkowo i nieliniowo oddziałujące ze sobą elementy na poziomie makroskopowym [3–6]. Owo oddziaływanie musi mieć jednak możliwość propagacji na duże odległości. Jedynie w ten sposób lokalne fluktuacje, w zależności od stanu otoczenia, mogą przekształcać się w zachowania kolektywne (jak w przypadku struktur konwekcyjnych), a nawet globalne (jak w przypadku kryzysów finansowych) [4, 6–9].

W teorii systemów złożoność może przejawiać się przede wszystkim nieliniowością relacji przyczynowo-skutkowej typu bodziec–strumień oraz pojawieniem się samoorganizacji typu dyssypatywnego, która jest przejściem pseudofazowym nieodwracalnych struktur dalekich od równowagi termodynamicznej [2]. Oznacza to, że w stanach dalekich od równowagi, ale jedynie wtedy, gdy energetyczna interakcja układu otwartego (dyssypatywnego) z jego otoczeniem osiąga pewną krytyczną wartość, ze złożonych nieliniowych oddziaływań cząsteczek mogą wyłonić się uporządkowane struktury makroskopowe [9, 10]. Przykładami takich struktur jest zjawisko laserowe, komórki konwekcyjne Benarda czy koncentryczne kręgi i ruchome spirale w zjawisku Biełofusowa-Żabotińskiego [11]. Należy zaznaczyć, że zbyt duża nieliniowość interakcji lub

zbyt duża dyssypacja może zniszczyć strukturę dyssypatywną [10, 11].

Opis matematyczny układów złożonych i powstających w nich struktur dyssypatywnych dalekich od równowagi termodynamicznej jest dość skomplikowany [4, 5, 10, 11]. Wielokrotnie wystarcza jednak opis stanów nierównowagowych za pomocą liniowych formalizmów typu onsagerowskiego [10]. Jednym z nich jest formalizm Kedem-Katchalsky'ego opisujący transport membranowy roztworów jednorodnych [12]. Jak wiadomo [10–12] jednorodność nie jest typową cechą układów rzeczywistych, szczególnie gazowych i ciekłych. W związku z tym, aby uzyskać w warunkach laboratoryjnych stan jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę, stosuje się mechaniczne mieszanie roztworów. Owo mieszanie niszczy zarówno strukturę równowagową, jak i dyssypatywną tworzącą się w obszarach przymembranowych, przesuwając stan układu daleko poza stan równowagi termodynamicznej [10, 11]. W warunkach rzeczywistych takie stany nie występują, gdyż są nieuzasadnione energetycznie. Wszak przyroda jest optymalnie oszczędna. Z praktycznego punktu widzenia dobrze wymieszane mechanicznie roztwory spełniają jednak w przybliżeniu założenie o jednorodności [12].

W latach 70. XX w. profesor Aharon Katchalsky i jego trzej doktoranci Leonardo Peusner, Alain Perelson i George Oster opracowali założenia, sformułowali podstawowe prawa i zasady oraz przewidzieli możliwości aplikacyjne termodynamiki sieciowej (NT) [13, 14]. Najogólniej mówiąc: NT zawiera elementy termodynamiki nierównowagowej, teorii obwodów elektrycznych, teorii grafów oraz geometrii różniczkowej [13–19]. W związku z tym nadaje się ona zarówno do badania topologii układów, jak i dynamiki nierównowagowych procesów transportu masy, ładunku, energii i informacji [18–25]. Obecnie są stosowane dwa równorzędne sposoby opisu i analizy danego zjawiska w ramach NT: metoda grafu połączeń (*bond graph method*), opracowana przez Paytonera i wprowadzona do NT przez Ostera et al., oraz metoda Peusnera, wykorzystująca symbolikę i teorię analogowych obwodów elektrycznych [14–16, 26, 27].

Jednym z ważniejszych obszarów aplikacji NT jest transport membranowy [13–17, 20, 21, 25, 27–37]. W ramach NT można zmienić postać równań Kedem-Katchalsky'ego za pomocą symetrycznych lub hybrydowych transformacji sieci termodynamicznych Peusnera, których podstawowe zasady dla warunków jednorodności roztworów binarnych zostały opisane w pracach [13–17]. Z kolei w artykułach Ślęzaka et al. i Batko et al. przedstawiono sieciową postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla binarnych roztworów nieelektrolitów i warunków polaryzacji stężeniowej [29, 30]. 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) [31–37]. Dla binarnych roztworów nieelektrolitów otrzymane za pomocą symetrycznych lub hybrydowych transformacji sieci termodynamicznych Peusnera równania transportu membranowego dla warunków jednorodności roztworów zawierają współczynniki macierzowe: L_{ij} , R_{ij} , H_{ij} i P_{ij} [15–17]. W przypadku ternarnych i jednorodnych roztworów nieelektrolitów wynikiem transformacji są dwie symetryczne i sześć hybrydowych sieciowych postaci równań K–K [31–37]. Symetryczne postaci sieciowych równań K–K zawierają współczynniki Peusnera R_{ij} lub L_{ij} , a hybrydowe – współczynniki Peusnera H_{ij} , W_{ij} , N_{ij} , K_{ij} , S_{ij} lub P_{ij} .

W poprzednich pracach autorów przedstawiono sieciowe postaci równań K–K dla jednorodnych ternarnych roztworów nieelektrolitów zawierające współczynniki Peusnera R_{ij} , L_{ij} , H_{ij} , W_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), które są elementami macierzy trzeciego stopnia odpowiednio $[R]$, $[L]$, $[H]$, $[W]$, $[N]$, $[K]$ lub $[S]$ [31–37]. Obliczono zależności tych współczynników od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie (\bar{C}_1) przy ustalonej wartości drugiego (\bar{C}_2) oraz dokonano wzajemnych porównań wartości tych współczynników [31–37]. Należy zaznaczyć, że w pracach tych rozważano przypadek dwukierunkowego dwuportu termodynamiki sieciowej Peusnera, który ma pojedyncze wejścia dla przepływu J_1 i sprzężonej z nim siły X_1 , przepływu J_2 i sprzężonej z nim siły X_2 oraz przepływu J_3 i sprzężonej z nim siły X_3 . W przypadku transformacji symetrycznych sieci termodynamicznych Peusnera są możliwe dwie kombinacje, które dają współczynniki R_{ij} lub L_{ij} [15–17]. W przypadku transformacji hybrydowych można otrzymać sześć kombinacji równania macierzowego, które wprowadzają współczynniki H_{ij} , W_{ij} , S_{ij} , N_{ij} , K_{ij} lub P_{ij} . W obecnej autorzy zajmują się ostatnią kombinacją strumieni J_1 , J_2 i J_3 i sił termodynamicznych X_1 , X_2 i X_3 , która ma następującą postać:

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

W związku z tym niniejszy artykuł jest poświęcony wyprowadzeniu sieciowej postaci równań (K–K) zawierającej współczynniki Peusnera P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) za pomocą hybrydowej transformacji sieci termodynamicznych Peusnera oraz aplikacji tych równań do opisu transportu ternarnych roztworów nieelektrolitów w warunkach jednorodności roztworów. Zostaną ponadto obliczone zależności współczynników P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) oraz ilorazu P_{ij}/S_{ij} od średniego stężenia jednego składnika roztworu w membranie (\bar{C}_1) przy ustalonej wartości drugiego (\bar{C}_2) dla membrany hemodializacyjnej o nazwie Nephrophan.

Sieciorowa postać równań K–K zawierająca współczynniki Peusnera P_{ij}

Korzystając z algorytmu przedstawionego w poprzednich pracach autorów rozważony zostanie transport membranowy w układzie składającym się z membrany (M) ustawionej w płaszczyźnie pionowej [31–37]. Owa membrana rozdziela przedziały (l) i (h) wypełnione wodnymi roztworami tych samych substancji o stężeniach w chwili początkowej C_{kh} i C_{kl} ($C_{kh} > C_{kl}$, $k = 1, 2$) [31–37]. Membrana jest ponadto izotropowa, symetryczna, elektroodbojna i selektywna dla wody oraz rozpuszczonych w niej substancji. Roztwory są mieszane mechanicznie, co pozwala zapewnić ich dostateczną jednorodność zarówno na powierzchni styku roztworów z membraną, jak i w każdym innym ich punkcie. Zachodzące przez membranę przepływy objętościowe i przepływy substancji rozpuszczonych są stacjonarne i izotermiczne.

Stosowany w większości prac własnych formalizm Kedem-Katchalsky'ego wymaga, aby właściwości transportowe membrany były określone przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_1 , σ_2) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej (ω_{11} , ω_{22} , ω_{21} , ω_{12}) [12]. Strumień objętościowy i strumień substancji rozpuszczonych przez membranę oznacza się, zgodnie z tradycją, odpowiednio przez J_v , J_{s1} i J_{s2} . Owe strumienie można opisać za pomocą równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nieelektrolitów [12, 38, 39]. Dla warunków jednorodności roztworów rozdzielanych przez membranę ich klasyczna postać jest następująca [38, 39]:

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

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

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

gdzie: J_v – strumień objętościowy, J_{s1} i J_{s2} – strumienie solutu substancji „1” i „2” przez membranę w warun-

kach 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 większą i mniejszą wartość ciśnienia hydrostatycznego). $\Delta\pi_k = RT(C_{kh} - C_{kl})$ jest

$$J_v = L_p(\Delta P + \Delta\pi_1 + \Delta\pi_2) - L_p\bar{C}_1(1 - \sigma_1)\frac{\Delta\pi_1}{C_1} - L_p\bar{C}_2(1 - \sigma_2)\frac{\Delta\pi_2}{C_2} \quad (5)$$

$$\frac{\Delta\pi_1}{C_1} = \frac{1}{C_1\omega_{11}} \left(J_{s1} - \bar{C}_1(1 - \sigma_1)J_v - \bar{C}_2\omega_{12}\frac{\Delta\pi_2}{C_2} \right) \quad (6)$$

$$\frac{\Delta\pi_2}{C_2} = \frac{1}{C_2\omega_{22}} \left(J_{s2} - \bar{C}_2(1 - \sigma_2)J_v - \bar{C}_1\omega_{21}\frac{\Delta\pi_1}{C_1} \right) \quad (7)$$

Uwzględniając równania (5) i (7) w równaniu (6), (5) i (6) w równaniu (7) oraz (6) i (7) w równaniu (5), otrzymuje się

$$J_v = P_{11}(\Delta P + \Delta\pi_1 + \Delta\pi_2) + P_{12}J_{s1} + P_{13}J_{s2} \quad (8)$$

$$\frac{\Delta\pi_1}{C_1} = P_{21}(\Delta P + \Delta\pi_1 + \Delta\pi_2) + P_{22}J_{s1} + P_{23}J_{s2} \quad (9)$$

$$\frac{\Delta\pi_2}{C_2} = P_{31}(\Delta P + \Delta\pi_1 + \Delta\pi_2) + P_{32}J_{s1} + P_{33}J_{s2} \quad (10)$$

gdzie:

$$P_{11} = \frac{L_p A}{\xi} \quad (11)$$

$$P_{12} = \frac{L_p[(1 - \sigma_2)\omega_{21} - (1 - \sigma_1)\omega_{22}]}{\xi} \quad (12)$$

$$P_{13} = \frac{L_p[(1 - \sigma_1)\omega_{12} - (1 - \sigma_2)\omega_{11}]}{\bar{C}_1\xi} \quad (13)$$

$$P_{21} = \frac{L_p[\bar{C}_2\omega_{12}(1 - \sigma_2) - \bar{C}_1\omega_{22}(1 - \sigma_1)]}{\bar{C}_1\xi} \quad (14)$$

$$P_{22} = \frac{\omega_{22} - L_p\bar{C}_2(1 - \sigma_2)^2}{\bar{C}_1\xi} \quad (15)$$

różnicą ciśnień osmotycznych (RT oznacza iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej, natomiast C_{kh} i C_{kl} – stężenia roztworów, $k = 1, 2$). $\bar{C}_k = (C_{kh} - C_{kl})[\ln(C_{kh}C_{kl}^{-1})]^{-1}$ – średnie stężenie solutu w membranie.

