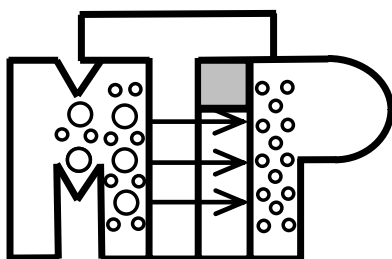


WYKŁADY MONOGRAFICZNE I SPECJALISTYCZNE

MEMBRANY TEORIA I PRAKTYKA

ZESZYT II



REDAKTOR: ROMUALD WÓDZKI

FUNDACJA ROZWOJU WYDZIAŁU CHEMII,
UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA

TORUŃ 2006

Redakcja
Romuald Wódzki
Na podstawie materiałów dostarczonych przez Autorów

Recenzent: prof. dr hab. Bogusław Buszewski

ISBN 83-231-1973-2

© Copyright by Fundacja Rozwoju Wydziału Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
© Copyright by Authors

Toruń 2006

FUNDACJA ROZWOJU WYDZIAŁU CHEMII
UNIwersYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU

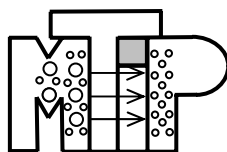
Wydanie pierwsze. Nakład 120 egz.

Skład, opracowanie techniczne, projekt okładki i znak graficzny:
Piotr Szczepański

Powielanie: Wydział Chemii UMK, Toruń.
Wykonanie okładki i oprawa: Zakład Poligrafii UMK

SPIS TREŚCI

Prof. dr hab. Anna Narębska – W 80-tą rocznicę urodzin	5
Katalityczne reaktory membranowe Józef CEYNOWA (<i>Uniwersytet Mikołaja Kopernika</i>)	20
Teoria transportu roztworów elektrolitów przez membrany jonowymienne Stanisław KOTER (<i>Uniwersytet Mikołaja Kopernika</i>)	55
Membrany formowane dynamicznie. Otrzymywanie, charakterystyka i zastosowanie Daniela SZANIAWSKA (<i>Akademia Rolnicza w Szczecinie</i>)	123
Sztuczne oscylatory membranowe Maria SZPAKOWSKA (<i>Politechnika Gdańska</i>)	147
Polimerowe modele membran biologicznych Romuald WÓDZKI (<i>Uniwersytet Mikołaja Kopernika</i>)	188



TEORIA TRANSPORTU ROZTWORÓW ELEKTROLITÓW PRZEZ MEMBRANY JONOWYMIENNE

Stanisław KOTER

Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń,
e-mail: skoter@chem.uni.torun.pl

Niniejsze opracowanie jest poświęcone opisowi transportu składników roztworu elektrolitu przez membrany jonowymienne. W związku z tym, że strumień każdego ze składników jest funkcją zarówno sił działających na składnik jak i jego stężenia w membranie, całość podzielono na trzy części.

W pierwszej części przedstawiono podstawowe równania transportu wiążące strumień danego składnika z działającymi na niego siłami; punktem wyjścia są równania termodynamiki nierównowagowej, uwzględniające sprzężenia pomiędzy wszystkimi składnikami układu. W części tej opisano także w sposób ogólny metodę wyznaczania współczynników transportu występujących w tych równaniach oraz niektóre problemy z tym związane. Ponadto przedstawiono ogólne równania transportu dla prostych układów, złożonych z obszarów o różnych właściwościach transportowych.

W drugiej części opisano podstawowe zależności rządzące sorpcją składników roztworu do membrany; przedstawiono ujęcie ekwipotencjalne, heterogeniczne i kapilarne, wszystkie oparte na równości potencjałów (elektro)chemicznych składników wewnątrz i na zewnątrz membrany na granicy roztwór|membrana.

W trzeciej części opisano podstawowe modele transportu membranowego:

- model Schlögl'a - oparty na rozszerzonym równaniu Nernsta-Plancka i założeniu, że w porach wystarczająco wąskich rozkład jonów w przekroju poprzecznym porów do kierunku transportu jest jednorodny,

- model kapilarny 1 – różniący się od modelu Schlögl'a tym, że pory membrany jonowymiennej są przybliżone naładowaną kapilarą, oraz
- model kapilarny 2 - w porównaniu do modelu kapilarnego 1 równania transportu wynikają z analizy produkcji entropii w kapilarze.

Całość kończy porównanie modelu Schlögl'a i kapilarnego 2 z doświadczeniem.

1. Podstawowe równania transportu

Termodynamika procesów nieodwracalnych (TPN) jest ogólnym podejściem do opisu transportu membranowego, obejmującym szereg szczególnych przypadków [1-7]. Z tego powodu będzie ona podstawową teorią stosowaną w niniejszym opracowaniu.

Rozważane będą jedynie układy izotermiczne bez reakcji chemicznych. W TPN podstawowym pojęciem związanym z opisem układu w **warunkach izotermicznych** jest tzw. funkcja dyssypacji, Φ , będąca iloczynem temperatury, T , i źródła entropii, σ . Funkcja Φ jest równa sumie iloczynów przepływów i sprzężonych z nimi siłⁱ⁾:

$$\Phi \equiv T\sigma = \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i > 0 \quad (1)$$

Zgodnie z II-gą zasadą termodynamiki, dla procesów nierównowagowych Φ jest zawsze większa od zera. W liniowej TPN, jak nazwa wskazuje, zakłada się liniową zależność pomiędzy siłami a przepływami [8-11]:

$$\mathbf{J}_i = L_{i1}\mathbf{X}_1 + L_{i2}\mathbf{X}_2 + \dots + L_{in}\mathbf{X}_n \quad i=1,\dots,n \quad (2a)$$

co można przedstawić także w formie odwróconej:

$$\mathbf{X}_i = R_{i1}\mathbf{J}_1 + R_{i2}\mathbf{J}_2 + \dots + R_{in}\mathbf{J}_n \quad i=1,\dots,n \quad (2b)$$

O ile układ równań (2a) jest niezależny, współczynniki przewodnictwa L_{ik} i oporu R_{ik} są związane ze sobą relacją (3)ⁱⁱ⁾:

$$\mathbf{R} = \mathbf{L}^{-1} \quad (3)$$

Współczynniki L_{ik} , R_{ik} są symetryczne - zachodzi pomiędzy nimi tzw. relacja przemienności Onsagera:

$$L_{ik} = L_{ki} \quad i \quad R_{ik} = R_{ki} \quad (4)$$

redukująca liczbę współczynników niezbędnych do opisu układu z n^2 do $n(n+1)/2$, gdzie n oznacza liczbę cząstek przenoszonych ($n=2$ dla roztworu

ⁱ⁾ Pogrubione i pisane kursywą \mathbf{J}_i i \mathbf{X}_i są wielkościami wektorowymi a $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i$ oznacza iloczyn skalarny tych wielkości

ⁱⁱ⁾ \mathbf{R} i \mathbf{L} oznaczają macierze np. $\mathbf{R} = \begin{bmatrix} R_{11} & \dots & R_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ R_{n1} & \dots & R_{nn} \end{bmatrix}$

binarnego: związek obojętny + rozpuszczalnik, $n=3$ dla roztworu elektrolitu składającego się z kationu, anionu i rozpuszczalnika). Test tej relacji w różnych układach można znaleźć w [12], a dotyczący transportu elektrolitu przez membranę jonowymienną - w [13,14]. Należy tu zaznaczyć, że gdy membrana rozdziela roztwory znacznie różniące się stężeniem, a współczynniki transportu wykazują zależność stężeniową (tak jest w przypadku membran jonowymiennych), to relacja Onsagera nie musi być spełniona, pomimo jej zachowania dla różnicy stężeń dążącej do zera [13,15].

Ujęcie TPN można zastosować do dwóch rodzajów układów membranowych:

- 1) ciągłych, gdy membrana jest obiektem o skończonej grubości,
- 2) nieciągłych, gdy membranę traktujemy jako powierzchnię nieciągłości pomiędzy dwoma roztworami.

W pierwszym przypadku siłami termodynamicznymi są ujemne gradienty potencjałów chemicznych składników elektrycznie obojętnych bądź elektrochemicznych składników naładowanych (jonów) w roztworze wewnętrznym membrany. Dla prostoty obydwie te potencjały będziemy określać wspólną nazwą "potencjał (elektro)chemiczny". Wobec wyrażenia na potencjał (elektro)chemiczny i -tego składnika:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^\circ(T, p^\circ) + RT \ln a_i + \bar{v}_i(p - p^\circ) + z_i F \psi \quad (5)$$

gdzie μ_i° , a_i , \bar{v}_i , z_i oznaczają odpowiednio potencjał standardowy, aktywność, cząstkową objętość molową, liczbę ładunkową składnika " i " (dla nie-naładowanej cząstki $z_i=0$), R jest stałą gazową, T - temperaturą absolutną, F - stałą Faradaya, p - ciśnieniem, p° - ciśnieniem standardowym, a ψ - potencjałem elektrycznym, siła termodynamiczna, X_i , w układzie ciągłym przyjmie postać:

$$X_i = -\nabla \bar{\mu}_i = -RT \nabla \ln \bar{a}_i - \bar{v}_i \nabla \bar{p} - z_i F \nabla \bar{\psi} \quad (6)$$

gdzie ∇ jest wektorowym operatorem różniczkowym zwanym "nabla"

($\nabla \equiv \mathbf{i}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{i}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{i}_z \frac{\partial}{\partial z}$), co dla ruchu jednowymiarowego wzdłuż osi x

upraszcza się do:

$$X_i = -\frac{d\bar{\mu}_i}{d\bar{x}} = -RT \frac{d \ln \bar{a}_i}{d\bar{x}} - \bar{v}_i \frac{d\bar{p}}{d\bar{x}} - z_i F \frac{d\bar{\psi}}{d\bar{x}} \quad (6a)$$

Kreska nad poszczególnymi wielkościami oznacza, że symbol ten odnosi się do roztworu wewnętrznego membrany. Ze względu na ruch jednowymiarowy notacja wektorowa została opuszczona.

