



Ocena natężenia źródła S -entropii w układzie membranowym spolaryzowanym stężeniowo

Evaluation of the S -entropy source intensity in a membrane system for concentration polarization conditions

Andrzej Ślęzak¹, Jolanta Jasik-Ślęzak¹, Sławomir M. Grzegorzczyn²

¹Institut Nauk o Zdrowiu i Żywieniu, Zakład Procesów i Systemów Biomedycznych, Politechnika Częstochowska

²Katedra i Zakład Biofizyki, Wydział Lekarski z Oddziałem Lekarsko-Dentystycznym w Zabrze, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

STRESZCZENIE

WSTĘP: Termodynamiczny formalizm Kedem-Katchalsky'ego (K-K) i termodynamika sieciowa Peusnera (PNT) należą do podstawowych narzędzi badawczych transportu membranowego. Produkcja S -entropii, określająca szybkość zmian entropii układu membranowego, jest jedną z podstawowych wielkości służących do oceny nieodwracalności procesów transportu masy, energii i pędu. Jej miarą jest natężenie źródła S -entropii.

MATERIAŁ I METODY: Przedmiotem badań była membrana z celulozy bakteryjnej (Biofill) o znanych parametrach transportowych (L_p , σ , ω) dla wodnych roztworów glukozy, a metodą badawczą – formalizmy K-K i PNT dla binarnych roztworów nieelektrolitów.

WYNIKI: Na gruncie liniowej termodynamiki nierównowagowej Onsagera i termodynamiki sieciowej Peusnera opisano natężenie źródła S -entropii układu membranowego, w którym generowane są strumienie objętościowe (J_v^*) i dyfuzyjne (J_s^*) roztworów nieelektrolitów przez siły osmotyczne ($\Delta\pi/\bar{c}$) i hydrostatyczne (ΔP). Wyprowadzono formuły opisujące natężenia źródła S -entropii dla warunków polaryzacji stężeniowej, $\theta^*(S)$, oraz dla warunków jednorodności roztworów – $\theta(S)$. Aby pokazać, jaki jest wpływ polaryzacji stężeniowej na wartość natężenia źródła S -entropii, obliczono współczynnik $\chi = \theta^*(S)/\theta(S)$. Wyniki obliczeń numerycznych zależności $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$, $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$ oraz $\chi = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$, wykonane na podstawie otrzymanych zależności matematycznych za pomocą programu Mathcad Prime 3.0, zilustrowano graficznie w postaci różnego typu zakrzywionych powierzchni.

WNIOSKI: Polaryzacja stężeniowa membrany w istotny sposób redukuje produkcję entropii w układzie membranowym, co egzemplifikuje zależność $\chi = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$. Dla membran o większych wartościach współczynników transportowych produkcja entropii w układzie jest większa, przy czym wpływ polaryzacji stężeniowej na działanie układu jest tym większy, im większa jest wartość bodźca ΔP .

SŁOWA KLUCZOWE

transport membranowy, termodynamika nierównowagowa, termodynamika sieciowa, natężenie źródła entropii, polaryzacja stężeniowa

Received: 21.02.2016

Revised: 07.04.2016

Accepted: 03.05.2016

Published online: 28.02.2017

Adres do korespondencji: Dr hab. n. med. Sławomir Grzegorzczyn, Katedra i Zakład Biofizyki, Wydział Lekarski z Oddziałem Lekarsko-Dentystycznym w Zabrze, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Jordana 19, 41-808 Zabrze, tel. + 48 32 272 01 42, e-mail: grzegorzczyn@sum.edu.pl

Copyright © Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach
www.annales.sum.edu.pl



ABSTRACT

INTRODUCTION: Kedem-Katchalsky thermodynamic formalism (K-K) and Peusner network thermodynamics (PNT) belong to the basic research tools of membrane transport. The production of S -entropy, specifying the rate of change of entropy of the membrane system, is one of the basic values for assessing the irreversibility of mass, energy and momentum transport processes. It is a measure S -entropy intensity.

MATERIAL AND METHODS: A bacterial cellulose membrane (Biofill) with known transport parameters (L_p , σ , ω), for aqueous solutions of glucose was the subject of research. The research methods were K-K and PNT formalisms for binary non-electrolyte solutions.

RESULTS: On the basis of Onsager linear non-equilibrium thermodynamics and Peusner network thermodynamics, the S -entropy intensity of the membrane was described for non-electrolyte solutions. In this membrane system volume (J_v^*) and diffusion (J_s^*) fluxes are generated by osmotic ($\Delta\pi/\bar{c}$) and hydrostatic (ΔP) forces. The formulas describing the intensity of the S -entropy source for concentration polarization conditions $\theta^*(S)$ and for solution homogeneity conditions – by $\theta(S)$ were derived. In order to show how concentration polarization influences S -entropy intensity, coefficient $\chi = \theta^*(S)/\theta(S)$ was calculated. The results of numerical calculations of dependencies $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$, $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$ and $\chi = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$, calculated on the basis of the received mathematical equations by means of Mathcad Prime 3.0, are illustrated graphically in the form of various types of curved surfaces.

CONCLUSION: The concentration polarization of the membrane significantly influences the production of entropy in the membrane system by reducing it. For membranes with larger transport coefficient values, entropy production in the membrane system is greater. The influence of concentration polarization on the membrane system is greater for greater ΔP values.

KEY WORDS

membrane transport, non-equilibrium thermodynamics, network thermodynamics, intensity of entropy production, concentration polarization

WSTĘP

Entropia jest jedyną ogólną wielkością fizyczną, która wskazuje na nieodwracalny, jednokierunkowy w czasie przebieg procesów, w tym także procesów biologicznych [1,2,3,4,5,6,7]. Ewolucyjny rozwój termodynamiki procesów nieodwracalnych polegał między innymi na formułowaniu praw wzrostu entropii w rozmaitych typach procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13]. Jednym z najważniejszych efektów tych działań było sformułowanie przez L. Onsagera w pierwszej połowie XX wieku praw wzrostu entropii, opisujących przebieg liniowych procesów nieodwracalnych w stanach bliskich równowagi [14]. W drugiej połowie XX wieku I. Prigogine wprowadził S -entropię do teorii nieliniowych procesów w stanach dalekich od stanu równowagi [15]. W takich stanach mogą pojawić się procesy samoorganizacji i struktury dyssypatywne [2,3,15]. Do klasy tych układów należą układy biologiczne, w których źródłem entropii jest ciągła, spontaniczna i wzajemna zamiana materii, informacji i energii stanów podstawowych [7,8,9,10,11,12,13]. Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki „zagrożona kresem swego metabolizmu komórka może przedłużyć swoje życie w formie nowotworowej poprzez zmniejszenie pro-

dukcji własnej entropii z równoczesnym zwiększeniem dyssypacji materii i energii w otoczeniu” [8].