Aby równania (2)–(4) były zgodne z lewą stroną równania macierzowego (1), zostaną dodane i odejęte od prawej strony równania (2) wyrazy $L_p\Delta\pi_1$ i $L_p\Delta\pi_2$, a w równaniach (3) i (4) odpowiednie wyrazy pomnożone i podzielone przez \bar{C}_1 i \bar{C}_2 . W wyniku stosunkowo prostych operacji algebraicznych można otrzymać:

$$P_{23} = -\frac{\omega_{12} - L_p\bar{C}_1(1 - \sigma_1)(1 - \sigma_2)}{\bar{C}_1\xi} \quad (16)$$

$$P_{31} = \frac{L_p[\bar{C}_1\omega_{21}(1 - \sigma_1) - \bar{C}_2\omega_{11}(1 - \sigma_2)]}{\bar{C}_2\xi} \quad (17)$$

$$P_{32} = -\frac{\omega_{21} - L_p\bar{C}_2(1 - \sigma_1)(1 - \sigma_2)}{\bar{C}_2\xi} \quad (18)$$

$$P_{33} = \frac{\omega_{11} - L_p\bar{C}_1(1 - \sigma_1)^2}{\bar{C}_2\xi} \quad (19)$$

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

$$\xi = A - L_p\{\bar{C}_1(1 - \sigma_1)[\omega_{22}(1 - \sigma_1) + \omega_{21}(1 - \sigma_2)] + \bar{C}_2(1 - \sigma_2)[\omega_{11}(1 - \sigma_2) + \omega_{12}(1 - \sigma_1)]\}$$

Układ równań (8)–(10) stanowi kolejną z sieciowych postaci równań (K–K) otrzymaną w wyniku hybrydowej transformacji klasycznych równań (K–K). Ów układ równań opisuje transport ternarnych roztworów nieelektrolitów w warunkach ich jednorodności. Układ równań (8)–(10) można ponadto zapisać w postaci równania macierzowego:

$$\begin{bmatrix} J_v \\ \frac{\Delta\pi_1}{C_1} \\ \frac{\Delta\pi_2}{C_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta P + \Delta\pi_1 + \Delta\pi_2 \\ J_{s1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} = [P] \begin{bmatrix} \Delta P + \Delta\pi_1 + \Delta\pi_2 \\ J_{s1} \\ J_{s2} \end{bmatrix} \quad (20)$$

Z równań (12)–(14) i (16)–(18) wynika, że $P_{12} \neq P_{21}$, $P_{13} \neq P_{31}$ oraz $P_{23} \neq P_{32}$, a z równań (11)–(19), że wszystkie współczynniki P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) występujące

w równaniu (20) są zależne od stężenia roztworów. Biorąc pod uwagę równania (12)–(14) i (16)–(18), można ponadto wykazać, że:

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

$$P_{13} = \frac{\bar{C}_2[(1-\sigma_1)\omega_{12} - (1-\sigma_2)\omega_{11}]}{\bar{C}_1[\bar{C}_1(1-\sigma_1)\omega_{21} - \bar{C}_2(1-\sigma_2)\omega_{11}]} P_{31} \quad (22)$$

$$P_{23} = \frac{\bar{C}_2[\omega_{12} - L_p \bar{C}_1(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)]}{\bar{C}_1[\omega_{21} - L_p \bar{C}_2(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)]} P_{32} \quad (23)$$

$$\det[P] = \frac{\bar{C}_1^2 \bar{C}_2^2}{\xi^3} [A(A + \bar{C}_1 \beta_1 + \bar{C}_2 \beta_2) + B_1 \bar{C}_1 (\gamma_1 + \bar{C}_1 \gamma_2 + \bar{C}_2 \gamma_3) + B_2 \bar{C}_2 (\xi_1 + \bar{C}_2 \xi_2 + \bar{C}_1 \xi_3)] \quad (25)$$

gdzie:

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

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

$$\beta_1 = L_p(1-\sigma_2)[\omega_{12}(1-\sigma_2) - \omega_{11}(1-\sigma_2)]$$

$$\beta_2 = L_p(1-\sigma_1)[\omega_{21}(1-\sigma_2) - \omega_{22}(1-\sigma_1)]$$

$$B_1 = L_p[(1-\sigma_2)\omega_{21} - \omega_{22}(1-\sigma_1)]$$

$$\gamma_1 = L_p(1-\sigma_1)(\omega_{11} \omega_{22} - \omega_{21} \omega_{12})$$

$$\gamma_2 = L_p^2(1-\sigma_1)^2[\omega_{21}(1-\sigma_2) - \omega_{22}(1-\sigma_1)]$$

$$\gamma_3 = L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)[\omega_{12}(1-\sigma_1) - \omega_{11}(1-\sigma_2)]$$

$$B_2 = L_p[(1-\sigma_1)\omega_{12} - \omega_{11}(1-\sigma_2)]$$

$$\xi_1 = L_p(1-\sigma_2)(\omega_{11} \omega_{22} - \omega_{21} \omega_{12})$$

$$\xi_2 = L_p^2(1-\sigma_2)^2[\omega_{12}(1-\sigma_1) - \omega_{11}(1-\sigma_2)]$$

$$\xi_3 = L_p(1-\sigma_1)(1-\sigma_2)[\omega_{21}(1-\sigma_2) - \omega_{22}(1-\sigma_1)]$$

Wyniki obliczeń i omówienie

Korzystając z algorytmu przedstawionego w poprzednich pracach autorów, zostaną ocenione stężeniowe zależności współczynników P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) występujące w macierzy $[P]$ dla membrany polimerowej Nephrophan i roztworów składających się z rozpuszczalnika (wody), substancji oznaczonej indeksem „1” i substancji oznaczonej indeksem „2” [31–37]. W tym celu zostaną obliczone, na podstawie równań (11)–(19), zależności współczynników P_{11} , P_{12} , P_{13} , P_{21} , P_{22} , P_{23} , P_{31} , P_{32} i P_{33} od średniego stężenia \bar{C}_1 , przy ustalonej wartości \bar{C}_2 . Średnie stężenia składników „1” i „2” roz-

Obliczony teraz zostanie wyznacznik macierzy $[P]$. Zgodnie z algorytmem przewidzianym przez algebrę macierzy, otrzymuje się $\det [P] = P_{11}(P_{22}P_{33} - P_{23}P_{32}) + P_{12}(P_{23}P_{31} - P_{21}P_{33}) + P_{13}(P_{21}P_{32} - P_{22}P_{31})$ [40]. Z otrzymanej formuły wynika, że $\det [P]$ jest wyznacznikiem trzeciego stopnia i ma dziewięć minorów przynależnych do elementów P_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$). Biorąc pod uwagę wyrażenia (11)–(19), otrzymuje się:

tworu w membranie (\bar{C}_1 , \bar{C}_2) obliczono odpowiednio na podstawie równań: $\bar{C}_1 = (C_{1h} - C_{1l})[\ln(C_{1h}C_{1l}^{-1})]^{-1}$ i $\bar{C}_2 = (C_{2h} - C_{2l})[\ln(C_{2h}C_{2l}^{-1})]^{-1}$. Należy zaznaczyć, że stężenie substancji „1” w przedziale h zmieniano w zakresie od $C_{1h} = 1 \text{ mol m}^{-3}$ do $C_{1h} = 2701 \text{ mol m}^{-3}$, a stężenie substancji „2” w przedziale h było stałe i wynosiło $C_{2h} = 201 \text{ mol m}^{-3}$. Z kolei stężenie obydwu składników znajdujących się w przedziale l było stałe i wynosiło $C_{1l} = C_{2l} = 1 \text{ mol m}^{-3}$. Obliczenia wykonano dla następujących wartości współczynników przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_1 , σ_2), przepuszczalności dyfuzyjnej (ω_{11} , ω_{22} , ω_{21} , ω_{12}), występujących w równaniach (11)–(19): $L_p = 4,9 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\sigma_1 = 0,068$, $\sigma_2 = 0,025$, $\omega_{11} = 0,8 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\omega_{12} = 0,81 \times 10^{-13} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $\omega_{22} = 1,43 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $\omega_{21} = 1,63 \times 10^{-12} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wartości te przedstawiono wcześniej w pracy Ślęzaka [41]. Wyniki obliczeń współczynników P_{11} , P_{12} , P_{13} , P_{21} , P_{22} , P_{23} , P_{31} , P_{32} i P_{33} zaprezentowano za pomocą krzywych 1 i 2 zamieszczonych na rycinach 1–9. Należy zauważyć, że mianownik wyrażen (11)–(19) może przyjmować wartości dodatnie, ujemne i zero. Jak wiadomo, rozwiązania w zbiorze liczb rzeczywistych istnieją tylko dla dodatnich i ujemnych wartości mianownika. Z uwagi na to, że \bar{C}_1 i \bar{C}_2 są zawsze dodatnie, o znaku mianownika decyduje wartość ξ . Mianownik jest ujemny dla $\xi < 0$, a dodatni – dla $\xi > 0$. Oznacza to, że dla mianowników wyrażen (9)–(11) są spełnione wtedy warunki:

$$\xi = A - L_p\{\bar{C}_1(1-\sigma_1)[\omega_{22}(1-\sigma_1) + \omega_{21}(1-\sigma_2)] + \bar{C}_2(1-\sigma_2)[\omega_{11}(1-\sigma_2) + \omega_{12}(1-\sigma_1)]\} > 0 \quad (26)$$