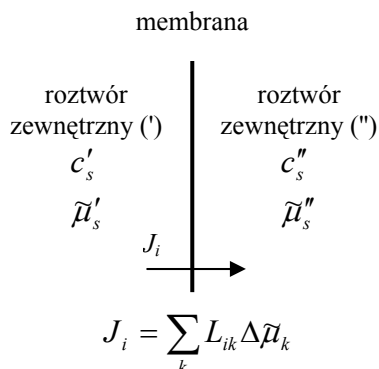
Możemy też sobie wyobrazić hipotetyczny roztwór zewnętrzny pozostający w równowadze z roztworem wewnętrznym w każdym punkcie membrany x (Rys. 1b), a więc:

$$\bar{\mu}_i(x) = \bar{\mu}_i(x) \quad (7)$$

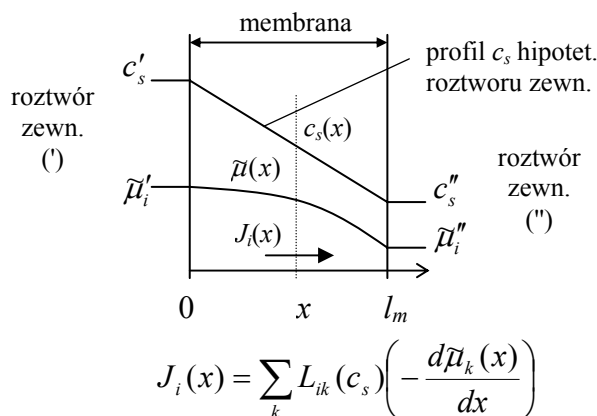
Na mocy tej równości siłą termodynamiczną może też być ujemny gradient potencjału (elektro)chemicznego składnika w takim roztworze hipotetycznym. Równania transportu (2a) przyjmą wtedy postać:

$$J_i = \sum_k L_{ik} \left(-\frac{d\tilde{\mu}_k}{dx} \right) \quad (8)$$

a)



b)



Rys. 1. a) Ujęcie "black box" - grubość membrany nie jest istotna, opis transportu równaniem (10), b) ujęcie "black box" z uwzględnieniem zależności stężeniowej współczynników transportu - membrana o skończonej grubości l_m , opis transportu równaniem (8), w ogólnym przypadku J_i może być funkcją współrzędnej x ; zakładając stan stacjonarny ($J_i = \text{const}$) i znając zależność L_{ik} od c_s można obliczyć profil $c_s(x)$ oraz $p(x)$ i $\psi(x)$ roztworu hipotetycznego [52].

Jeśli nie interesuje nas, co dzieje się wewnątrz membrany, wówczas możemy ją potraktować jako powierzchnię nieciągłości (Rys. 1a). Ujęcie takie określane jest mianem "czarnej skrzynki" (*black box*). Siłami termody-

namicznymi są tu różnice potencjałów (elektro)chemicznych składników w roztworach zewnętrznych, separowanych przez membranę:

$$X_i = \Delta\tilde{\mu}_i = RT\Delta \ln a_i + \bar{v}_i \Delta p + z_i F \Delta \psi \quad (9)$$

W celu uniknięcia pisania znaku minus w notacji tej $\Delta\tilde{\mu}_i = -(\tilde{\mu}_i'' - \tilde{\mu}_i') = \tilde{\mu}_i' - \tilde{\mu}_i''$. Należy tu zauważyć, że w tym przypadku siła i strumień tracą swój wektorowy charakter. Przykładowo, dla binarnego elektrolitu równania transportu (2a) przyjmą postać:

$$J_i = L_{i1}\Delta\tilde{\mu}_1 + L_{i2}\Delta\tilde{\mu}_2 + L_{i0}\Delta\mu_0 \quad i = 0, 1, 2 \quad (10)$$

gdzie indeks 1 oznacza kation, 2 - anion, a 0 - rozpuszczalnik.

Do ujęcia typu "black box" możemy także zaliczyć układ ciągły z gradientami potencjałów (elektro)chemicznych odnoszonymi się do hipotetycznych roztworów zewnętrznych (Rys. 1b). Takie podejście umożliwia uzyskanie, po scałkowaniu, nieliniowej postaci równania na strumień soli przy założeniu stanu stacjonarnego [16], a także na wprowadzenie zmienności, np. stężeniowej, współczynników transportu [17].

Równania transportu (2) mają swoje uzasadnienie zarówno doświadczalne jak i teoretyczne. To pierwsze zostanie przedstawione przy omawianiu wyznaczania współczynników transportu, to drugie – przy omawianiu modelu tarcowego Spieglera oraz równania Stefana-Maxwella.

1.1. Wyznaczanie współczynników transportu

Z uwagi na niemożność kontrolowania i pomiaru zawartych w nich sił i przepływów równania (2) lub (10) nie są przydatne do obliczania współczynników transportowych. Pojawia się zatem potrzeba transformacji równań do postaci wygodnej dla eksperymentatora. Równania TPN (2a), (10) można przekształcać w dowolny sposób. Poniżej przedstawiona zostanie ogólna metoda oparta na zasadzie niezmienniczości produkcji entropii [18].

Oznaczając przez \mathbf{J}' i \mathbf{X}' nowe strumienie i siły związane ze "starymi" \mathbf{J} i \mathbf{X} zależnościami:

$$\mathbf{J}' = \mathbf{A} \mathbf{J}$$

$$\mathbf{X}' = \mathbf{B} \mathbf{X}$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}'_1 \\ \dots \\ \mathbf{J}'_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{J}_1 \\ \dots \\ \mathbf{J}_n \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} \mathbf{X}'_1 \\ \dots \\ \mathbf{X}'_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_{11} & \dots & b_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ b_{n1} & \dots & b_{nn} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{X}_1 \\ \dots \\ \mathbf{X}_n \end{bmatrix} \quad (11a,b)$$

gdzie \mathbf{A} jest macierzą transformującą przepływy \mathbf{J} w \mathbf{J}' , \mathbf{B} jest analogiczną macierzą dla sił. Ponieważ produkcja entropii (1) po podstawieniu nowych sił i przepływów musi pozostać niezmienniona:

$$\Phi = \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i = \mathbf{J}^T \mathbf{X} = \mathbf{J}'^T \mathbf{X}' = (\mathbf{A} \mathbf{J})^T \mathbf{B} \mathbf{X} = \mathbf{J}^T \mathbf{A}^T \mathbf{B} \mathbf{X} \quad (12)$$

zatem musi być spełniona równość:

$$\mathbf{B} = (\mathbf{A}^T)^{-1} \quad (13)$$

która określa sprzężone z nowymi strumieniami \mathbf{J}' siły \mathbf{X}' . Kombinując równania (11), (2a) w postaci $\mathbf{J} = \mathbf{L} \mathbf{X}$, gdzie \mathbf{L} jest macierzą współczynników L_{ik} , oraz (13):

$$\mathbf{J}' = \mathbf{A} \mathbf{J} = \mathbf{A} \mathbf{L} \mathbf{X} = \mathbf{A} \mathbf{L} \mathbf{A}^T \mathbf{X}' = \mathbf{L}' \mathbf{X}' \quad (14)$$

otrzymamy zależność pomiędzy macierzą nowych, \mathbf{L}' , i starych współczynników transportu, \mathbf{L} :

$$\mathbf{L}' = \mathbf{A} \mathbf{L} \mathbf{A}^T \quad (15)$$

Transformacja ta zachowuje symetrię macierzy \mathbf{L}' , o ile \mathbf{L} jest symetryczna. Aby wyznaczyć \mathbf{L}' , należy wybrać mierzalne strumienie \mathbf{J}' i siły \mathbf{X}' , zgodnie z r. (11) i (13). Mając wyznaczoną macierz \mathbf{L}' , \mathbf{L} obliczyć można z odwróconej relacji (15):

$$\mathbf{L} = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{L}' (\mathbf{A}^T)^{-1} = \mathbf{B}^T \mathbf{L}' \mathbf{B} \quad (16)$$

Do opisu transportu w układzie membrana|roztwór elektrolitu, w którym roztwór składa się z jednego rodzaju kationu, anionu i rozpuszczalnika, najczęściej stosowane są praktyczne równania transportu zaproponowane przez Kedem i Katchalsky'ego [3]. Równania te były stosowane do opisu układów z membranami jonowymiennymi przez Mearesa [5,6,19], Narębską i wsp. [20-22], Ceynowę [23,24].