W literaturze dyskutowane są trzy typy entropii: termodynamiczna (S -entropia), metryczna (H -entropia) i topologiczna (T -entropia) [6]. Najwcześniej, bo już w XIX wieku, przedstawiono definicję S -entropii dla stanów równowagowych w postaci wyrażenia: $S = k_B \cdot \ln W$, gdzie k_B jest stałą Boltzmanna, a W – prawdopodobieństwem termodynamicznym stanu makroskopowego [1,2,3]. Wielkość W ($1 \leq W \leq \infty$) wyraża liczbowo stosunek przypadków sprzyjających danemu zdarzeniu do liczby wszystkich możliwych przypadków. Ilustruje zatem liczbowo różnicę między opisem termodynamicznym a pełnym opisem mechanicznym danego układu [1,4,5,6,7].

Jak wiadomo, każdy opis makroskopowy stanu układu termodynamicznego jest niedokładny, z powodu tego, że termodynamika posługuje się wielkościami uśrednionymi [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13]. Oznacza to, że w tym opisie pomijane są informacje o mikroskopowym stanie układu, czego konsekwencją jest przypisanie jednemu stanowi makroskopowemu ciała wielu różnych stanów mikroskopowych, które z punktu widzenia opisu termodynamicznego są nierozróżnialne [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13]. W związku z tym statystyczna istota S -entropii wyraża się w braku wystarczającej wiedzy o stanie układu [1,6]. Z kolei wzrost entropii jest wynikiem przejścia od stanu mniej do bar-



dziej uporządkowanego, który jest znany mniej dokładnie niż stan początkowy [1,2,3,6]. Z przedstawionej definicji wynika, że stosowność pojęcia „ S -entropia” jest ograniczona najwyżej do liniowych procesów nieodwracalnych w stanach bliskich równowagi [1,2,3,6,9]. Mimo to pełni ona ważną rolę w obszarach nauk zajmujących się badaniem pewnej klasy procesów nierównowagowych, gdyż charakteryzuje liczbowo stopień nieodwracalności procesów fizykochemicznych, zachodzących zarówno w układach żywych, jak i nieożywionych [2,6,7,9,12]. Owe procesy podlegają drugiemu prawu termodynamiki, które jest wyrażane jako prawo wzrostu entropii i ma postać: $dS \geq 0$ [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13]. Z równania tego wynika, że w procesach odwracalnych entropia jest stała ($dS = 0$), a w procesach nieodwracalnych rośnie ($dS > 0$).

Pojęcie entropii metrycznej (H -entropia) zostało wprowadzone przez A. Kołmogorowa do opisanie procesów chaotycznych w układach o charakterze ergodycznym [6]. Wartość liczbową H -entropii jest miarą szybkości rozbiegania się trajektorii po całej przestrzeni fazowej i ich nieregularności [6,11,12]. Pomiar nieregularności trajektorii polega na pokryciu przestrzeni fazowej skończoną rodziną $Z = \{Z_1, Z_2, \dots, Z_k\}$ rozłącznych zbiorów o dodatniej mierze i zbadaniu jak ta rodzina zmienia się w wyniku wielokrotnego wykonywania transformacji T [6]. Algorytm transformacji T , uwzględniający charakterystykę ilościową, opierając się na definicji entropii rozkładu prawdopodobieństw $I(p)$ wprowadzonej przez Shanona, jest opisany między innymi w pracy R.M. Gray [12]. W latach 60. ubiegłego wieku wprowadzone zostało pojęcie entropii topologicznej (T -entropia), która jest ogólniejszym pojęciem H -entropii [6]. Z powyższego wynika, że aby S -entropia była wielkością uniwersalną, musi odnosić się również do procesów nierównowagowych [12]. Pojęcie uogólnionej S -entropii można wprowadzić za pomocą wyrażenia $S = -kH + S_0$, gdzie k jest czynnikiem określonym przez jednostki, w których mierzone są S i S_0 [6]. Z wyrażenia tego wynika, że jeśli w stanie równowagi termodynamicznej $H = 0$, to $S = S_0$, co oznacza, że S_0 jest entropią termodynamiczną dla stanu równowagi, która może ulec zmianie jedynie w wyniku zadziałania bodźca zewnętrznego [6]. Warto przypomnieć, że S -entropia jest makroskopową funkcją stanu, tzn. funkcją termodynamicznych zmiennych układu [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13]. Z kolei H -entropia i T -entropia są wielkościami mezoskopowymi, gdyż H i T są funkcjami rozkładu prawdopodobieństwa [6,11,12]. Ponadto entropia nie występuje jako wielkość mikroskopowa, ponieważ na poziomie mikroskopowym nie zachodzi zjawisko nieodwracalności [6]. Ale S -entropia, H -entropia i T -entropia mają wspólne cechy, mianowicie są wielkościami ekstensywnymi i addytywnymi. Addytywność entropii

jest ważną cechą wykorzystywaną przy analizie entropii układów złożonych [6,11,12].

Jedną z podstawowych wielkości w termodynamice nierównowagowej jest produkcja S -entropii, określająca szybkość zmian entropii układu, która jest konsekwencją procesów nieodwracalnych transportu masy, energii i pędu [2,3,6,7,9] zachodzących między innymi w układach membranowych [7]. Procesy transportu membranowego pełnią istotną rolę w wielu dyscyplinach nauki, techniki i medycyny, zarówno o charakterze poznawczym, jak i utylitarnym [7,9,17]. Do opisu transportu membranowego stosowane są metody opracowane w ramach termodynamiki nierównowagowej i termodynamiki sieciowej [7,9,17]. Jednym z narzędzi badawczych jest formalizm Kedem-Katchalsky’ego i Kedem-Katchalsky’ego-Peusnera [7,17].

Zagadnieniu oceny źródła entropii i funkcji dysypacji energii dla warunków jednorodności roztworów i polaryzacji stężeniowej autorzy poświęcili kilka prac [18,19,20,21,22]. Wyprowadzono w nich odpowiednie wyrażenia dla źródła entropii i funkcji dysypacji energii, których użyto do obliczeń zależności źródła entropii od ciśnienia hydrostatycznego lub ciśnienia osmotycznego dla roztworów elektrolitycznych [18,19,20,21]. W otrzymanym równaniu dla źródła entropii wyróżniono część hydrauliczno-osmotyczną i dyfuzyjną oraz wprowadzono definicję wydatku hydrauliczno-osmotycznego i dyfuzyjnego źródła entropii [18]. Na podstawie obliczeń dokonano oceny natężenia źródła entropii dla membrany Textus bioactiv [20] i membrany z celulozy bakteryjnej [19].