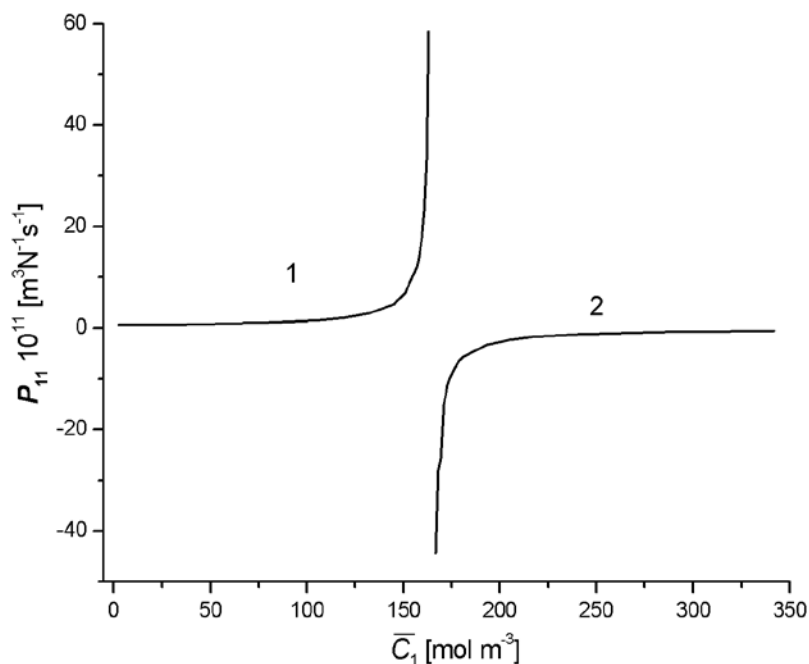
$$\xi = A - L_p\{\bar{C}_1(1-\sigma_1)[\omega_{22}(1-\sigma_1) + \omega_{21}(1-\sigma_2)] + \bar{C}_2(1-\sigma_2)[\omega_{11}(1-\sigma_2) + \omega_{12}(1-\sigma_1)]\} < 0 \quad (27)$$

Jeśli z kolei spełniony jest warunek:

$$\xi = A - L_p\{\bar{C}_1(1-\sigma_1)[\omega_{22}(1-\sigma_1) + \omega_{21}(1-\sigma_2)] + \bar{C}_2(1-\sigma_2)[\omega_{11}(1-\sigma_2) + \omega_{12}(1-\sigma_1)]\} = 0 \quad (28),$$

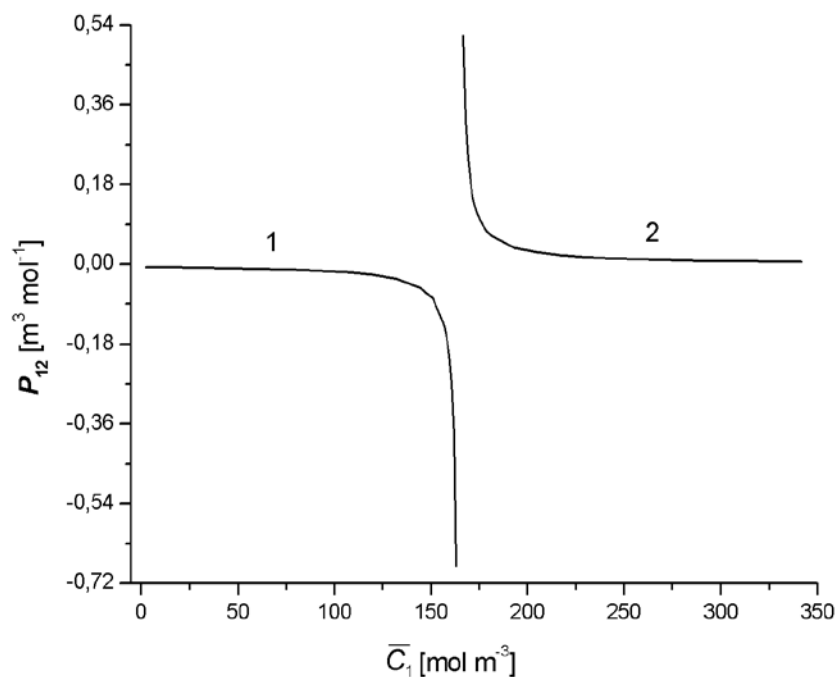
to równania (11)–(19) nie mają rozwiązań w zbiorze liczb rzeczywistych. Uwzględniając w powyższym równaniu wartości parametrów transportowych dla membrany Nephrophan, otrzymano $\bar{C}_1 = 164,69 \text{ mol m}^{-3}$.

Wykonane na podstawie równań (11)–(14) i (16)–(19) obliczenia, których wyniki przedstawiono za pomocą stosownych wykresów na ryc. 1–4 i 6–9 pokazują, że zależność $P_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ dla $i, j \in \{1, 2, 3\}$ występują w postaci dwóch krzywych hiperbolicz-



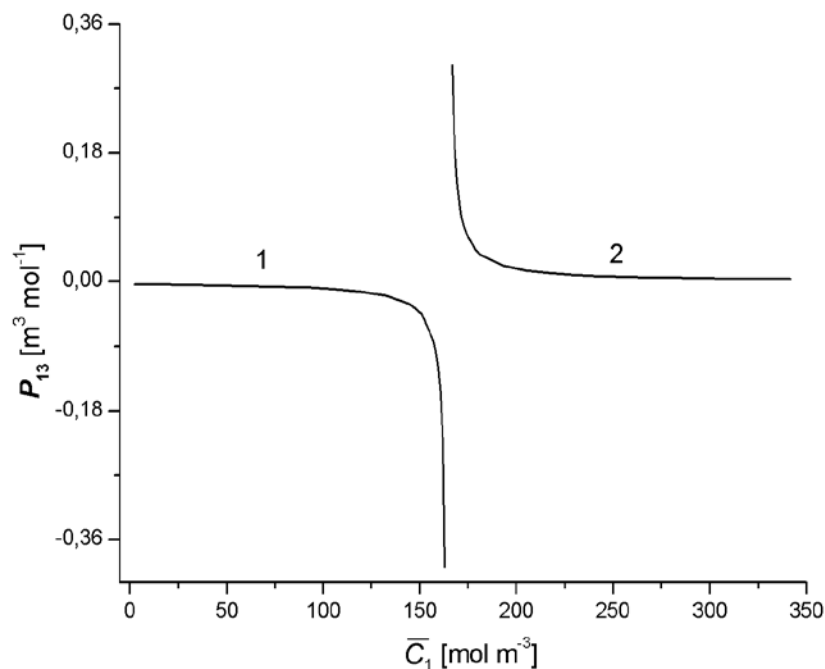
Ryc. 1. Graficzna ilustracja zależności $P_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{11} obliczono na podstawie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

Fig. 1. Graphic illustration of dependence $P_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 the coefficient P_{11} were calculated on the basis of equation (11)



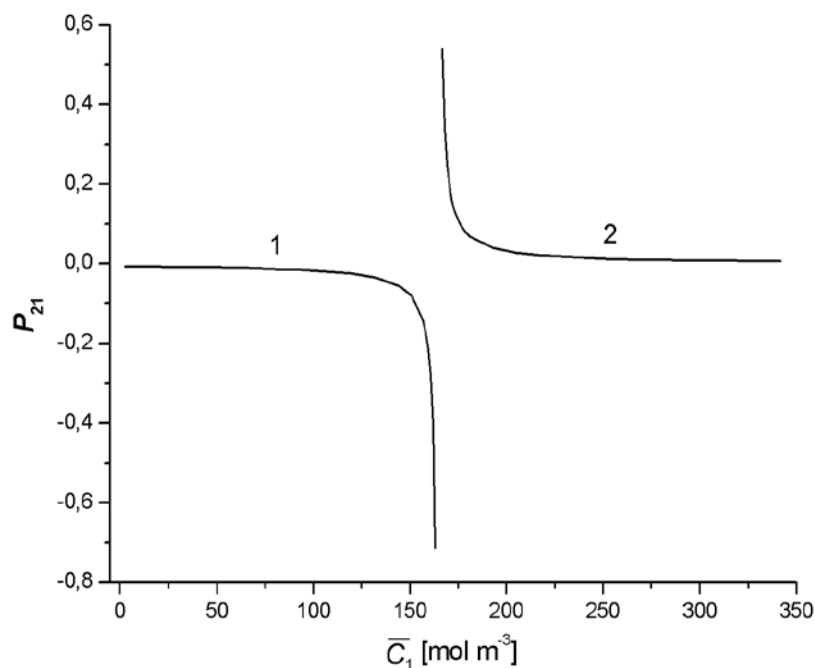
Ryc. 2. Graficzna ilustracja zależności $P_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{12} obliczono na podstawie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

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



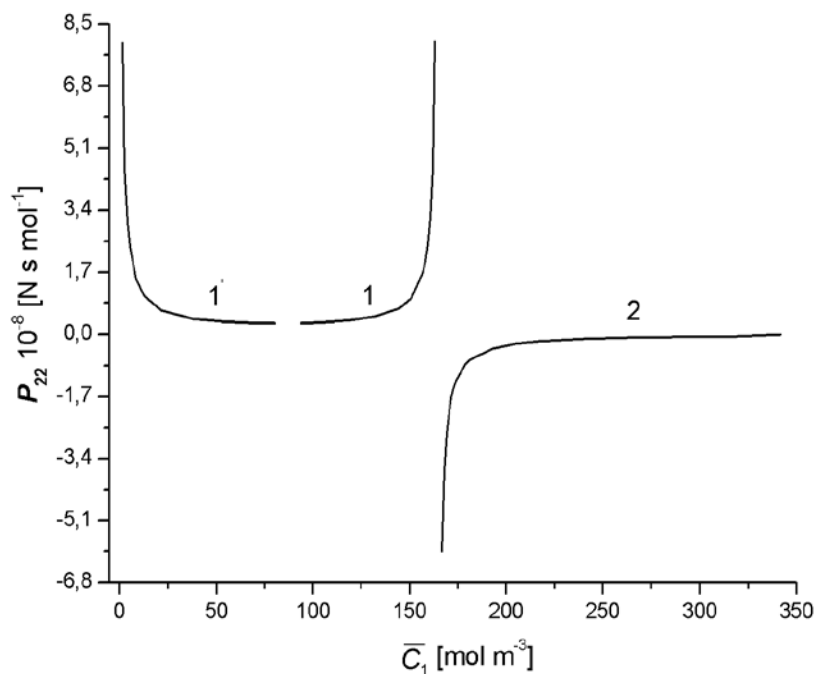
Ryc. 3. Graficzna ilustracja zależności $P_{13} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{13} obliczono na podstawie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

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



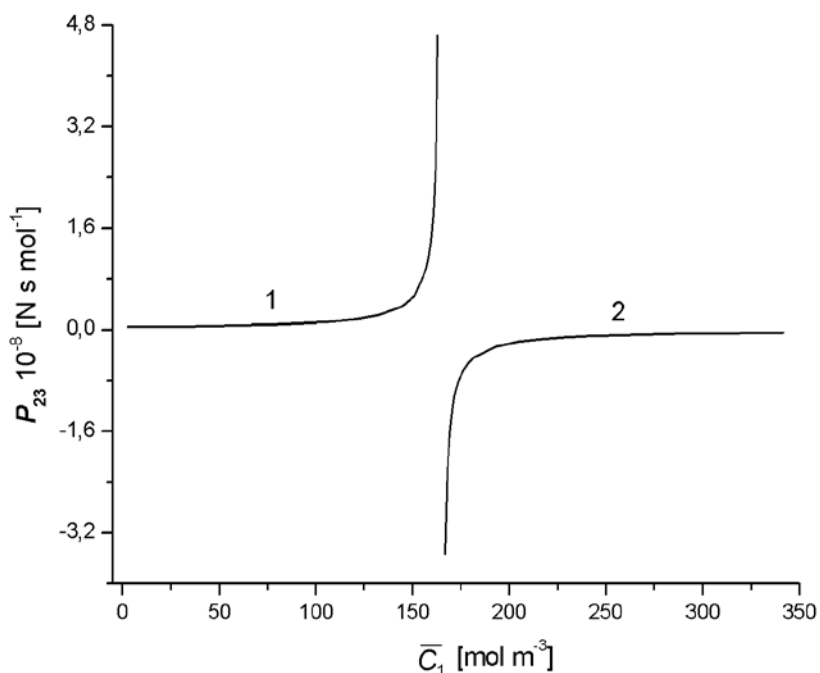
Ryc. 4. Graficzna ilustracja zależności $P_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{21} obliczono na podstawie równania (14)