Kedem i Katchalsky wybrali następujące mierzalne strumienie:

- strumień kationów dzielony przez ich liczbę w cząsteczce elektrolitu ν_1 , J_1/ν_1 ; w warunkach bezprądowych ($I=0$) wyraża on strumień elektrolitu przez membranę, J_s ,
- strumień objętościowy J_v :

$$J_v = \bar{v}_0 J_0 + \bar{v}_s J_1 / \nu_1 \quad (17)$$

oraz gęstość prądu I :

$$I = F(z_1 J_1 + z_2 J_2) \quad (18)$$

Dla tych strumieni równanie (11a), definiujące macierz \mathbf{A} , przedstawia się następująco:

$$\begin{bmatrix} J_1 / \nu_1 \\ J_v \\ I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\nu_1 & 0 & 0 \\ \bar{v}_s / \nu_1 & 0 & \bar{v}_0 \\ z_1 F & z_2 F & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_0 \end{bmatrix} \quad (19)$$

$\mathbf{J}' \qquad \qquad \mathbf{A} \qquad \qquad \mathbf{J}$

Wykorzystując następnie zasady transformacji dane wzorami (11b) i (13) otrzymamy siły \mathbf{X}' sprzężone z nowymi strumieniami \mathbf{J}' :

$$\begin{matrix} \begin{bmatrix} \Delta\pi/\bar{c}_s \\ \Delta p - \Delta\pi \\ \Delta E \end{bmatrix} \\ \mathbf{X}' \end{matrix} = \begin{matrix} \begin{bmatrix} \nu_1 & \nu_2 & -\bar{\nu}_s/\bar{\nu}_0 \\ 0 & 0 & 1/\bar{\nu}_0 \\ 0 & 1/z_2F & 0 \end{bmatrix} \\ \mathbf{B} \end{matrix} \cdot \begin{matrix} \begin{bmatrix} \Delta\tilde{\mu}_1 \\ \Delta\tilde{\mu}_1 \\ \Delta\mu_0 \end{bmatrix} \\ \mathbf{X} \end{matrix} \quad (20)$$

Znaczenie symboli w równaniach (20) jest następujące. $\Delta\pi$ jest różnicą ciśnień osmotycznych roztworów rozdzielonych membraną,

$$\Delta\pi = -RT\Delta \ln a_0 / \bar{\nu}_0 \quad (21)$$

\bar{c}_s jest średnim stężeniem elektrolitu zdefiniowanym jako:

$$\bar{c}_s = \frac{\Delta\pi / RT\Delta \ln a_s}{1 + \bar{\nu}_s\Delta\pi / RT\Delta \ln a_s} \quad (22)$$

gdzie a_s jest aktywnością elektrolitu związaną z jego molalnością, m , i średnim współczynnikiem aktywności, γ_{\pm} , zależnością:

$$a_s = \nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2} (\gamma_{\pm} m)^{\nu_1 + \nu_2} \quad (23)$$

W wyprowadzeniu równania (22) skorzystano z równania Gibbsa-Duhema:

$$c_s d \ln a_s + c_0 d \ln a_0 = 0 \quad (24)$$

oraz zależności:

$$c_s \bar{\nu}_s + c_0 \bar{\nu}_0 = 1 \quad (25)$$

Dla niezbyt wysokich stężeń \bar{c}_s jest bliskie średniej logarytmicznej ze stężeń roztworów przymembranowych. ΔE jest różnicą potencjałów mierzona elektrodami odwracalnymi względem anionu "2":

$$\Delta E = \Delta\tilde{\mu}_2 / z_2F = \Delta\psi + (RT\Delta \ln a_2 + \bar{\nu}_2\Delta p) / z_2F = \Delta\psi + \Delta E_{el} \quad (26)$$

Zgodnie z (26) ΔE jest sumą różnicy potencjałów roztworów (') i ("), $\Delta\psi$, oraz różnicy potencjałów elektrod, ΔE_{el} , wynikających z różnych stężeń roztworów elektrolitu, w których znajdują się elektrody. W warunkach izobarycznych, w przypadku stosowania elektrod o potencjale niezależnym od stężenia, np. nasycona elektroda kalomelowa, różnicę potencjałów mierzona tymi elektrodami można przyrównać do $\Delta\psi$, pod warunkiem że potencjały dyfuzyjne na styku elektrody-roztwory znoszą się.

Wobec równań (19) i (20) układ tzw. praktycznych równań transportowych przyjmie postać:

$$\begin{aligned} J_1 / \nu_1 &= L_{\pi\pi} \Delta\pi / \bar{c}_s + L_{p\pi} (\Delta p - \Delta\pi) + L_{\pi E} \Delta E \\ J_v &= L_{p\pi} \Delta\pi / \bar{c}_s + L_{pp} (\Delta p - \Delta\pi) + L_{pE} \Delta E \\ I &= L_{E\pi} \Delta\pi / \bar{c}_s + L_{Ep} (\Delta p - \Delta\pi) + L_{EE} \Delta E \end{aligned} \quad (27)$$

Na podstawie tych równań można łatwo stwierdzić, jakie pomiary należy wykonać, by wyznaczyć wszystkie praktyczne współczynniki transportu $L_{\alpha\beta}$

($\alpha, \beta = \pi, p, E$). Mając je wyznaczone, na podstawie relacji (16) obliczamy współczynniki L_{ik} ($i, k=0,1,2$) wiążące strumienie poszczególnych składników, J_i , z ich siłami termodynamicznymi $\Delta\mu_i$. Następnie możemy przejść do współczynników l_{ik} , r_{ik} , f_{ik} modelu Spieglera czy D_{ik} równań Stefana-Maxwella (patrz (53),(54),(57),(58)).

Wymieńmy teraz jakiego rodzaju doświadczenia należy wykonać, by wyznaczyć wszystkie współczynniki praktycznych równań transportu (27). Przy założeniu, że współczynniki te są symetryczne ($L_{\alpha\beta}=L_{\beta\alpha}$), wybiera się na ogół, ze względu na stosunkową prostotę eksperymentu, pomiary sześciu następujących wielkości (Rys. 2):

1) przewodnictwo właściwe membrany (Rys. 2a)

$$\kappa \equiv \left(l_m \frac{I}{\Delta E} \right)_{\Delta c, \Delta p=0} = l_m L_{EE} \quad \left[\frac{\text{S}}{\text{m}} \right] \quad (28)$$

2) współczynnik elektroosmotyczny (Rys. 2a)

$$W \equiv \left(\frac{J_v}{I} \right)_{\Delta c, \Delta p=0} = \frac{L_{pE}}{L_{EE}} \quad \left[\frac{\text{m}^3}{\text{C}} \right] \quad (29)$$

3) siła elektromotoryczna stężeniowego ogniwa membranowego (Rys. 2b)

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta \mu_s} \right)_{I, \Delta p=0} = - \frac{\tilde{c}_s}{1 - \tilde{c}_s \bar{v}_s} \left(\frac{\Delta E}{\Delta \pi} \right)_{I, \Delta p=0} = \frac{1}{1 - \tilde{c}_s \bar{v}_s} \left(\frac{L_{E\pi}}{L_{EE}} - \tilde{c}_s \frac{L_{Ep}}{L_{EE}} \right) \left[\frac{\text{mol}}{\text{C}} \right] \quad (30)$$

4) współczynnik przenikalności elektrolitu (Rys. 2b)

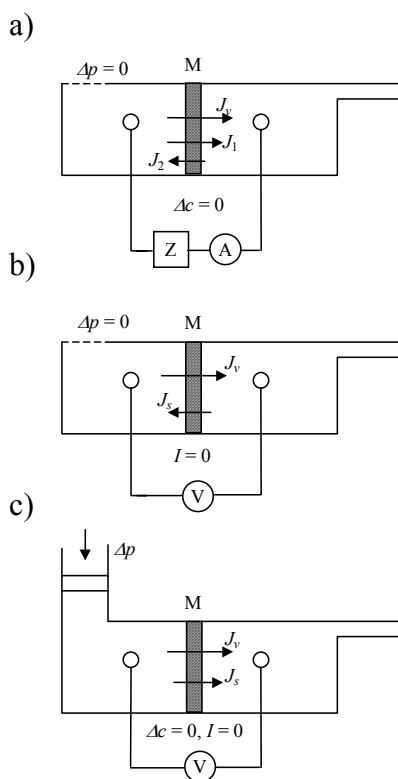
$$P_s \equiv \left(l_m \frac{J_s}{\Delta c} \right)_{I, \Delta p=0} = l_m \left(\frac{\Delta \pi}{\Delta c} \right)_{I, \Delta p=0} \left(\frac{L_{\pi\pi}}{\tilde{c}_s} - L_{pp} + \frac{L_{pE}}{L_{EE}} \left(L_{Ep} - \frac{L_{E\pi}}{\tilde{c}_s} \right) \right) \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \quad (31)$$