W pracy Ślęzak i wsp. [22], na gruncie liniowej termodynamiki nierównowagowej Onsagera i formalizmu Kedem-Katchalsky’ego, przedstawiono równania matematyczne dla natężenia źródła S -entropii układu membranowego zawierającego membranę z celulozy bakteryjnej, w którym generowane są strumienie objętościowe (J_v^*) i dyfuzyjne (J_s^*) roztworów nieelektrolitów przez siły osmotyczne ($\Delta\pi$) i hydrostatyczne (ΔP). Owe równania opisują natężenia źródła S -entropii dla warunków polaryzacji stężeniowej – $\rho^*(S)$ – oraz dla warunków jednorodności roztworów – $\rho(S)$. Wpływ polaryzacji stężeniowej na wartość natężenia źródła S -entropii określono za pomocą współczynnika $\gamma = \rho^*(S)/\rho(S)$ oraz różnicy $\Delta\rho = \rho^*(S) - \rho(S)$. Wyniki obliczeń numerycznych zależności $\rho^*(S) = f(\Delta P, \Delta\pi)$, $\rho(S) = f(\Delta P, \Delta\pi)$, $\gamma = \rho^*(S)/\rho(S)$ oraz $\Delta\rho(S) = \rho(S) - \rho^*(S)$ wykonane na podstawie otrzymanych zależności matematycznych za pomocą programu MatLab, zilustrowano graficznie w postaci różnego typu zakrzywionych powierzchni.

Celem prezentowanej pracy jest wyprowadzenie, na gruncie liniowej termodynamiki nierównowagowej Onsagera, termodynamiki sieciowej Peusnera i formalizmu Kedem-Katchalsky’ego-Peusnera, równań matematycznych dla natężenia źródła S -entropii układu



membranowego, w którym generowane są strumienie objętościowe (J_v^*) i dyfuzyjne (J_s^*) roztworów nieelektrolitów przez siły osmotyczne ($\Delta\pi/\bar{C}$) i hydrostatyczne (ΔP). Otrzymane równania opisują natężenie źródła S-entropii w warunkach polaryzacji stężeniowej, $\theta^*(S)$, i warunkach jednorodności roztworów – $\theta(S)$ oraz współczynnik $\chi = \theta^*(S)/\theta(S)$. Na podstawie otrzymanych zależności matematycznych wykonane zostaną obliczenia numeryczne zależności $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{C})$, $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{C})$ oraz $\chi = \theta^*(S)/\theta(S)$ dla membrany z celulozy bakteryjnej, używanej między innymi jako opatrunku w procesie gojenia się przewlekłych ran [23], o znanych parametrach transportowych (L_p , σ , ω), oraz wodnych roztworów glukozy i przedstawione w postaci odpowiednich powierzchni.

Równania dla natężenia źródła S-entropii

Aby otrzymać wyrażenie matematyczne dla natężenia źródła S-entropii w układzie, w którym membrana rozdziela dwa niejednorodne roztwory nieelektrolityczne o różnych stężeniach, wykorzystamy typową procedurę opisaną w pracach [2,3,5,7,9]. Zakładamy, podobnie jak w poprzednich artykułach [24,25,26,27], że niejednorodność roztworów powodowana jest przez polaryzację stężeniową obszarów przymembranowych, której przejawem jest kreacja stężeniowych warstw granicznych. Pojawianie się owych warstw redukuje transport osmotyczny i dyfuzyjny. Podobnie jak w wymienionych pracach [24,25,26,27], w celu rozróżnienia warunków jednorodności i warunków polaryzacji stężeniowej, wielkości używane w równaniach dla natężenia źródła S-entropii i strumieni, w warunkach polaryzacji stężeniowej będą zapisywane z gwiazdką. Całkowitą zmianę entropii dowolnego układu otwartego, w warunkach polaryzacji stężeniowej, można przedstawić w następującej postaci [28]:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)^* = -\int_A J^*(S)dA + \int_V \theta^*(S)dV \quad (1)$$

Pierwszy człon prawej strony równania (1) jest szybkością wymiany entropii z otoczeniem, $J^*(S)$ – gęstością wypływu entropii wzdłuż normalnej do powierzchni granicznej A oraz dA – wektorem prostopadłym do powierzchni, przez którą zachodzi wymiana materii i energii między układem a otoczeniem. Drugi człon prawej strony równania (1) jest szybkością tworzenia lub produkcją entropii wskutek procesów nieodwracalnych wewnątrz układu, a $\theta^*(S)$ jest natężeniem źródła entropii, czyli lokalną produkcją entropii dla warunków polaryzacji stężeniowej.

Dla układu otwartego, w którym źródło entropii o natężeniu spełnia warunek $\theta^*(S) \geq 0$, wyrażenie przedstawiające lokalny bilans entropii dla warunków polaryzacji stężeniowej można zapisać w postaci [2,3,28]:

$$\rho \left(\frac{\partial s_m}{\partial t}\right)^* = -\text{div } J^*(S) + \theta^*(S) \quad (2)$$

gdzie: ρ jest całkowitą gęstością masy, natomiast s_m^* – entropią przypadającą na jednostkę masy dla warunków polaryzacji stężeniowej. Natężenie źródła entropii, które jest miarą lokalnej produkcji entropii dla warunków polaryzacji stężeniowej, podobnie jak dla warunków jej braku, można opisać wyrażeniem [2,7,9]:

$$\theta^*(S) = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n J_i^* X_i = \frac{1}{T} \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n L_{ij}^* X_i + \sum_{i,j(i \neq j)=1}^n (L_{ij}^* + L_{ji}^*) X_i X_j \right) \geq 0 \quad (3)$$

Równanie to pokazuje, że $\theta^*(S)$ jest biliniową formą będącą sumą iloczynów uogólnionych przepływów termodynamicznych (J_i^*) i sił termodynamicznych (X_j) o tym samym rzędzie tensorowym, pomnożoną przez odwrotność temperatury absolutnej (T). W tym równaniu L_{ij}^* są współczynnikami fenomenologicznymi sprzęgającymi przepływ J_i^* z siłą X_j [2,7,9]. Owe przepływy i współczynniki zapisane dla warunków polaryzacji stężeniowej i jej braku spełniają warunki $J_i^* < J_i$ [23,24,25,26,27]. Współczynniki diagonalne (L_{ii}^* , L_{jj}^*) i niediagonalne (L_{ij}^* , L_{ji}^*), występujące w powyższym równaniu, spełniają następujące relacje Onsagera: $L_{ij}^* = L_{ji}^*$, $L_{ii}^* \geq 0$ oraz $L_{ii}^* L_{jj}^* \geq (L_{ij}^*)^2$, $L_{ii}^* < L_{ii}$, $L_{jj}^* < L_{jj}$, $L_{ii}^* L_{jj}^* < L_{ii} L_{jj}$ oraz $(L_{ij}^*)^2 < L_{ij}^2$ ($i, j \in \{1, 2\}$) [25].