Fig. 4. Graphic illustration of dependence $P_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 the coefficient P_{21} were calculated on the basis of equation (14)



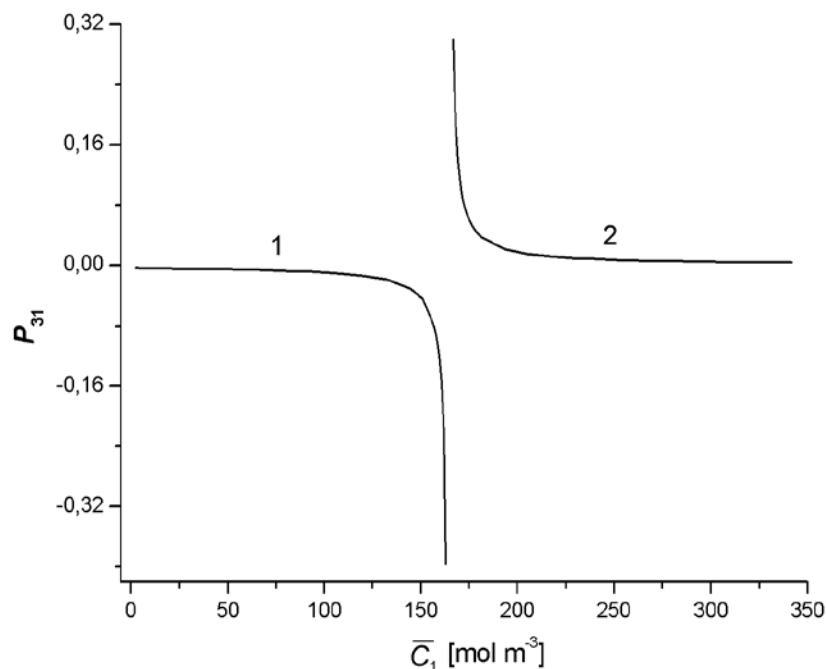
Ryc. 5. Graficzna ilustracja zależności $P_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{22} obliczono na podstawie równania (15)

Fig. 5. Graphic illustration of dependence $P_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ 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 P_{22} were calculated on the basis of equation (15)



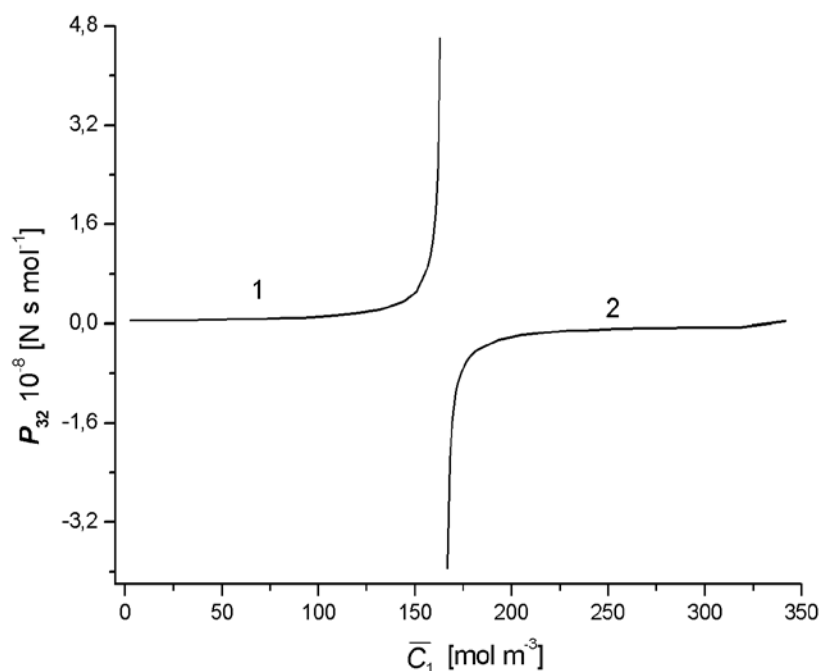
Ryc. 6. Graficzna ilustracja zależności $P_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{23} obliczono na podstawie równania (16)

Fig. 6. Graphic illustration of dependence $P_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ 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 the coefficient P_{23} were calculated on the basis of equation (16)



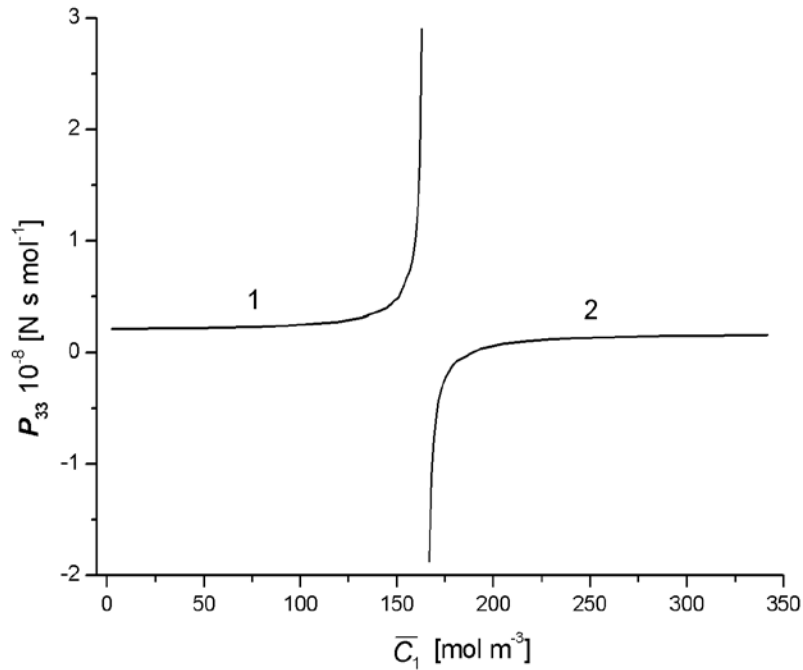
Ryc. 7. Graficzna ilustracja zależności $P_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{31} obliczono na podstawie równania (17)

Fig. 7. Graphic illustration of dependence $P_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 the coefficient P_{31} were calculated on the basis of equation (17)



Ryc. 8. Graficzna ilustracja zależności $P_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{32} obliczono na podstawie równania (18)

Fig. 8. Graphic illustration of dependence $P_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 the coefficient P_{32} were calculated on the basis of equation (18)



Ryc. 9. Graficzna ilustracja zależności $P_{33} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{33} obliczono na podstawie równania (19)

Fig. 9. Graphic illustration of dependence $P_{33} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 the coefficient P_{33} were calculated on the basis of equation (19)

nych sprzężonych, z których jedna jest umiejscowiona w pierwszej, a druga w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. W pierwszej ćwiartce wartości współczynników P_{ij} są dodatnie, a w czwartej – ujemne. Z kolei wyniki obliczeń wykonane na podstawie równania (15) i przedstawione za pomocą wykresów na ryc. 5 pokazują, że zależność $P_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla $i, j \in \{1, 2, 3\}$ występuje w postaci trzech krzywych hiperbolicznych, z których dwie są sparowane (sprzężone) i jedna niesparowana. Dwie z nich są umiejscowione w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych, a jedna w czwartej.

Krzywe 1 i 2 przedstawione na ryc. 1. ilustrują zależność $P_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczoną na podstawie równania (11). Jeśli spełniony jest warunek (26), to krzywa 1, która jest rozwiązaniem równania (11), jest umiejscowiona w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli natomiast jest spełniony warunek (27), to krzywa 2, która jest rozwiązaniem równania (11), jest umiejscowiona w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Wymiar współczynnika P_{11} jest taki sam jak współczynnika L_p , a więc $m^3 N^{-1} s^{-1}$.

Zależność $P_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczoną na podstawie równania (12) ilustrują krzywe 1 i 2 przedstawione na ryc. 2. W przeciwieństwie do krzywych 1 i 2 przedstawionych na ryc. 1 jeśli spełniony jest warunek (26), to rozwiązaniem równania (12) jest krzywa 1 umiejscowiona

w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli jest spełniony warunek (27), to rozwiązaniem równania (12) jest krzywa 2 umiejscowiona w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Współczynnik P_{12} jest wyrażony w $m^3 mol^{-1}$ i ma jednostkę taką samą jak odwrotność stężenia molowego.

Obliczoną na podstawie równania (13) zależność $P_{13} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ przedstawiono za pomocą krzywych 1 i 2 na ryc. 3. Analogicznie jak w przypadku krzywych 1 i 2, przedstawionych na ryc. 2, gdy jest spełniony warunek (26), rozwiązaniem równania (13) jest krzywa umiejscowiona w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli jest spełniony warunek (27), to rozwiązaniem równania (13) jest krzywa 2 umiejscowiona w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Podobnie jak współczynnik P_{12} współczynnik P_{13} jest wyrażony w $m^3 mol^{-1}$. Oznacza to, że ma jednostkę taką samą jak odwrotność stężenia molowego.

Na ryc. 4 przedstawiono za pomocą krzywych 1 i 2 zależność $P_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczoną na podstawie równania (14). Analogicznie jak dla krzywych 1 i 2 przedstawionych na ryc. 2 i 3, gdy spełniony jest warunek (26), rozwiązaniem równania (14) jest krzywa 1 umiejscowiona w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli jest spełniony warunek (27), to rozwiązaniem równania (14) jest krzywa 2 umiejscowiona w pierwszej

ćwiartce układu współrzędnych. W przeciwieństwie do współczynników P_{11} , P_{12} i P_{13} współczynnik P_{21} jest bezwymiarowy.

Krzywe 1 i 2 przedstawione na ryc. 5 ilustrują zależność $P_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczoną na podstawie równania (15). Jeśli jest spełniony warunek (26), to rozwiązaniem równania (15) są krzywe hiperboliczne 1 i 1' umiejscowione w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli natomiast spełniony jest warunek (27), to rozwiązaniem równania (15) jest krzywa 2 umiejscowiona w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Wymiar współczynnika P_{22} jest wyrażony w N s mol⁻¹. Oznacza to, że współczynnik P_{22} ma jednostkę taką samą jak odwrotność współczynnika ω .

Obliczoną na podstawie równania (16) zależność $P_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ przedstawiono za pomocą krzywych 1 i 2 na ryc. 6. Analogicznie jak w przypadku krzywych 1 i 2 przedstawionych na ryc. 1 dla warunku (26) rozwiązaniem równania (16) jest krzywa 1 umiejscowiona w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli jest spełniony warunek (27), to rozwiązaniem równania (16) jest krzywa 2 umiejscowiona w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Podobnie jak współczynnik P_{22} współczynnik P_{23} jest wyrażony w N s mol⁻¹.