5) współczynnik przepuszczalności osmotycznej (Rys. 2b)

$$L_{v,osm} \equiv \left(l_m \frac{J_v}{\Delta c} \right)_{I, \Delta p=0} = l_m \left(\frac{\Delta \pi}{\Delta c} \right)_{I, \Delta p=0} \left(\frac{L_{p\pi}}{\tilde{c}_s} - L_{pp} + \frac{L_{pE}}{L_{EE}} \left(L_{Ep} - \frac{L_{E\pi}}{\tilde{c}_s} \right) \right) \left[\frac{\text{m}^5}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right] \quad (32)$$

6) oraz współczynnik przepuszczalności hydrodynamicznej (Rys. 2c)

$$L_p \equiv \left(l_m \frac{J_v}{\Delta p} \right)_{I, \Delta c=0} = l_m \left(L_{pp} + \frac{L_{pE} L_{Ep}}{L_{EE}} \right) \quad \left[\frac{\text{m}^4}{\text{N} \cdot \text{s}} \right] \quad (33)$$



Rys. 2.

a) Warunki doświadczenia: $\Delta p, \Delta c = 0$; pomiar $J_v, \Delta E, J_1$ w funkcji natężenia prądu I ; wielkości obliczane:
 - przewodnictwo membrany κ ,
 - wsp. elektroosmotyczny W ,
 - liczba przenoszenia jonu „1” \bar{t}_1 .

b) Warunki doświadczenia: $\Delta p, I = 0$; pomiar $\Delta E, J_v, J_s$ w funkcji Δc ; wielkości obliczane:
 - pozorna liczba przenoszenia jonu „1” $\bar{t}_{1,app}$,
 - wsp. przenikalności elektrolitu P_s ,
 - wsp. przepuszczalności osmotycznej $L_{v,osm}$.

c) Warunki doświadczenia: $I, \Delta c = 0$; pomiar $J_v, J_s, \Delta E$ w funkcji Δp ; wielkości obliczane:
 - wsp. przepuszczalności hydrodynamicznej L_p ,
 - wsp. hydrodynamicznej przenikalności elektrolitu $L_{s,p}$,
 - potencjał strumieniowy $(\Delta E/\Delta p)_{I,\Delta c=0}$.

Ponadto możliwy jest pomiar następujących wielkości (nie wyczerpuje to jeszcze wszystkich możliwości):

7) liczba przenoszenia jonu "1" (Rys. 2a)

$$\bar{t}_1 \equiv Fz_1 \left(\frac{J_1}{I} \right)_{\Delta c, \Delta p=0} = Fz_1 v_1 \frac{L_{\pi E}}{L_{EE}} \quad [1] \quad (34)$$

8) współczynnik hydrodynamicznej przenikalności elektrolitu (Rys. 2c)

$$L_{s,p} \equiv \left(\frac{J_1 / v_1}{\Delta p} \right)_{I, \Delta c=0} = L_{\pi p} - \frac{L_{\pi E} L_{Ep}}{L_{EE}} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{N} \cdot \text{s}} \right] \quad (35)$$

9) potencjał strumieniowy (potencjał przepływu) (Rys. 2c)

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta p} \right)_{I, \Delta c=0} = - \frac{L_{Ep}}{L_{EE}} \quad \left[\frac{\text{m}^3}{\text{C}} \right] \quad (36)$$

10) prąd strumieniowy (prąd przepływu)

$$\left(\frac{I}{\Delta p} \right)_{\Delta E, \Delta c=0} = L_{Ep} \quad \left[\frac{\text{A}}{\text{N}} \right] \quad (37)$$

11) ciśnienie osmotyczne

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta \pi} \right)_{J_v, I=0} = 1 - \frac{L_{p\pi} - L_{pE} L_{E\pi} / L_{EE}}{\tilde{c}_s (L_{pp} - L_{pE} L_{Ep} / L_{EE})} \quad [1] \quad (38)$$

12) ciśnienie elektroosmotyczne:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta E} \right)_{J_v, \Delta c=0} = - \frac{L_{pE}}{L_{pp}} \quad \left[\frac{\text{C}}{\text{m}^3} \right] \quad (39)$$

Jest widoczne, że liczba mierzalnych wielkości jest większa od liczby współczynników $L_{\alpha\beta}$ nawet w przypadku ich niesymetryczności. Analizując wzory można łatwo stwierdzić, że pomiar współczynnika elektroosmotycznego, potencjału strumieniowego, prądu strumieniowego czy ciśnienia elektroosmotycznego prowadzi do wyznaczenia tego samego współczynnika krzyżowego L_{pE} . Biorąc pod uwagę $L_{\pi E}$ można go wyznaczyć na podstawie trudnego technicznie pomiaru \bar{t}_1 , ale można go też wyznaczyć na podstawie prostego pomiaru siły elektromotorycznej stężeniowego ogniwa membranowego. Wobec wspólnych efektów krzyżowych występujących w \bar{t}_1 (r. (34), $L_{\pi E}$), W (r. (29), L_{pE}) i w sile elektromotorycznej (r. (30), $L_{E\pi}$, L_{Ep}) nietrudno jest wykazać następujący związek pomiędzy $(\Delta E / \Delta \mu_s)_{I, \Delta p=0}$ a tzw. pozorną liczbą przenoszenia jonu "1", $\bar{t}_{1,app}$:

$$\lim_{\Delta c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta E}{\Delta \mu_s} \right)_{I, \Delta p=0} = - \frac{1}{F z_1 \nu_1} \bar{t}_{1,app} \quad (40)$$

gdzie $\bar{t}_{1,app}$ jest liczbą przenoszenia jonu "1" zdefiniowaną względem rozpuszczalnika (nie membrany) jako układu odniesienia:

$$\bar{t}_{1,app} \equiv \left(\frac{F z_1 c_1 (v_1 - v_0)}{I} \right)_{\Delta c, \Delta p} = \left(\frac{F z_1 (J_1 - (c_1 / c_0) J_0)}{I} \right)_{\Delta c, \Delta p} = \bar{t}_1 - z_1 \frac{c_1}{c_0} \bar{t}_0 \quad (41)$$

\bar{t}_0 oznacza elektroosmotyczną liczbę przenoszenia rozpuszczalnika, której definicja i sposób wyznaczenia z W i $\bar{t}_{1,app}$ zawarte są w poniższym wzorze:

$$\bar{t}_0 \equiv \left(\frac{F J_0}{I} \right)_{\Delta c, \Delta p=0} = c_0 \left(F W - \frac{\bar{v}_s}{z_1 \nu_1} \bar{t}_{1,app} \right) \quad (42)$$

Ze względu na prostotę pomiaru siły elektromotorycznej $\bar{t}_{1,app}$ jest podstawową wielkością stosowaną do określania selektywności membrany jonowymiennej. Rozpatrując proces elektrodialitycznego rozcieńczenia/zatężania uwzględnia ona ruch elektroosmotyczny rozpuszczalnika, który zmniejsza wydajność tego procesu; $\bar{t}_{1,app}$ jest więc tu lepszą miarą selektywności membrany niż \bar{t}_1 .

Relacja Onsagera (4) w istotny sposób ogranicza liczbę współczynników transportu charakteryzujących układ, a tym samym liczbę doświadczeń niezbędnych do ich wyznaczenia. Powstaje zatem pytanie: kiedy można oczekiwać, że relacja ta jest spełniona? Ogólnie można stwierdzić, że wtedy gdy przyłożone siły nie są zbyt duże. Wielkość tych sił, nienaruszającą relacji, można wyznaczyć jedynie doświadczalnie. W zasadzie należałoby przeprowadzać pomiary dla różnych wartości danej siły i wyznaczać wielkość transportową na podstawie ekstrapolacji do zerowej wartości tej siły. W przypadku membran jonowymiennych charakterystyczna jest silna zależność współczynników transportu od stężenia roztworu otaczającego membranę, wynikająca z donnanowskiej sorpcji elektrolitu do membrany. Może to spowodować istotne odstępstwa od relacji Onsagera [13,15]. Zatem przeprowadzając pomiary wielkości przy skończonej różnicy stężeń, Δc_s , należy zastosować odpowiednią procedurę pozwalającą na obliczenie tej wielkości dla $\Delta c_s \rightarrow 0$. Do takich wielkości należą: pozorna liczba przenoszenia jonu 1, $\bar{t}_{1,app}$, współczynnik przenikania elektrolitu, P_s , oraz współczynnik przenikania osmotycznego, $L_{v,osm}$. Szczegółowy opis wyznaczenia współczynników różniczkowej formy równań transportu (27):

$$\begin{aligned} dJ_1 / v_1 &= \mathcal{L}_{\pi\pi} d\pi / c_s + \mathcal{L}_{p\pi} (dp - d\pi) + \mathcal{L}_{\pi E} dE \\ dJ_v &= \mathcal{L}_{p\pi} d\pi / c_s + \mathcal{L}_{pp} (dp - d\pi) + \mathcal{L}_{pE} dE \\ dI &= \mathcal{L}_{E\pi} d\pi / c_s + \mathcal{L}_{Ep} (dp - d\pi) + \mathcal{L}_{EE} dE \end{aligned} \quad (43)$$

po raz pierwszy zaproponowane przez Michaeli i Kedem [25], można znaleźć w [5,6,19]. Równania te są graniczną formą równań przy siłach dążących do zera, wobec czego występujące w nich tzw. różniczkowe współczynniki przewodnictwa, $\mathcal{L}_{\alpha\beta}$, charakteryzują membranę w równowadze z roztworem o stężeniu c_s . Współczynniki te pozwalają na przejście z układu nieciągłego wyrażonego równaniem (10) do układu ciągłego, w którym siłami są gradienty potencjałów (elektro)chemicznych składników odnoszące się do zewnętrznego roztworu hipotetycznego (równanie (8), Rys. 1b):

$$J_i = \mathcal{L}_{i1}(c_s) \left(-\frac{d\bar{\mu}_1}{dx} \right) + \mathcal{L}_{i2}(c_s) \left(-\frac{d\bar{\mu}_2}{dx} \right) + \mathcal{L}_{i0}(c_s) \left(-\frac{d\mu_0}{dx} \right) \quad i=0, 1, 2 \quad (44)$$