Dla stacjonarnego transportu membranowego niejednorodnych roztworów nieelektrolitycznych zawierających jedną substancję rozpuszczoną (s) i rozpuszczalnik (w), wywołwanego przez bodźce: $\Delta\pi$ (różnicę ciśnienia osmotycznego) i ΔP (różnicę ciśnień hydrostatycznych), można zapisać w postaci [7,20,21,22]:

$$\theta^*(S) = \frac{1}{T} \left[J_w^* \bar{V}_w (\Delta P - \Delta\pi) + J_s^* \left(\bar{V}_s \Delta P + \frac{\Delta\pi}{\bar{C}} \right) \right] \quad (4)$$

gdzie: \bar{V}_s i \bar{V}_w oznacza parcjalne objętości molowe s-tego i w-tego składnika roztworu, J_s^* i J_w^* – strumienie odpowiednio substancji rozpuszczonej i wody w warunkach polaryzacji stężeniowej, ΔP i $\Delta\pi$ – różnica ciśnień odpowiednio hydrostatycznych i osmotycznych. Odpowiednie przegrupowanie wyrażeń i wykorzystanie wyrażeń $J_s^* \bar{V}_s + J_w^* \bar{V}_w \equiv J_v^*$, $J_s^* \bar{C}^{-1} - J_w^* \bar{V}_w \equiv J_D^*$ oraz $J_D^* = J_s^* \bar{C}^{-1} - J_v^*$ (J_D^* oznacza strumień dyfuzyjny w warunkach polaryzacji stężeniowej, a J_v^* strumień objętościowy dla warunków polaryzacji stężeniowej) umożliwia zapisanie równania (4) w postaci [22]:

$$\theta^*(S) = \frac{1}{T} \left[J_v^* (\Delta P - \Delta\pi) + J_s^* \frac{\Delta\pi}{\bar{C}} \right] \quad (5)$$

gdzie: J_v^* oznacza strumień objętościowy dla warunków polaryzacji stężeniowej.

W tym równaniu $\bar{C} = (C_h - C_l) \ln(C_h C_l^{-1})$ jest średnim stężeniem roztworu w membranie, a $\Delta\pi = RT\Delta C$ – różnicą ciśnień osmotycznych w postaci równania



van't Hoffa, RT – iloczyn uniwersalnej stałej gazowej i temperatury absolutnej, $\Delta C = C_h - C_l$ oznacza różnicę stężeń, natomiast C_h i C_l ($C_h > C_l$) – stężenia roztworu. Otrzymane wyrażenie stanowi praktyczną postać równania natężenia źródła entropii transportu osmotyczno-dyfuzyjnego w warunkach polaryzacji stężeniowej. Obliczmy teraz J_v^* i J_s^* dla membrany polimerowej, korzystając z formalizmu Kedem-Katchalsky'ego-Peusnera [25]. Równania te mają postać:

$$J_v^* = \ell_{11}^*(\Delta P - \Delta\pi) + \ell_{12}^* \frac{\Delta\pi}{C} \quad (6)$$

$$J_s^* = \ell_{21}^*(\Delta P - \Delta\pi) + \ell_{22}^* \frac{\Delta\pi}{C} \quad (7)$$

gdzie: $\ell_{11}^* = \zeta_p L_p$, $\ell_{12}^* = \bar{c}(1 - \zeta_v \sigma) \zeta_p L_p$, $\ell_{21}^* = \bar{c}(1 - \zeta_a \sigma) \zeta_p L_p$, $\ell_{22}^* = \bar{c}[\zeta_s \omega + \bar{c}(1 - \zeta_a \sigma)(1 - \zeta_v \sigma) \zeta_p L_p]$. Współczynniki ζ_p , ζ_v , ζ_a i ζ_s , występujące w powyższych wyrażeniach dla ℓ_{11}^* , ℓ_{12}^* , ℓ_{21}^* i ℓ_{22}^* nazywamy odpowiednio ciśnieniowym, osmotycznym, adwekcyjnym i dyfuzyjnym współczynnikami polaryzacji stężeniowej [24]. Z kolei L_p , σ i ω oznaczają odpowiednio współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej, odbicia i przepuszczalności substancji rozpuszczonej.

Uwzględniając równania (6) i (7) w równaniu (5) otrzymujemy:

$$\theta^*(S) = \frac{1}{T} \left[\ell_{11}^*(\Delta P - \Delta\pi)^2 + (\ell_{12}^* + \ell_{21}^*)(\Delta P - \Delta\pi) \frac{\Delta\pi}{C} + \ell_{22}^* \left(\frac{\Delta\pi}{C} \right)^2 \right] \quad (8)$$

Dla warunków jednorodności roztworów, co odpowiada warunkowi $\zeta_v = \zeta_s = \zeta_p = \zeta_a = 1$ [24], równanie (8) przyjmie postać:

$$\theta(S) = \frac{1}{T} \left[\ell_{11}(\Delta P - \Delta\pi)^2 + (\ell_{12} + \ell_{21})(\Delta P - \Delta\pi) \frac{\Delta\pi}{C} + \ell_{22} \left(\frac{\Delta\pi}{C} \right)^2 \right] \quad (9)$$

gdzie: $\ell_{11} = L_p$, $\ell_{12} = \bar{c}(1 - \sigma)L_p = \ell_{21}$, $\ell_{22} = \bar{c}[\omega + \bar{c}(1 - \sigma)^2 L_p]$.

Z uwagi na to, że $0 \leq \zeta_v \leq 1$, $0 \leq \zeta_s \leq 1$, $0 \leq \zeta_a \leq 1$ i $0 \leq \zeta_p \leq 1$, więc $\ell_{11}^* \leq \ell_{11}$, $\ell_{12}^* \leq \ell_{12}$, $\ell_{21}^* \leq \ell_{21}$, $\ell_{22}^* \leq \ell_{22}$. Należy zaznaczyć, że jeśli polaryzacja stężeniowa powoduje całkowitą nieprzepuszczalność membrany, to $\zeta_v = \zeta_s = \zeta_a = \zeta_p \rightarrow 0$ [24].

Aby pokazać, jaki jest wpływ polaryzacji stężeniowej na wartość natężenia S -entropii, można obliczyć stosunek $\chi = \theta^*(S)/\theta(S)$. Biorąc pod uwagę równania (8) i (9) otrzymujemy:

$$\chi = \frac{\ell_{11}^*(\Delta P - \Delta\pi)^2 + (\ell_{12}^* + \ell_{21}^*)(\Delta P - \Delta\pi) \frac{\Delta\pi}{C} + \ell_{22}^* \left(\frac{\Delta\pi}{C} \right)^2}{\ell_{11}(\Delta P - \Delta\pi)^2 + (\ell_{12} + \ell_{21})(\Delta P - \Delta\pi) \frac{\Delta\pi}{C} + \ell_{22} \left(\frac{\Delta\pi}{C} \right)^2} \quad (10)$$

W przypadku, gdy membrana jest selektywnie przepuszczalna, to w warunkach polaryzacji stężeniowej mamy $\zeta_p = \zeta_a = 1$ [24,25,26,27]. Wówczas równanie (8) przyjmie postać:

$$\theta^*(S) = \frac{L_p}{T} \left\{ (\Delta P - \Delta\pi)^2 + \alpha_1 (\Delta P - \Delta\pi) \frac{\Delta\pi}{C} + \alpha_2 \left(\frac{\Delta\pi}{C} \right)^2 \right\} \quad (11)$$

gdzie: $\alpha_1 = \bar{c}[2 - \sigma(1 + \zeta_v)]$, $\alpha_2 = \bar{c}[\zeta_s \omega L_p^{-1} + \bar{c}(1 - \sigma)(1 - \zeta_v \sigma)]$.