Zależność $P_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczoną na podstawie równania (17) i przedstawioną na ryc. 7 ilustrują krzywe 1 i 2. Podobnie jak w przypadku krzywych 1 i 2 przedstawionych na ryc. 2, 3 i 4 jeśli jest spełniony warunek (26), to rozwiązaniem równania (13) jest krzywa 1 umiejscowiona w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli jest spełniony warunek (27), to rozwiązaniem równania (17) jest krzywa 2 umiejscowiona w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Podobnie jak współczynnik P_{21} współczynnik P_{31} jest bezwymiarowy.

Na ryc. 8 przedstawiono za pomocą krzywych 1 i 2 zależność $P_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczoną na podstawie równania (18). Analogicznie jak dla krzywych 1 i 2

przedstawionych na ryc. 1 i 6 jeśli jest spełniony warunek (26), to rozwiązaniem równania (18) jest krzywa 1 umiejscowiona w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli natomiast jest spełniony warunek (27), to rozwiązaniem równania (18) jest krzywa 2 umiejscowiona w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Wymiar współczynnika P_{32} podobnie jak współczynników P_{22} i P_{23} jest wyrażony w N s mol⁻¹.

Krzywe 1 i 2 przedstawione na ryc. 9 ilustrują zależność $P_{33} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ obliczoną na podstawie równania (19). Jeśli spełniony jest warunek (26), to rozwiązaniem równania (19) jest krzywa 1 umiejscowiona w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli natomiast jest spełniony warunek (27), to rozwiązaniem równania (19) jest krzywa 2 umiejscowiona w czwartej i pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Krzywa 2 przechodzi z czwartej do pierwszej po przejściu przez punkt, w którym $P_{33} = 0$. Z równania (19) wynika, że w tym punkcie $\omega_{11} = L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1$. Podstawiając dane do otrzymanego wyrażenia, otrzymuje się $\bar{C}_1 = 187,96$ mol m⁻³. Oznacza to, że krzywa 2 znajduje się w czwartej ćwiartce układu współrzędnych, dla $164,69$ mol m⁻³ < \bar{C}_1 < $187,96$ mol m⁻³ oraz w pierwszej – dla $\bar{C}_1 > 187,96$ mol m⁻³. Wymiar współczynnika P_{33} podobnie jak współczynników P_{22} , P_{23} i P_{32} jest wyrażony w N s mol⁻¹. Oznacza to, że współczynnik P_{33} ma jednostkę taką samą jak odwrotność współczynnika ω .

Dokonane zostanie teraz porównanie współczynników P_{ij} z współczynnikami S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) przy obliczaniu ilorazu P_{ij}/S_{ij} . Wyrażenia opisujące współczynniki S_{11} , S_{12} , S_{13} , S_{21} , S_{22} , S_{23} , S_{31} , S_{32} i S_{33} przedstawiono w poprzedniej pracy autorów [37]. Z kolei współczynniki P_{11} , P_{12} , P_{13} , P_{21} , P_{22} , P_{23} , P_{31} , P_{32} i P_{33} są dane przez wyrażenia (11)–(19). Wykonując odpowiednie przekształcenia algebraiczne, można pokazać, że ilorazy P_{ij}/S_{ij} ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), w których współczynniki P_{ij} i S_{ij} mają takie same wskaźniki, przyjmują następującą postać:

$$\frac{P_{11}}{S_{11}} = \frac{A[\omega_{11} - L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1]}{\omega_{11}\xi} \quad (29)$$

$$\frac{P_{12}}{S_{12}} = -\frac{[(1-\sigma_2)\omega_{21} - (1-\sigma_1)\omega_{22}][\omega_{11} - L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1]}{(1-\sigma_1)\xi} \quad (30)$$

$$\frac{P_{13}}{S_{13}} = \frac{[\omega_{11} - L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1]}{\bar{C}_1\bar{C}_2\xi} \quad (31)$$

$$\frac{P_{21}}{S_{21}} = -\frac{L_p[\bar{C}_2\omega_{12}(1-\sigma_2) - \bar{C}_1\omega_{22}(1-\sigma_1)][\omega_{11} - L_p(1-\sigma_1)\bar{C}_1]}{\bar{C}_1(1-\sigma_1)\xi} \quad (32)$$

$$\frac{P_{22}}{S_{22}} = \frac{[\omega_{22} - L_p(1-\sigma_2)^2\bar{C}_2][\omega_{11} - L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1]}{\xi} \quad (33)$$

$$\frac{P_{23}}{S_{23}} = -\frac{\omega_{11} - L_p(1 - \sigma_1)^2 \bar{C}_1}{\bar{C}_2 \xi} \quad (34)$$

$$\frac{P_{31}}{S_{31}} = -\frac{\omega_{11} - L_p(1 - \sigma_1)^2 \bar{C}_1}{\bar{C}_2 \xi} \quad (35)$$

$$\frac{P_{32}}{S_{32}} = -\frac{\omega_{11} - L_p(1 - \sigma_1)^2 \bar{C}_1}{\bar{C}_2 \xi} \quad (36)$$

$$\frac{P_{33}}{S_{33}} = \frac{[\omega_{11} - L_p(1 - \sigma_1)^2 \bar{C}_1]^2}{\bar{C}_2^2 \xi \chi} \quad (37)$$

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

$$\chi = A - L_p\{\bar{C}_1(1 - \sigma_1)[\omega_{22}(1 - \sigma_1) - \omega_{21}(1 - \sigma_2)] + \bar{C}_2(1 - \sigma_2)[\omega_{11}(1 - \sigma_2) - \omega_{12}(1 - \sigma_1)]\}$$

Należy zauważyć, że mianownik wyrażeń (29)–(37) podobnie jak wyrażeń (11)–(19) może przyjmować wartości dodatnie, ujemne i zero. W przypadku wyrażeń (29)–(37) o znaku mianownika decyduje wartość ξ , z uwagi na to, że \bar{C}_1 i \bar{C}_2 są zawsze dodatnie. Oznacza to, że dla $\xi < 0$ mianownik jest ujemny, dla $\xi > 0$ dodatni, a dla $\xi = 0$ równy zero. Jak wiadomo, rozwiązania w zbiorze liczb rzeczywistych istnieją tylko dla dodatnich i ujemnych wartości mianownika. W przypadku wyrażenia (37), w którego mianowniku jest iloczynem $\bar{C}_2^2 \xi \chi$, o znaku mianownika decyduje $\xi \chi$ ze względu na to, że czynnik \bar{C}_2^2 jest zawsze dodatni. Dla $\xi \chi < 0$ mianownik jest ujemny, dla $\xi \chi > 0$ dodatni, a dla $\xi \chi = 0$ równanie (37) nie ma rozwiązań w zbiorze liczb rzeczywistych. Oznacza to, że dla mianownika tego wyrażenia jest spełniony warunek:

$$\xi \chi = a_1 \bar{C}_1^2 + a_2 \bar{C}_1 + a_3 = 0 \quad (38),$$

gdzie:

$$a_1 = L_p^2(1 - \sigma_1)^2[\omega_{22}^2(1 - \sigma_1)^2 - \omega_{21}^2(1 - \sigma_2)^2]$$

$$a_2 = 2L_p(1 - \sigma_1)^2 A [L_p(1 - \sigma_2)^2 \bar{C}_2 - \omega_{22}]$$

$$a_3 = A^2 - 2L_p\omega_{11}(1 - \sigma_2)^2 \bar{C}_2 A + L_p^2(1 - \sigma_2)^2 \bar{C}_2^2 [\omega_{11}^2(1 - \sigma_2)^2 - \omega_{12}^2(1 - \sigma_1)^2]$$

Korzystając z procedury rozwiązywania równania kwadratowego, otrzymuje się $\bar{C}_1 = 164,69 \text{ mol m}^{-3}$.

Przedstawione na ryc. 10–13 i 15 za pomocą wykresów 1 i 2 wyniki obliczeń wykonanych na podstawie równań (29)–(32) i (34) pokazują, że zależności $P_{ij}/S_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ dla $i, j \in \{1, 2, 3\}$ występują w postaci dwóch krzywych hiperbolicznych sprzężonych, z których krzywa 1 jest umiejscowiona w pierwszej, a krzywa 2 w czwartej i pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. W pierwszej ćwiartce wartości ilorazów P_{ij}/S_{ij} są dodatnie, a w czwartej ujemne.

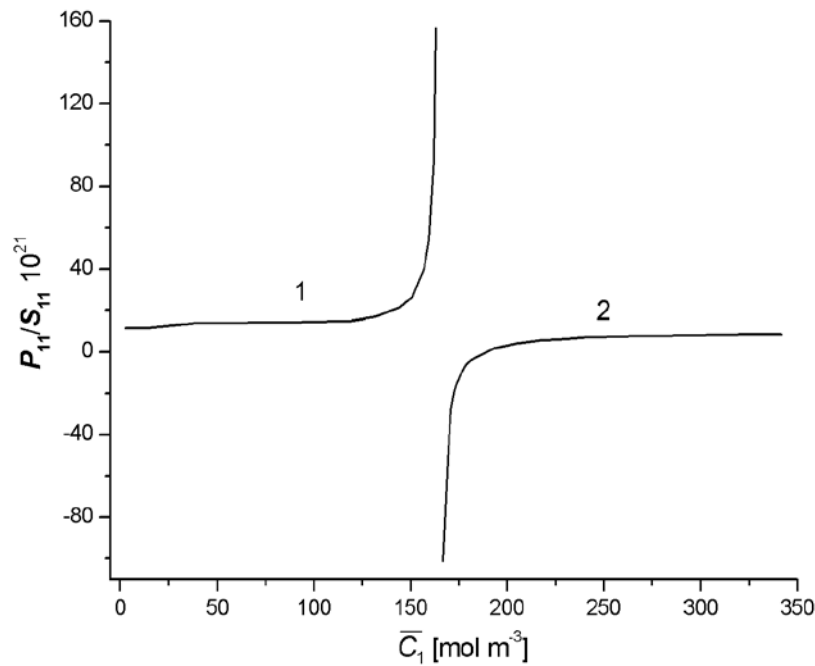
Krzywe 1 i 2 przedstawione na ryc. 10 ilustrują zależność $P_{11}/S_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ obliczoną na podstawie równania (29). Jeśli jest spełniony warunek (26), to krzywa 1, która jest rozwiązaniem równania (29) jest umiejscowiona w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Jeśli jest spełniony warunek (27) oraz $\omega_{11} > L_p(1 - \sigma_1)\bar{C}_1$ lub