Współczynniki L_{ik} tego równania oblicza się z równania (16) podstawiając za \mathbf{L}' różniczkowe współczynniki $L_{\alpha\beta}$ pomnożone przez grubość membrany w roztworze o stężeniu c_s , l_m :

$$\mathbf{L} = l_m \mathbf{A}^{-1} \mathbf{L}' (\mathbf{A}^T)^{-1} \quad (45)$$

Na zakończenie przedstawimy pokrótce, w jaki sposób wyznaczyć współczynnik transportu dla $\Delta c_s \rightarrow 0$. Charakterystyczną dla danego współczynnika wielkość Y wyznaczamy doświadczalnie przy skończonej różnicy stężeń (patrz Tab. 1):

$$Y(c'_s, c''_s) = S \int_{c'_s}^{c''_s} B(c_s) dX(c_s) \quad (46)$$

Zatem wyznaczony współczynnik transportowy B jest wielkością średnią w tym przedziale stężeń:

$$\tilde{B}(c'_s, c''_s) = \frac{1}{S} \frac{Y(c'_s, c''_s)}{(X(c''_s) - X(c'_s))} \quad (47)$$

Tab. 1. Znaczenie symboli w r. (46); warunki: I, $\Delta p=0$, elektrolit typu 1:1

Y	B	X	S
ΔE	$\bar{t}_{1,app}$	$\ln a_{\pm}$	$\frac{RT}{F} \frac{(v_1 + v_2)}{z_1 v_1}$
J_s	P_s	c_s	1
J_v	$L_{v,osm}$	c_s	1

Aby obliczyć współczynnik B dla określonego stężenia c_s :

$$B(c_s) = \frac{1}{S} \frac{dY(c_s)}{dX(c_s)} \quad (48)$$

należy znać zależność stężeniową $Y(c_s)$. Wymaga to przeprowadzenia pomiarów w kolejnych przedziałach stężeniowych i obliczenie Y wg następującego schematu

$$Y(c_s^{(0)}, c_s^{(1)}) = Y(c_s^{(0)}, c_s^{(1)})$$

$$Y(c_s^{(0)}, c_s^{(2)}) = Y(c_s^{(0)}, c_s^{(1)}) + Y(c_s^{(1)}, c_s^{(2)})$$

....

$$Y(c_s^{(0)}, c_s^{(n)}) = Y(c_s^{(0)}, c_s^{(1)}) + Y(c_s^{(1)}, c_s^{(2)}) + \dots + Y(c_s^{(n-1)}, c_s^{(n)})$$

Aproksymacja punktów $\{ \{ X(c_s^{(k)}), Y(c_s^{(0)}, c_s^{(k)}) \} \ k=0,1,\dots,n \}$ wybraną funkcją $Y = f(X)$ (np. wielomian, spline) pozwala na obliczenie B dla

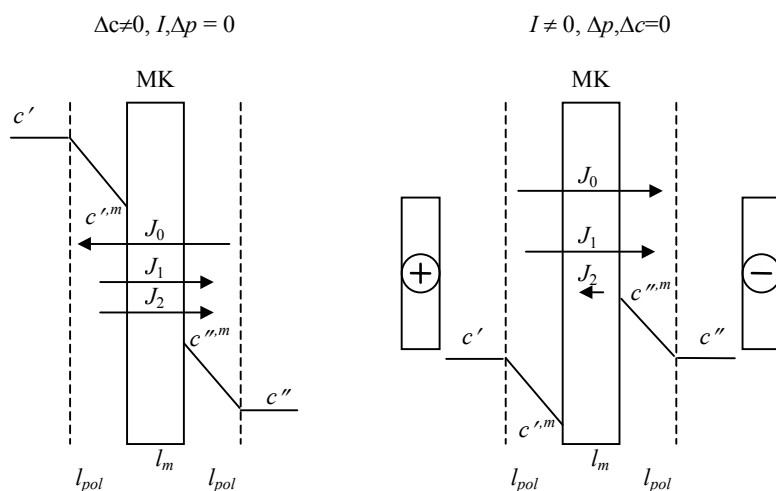
dowolnego stężenia, należącego do przedziału $(c_s^{(0)}, c_s^{(n)})$. Należy zwrócić uwagę na mniejszą dokładność obliczenia B w pobliżu górnej granicy tego przedziału. Możliwy jest także drugi sposób obliczenia B z powyższych danych. Polega on na obliczeniu \tilde{B} w przedziałach $(c_s^{(0)}, c_s^{(k)})$ zgodnie z r. (47) oraz aproksymacji punktów $\{\{X(c_s^{(k)}), \tilde{B}(c_s^{(0)}, c_s^{(k)})\} \quad k=1, \dots, n\}$ wybraną funkcją. B obliczamy z wzoru:

$$B(c_s) = \tilde{B}(X(c_s)) + (X(c_s) - X(c_s^{(0)})) \frac{d\tilde{B}(X(c_s))}{dX(c_s)} \quad (49)$$

uzyskanego w wyniku zróżniczkowania r. (47) po X przyjmując, że $X(c_s) = X(c_s'')$, a $X(c_s^{(0)}) = X(c_s') = \text{const}$. W porównaniu do $\tilde{B}(X)$ aproksymacja $Y(X)$ ma tę zaletę, że punkt początkowy przedziału jest tu ściśle określony, tj. dla $X = X(c_s^{(0)}) \quad Y=0$. W związku z tym, w początkowym zakresie przedziału $(c_s^{(0)}, c_s^{(k)})$ B obliczone z $Y(X)$ powinno być pewniejsze niż uzyskane z aproksymacji $\tilde{B}(X)$.

1.1.1. Polaryzacja stężeniowa

Wyznaczając współczynniki transportowe membran jonowymiennych szczególną uwagę należy zwrócić na zjawisko polaryzacji stężeniowej. Polega ona na tym, że w trakcie transportu w warstewkach przypowierzchniowych roztworów zachodzi ubytek bądź przyrost stężenia danego składnika roztworu, co wynika z różnic w szybkościach poruszania się składników w membranie i w roztworze. Profile stężenia soli w układzie membranowym dla różnych warunków pomiaru przedstawiono na Rys. 3. I tak, w przypadku pomiaru dyfuzji soli lub pozornej liczby przenoszenia, $\bar{t}_{1,app}$, metodą pomiaru SEM (Rys. 3a) mamy do czynienia nie tylko z samym transportem przez membranę, ale i przez warstewki polaryzacyjne przylegające do membrany. A zatem wyznaczony współczynnik transportu (P_s lub $\bar{t}_{1,app}$) dotyczy nie samej membrany, lecz całego układu. Na Rys. 3b przedstawiono profil stężeniowy w przypadku pomiaru przewodnictwa membrany metodą stałoprądową lub objętościowego przepływu elektroosmotycznego. Przy słabym mieszaniu może dojść do dużego spadku stężenia elektrolitu po jednej ze stron membrany, a tym samym wzrostu oporu, co może zawyżyć mierzony opór membrany [26]. W przypadku pomiaru przepływu elektroosmotycznego powstała różnica stężeń generuje strumień osmotyczny skierowany w tym kierunku, co z kolei może zawyżyć mierzony strumień elektroosmotyczny [27]. Na ile te efekty są istotne, należy ustalić doświadczalnie.



Rys. 3. Profile stężeniowe w warunkach: a) bezprądowych $I=0$, b) prądowych $I \neq 0$; 1 - kation, 2 - anion.

Jak można wyeliminować zjawiska polaryzacji stężeniowej? Istnieją tu dwie drogi postępowania. Pierwsza polega na zminimalizowaniu wpływu polaryzacji poprzez stosowanie naczynek pomiarowych o dużej wydajności mieszania. Wykonuje się także pomiary danej wielkości przy różnych prędkościach mieszania w celu ustalenia jej wartości granicznej dla prędkości mieszania dążącej do nieskończoności. Drugi sposób polega na doświadczalnym wyznaczeniu grubości warstwy polaryzacyjnej przy ustalonej prędkości mieszania, a następnie, zakładając określony model transportu, obliczeniu wyznaczanego współczynnika transportu [28]. Ilościowy opis zjawiska przeprowadza się na ogół przy założeniu stanu stacjonarnego, w którym strumień każdego z przenoszonych składników w membranie i warstwach polaryzacyjnych jest taki sam. Otrzymuje się wówczas układ równań (patrz p.1.5.2), który należy rozwiązać ze względu na przymembranowe stężenia tych składników. Stężenia te należy uwzględnić przy obliczaniu współczynnika transportu charakteryzującego samą membranę.