Z kolei, jeśli spełnione są warunki $\zeta_p = \zeta_a = 1$ oraz $\zeta_s = \zeta_v = \zeta$ [24,25,26,27], to równanie (8) można zapisać w postaci:

$$\theta^*(S) = \frac{L_p}{T} \left\{ (\Delta P - \Delta\pi)^2 + \varepsilon_1 (\Delta P - \Delta\pi) \frac{\Delta\pi}{C} + \varepsilon_2 \left(\frac{\Delta\pi}{C} \right)^2 \right\} \quad (12)$$

gdzie: $\varepsilon_1 = \bar{c}[2 - \sigma(1 + \zeta)]$, $\varepsilon_2 = \bar{c}[\zeta \omega L_p^{-1} + \bar{c}(1 - \sigma)(1 - \zeta \sigma)]$.

Przyjęcie warunku $\zeta_p = \zeta_a = 1$, pozwala zapisać równanie (10) w następującej postaci:

$$\chi = \frac{(\Delta P - \Delta\pi)^2 + \alpha_1 (\Delta P - \Delta\pi) \frac{\Delta\pi}{C} + \alpha_2 \left(\frac{\Delta\pi}{C} \right)^2}{(\Delta P - \Delta\pi)^2 + \beta_1 (\Delta P - \Delta\pi) \frac{\Delta\pi}{C} + \beta_2 \left(\frac{\Delta\pi}{C} \right)^2} \quad (13)$$

gdzie: $\alpha_1 = \bar{c}[2 - \sigma(1 + \zeta)]$, $\alpha_2 = \bar{c}[\zeta_s \omega L_p^{-1} + \bar{c}(1 - \sigma)(1 - \zeta_v \sigma)]$, $\beta_1 = 2\bar{c}(1 - \sigma)$,

$\beta_2 = \bar{c}[\omega L_p^{-1} + \bar{c}(1 - \sigma)^2]$.

Z kolei, jeśli zostaną spełnione warunki $\zeta_p = \zeta_a = 1$ oraz $\zeta_s = \zeta_v = \zeta$, to równanie (13) przyjmie postać:

$$\chi = \frac{(\Delta P - \Delta\pi)^2 + \varepsilon_1 (\Delta P - \Delta\pi) \frac{\Delta\pi}{C} + \varepsilon_2 \left(\frac{\Delta\pi}{C} \right)^2}{(\Delta P - \Delta\pi)^2 + \beta_1 (\Delta P - \Delta\pi) \frac{\Delta\pi}{C} + \beta_2 \left(\frac{\Delta\pi}{C} \right)^2} \quad (14)$$

gdzie: $\varepsilon_1 = \bar{c}[2 - \sigma(1 + \zeta)]$, $\varepsilon_2 = \bar{c}[\zeta \omega L_p^{-1} + \bar{c}(1 - \sigma)(1 - \zeta \sigma)]$, $\beta_1 = 2\bar{c}(1 - \sigma)$,

$\beta_2 = \bar{c}[\omega L_p^{-1} + \bar{c}(1 - \sigma)^2]$.

WYNIKI OBLICZEŃ I DYSKUSJA

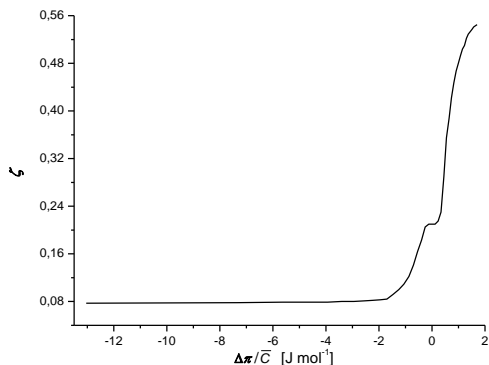
Obliczenia $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$, $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$ oraz $\chi = \theta^*(S)/\theta(S)$ wykonano dla membrany z celulozy bakteryjnej (Biofill), używanej między innymi jako opatrunku w procesie gojenia się przewlekłych ran [23]. Membrana jest jednowarstwowa, symetryczna, izotropowa i obojętna elektrycznie oraz selektywnie przepuszczalna ($0 < \sigma < 1$) [19], stanowi element systemu membranowego i rozdziela dwa wodne roztwory o stężeniach C_h i C_l , ($C_h > C_l$) i tej samej temperaturze $T = 295$ K. Zgodnie z formalizmem Kedem-Katchalsky'ego właściwości transportowe membrany określone są przez współczynniki: odbicia (σ), przepuszczalności hydraulicznej (L_p) i przepuszczalności solutu (ω) [7].

Do obliczeń wykorzystano równania (9), (12) i (14) oraz pakiet oprogramowania matematycznego Mathcad Prime 3.0, charakterystykę $\zeta = f(\Delta\pi/\bar{c})$ przedstawioną na rycinie 1 oraz następujące dane $R = 8.31$ J mol⁻¹K⁻¹,



$T = 295 \text{ K}$, $C_l = 200 \text{ mol m}^{-3}$ oraz $C_h = 0 \div 400 \text{ mol m}^{-3}$, trzy różne wartości L_p z przedziału $(0,1 \div 5) \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\sigma = 10^{-4}$ oraz dla dwu różnych wartości $\omega = 10^{-10} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$ oraz $\omega = 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$.

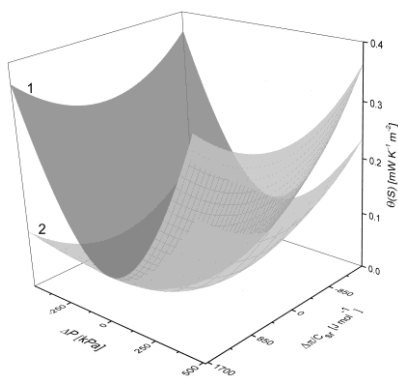
Wartości L_p , σ i ω użyte do obliczeń podano w opisie pod rycinami. \bar{c} obliczono na podstawie wyrażenia: $\bar{c} = (C_h - C_l) \ln(C_h C_l^{-1})$. Przykładowe wyniki obliczeń zależności $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$, $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ oraz $\chi = \theta^*(S) / \theta(S)$ przedstawiono w postaci kwadryk, czyli powierzchni II stopnia, na rycinach 2–7.