$\omega_{11} < L_p(1 - \sigma_1)\bar{C}_1$, to krzywa 2 jest umiejscowiona odpowiednio w czwartej i pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Krzywa 2 przechodzi z czwartej do pierwszej po przejściu przez punkt, w którym $P_{11}/S_{11} = 0$. Z równania (29) wynika, że w tym punkcie $\omega_{11} = L_p(1 - \sigma_1)^2 \bar{C}_1$. Podstawiając dane do otrzymanego wyrażenia, otrzymuje się $\bar{C}_1 = 187,96 \text{ mol m}^{-3}$. Oznacza to, że krzywa 2 znajduje się w czwartej ćwiartce układu współrzędnych dla $164,69 \text{ mol m}^{-3} < \bar{C}_1 < 187,96 \text{ mol m}^{-3}$ oraz w pierwszej – dla $\bar{C}_1 > 187,96 \text{ mol m}^{-3}$. Stosunek P_{11}/S_{11} jest bezwymiarowy. Analogicznie można interpretować wyniki obliczeń zależności $P_{12}/S_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$, $P_{13}/S_{13} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$, $P_{21}/S_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ i $P_{23}/S_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ przedstawionych na ryc. 11–13 i 15. Te obliczenia wykonano na podstawie równań odpowiednio (30)–(32) i (34). Należy zauważyć, że stosunek P_{12}/S_{12} jest bezwymiarowy, wymiar stosunku P_{13}/S_{13} jest taki sam jak wymiar odwrotności \bar{C} , wymiar stosunku P_{21}/S_{21} jest taki sam jak wymiar \bar{C} , a wymiar stosunku P_{23}/S_{23} jest taki sam jak wymiar odwrotności ω . Jednak nieco inaczej wygląda procedura obliczania \bar{C}_1 , dla $P_{21}/S_{21} = 0$. Biorąc pod uwagę równanie (32), otrzymuje się równanie kwadratowe $z_1 \bar{C}_1^2 + z_2 \bar{C}_1 + z_3 = 0$, gdzie: $z_1 = L_p(1 - \sigma_1)^2 \omega_{11}$, $z_2 = -(1 - \sigma_1)[L_p(1 - \sigma_2)\omega_{12}\bar{C}_2 + \omega_{11}\omega_{22}]$, $z_3 = L_p(1 - \sigma_1)\omega_{11}\omega_{12}\bar{C}_2$. Rozwiązując to równanie i podstawiając dane zamieszczone w pracy, otrzymuje się $\bar{C}_1 = 75,15 \text{ mol m}^{-3}$.

Z kolei wyniki obliczeń wykonane na podstawie równania (33) i przedstawione na ryc. 14 pokazują, że zależność $P_{22}/S_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ występuje w postaci trzech krzywych hiperbolicznych, z których krzywe 1 i 1' znajdują się w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych, a krzywa 2, także hiperboliczna, jest umiejscowiona w czwartej i pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Krzywa 2 przechodzi z czwartej do pierwszej po przejściu przez punkt, w którym $P_{22}/S_{22} = 0$. Z równania (33) wynika, że w tym punkcie $\omega_{11} = L_p(1 - \sigma_1)^2 \bar{C}_1$. Podstawiając dane do otrzymanego wyrażenia, otrzymuje się podobnie jak w poprzednio omawianym przypadku $\bar{C}_1 = 187,96 \text{ mol m}^{-3}$. Oznacza to, że krzywa 2 znajduje się w czwartej ćwiartce układu współrzędnych dla $164,69 \text{ mol m}^{-3} < \bar{C}_1 < 187,96 \text{ mol m}^{-3}$ oraz w pierwszej dla $\bar{C}_1 > 187,96 \text{ mol m}^{-3}$. Stosunek P_{22}/S_{22} ma wymiar analogiczny jak \bar{C} .

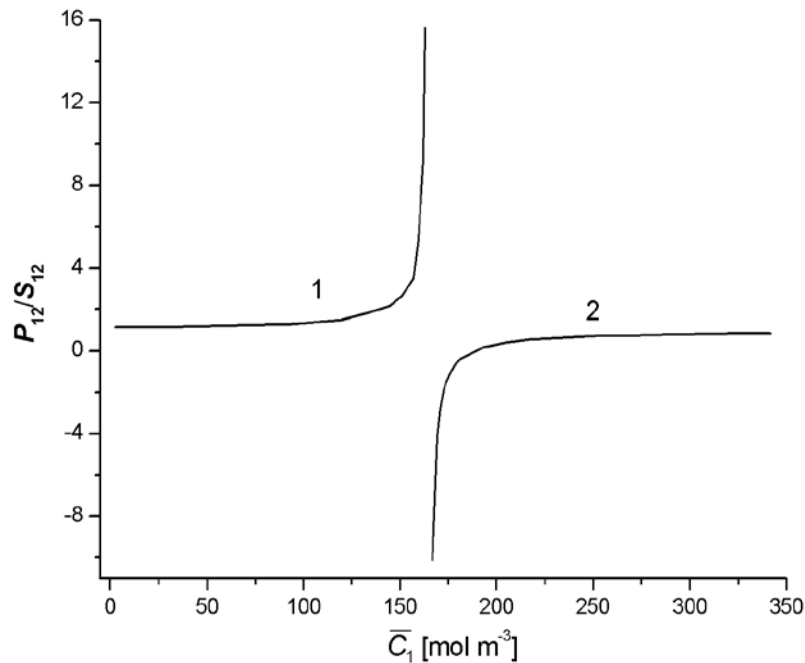
Wyniki obliczeń wykonane na podstawie równań (35) przedstawiono za pomocą krzywych 1 i 2 na ryc. 16. Owe krzywe pokazują, że zależności $P_{31}/S_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ występują w postaci dwóch krzywych hiperbolicznych sprzężonych, z których krzywa 1 jest umiejscowiona w czwartej, a krzywa 2 w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Wymiar stosunku P_{31}/S_{31} jest taki sam jak wymiar odwrotności ω .

Wykonane na podstawie równań (36) obliczenia, których wyniki przedstawiono za pomocą krzywych 1 i 2 na ryc. 17 pokazują, że zależności $P_{32}/S_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ występują w postaci dwóch krzywych hiperbolicznych sprzężonych, z których krzywa 1 jest



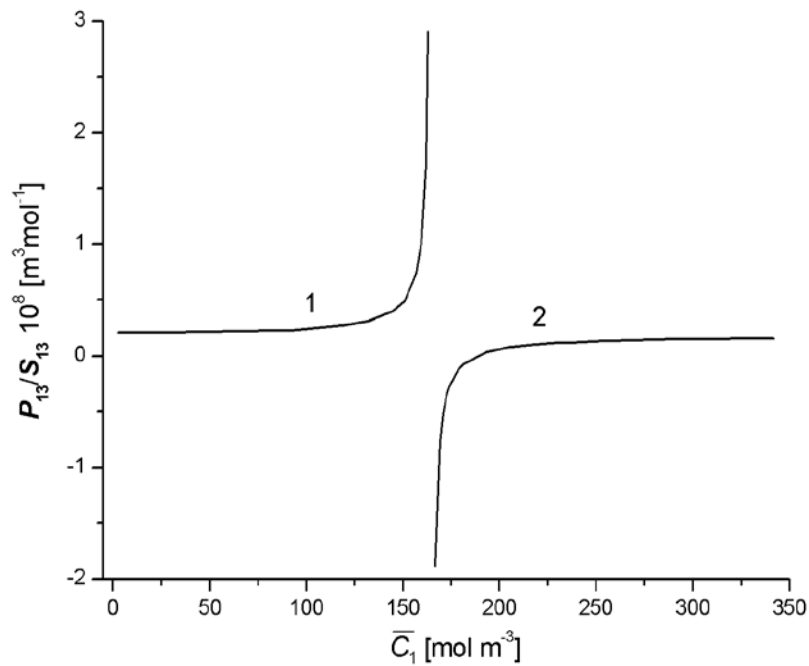
Ryc. 10. Graficzna ilustracja zależności $P_{11}/S_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{11}/S_{11} obliczono na podstawie równania (29)

Fig. 10. Graphic illustration of dependence $P_{11}/S_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ for solutions consisting of solvent and two dissolved substances labeled with two indexes “1” and “2”. The concentration of substance “2” was constant. Values of the coefficient P_{11}/S_{11} were calculated based on equation (29)



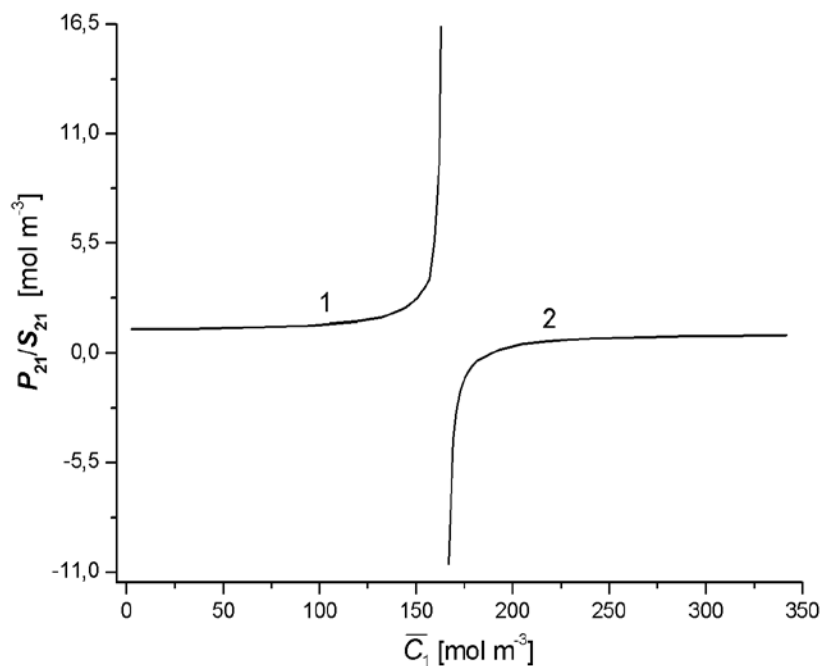
Ryc. 11. Graficzna ilustracja zależności $P_{12}/S_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{12}/S_{12} obliczono na podstawie równania (30)

Fig. 11. Graphic illustration of dependence $P_{12}/S_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 P_{12}/S_{12} were calculated based on equation (30)



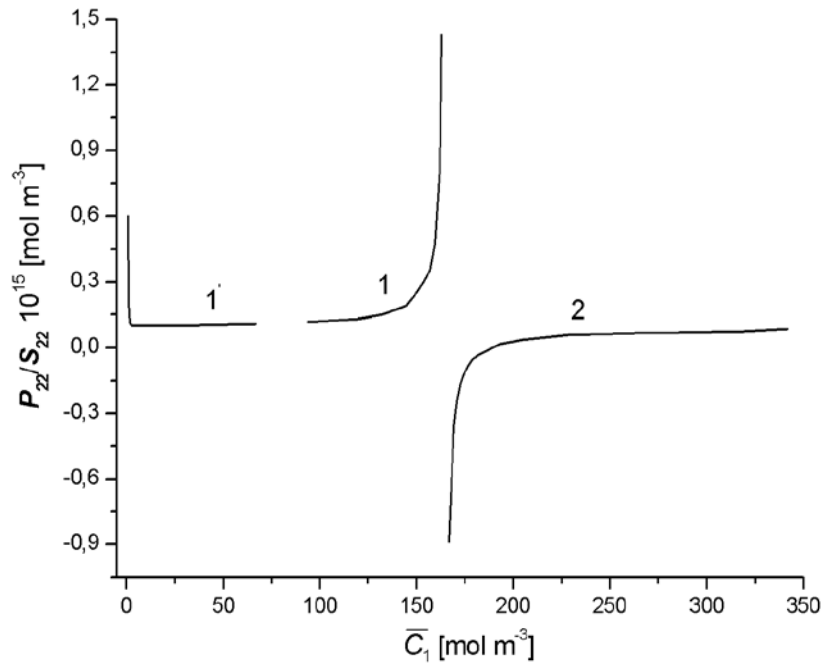
Ryc. 12. Graficzna ilustracja zależności $P_{13}/S_{13} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{13}/S_{13} obliczono na podstawie równania (31)