Powyższe uwagi nie wyczerpują tematu prawidłowego wyznaczania współczynników transportu, nie miejsce tu jednak na szersze przedstawienie tej problematyki.

1.2. Model Spieglera

Tarciowy opis transportu przez membrany, zwany w skrócie modelem Spieglera, w prosty sposób prowadzi do równań (2). Zakłada się tutaj, że siła działająca na składnik i przenoszony przez membranę, F_i , jest równoważona przez sumę sił oddziaływania tego składnika z pozostałymi, F_{ik} :

$$\mathbf{F}_i = \sum_{k \neq i} \mathbf{F}_{ik} \quad (50)$$

Oddziaływania i -tego składnika z k -tym, podobnie jak siła tarcia, jest proporcjonalna do ich wzajemnej szybkości:

$$\mathbf{F}_{ik} = -f_{ik}(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_k) \quad (51)$$

Współczynnik proporcjonalności f_{ik} jest tzw. współczynnikiem tarcia. Rozpatrując 1 mol i -tego składnika siłą \mathbf{F}_i jest ujemny gradient jego potencjału chemicznego (składnik elektrycznie obojętny) bądź potencjału elektrochemicznego (jon). Z powyższych zależności wynika następujące równanie transportowe [2]:

$$-\nabla \tilde{\mu}_i = \sum_{k \neq i} f_{ik}(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_k) = \sum_{k \neq i} f_{ik}(\mathbf{J}_i / c_i - \mathbf{J}_k / c_k) \quad (52)$$

Sumowanie przebiega po wszystkich, z wyjątkiem i -tego, składnikach układu, włączając membranę. Pod względem formalnym r. (52) jest równoważne równaniu (2) z siłami zdefiniowanymi r. (6). Przyjmując, że punktem odniesienia dla strumieni jest membrana ($\mathbf{J}_m=0$), r. (52) przyjmie postać:

$$-\nabla \tilde{\mu}_i = \sum_{k \neq i}^n f_{ik}(\mathbf{J}_i / c_i - \mathbf{J}_k / c_k) + f_{im} \mathbf{J}_i / c_i \quad i=1, \dots, n \quad (52a)$$

Równanie (52) możemy przekształcić do postaci (2b):

$$-\nabla \tilde{\mu}_i = \sum_{k=1}^n R_{ik} \mathbf{J}_k \quad (53)$$

gdzie współczynnik oporu związany jest ze współczynnikiem tarcia f_{ik} zależnością:

$$c_i R_{ii} = f_{im} + \sum_{k=1}^n f_{ik} \quad (54a)$$

$$R_{ik} = -f_{ik} / c_k \quad i \neq k \quad (54b)$$

Na podstawie tego ostatniego związku można wydedukować, że współczynniki R_{ik} powinny być symetryczne (r. (4)). Jeśli bowiem f_{ik} jest miarą oddziaływań 1 mola składnika " i " ze znajdującym się w jego otoczeniu składnikiem " k ", to iloczyn $c_i f_{ik}$ oznacza te oddziaływania w jednostce objętości membrany. Ze względu na trzecią zasadę dynamiki Newtona (ciało A działa na ciało B z taką samą, lecz przeciwnie skierowaną siłą, z jaką ciało B działa na A) iloczyny $c_i f_{ik}$ i $c_k f_{ki}$ winny być sobie równe. Tak więc biorąc pod uwagę r. (54b) otrzymamy symetrię R_{ik} (r. (4)).

Model Spieglera jest słuszny w przypadku, gdy wszystkie cząstki układu, włączając w to sieć polimerową, są rozmieszczone statystycznie w całej objętości membrany, co w rzeczywistych membranach jonowymienionych na ogół jednak nie jest prawdą. Model ten, poprzez doświadczenia

wyznaczenie współczynników tarcia i oporu, wykorzystywano do interpretacji transportu składników [21,22,29,30].

1.3. Równania Stefana-Maxwella

Równania Stefana-Maxwella wywodzą się z teorii kinetycznej gazów [31,32], tj. ze statystycznego opisu zderzeń między cząstkami. W przypadku dyfuzji w mieszaninie idealnych gazów mają one postać:

$$-\nabla x_i = \sum_k \frac{x_i x_k}{D_{ik}} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_k) = \sum_k \frac{1}{c D_{ik}} (x_k \mathbf{J}_i - x_i \mathbf{J}_k) \quad (55)$$

gdzie x_i jest ułamkiem molowym składnika i , c - sumą stężeń wszystkich składników. D_{ik} są współczynnikami dyfuzji dla pary składników i, k , i są symetryczne:

$$D_{ik} = D_{ki} \quad (56)$$

Równania Stefana-Maxwella, przekształcone do różnych postaci, m.in. do [33,34]:

$$-\nabla \mu_i = \sum_{k=1}^{n,m} \frac{RT}{D_{ik} c_i} (x_k \mathbf{J}_i - x_i \mathbf{J}_k), \quad i = 1, \dots, n \quad (57)$$

lub (układem odniesienia jest membrana, oznaczona indeksem m):

$$-\nabla \mu_i = \sum_{k=1}^n \frac{RT}{D_{ik} c_i} (x_k \mathbf{J}_i - x_i \mathbf{J}_k) + \frac{RT x_m}{D_{im} c_i} \mathbf{J}_i, \quad i = 1, \dots, n \quad (57a)$$

wykorzystano do opisu transportu w układach membranowych [33-37]. Równania te są równoważne równaniom TPN (2) i modelu Spieglera (52). Porównując r. (52) z (57) otrzymamy następujący związek pomiędzy f_{ik} a D_{ik} :

$$f_{ik} = RT \frac{x_k}{D_{ik}} \quad i \neq k, i = 1, \dots, n, k = 1, \dots, n, m \quad (58)$$

Biorąc pod uwagę r. (54b) oraz symetryczność r_{ik} , stwierdzamy, że D_{ik} są symetryczne, a więc zachowana jest zgodność z r. (56).

Należy tu dodać, że ujęcie opracowane przez Masona i wsp. (opis np. w [38]) zostało skrytykowane przez Kerkhofa [34], który wykazał jego błąd polegający na dwukrotnym uwzględnieniu członu lepkościowego.

1.4. Równanie Nernsta-Plancka

Równanie Nernsta-Plancka jest uproszczoną wersją równań (2). Zakładając brak sprzężeń ($l_{ik} = 0, i \neq k$) i podstawiając za X_i ujemny gradient potencjału elektrochemicznego jonu otrzymamy:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_i &= l_{ii}(-\nabla \tilde{\mu}_i) = -l_{ii}(RT\nabla \ln a_i + z_i F \nabla \psi + \bar{v}_i \nabla p) = \\ &= -\frac{RTl_{ii}}{c_i} \left(\nabla c_i + c_i \nabla \ln y_i + c_i z_i \frac{F}{RT} \nabla \psi + \frac{c_i \bar{v}_i}{RT} \nabla p \right) \end{aligned} \quad (59)$$

gdzie y_i oznacza współczynnik aktywności i -tego jonu ($a_i = y_i c_i / c_i^\ominus$).

W przypadku jonów człon ciśnieniowy jest pomijalny w porównaniu z pozostałymi członami. Wprowadzając współczynnik dyfuzji

$$D_i = \frac{RTl_{ii}}{c_i} \quad (60)$$

oraz zakładając, że $\nabla \ln y_i \approx 0$, otrzymamy znane równanie Nernsta-Plancka, stosowane szeroko do opisu transportu jonów w rozcieńczonych roztworach elektrolitów:

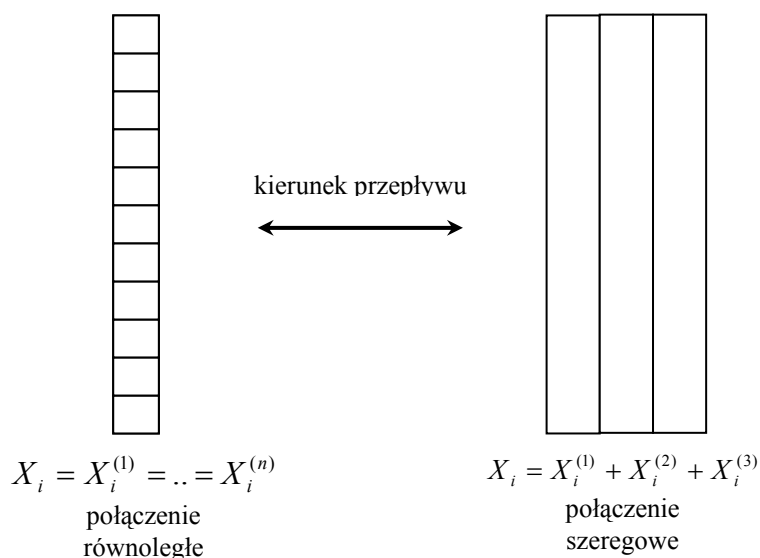
$$\mathbf{J}_i = -D_i \left(\nabla c_i + c_i z_i \frac{F}{RT} \nabla \psi \right) \quad (59a)$$

Ze względu na swą prostotę równanie to jest także często stosowane do opisu transportu membranowego w celu pokazania pewnych zależności [39-45], należy jednak zdawać sobie sprawę z jego ograniczeń związanych z zaniedbaniem efektów krzyżowych.