Ryc. 1. Zależność $\zeta = f(\Delta \pi / \bar{c})$ obliczona na podstawie zależności $\zeta = f(\Delta \pi)$ dla membrany z celulozy bakteryjnej, zamieszczonej w poprzedniej pracy [22].

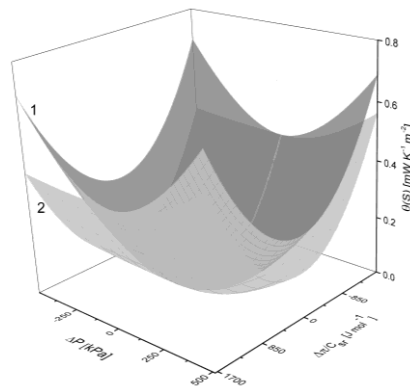
Fig. 1. Dependence $\zeta = f(\Delta \pi / \bar{c})$ calculated on basis of formula $\zeta = f(\Delta \pi)$ for bacterial cellulose membrane, presented in previous work [22].

Przedstawione na rycinach 2–4 zależności $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$, $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ są powierzchniami zagiętymi zarówno wzdłuż osi ΔP , jak i $\Delta \pi / \bar{c}$, ale silniej wzdłuż osi ΔP .



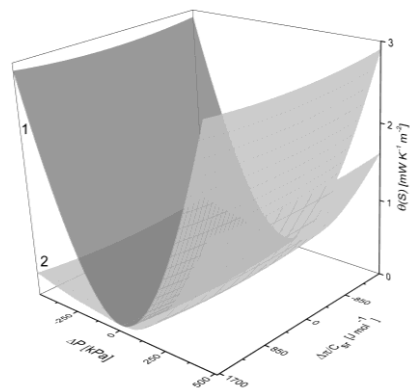
Ryc. 2. Graficzna ilustracja zależności $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ (kwadryka 1) i $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ (kwadryka 2) dla $L_p = 10^{-13} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\sigma = 10^{-4}$ i $\omega = 10^{-10} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$, ($C_{sr} \equiv \bar{c}$). Obliczenia $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ na podstawie równania (9), a zależność $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ na podstawie równania (8) i zależności $\zeta = f(\Delta \pi / \bar{c})$ przedstawionej na ryc. 1.

Fig. 2. Graphic illustration of dependencies $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ (quadric 1) and $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ (quadric 2) for $L_p = 10^{-13} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\sigma = 10^{-4}$ and $\omega = 10^{-10} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$, ($C_{sr} \equiv \bar{c}$). Calculations of $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ based on equation (9) and $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ based on equation (8) and dependence $\zeta = f(\Delta \pi / \bar{c})$ shown in Fig. 1.



Ryc. 3. Graficzna ilustracja zależności $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ (kwadryka 1) i $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ (kwadryka 2) dla $L_p = 5 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\sigma = 10^{-4}$ i $\omega = 10^{-10} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$, ($C_{sr} \equiv \bar{c}$). Obliczenia $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ na podstawie równania (9), a zależność $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ na podstawie równania (8) i zależności $\zeta = f(\Delta \pi / \bar{c})$ przedstawionej na ryc. 1.

Fig. 3. Graphic illustration of dependencies $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ (quadric 1) and $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ (quadric 2) for $L_p = 5 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\sigma = 10^{-4}$ i $\omega = 10^{-10} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$, ($C_{sr} \equiv \bar{c}$). Calculations of $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ based on equation (9) and $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ based on equation (8) and dependence $\zeta = f(\Delta \pi / \bar{c})$ shown in Fig. 1.



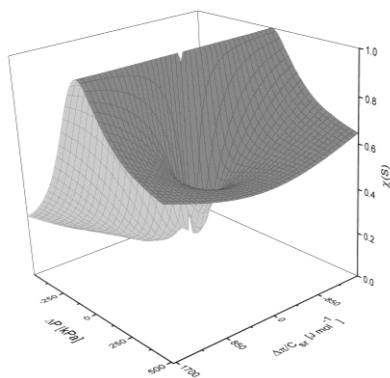
Ryc. 4. Graficzna ilustracja zależności $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ (kwadryka 1) i $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ (kwadryka 2) dla $L_p = 10^{-13} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\sigma = 10^{-4}$ i $\omega = 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($C_{sr} \equiv \bar{c}$). Obliczenia $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ na podstawie równania (9), a zależność $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ na podstawie równania (8) i zależności $\zeta = f(\Delta \pi / \bar{c})$ przedstawionej na ryc. 1.

Fig. 4. Graphic illustration of dependencies $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ (quadric 1) and $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ (quadric 2) for $L_p = 10^{-13} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\sigma = 10^{-4}$ i $\omega = 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$, ($C_{sr} \equiv \bar{c}$). Calculations of $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ based on equation (9) and $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ based on equation (8) and dependence $\zeta = f(\Delta \pi / \bar{c})$ shown in Fig. 1.

Wielkość zagięcia jest uzależniona od wartości L_p i ω . Dla wyników obliczeń przedstawionych na tych rycinach spełniony jest warunek $\theta^*(S) < \theta(S)$. Z porównania wyników obliczeń przedstawionych na rycinach 2 i 4 wynika, że zmniejszenie wartości ω dla tych samych wartości L_p i σ powoduje zmniejszenie wartości $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$, $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta \pi / \bar{c})$ oraz większe zagięcie obydwu kwadryk wzdłuż osi ΔP .



Z kolei z porównania wyników obliczeń przedstawionych na rycinach 2 i 3 wynika, że zwiększenie wartości L_p dla tych samych wartości ω i σ prowadzi do zwiększenia wartości $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$, $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$ oraz większego zagięcia obydwu kwadryk, zarówno wzdłuż osi ΔP , jak i $\Delta\pi/\bar{c}$. Ponadto ramiona poszczególnych kwadryk są niesymetryczne w stosunku do płaszczyzn przechodzących przez proste, dla których $\Delta P = 0$ i $\Delta\pi/\bar{c} = 0$. Porównując ryciny 2, 3 i 4 można konstatować, że zbiór wartości funkcji $\theta^*(S)$ dla $(\Delta\pi/\bar{c}) \leq (\Delta\pi/\bar{c})_{crit} = 0,23 \text{ kPa/mol}$ wyznacza stany stabilne układu membranowego. Podzielenie zależności $\theta^*(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$ i $\theta(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$ przedstawionych na rycinach 2–4 daje zależności powierzchniowe $\chi = \theta^*(S)/\theta(S)$, ujęte odpowiednio na rycinach 5–7. Zależności $\chi = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$ można obliczyć na podstawie równania (14) po uwzględnieniu zależności $\zeta = f(\Delta\pi/\bar{c})$ wskazanej na rycinie 1.