Fig. 12. Graphic illustration of dependence $P_{13}/S_{13} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 P_{13}/S_{13} were calculated based on equation (31)



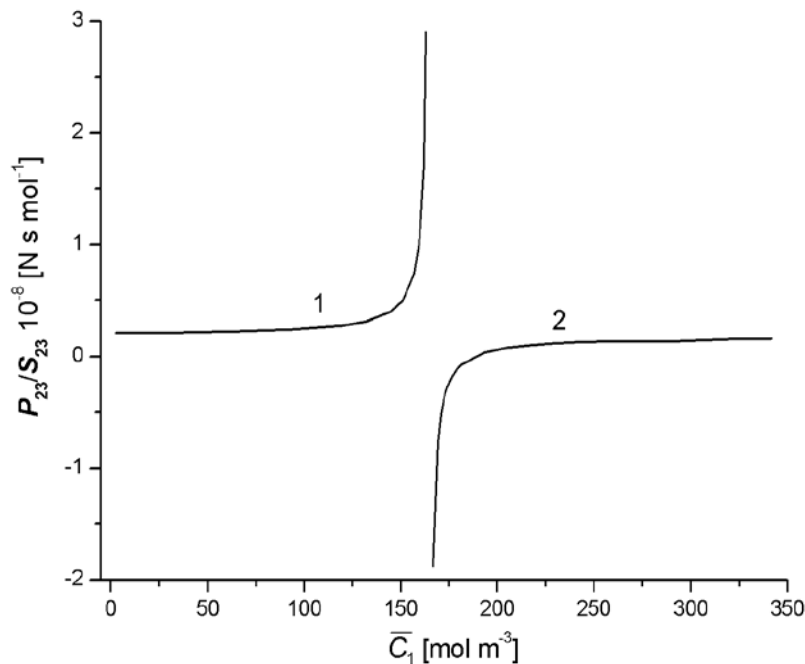
Ryc. 13. Graficzna ilustracja zależności $P_{21}/S_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{21}/S_{21} obliczono na podstawie równania (32)

Fig. 13. Graphic illustration of dependence $P_{21}/S_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ for solutions consisting of solvent and two dissolved substances labeled with two indexes “1” and “2”. The concentration of substance “2” was constant. Values of the coefficient P_{21}/S_{21} were calculated based on equation (32)



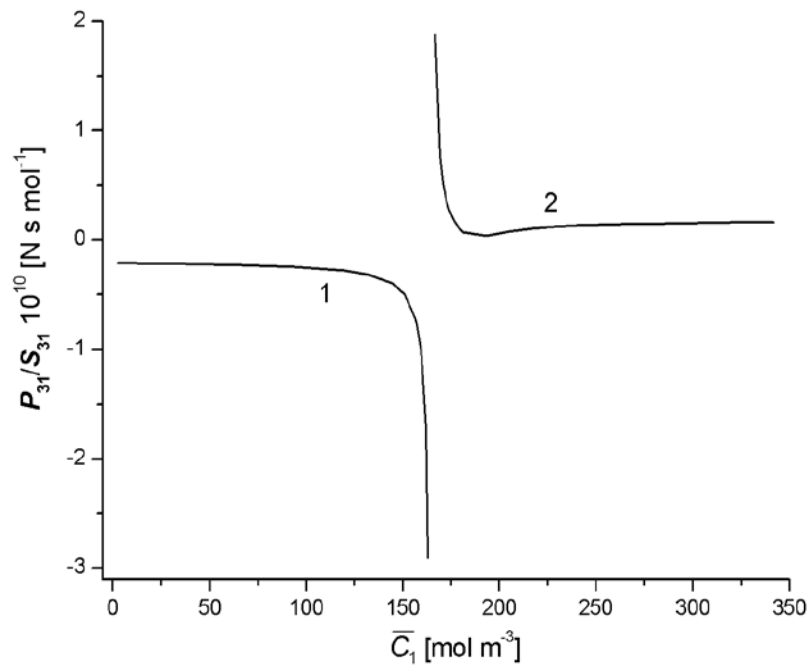
Ryc. 14. Graficzna ilustracja zależności $P_{22}/S_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{22}/S_{22} obliczono na podstawie równania (33)

Fig. 14. Graphic illustration of dependence $P_{22}/S_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 P_{22}/S_{22} were calculated based on equation (33)



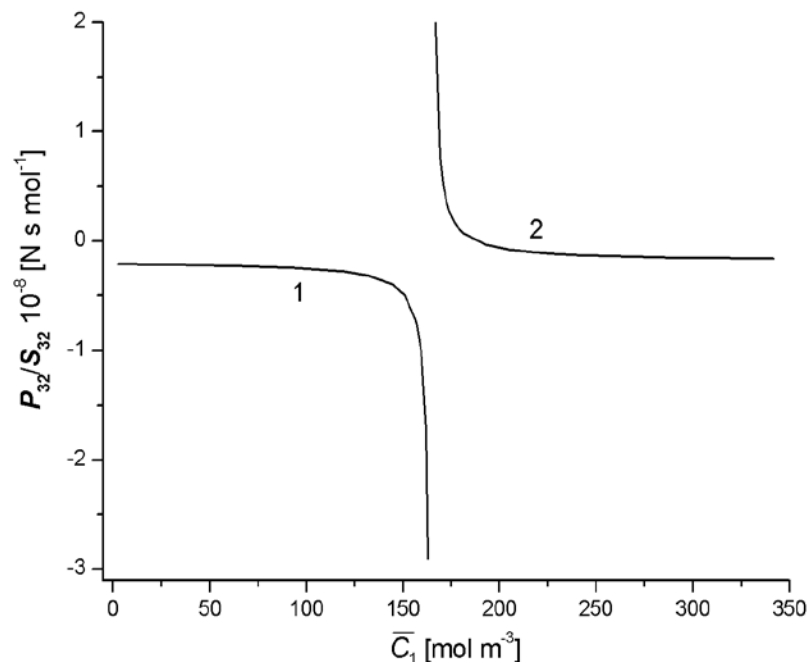
Ryc. 15. Graficzna ilustracja zależności $P_{23}/S_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{23}/S_{23} obliczono na podstawie równania (34)

Fig. 15. Graphic illustration of dependence $P_{23}/S_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 P_{23}/S_{23} were calculated based on equation (34)



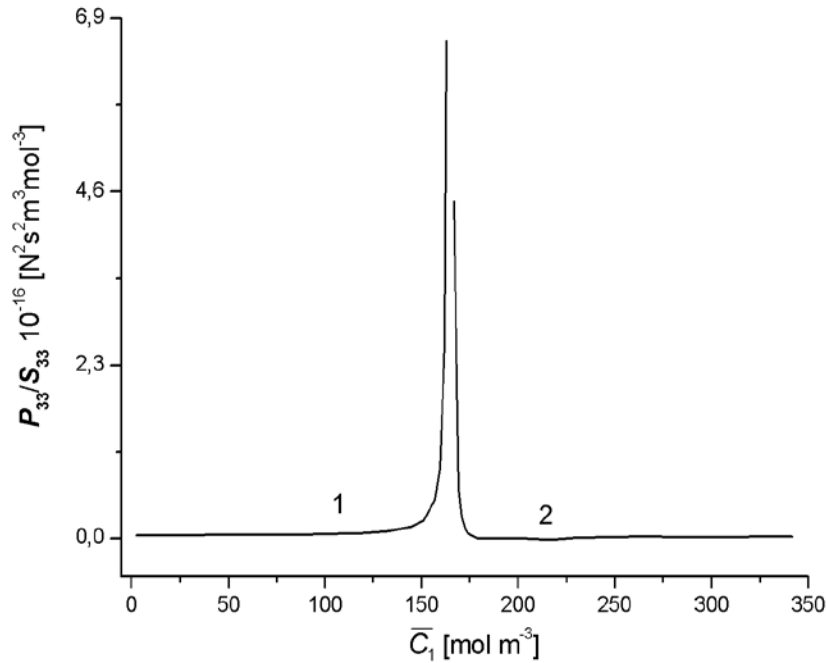
Ryc. 16. Graficzna ilustracja zależności $P_{31}/S_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{31}/S_{31} obliczono na podstawie równania (35)

Fig. 16. Graphic illustration of dependence $P_{31}/S_{31} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 P_{31}/S_{31} were calculated based on equation (35)



Ryc. 17. Graficzna ilustracja zależności $P_{32}/S_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{32}/S_{32} obliczono na podstawie równania (36)

Fig. 17. Graphic illustration of dependence $P_{32}/S_{32} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ for solutions consisting of solvent and two dissolved substances labeled with two indexes “1” and “2”. The concentration of substance “2” was constant. Values of the coefficient P_{32}/S_{32} were calculated based on equation (36)



Ryc. 18. Graficzna ilustracja zależności $P_{33}/S_{33} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla roztworów składających się z rozpuszczalnika i dwóch substancji rozpuszczonych oznaczonych indeksami „1” i „2”. Stężenie substancji oznaczonej indeksem „2” było stałe. Wartości współczynnika P_{33}/S_{33} obliczono na podstawie równania (37)

Fig. 18. Graphic illustration of dependence $P_{33}/S_{33} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ 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 P_{33}/S_{33} were calculated based on equation (37)

umiejscowiona w czwartej, a krzywa 2 w pierwszej i czwartej ćwiartce układu współrzędnych. W pierwszej ćwiartce wartości ilorazów P_{32}/S_{32} są dodatnie, a w czwartej ujemne. Krzywa 2 przechodzi z czwartej do pierwszej lub odwrotnie po przejściu przez punkt, w którym $P_{32}/S_{32} = 0$, czyli gdy $\omega_{11} = L_p(1-\sigma_1)^2\bar{C}_1$ oraz $\bar{C}_1 = 187,96 \text{ mol m}^{-3}$. Wymiar stosunku P_{32}/S_{32} jest taki sam jak wymiar odwrotności ω .

Z kolei wyniki obliczeń otrzymane na podstawie równania (37) i przedstawione za pomocą wykresów 1 i 2 na ryc. 18 pokazują, że zależność $P_{33}/S_{33} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ występuje w postaci dwóch krzywych sprzężonych hiperbolicznych umiejscowionych w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Wymiar ilorazu P_{33}/S_{33} podobnie jak współczynników P_{22} , P_{23} i P_{32} jest wyrażony w N s mol^{-1} . Oznacza to, że współczynnik P_{33}/S_{33} ma jednostkę taką samą jak odwrotność iloczynu $\omega^2\bar{C}$.

Wyniki przeprowadzonych badań są przesłankami do sformułowania niżej wymienionych wniosków.