Bardziej odpowiednim do opisu transportu membranowego jest tzw. rozszerzone równanie Nernsta-Plancka, zawierające człon konwekcyjny (patrz r. (11), (12)). Wyprowadzenie tego równania w oparciu o termodynamikę nierównowagową zostanie przedstawione w p.3.5.1.

1.5. Układy złożone

Rozpatrzmy układ membranowy, który składa się z elementów o różnej charakterystyce transportowej. Elementy te mogą być rozmieszczone względem siebie w sposób mniej lub więcej uporządkowany. Tu ograniczymy się do przedstawienia ogólnych równań transportu dla dwóch przypadków: połączenia równoległego [46] oraz szeregowego [47] (Rys. 4). Założenia dotyczące obu połączeń: elementy traktowane są jak "black box", w związku z czym siłami są różnice potencjałów (elektro)chemicznych składników transportowanych, ruch jest jednowymiarowy w kierunku prostopadłym do powierzchni membrany.



Rys. 4. Połączenie równoległe oraz szeregowe elementów układu membranowego względem kierunku przepływu.

1.5.1. Połączenie równoległe

Rozważmy je w najprostszej postaci, zakładając granica pomiędzy elementami jest nieprzenikliwa (Rys. 4). Ponadto, potencjał elektrochemiczny po każdej ze stron membrany jest jednorodny, a zatem nie ma siły bocznej, stycznej do powierzchni membrany, która by wymuszała cyrkulację składników pomiędzy elementami o różnej charakterystyce transportu. Siła termodynamiczna - różnica potencjałów (elektro)chemicznych składników roztworów rozdzielonych membraną - jest więc taka sama dla wszystkich elementów składających się na membranę. Należy tu zaznaczyć, iż to założenie należy odrzucić w przypadku opisu transportu przez membranę mozaikową (piezodializa), o czym zostanie jeszcze dalej wspomniane.

Niech w każdym elemencie r transport będzie opisany liniową zależnością (2a):

$$J_i^{(r)} = \sum_k L_{ik}^{(r)} X_k \quad (61)$$

Wówczas całkowity strumień i -tego składnika przez membranę dany jest równaniem:

$$\begin{aligned}
 J_i &= \sum_r y_r J_i^{(r)} = \\
 &= \sum_r y_r \sum_k L_{ik}^{(r)} X_k = \sum_k \left(\sum_r y_r L_{ik}^{(r)} \right) X_k = \sum_k L_{ik} X_k
 \end{aligned} \tag{62}$$

gdzie y_r jest ułamkiem powierzchniowym r -tego elementu. Wynika stąd, że w połączeniu równoległym współczynnik transportu L_{ik} charakteryzujący całą membranę jest sumą współczynników odnoszących się do poszczególnych elementów:

$$L_{ik} = \sum_r y_r L_{ik}^{(r)} \tag{63}$$

Jak już wyżej wspomniano, zagadnienie może być bardziej złożone, czego przykładem jest ciśnieniowy transport soli przez tzw. membranę mozaikową, zbudowaną z przypadkowo rozłożonych mikroobszarów o charakterze kationo- i anionowymiennym, zwany piezodializą (celem tej techniki jest zateżnienie roztworu elektrolitu). Tu przez obszary kationowymienne wędrują kationy, a przez anionowymienne - aniony. Nietrudno więc zauważyć, że na wyjściu z elementu anionowymiennego mamy nadmiar ładunku ujemnego, a na wyjściu z elementu kationowymiennego - nadmiar ładunku dodatniego; odwrotna sytuacja panuje na wejściu. Powoduje to ruch jonów w roztworach zewnętrznych, co komplikuje wypadkowe równania transportu. Teoretyczne rozważania na temat tego rodzaju przenoszenia można znaleźć m.in. w [48-50]. Należy dodać, że jak dotąd nie udało się jednak uzyskać membrany mozaikowej o odpowiednich parametrach, by proces piezodializy skomercjalizować.

1.5.2. Połączenie szeregowe

Przykładem połączenia szeregowego może być membrana wraz z otaczającymi ją warstewkami polaryzacyjnymi (patrz Rys. 3). Może to być też membrana bipolarna złożona z dwóch warstw - kationo- i anionowymiennych, której podstawowym zadaniem jest rozszczepianie wody na kation wodorowy i anion wodorotlenowy na granicy tych warstw. Opis transportu przez membranę bipolarną ściśle wiąże się z tym zjawiskiem; rozważania na ten temat zostały przedstawione m.in. w [51]. Połączenie szeregowe ma również zastosowanie w przypadku obliczeń profilów stężeńowych, potencjału elektrycznego czy ciśnienia przez membrany, (także homogeniczne), gdy zachodzi przez nie transport [52].

Założmy stan stacjonarny, tj. strumienie i -tego składnika przez wszystkie warstwy są takie same:

$$J_i = J_i^{(1)} = J_i^{(2)} = \dots \tag{64}$$

Dla każdej warstwy możemy wtedy zapisać:

$$J_i = \sum_k L_{ik}^{(r)} X_k^{(r)} \text{ lub w odwróconej formie } X_i^{(r)} = \sum_k R_{ik}^{(r)} J_k \quad (65a,b)$$

$X_k^{(r)}$ oznacza różnicę potencjału (elektro)chemicznego i -tego składnika przez r -tą warstwę.

Podstawiając (65a) do (64) otrzymamy układ równań:

$$J_i = \sum_k L_{ik}^{(1)} X_k^{(1)} = \sum_k L_{ik}^{(2)} X_k^{(2)} = \dots$$

który rozwiązuje się ze względu na nieznanne wielkości (np. w przypadku polaryzacji stężeniowej są to stężenia przymembranowe [28,53]) w celu przedstawienia J_i w funkcji znanych wielkości odnoszących się do roztworów otaczających układ membranowy. W obliczeniach tych wykorzystuje się założenie o równości potencjałów (elektro)chemicznych przenoszonych składników na styku warstw. Zgodnie z nim możemy zapisać:

$$\begin{aligned} X_i &= \sum_r X_k^{(r)} = \\ &= \sum_r \sum_k R_k^{(r)} J_k = \sum_k \left(\sum_r R_{ik}^{(r)} \right) J_k = \sum_k R_{ik} J_k \end{aligned} \quad (66)$$

z czego wynika analogiczne do r. (63) wyrażenie na R_{ik} :

$$R_{ik} = \sum_r R_{ik}^{(r)} \quad (67)$$

Szerzej o przedstawionych wyżej połączeniach można przeczytać w [46,47].

2. Sorpcja

Stężenie składników w membranie, obok ich ruchliwości, jest podstawowym czynnikiem określającym szybkość ich przenikania przez membranę. Stąd istotne jest zbadanie jak dokładnie dany model opisuje sorpcję elektrolitu do membrany. Przedstawimy tu trzy podstawowe podejścia:

- 1) ujęcie ekwipotencjalne - w roztworze w porach membrany panuje wszędzie jednakowy potencjał elektryczny,
- 2) ujęcie heterogeniczne - rozkład grup jonowych, generujących potencjał elektryczny, nie jest jednorodny,
- 3) ujęcie kapilarne - pory membrany przybliżone są naładowaną kapiłarą; jest to szczególny przypadek ujęcia heterogenicznego.

2.1. Ujęcie ekwipotencjalne

Zależności opisujące sorpcję elektrolitu do membrany wyprowadzane są z ogólnego prawa równowagi izotermiczno-izobarycznej, które dla

układu membrana|roztwór elektrolitu sformułowane jest jako równość potencjałów (elektro)chemicznych ruchliwych cząstek w roztworze i w membranie:

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^m \quad (68)$$

Kreska nad symbolem oznacza wnętrze membrany. Wstawiając do r. (68) wyrażenie na potencjał (elektro)chemiczny (5) uzyskamy wyrażenie na różnicę potencjałów elektrycznych wewnątrz i na zewnątrz membrany, zwaną potencjałem Donnana, E_D :

$$E_D \equiv \bar{\psi} - \psi = (RT \ln(a_i / \bar{a}_i) - \bar{v}_i \bar{\pi}) / z_i F \quad (69)$$

gdzie $\bar{\pi}$ jest analogiczną różnicą ciśnień:

$$\bar{\pi} \equiv \bar{p} - p = (RT / \bar{v}_0) \ln(a_0 / \bar{a}_0) \quad (70)$$

W przypadku membrany zrównoważonej roztworem mieszaniny n jonów dla poszczególnych par jonów otrzymamy z r. (69) następującą równość:

$$\bar{a}_i^{1/z_i} \bar{a}_k^{-1/z_k} = a_i^{1/z_i} a_k^{-1/z_k} \exp((\bar{v}_k / z_k - \bar{v}_i / z_i) \bar{\pi} / RT) \quad i \neq k = 1, \dots, n \quad (71)$$