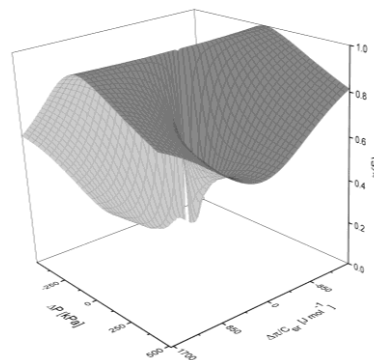
Ryc. 5. Graficzna ilustracja zależności $\chi(S) = \theta^*(S)/\theta(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$ dla $L_p = 10^{-13} \text{ m}^3\text{N}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\sigma = 10^{-4}$ i $\omega = 10^{-10} \text{ mol N}^{-1}\text{s}^{-1}$, ($C_{sr} \equiv \bar{c}$). Obliczenia wykonano na podstawie równania (14) i zależności $\zeta = f(\Delta\pi/\bar{c})$ przedstawionej na ryc. 1.
Fig. 5. Graphic illustration of dependence $\chi(S) = \theta^*(S)/\theta(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$ for $L_p = 10^{-13} \text{ m}^3\text{N}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\sigma = 10^{-4}$ i $\omega = 10^{-10} \text{ mol N}^{-1}\text{s}^{-1}$, ($C_{sr} \equiv \bar{c}$). Calculations based on equation (14) and dependence $\zeta = f(\Delta\pi/\bar{c})$ shown in Fig. 1.

Z rycin 5–7 wynika, że $0 \leq \chi \leq 1$ oraz że źródłem warunku $\theta^*(S) < \theta(S)$ jest uwzględnienie zależności $\zeta = f(\Delta\pi/\bar{c})$ w równaniu (14). Jeśli spełniony jest warunek $\chi = 0$, to równanie (14) przyjmuje postać:

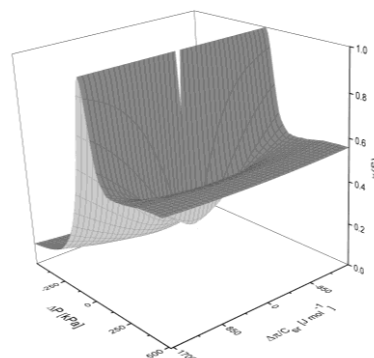
$$(\Delta P - \Delta\pi)^2 + \varepsilon_1(\Delta P - \Delta\pi)\frac{\Delta\pi}{\bar{c}} + \varepsilon_2\left(\frac{\Delta\pi}{\bar{c}}\right)^2 = 0 \quad (15)$$

Z kolei dla $\chi = 1$ równanie (14) upraszcza się do postaci:

$$(\varepsilon_1 - \beta_1)\Delta P + [(\varepsilon_2 - \beta_2) - \bar{c}(\varepsilon_1 - \beta_1)]\frac{\Delta\pi}{\bar{c}} = 0 \quad (16)$$



Ryc. 6. Graficzna ilustracja zależności $\chi(S) = \theta^*(S)/\theta(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$ dla $L_p = 5 \times 10^{-13} \text{ m}^3\text{N}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\sigma = 10^{-4}$ i $\omega = 10^{-10} \text{ mol N}^{-1}\text{s}^{-1}$, ($C_{sr} \equiv \bar{c}$). Obliczenia wykonano na podstawie równania (14) i zależności $\zeta = f(\Delta\pi/\bar{c})$ przedstawionej na ryc. 1.
Fig. 6. Graphic illustration of dependence $\chi(S) = \theta^*(S)/\theta(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$ for $L_p = 5 \times 10^{-13} \text{ m}^3\text{N}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\sigma = 10^{-4}$ i $\omega = 10^{-10} \text{ mol N}^{-1}\text{s}^{-1}$, ($C_{sr} \equiv \bar{c}$). The calculations based on equation (14) and the dependence $\zeta = f(\Delta\pi/\bar{c})$, shown in Fig. 1.



Ryc. 7. Graficzna ilustracja zależności $\chi(S) = \theta^*(S)/\theta(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$ dla $L_p = 10^{-13} \text{ m}^3\text{N}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\sigma = 10^{-4}$ i $\omega = 10^{-9} \text{ mol N}^{-1}\text{s}^{-1}$, ($C_{sr} \equiv \bar{c}$). Obliczenia wykonano na podstawie równania (14) i zależności $\zeta = f(\Delta\pi/\bar{c})$ przedstawionej na ryc. 1.
Fig. 7. Graphic illustration of dependence $\chi(S) = \theta^*(S)/\theta(S) = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$ for $L_p = 10^{-13} \text{ m}^3\text{N}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\sigma = 10^{-4}$ i $\omega = 10^{-9} \text{ mol N}^{-1}\text{s}^{-1}$, ($C_{sr} \equiv \bar{c}$). The calculations based on equation (14) and the dependence $\zeta = f(\Delta\pi/\bar{c})$, shown in Fig. 1.

Wszystkie rozważania przedstawione w pracy dotyczą stanów stacjonarnych procesów transportu membranowego, tworzących entropię, gdyż $\theta(S) > 0$ oraz $\theta^*(S) > 0$. W stanie stacjonarnym J_v, J_v^*, J_s i J_s^* ($J_v > J_v^*$, $J_s > J_s^*$) przyjmują wartości stałe i minimalne [29,30, 31,32]. Stan stacjonarny wyróżnia się ponadto pewną stabilnością, co oznacza, że $\theta(S)$ i $\theta^*(S)$ uzyskują wartości minimalne dla pewnych wartości $\Delta\pi/\bar{c}$ i ΔP . Zwiększenie lub zmniejszenie wartości $\Delta\pi/\bar{c}$ i/lub ΔP powoduje odpowiednie zwiększenie lub zmniejszenie



J_v, J_v^*, J_s i/lub J_s^* . Oznacza to, że procesy transportu membranowego produkujące entropię przebiegają zgodnie z zasadami Prigogine'a [15]. Zasada ta odnosi się zarówno do warunków jednorodności roztworów, jak i polaryzacji stężeniowej, o czym świadczą zależności przedstawione na rycinach 2–7. Różnica kształtów zilustrowanych powierzchni jest powodowana głównie przez zmianę wartości współczynników ω i L_p .