Równania opisujące zależności $P_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla $(i, j \in \{1, 2, 3\})$ dla ternarych roztworów nieelektrolitów, podobnie jak zależności $S_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ przedstawione w poprzednich pracach autorów [37], a zatem i zależności $P_{ij}/S_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ mają rozwiązania w postaci rodziny dwóch krzywych hiperbolicznych sprzężonych lub trzech krzywych hiperbolicznych, z których dwie są sprzężone. Jedną z otrzymanych krzywych może być umiejscowiona w pierwszej, a dru-

gą w czwartej lub obydwie w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych.

Równania opisujące stężeniowe zależności współczynników P_{11} , P_{23} , P_{32} i P_{33} oraz ilorazów P_{11}/S_{11} , P_{12}/S_{12} , P_{13}/S_{13} , P_{21}/S_{21} i P_{23}/S_{23} mają rozwiązania w postaci rodziny dwóch krzywych hiperbolicznych sprzężonych, z których pierwsza znajduje się w pierwszej, a druga w czwartej ćwiartce układu współrzędnych.

Równania opisujące stężeniowe zależności współczynników P_{12} , P_{13} , P_{21} i P_{32} oraz ilorazów P_{31}/S_{31} i P_{32}/S_{32} mają rozwiązania w postaci rodziny dwóch krzywych hiperbolicznych sprzężonych, z których pierwsza znajduje się w czwartej ćwiartce, a druga w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych.

Równania opisujące stężeniowe zależności współczynnika P_{22} oraz ilorazu P_{22}/S_{22} , które mają rozwiązania w postaci trzech krzywych hiperbolicznych znajdują się w pierwszej i w czwartej ćwiartce układu współrzędnych.

Równanie opisujące stężeniową zależność ilorazu P_{33}/S_{33} ma rozwiązania w postaci dwóch krzywych hiperbolicznych znajdujących się w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych.

Z otrzymanych krzywych wynika, że dla $\bar{C}_1 < 164,69 \text{ mol m}^{-3}$ krzywe ilustrujące zależność $P_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ ($i, j \in \{1, 2, 3\}$) dla współczynników P_{11} , P_{23} , P_{32} i P_{33} oraz krzywe ilustrujące zależność $P_{ij}/S_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2=const.}$ dla ilorazów P_{11}/S_{11} , P_{12}/S_{12} , P_{13}/S_{13} ,

P_{21}/S_{21} , P_{22}/S_{22} i P_{23}/S_{23} leżą w pierwszej ćwiartce, a dla $\bar{C}_1 > 164,69 \text{ mol m}^{-3}$ – w czwartej ćwiartce układu współrzędnych. Z kolei dla $\bar{C}_1 < 164,69 \text{ mol m}^{-3}$ zależności $P_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), dla współczynników P_{12} , P_{13} , P_{21} i P_{32} oraz krzywe ilustrujące zależność $P_{ij}/S_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ dla ilorazów P_{31}/S_{31} i P_{32}/S_{32} leżą w czwartej ćwiartce, a dla $\bar{C}_1 > 164,69 \text{ mol m}^{-3}$ w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Krzywe ilustrujące zależność $P_{ij}/S_{ij} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ dla ilorazu P_{33}/S_{33} leżą zarówno dla $\bar{C}_1 < 164,69 \text{ mol m}^{-3}$, jak i dla $\bar{C}_1 > 164,69 \text{ mol m}^{-3}$ w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych.

Dla $\bar{C}_1 < 187,96 \text{ mol m}^{-3}$ krzywa 2 ilustrująca zależność $P_{33} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ leży w czwartej ćwiartce układu współrzędnych, a dla $\bar{C}_1 > 187,96 \text{ mol m}^{-3}$ w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych.

Dla $\bar{C}_1 < 187,96 \text{ mol m}^{-3}$ krzywa 2 ilustrująca zależność $P_{11}/S_{11} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$, $P_{12}/S_{12} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$, $P_{13}/S_{13} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$, $P_{22}/S_{22} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ oraz $P_{23}/S_{23} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$ leżą w czwartej ćwiartce układu współrzędnych, a dla $\bar{C}_1 > 187,96 \text{ mol m}^{-3}$ w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Dla krzywej ilustrującej zależność $P_{21}/S_{21} = f(\bar{C}_1)_{\bar{C}_2 = \text{const.}}$, $\bar{C}_1 = 175,15 \text{ mol m}^{-3}$.

References

- [1] Anderson P.W.: More is different. *Science* 1972, 177, 393–396.
- [2] Maizner K.: *Poznanwanie złożoności*. Wyd. UMCS, Lublin 2007.
- [3] Randić M., Guo X., Plavšić D., Balaban A.T.: On the complexity of fullerenes and nanotubes. In: *Complexity in chemistry, biology and ecology*. Eds.: Bonvchev D.D., Rouvaray D., Springer, Berlin 2005, 1–48.
- [4] Kwapien J.: *Fizyczne charakterystyki złożoności*. Wyd. IBJ PAN, Kraków 2010.
- [5] Newman S.A., Forgas G.: Complexity and self-organization in biological development and evolution. In: *Complexity in chemistry, biology and ecology*. Eds.: Bonvchev D.D., Rouvaray D., Springer, Berlin 2005, 49–95.
- [6] Mikulecky D.: The circle that never ends: can complexity be made simple? In: *Complexity in chemistry, biology and ecology*. Eds.: Bonvchev D.D., Rouvaray D., Springer, Berlin 2005, 97–153.
- [7] Fernández P., Solé R.V.: Graphs as models of large-scale biochemical organization. In: *Complexity in chemistry, biology and ecology*. Eds.: Bonvchev D.D., Rouvaray D., Springer, Berlin 2005, 155–190.
- [8] Peters E.E.: *Teoria chaosu a rynki kapitałowe*. WIG Press, Warszawa 1997.
- [9] Zawislak A.M.: *O kwantach, rynkach i ekonomistach*. Wyd. Poltext, Warszawa 2011.
- [10] Kondepudi D., Prigogine I.: *Modern thermodynamics*. J. Wiley & Sons, Chichester 2006.
- [11] Orlik M.: *Reakcje oscylacyjne porządek i chaos*. WNT, Warszawa 1996.
- [12] Katchalsky A., Curran P.F.: *Nonequilibrium thermodynamics in biophysics*. Harvard Univ. Press, Cambridge 1965.
- [13] Peusner L.: *The principles of network thermodynamics and biophysical applications*. PhD Thesis, Harvard Univ., Cambridge 1970.
- [14] Oster G.F., Perelson A.S., Katchalsky A.: Network Thermodynamics. *Nature* 1971, 234, 393–399.
- [15] Perelson A.S.: Network thermodynamics. *Biophys. J.* 1975, 15, 667–685.
- [16] Peusner L.: *Studies in network thermodynamics*. Elsevier, Amsterdam 1986.
- [17] Peusner L.: Hierarchies of irreversible energy conversion systems. II. Network derivation of linear transport equations. *J. Theoret. Biol.* 1985, 115, 319–335.
- [18] Oster G.F., Auslander D.M.: The memristor: a new bond graph element. *J. Dyn. Sys. Meas. Contr.* 1972, 94, 249–252.
- [19] Strukov D.B., Snider G.S., Steward D.R., Williams R.S.: The missing memristor found. *Nature* 2008, 453, 80–83.
- [20] Imai Y.: Network thermodynamics: analysis and synthesis of membrane transport system. *Japan. J. Physiol.* 1996, 46, 187–199.
- [21] Imai Y.: Graphic modeling of epithelial transport system: causality of dissipation. *BioSystems* 2003, 70, 9–19.
- [22] Ksenzeh O.S., Petrova S.A.: Network thermodynamics may be of use for electrochemistry. In: *Advances in mathematical modeling and simulation of electrochemical processes and oxygen depolarized cathodes and activated cathodes for chlor-alkali and chlorate processes*. In: *The Electrochemical Society*. Eds.: Van Zee J.W., Fuller T.F., Foller P.C., Hine F. Pennington Inc. 1998, 132–139.
- [23] Soh K.C., Hatzimanitakis V.: Network thermodynamics in the post-genomic era. *Curr. Opin. Microbiol.* 2010, 13, 360–357.
- [24] Bristow D.N., Kennedy C.A.: Maximizing the use energy in cities using an open systems network approach. *Ecological Modelling* 2013, 250, 155–164.
- [25] Wódzki R.: *Dyfuzyjno-wymienny transport jonów w modelach ścian komórkowych bakterii*. Wyd. UMK, Toruń 1994.
- [26] Platner H.: *Analysis and design of engineering systems*. MIT, Cambridge 1961.
- [27] Wódzki R.: *Termodynamika sieciowa. Interpretacja transportu membranowego*. W: *Membrany – teoria i praktyka*. Red.: Wódzki R., Wyd. Fund. Rozwoju Wyzd. Chemii UMK, Toruń 2003, 124–163.
- [28] Ślęzak A.: Zastosowanie sieci termodynamicznych do interpretacji transportu w mikroukładach: transport jednorodnych roztworów nieelektrolitów przez membranę polimerową. *Polim. Med.* 2011, 41, 30–41.
- [29] Ślęzak A., Grzegorzczyn S., Batko K.M.: Resistance coefficients of polymer membrane with concentration polarization. *Transp. Porous Med.* 2012, 95, 151–170.
- [30] 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).

- [31] **Batko K., 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.
- [32] **Batko K., 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.
- [33] **Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.:** Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nie-elektrolitów. 3. Ocena współczynników Peusnera H_{ij} membrany polimerowej. Polim. Med. 2013, 43, 111–118.
- [34] **Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.:** Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nie-elektrolitów. 4. Ocena współczynników Peusnera W_{ij} membrany polimerowej. Polim. Med. 2013, 43, 241–256.
- [35] **Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.:** Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nie-elektrolitów. 5. Ocena współczynników Peusnera N_{ij} membrany polimerowej. Polim. Med. 2013, 43, 257–275.
- [36] **Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.:** Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nie-elektrolitów. 6. Ocena współczynników Peusnera K_{ij} membrany polimerowej. Polim. Med. 2013, 43, 277–295.
- [37] **Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A.:** Sieciowa postać równań Kedem-Katchalsky'ego dla ternarnych roztworów nie-elektrolitów. 7. Ocena współczynników Peusnera S_{ij} membrany polimerowej. Polim. Med. 2014, 44, 39–49.
- [38] **Kargol M., Przystalski S., Suchanek G.:** Practical description of passive transport through membranes separating multi-component solutions. *Studia Biophys.* 1987, 121, 143–152.
- [39] **Suchanek G.:** Mechanistic equations for multicomponent solutions. *Gen. Physiol. Biophys.* (2006), 25, 53–63.
- [40] **Mostowski A., Stark M.:** *Elementy algebry wyższej.* PWN, Warszawa 1972.
- [41] **Ślęzak A.:** Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* 1989, 34, 91–102.

Adres do korespondencji:

Kornelia Małgorzata Batko
Uniwersytet Ekonomiczny w Katowicach
ul. Bogucicka 3B
40-287 Katowice
Polska
E-mail: kornelia.batko@ue.katowice.pl

Konflikt interesów: nie występuje

Praca wpłynęła do Redakcji: 4.04.2014 r.
Po recenzji: 15.05.2014 r.
Zaakceptowano do druku: 21.05.2014 r.

Received: 4.04.2014
Revised: 15.05.2014
Accepted: 21.05.2014