WNIOSKI

1. Polaryzacja stężeniowa membrany istotnie redukuje produkcję entropii w układzie membranowym, co egzemplifikuje zależność $\chi = f(\Delta P, \Delta\pi/\bar{c})$. Produkcja entropii związana jest z bodźcami i strumieniami termodynamicznymi występującymi w układzie, stąd też im większe bodźce termodynamiczne, tym większe zmiany produkcji entropii przy przejściu od układu jednorodnych roztworów do układu z polaryzacją stężeniową.
2. Zaobserwowano wpływ współczynników transportowych membrany zarówno na wartości produkcji entropii, jak i na kształt zależności produkcji entropii jako funkcji ΔP i $\Delta\pi/\bar{c}$. Zwiększenie współczynnika L_p przy ustalonych pozostałych parametrach transportowych membrany, odpowiedzialnego za wkład różnicy ciśnień mechanicznych do produkcji entropii, powoduje zwiększenie wartości produkcji entropii i zmianę kształtu zależności produkcji entropii jako funkcji ΔP i $\Delta\pi/\bar{c}$. Z kolei zwiększenie współczynnika przepuszczalności membrany przy ustalonych pozostałych parametrach transportowych membrany, również ma wpływ na znaczne zwiększenie produkcji entropii oraz na kształt zależności produkcji entropii jako funkcji ΔP i $\Delta\pi/\bar{c}$.
3. Dla membran o większych wartościach współczynników transportowych produkcja entropii w układzie jest większa, przy czym wpływ polaryzacji stężeniowej na działanie układu (charakteryzowane współczynnikiem χ) jest tym większy, im większa jest wartość bodźca ΔP .

Author's contribution

Study design – A. Ślęzak
Data collection – A. Ślęzak, J. Jasik-Ślęzak, S.M. Grzegorzczyn
Data interpretation – A. Ślęzak
Statistical analysis and mathematical modelling – S.M. Grzegorzczyn
Manuscript preparation – A. Ślęzak, J. Jasik-Ślęzak, S.M. Grzegorzczyn
Literature research – A. Ślęzak, J. Jasik-Ślęzak

PIŚMIENNICTWO

1. De Groot S.R., Mazur P. Non-Equilibrium Thermodynamics. Dover, New York 1984.
2. Kondepudi D., Prigogine I. Modern Thermodynamics: from heat engines to dissipative structures. J. Wiley & Sons, Chichester 1998.
3. Kondepudi D. Introduction to Modern Thermodynamics. J. Wiley & Sons, Chichester 2008.
4. Coveney P., Highfield R. The Arrow of Time: the quest to solve science's setest mystery. W.H. Allen, London 1990.
5. Demirel Y., Sandler S.I. Thermodynamics and bioenergetics. Biophys. Chem. 2002; 97(2–3): 87–111.
6. Van Kampen N.G. Stochastic Processes in Physics and Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1981.
7. Katchalsky A., Curran P.F. Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics. Harvard University Press, Cambridge 1965.
8. Klimek R., Kolenda Z. Karcinogenna entropia. Curr. Gynecol. Oncol. 2012; 10(3): 185–193.
9. Demirel Y. Nonequilibrium Thermodynamics: transport and rate processes in physical and biological system. Elsevier, Amsterdam 2002.
10. Reguera D., Rubi J.M., Vilar J.M.G. The mesoscopic dynamics of thermodynamic systems. J. Phys. Chem. B 2005; 109(46): 21502–21515.
11. Downarowicz T. Entropy in Dynamical Systems. Cambridge Univ. Press. Cambridge 2011.
12. Gray R.M. Entropy and Information Theory. Springer-Verlag, New York 2007.
13. Martyushev L.M., Seleznev V.D. Maximum entropy production principle in physics, chemistry and biology. Physics. Reports 2006; 426(1): 1–45.
14. Onsager L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes I. Phys. Rev. 1931; 37: 405–426.
15. Nicolis G., Prigogine I. Self-Organization in Nonequilibrium Systems: from dissipative structures to order through fluctuations. Wiley-Interscience, New York 1977.
16. Baker R.W. Membrane technology and applications. John Wiley & Sons, New York 2004.
17. Peusner L. Studies in Network Thermodynamics. Elsevier, Amsterdam 1986.
18. Ślęzak A. Thermodynamical evaluation of the entropy source in a system containing the two-component membrane dressing. Polim. Med. 2009(4); 39: 69–75.
19. Ślęzak A., Grzegorzczyn S., Prochazka B. Osmo-diffusive transport through microbial cellulose membrane: the computer model simulation in 3D graphic of the dissipation energy for various values of membrane permeability parameters. Polim. Med. 2007; 37(3): 47–57.
20. Ślęzak A. Entropy source in the system contained the double-layer polymeric membrane and binary electrolytic solutions. Ann. Acad. Med. Siles. 2008; 62: 21–28.
21. Jasik-Ślęzak J., Bilewicz-Wyrozumska T., Ślęzak A. Practical forms of entropy production for single-membrane system and binary non-electrolyte solutions. Polim. Med. 2006; 36(4): 53–59.
22. Ślęzak A., Ślęzak-Prochazka I., Grzegorzczyn S., Jasik-Ślęzak J. Evaluation of S-entropy production in a single-membrane system in concentration polarization conditions. Transp. Porous Media 2017; 116: 941–957.
23. Kucharzewski M., Ślęzak A., Franek A. Topical treatment of non-healing venous leg ulcers by cellulose membrane. Phlebologie 2003; 32: 147–151.



24. Ślęzak A., Grzegorzczyn S., Batko K. Resistance coefficients of polymer membrane with concentration polarization. *Transp. Porous Med.* 2012; 95(1): 151–170.
25. Batko K., Ślęzak-Prochazka I., Grzegorzczyn S., Ślęzak A. Membrane transport in concentration polarization conditions: network thermodynamics model equations. *J. Porous Media* 2014; 17: 573–586.
26. Batko K.M., Ślęzak-Prochazka I., Ślęzak A. Network hybrid form of the Kedem-Katchalsky equations for non-homogenous binary non-electrolyte solutions: evaluation of P_{ij}^* Peusner's tensor coefficients. *Transp. Porous Med.* 2015; 106: 1–20.
27. Ślęzak-Prochazka I., Batko K.M., Wąsik S., Ślęzak A.H. Peusner's form of the Kedem-Katchalsky equations for non-homogeneous non-electrolyte binary solutions. *Transp. Porous Med.* 2016; 111: 457–477.
28. Delmotte M., Chanu J. Non-equilibrium thermodynamics and membrane potential measurement in biology. W: *Topics bioelectrochemistry and bioenergetics*, G. Millazzo red., John Wiley Publishing & Sons, Chichester 1979, s. 307–359.
29. Dworecki K., Wąsik S., Ślęzak A. Temporal and spatial structure of the concentration boundary layers in membrane system. *Physica A* 2003; 326: 360–369.
30. Dworecki K., Ślęzak A., Ornal-Wąsik B., Wąsik S. Effect of hydrodynamic instabilities on solute transport in a membrane system. *J. Membr. Sci.* 2005; 265: 94–100.
31. Jasik-Ślęzak J., Olszówka K., Ślęzak A. Estimation of thickness of concentration boundary layers by osmotic volume flux determination. *Gen. Physiol. Biophys.* 2011; 30: 186–195.
32. Ślęzak A., Grzegorzczyn S., Jasik-Ślęzak J., Michalska-Malecka K. Natural convection as an asymmetrical factor of the transport through porous membrane. *Transp. Porous Med.* 2010; 84: 685–698.