Niezależnych równań (71) jest tylko $n-1$, o jeden mniej niż jonów. Brakującym równaniem wiążącym stężenia jonów wewnątrz membrany jest warunek elektrobojętności:

$$\sum_i z_i \bar{c}_i + z_m \bar{c}_m = 0 \quad (72)$$

gdzie \bar{c}_m jest stężeniem grup jonowych. W szczególnym przypadku membrany zrównoważonej roztworem elektrolitu $A_{v_1}B_{v_2}$ mamy tylko jedno r. (72), które zapiszemy w postaci wiążącej stężenia jonów w membranie, \bar{c}_1 i \bar{c}_2 , ze stężeniem $A_{v_1}B_{v_2}$ w roztworze zewnętrznym, c_s :

$$\bar{c}_1^{v_1} \bar{c}_2^{v_2} = K_{D,c} c_s^{v_1+v_2} \quad (73)$$

gdzie $K_{D,c}$ jest stężeniową stałą równowagi Donnana:

$$K_{D,c} \equiv \frac{\bar{c}_1^{v_1} \bar{c}_2^{v_2}}{c_s^{v_1+v_2}} = (v_1 y_1 / \bar{y}_1)^{v_1} (v_2 y_2 / \bar{y}_2)^{v_2} \exp(-\bar{v}_s \bar{\pi} / RT) \quad (74)$$

a y_i jest współczynnikiem aktywności jonu i . Pomijając człon związany z $\bar{\pi}$ ($\bar{v}_s \bar{\pi} \ll RT$) oraz przyjmując, że stosunek współczynników aktywności w roztworze i w membranie równy jest jedności, r. (73) upraszcza się do tzw. idealnego równania Donnana ($K_{D,c}=1$):

$$\bar{c}_1^{v_1} \bar{c}_2^{v_2} = c_s^{v_1+v_2} \quad (73a)$$

które wraz z r. (72) pozwala na obliczenie \bar{c}_1 i \bar{c}_2 w funkcji \bar{c}_m i c_s . Natomiast r. (69) przekształca się w równanie Boltzmanna opisujące rozkład jonów w funkcji potencjału w membranie:

$$\bar{c}_i = c_i \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} E_D\right) \quad (75)$$

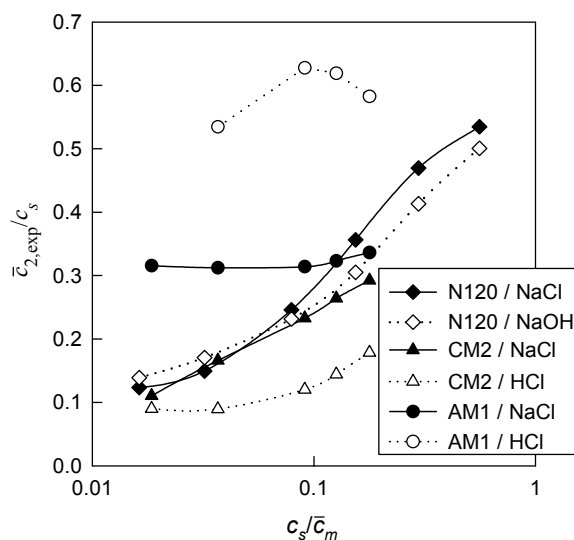
Podstawiając r. (75) do (72) otrzymamy nieliniową zależność potencjału Donnana, E_D , od stężenia grup jonowych i elektrolitu zewnętrznego. W przypadku pojedynczego elektrolitu $A_{v1}B_{v2}$ przyjmuje ona postać:

$$\exp\left(-\frac{z_2 F}{RT} E_D\right) - \exp\left(-\frac{z_1 F}{RT} E_D\right) = \frac{z_m \bar{c}_m}{z_1 v_1 c_s} \quad (76)$$

Doświadczalne stężenie molowe elektrolitu zaabsorbowanego w roztworze wewnętrznym membrany, równe stężeniu współjonów (elektrolit 1:1), $\bar{c}_{2,\text{exp}}$, oblicza się z wzoru:

$$\bar{c}_{2,\text{exp}} = \frac{\bar{m}_2 \bar{\rho}}{1 + \bar{m}_2 M_1 + \bar{m}_2 M_2} \quad i = 0, 1, 2 \quad (77)$$

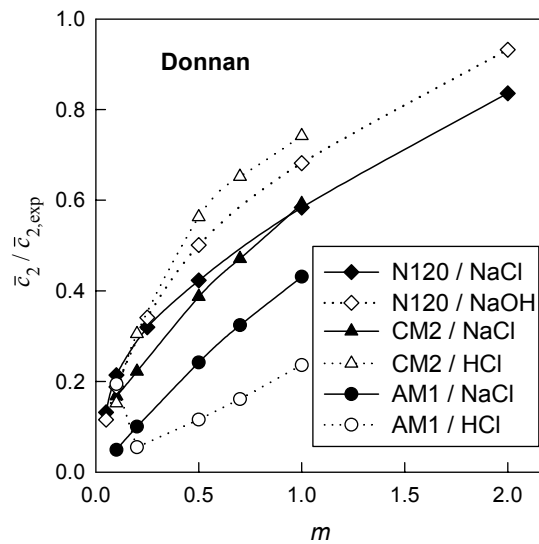
gdzie \bar{m}_i jest molalnością i -tego jonu obliczoną bezpośrednio z danych eksperymentalnych. $\bar{\rho}$ oznacza gęstość roztworu wewnętrznego, którą przyjmuje się za równą np. gęstości wody bądź oblicza przy założeniu, że cząstkowe objętości molowe składników roztworu wewnętrznego są znane [54,91].



Rys. 5. $\bar{c}_{2,\text{exp}} / c_s$ w funkcji c_s / \bar{c}_m dla różnych układów membranowych [20-22,54].

Tab. 2. Skład chemiczny membran, ich pojemność jonowymienna, IEC , pęcznienie, \bar{N}_m , oraz ułamek objętościowy roztworu w porach membrany, V_p ; skrót GJ oznacza grupy jonowe membrany [20-22,54]

Membrana	Skład	IEC [$\frac{\text{mol GJ}}{\text{kg suchej mb}}$]	\bar{N}_m [$\frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol GJ}}$]	V_p
Nafion 120 (forma Na^+)	zhydrolizowany kopolimer perfluorowego winylowego eteru sulfonowego z czterofluoroetylenem; grupy sulfonowe	0.96	17.1	0.39
Neosepta CM2 (forma Na^+)	membrana kationowymienna z grupami sulfonowymi otrzymana metodą „z pasty” [55], wzmocniona siatką	2.02	10.2	0.33
Neosepta AM1 (forma Cl^-)	membrana anionowymienna z IV-rzędowymi grupami amoniowymi otrzymana metodą z pasty [55], wzmocniona siatką	2.05	7.8	0.27



Rys. 6. $\bar{c}_2 / \bar{c}_{2,\text{exp}}$ w funkcji molalności roztworu zewnętrznego wg równania Donnana [54].

Na Rys. 5 przedstawiono sorpcję doświadczalną jako $\bar{c}_{2,\text{exp}} / c_s$ w funkcji c_s / \bar{c}_m dla membran kationo- i anionowymiennych, których krótką charakterystykę zamieszczono w Tabeli 2. Z porównania sorpcji obliczonej wg idealnego równania Donnana z doświadczalną (Rys. 6) wynika, że równanie to zawodzi zwłaszcza w roztworach rozcieńczonych. Pomijając błąd eksperymentalny, polegający na niepełnym usunięciu cienkiej warstewki roztworu elektrolitu zewnętrznego na powierzchni membrany [56], zawyżoną sorpcję w stosunku do idealnej donnanowskiej tłumaczy się 1) wiązaniem przeciwjonów przez grupy jonowe sieci polimerowych w wyniku silnych oddziaływań elektrostatycznych [57-59], 2) niejednorodnym rozkładem grup jonowych [60,61].

W świetle badań IR membrany Nafion w różnych formach jonowych (m.in. Li^+ , Na^+ , K^+) [62], zgodnie z którymi pasmo symetrycznych drgań rozciągających grupy $-\text{SO}_3^-$, będące miarą oddziaływań pomiędzy kationami a tą grupą, jest takie samo dla wymienionych kationów. Na tej podstawie można wnioskować, że nie ma silnych oddziaływań pomiędzy tymi jonami a grupą jonową, przynajmniej w stanie uwodnionym, przy braku elektrolitu zaabsorbowanego. Prawdziwość bądź fałszywość hipotezy wiązania przeciwjonów przez grupy jonowe można również ocenić na podstawie obliczonej stałej asocjacji tych jonów, która w przybliżeniu nie powinna zależeć od stężenia roztworu zewnętrznego. Wprowadzając parametr ϕ określający ułamek zdysocjowanych grup jonowych stała asocjacji wyrazi się jako:

$$K_{as} = \frac{(1-\phi)\bar{y}_{as}}{(\bar{c}_2 + \bar{c}_m\phi)\phi y_1 y_2} c^o \quad (78)$$

gdzie c^o jest stężeniem standardowym ($= 1 \text{ mol/dm}^3$), a \bar{y}_{as} współczynnikiem aktywności obojętnego elektrycznie asocjatu, który w przybliżeniu powinien być bliski jedności.

Parametr ϕ można obliczyć na podstawie równania równowagi Donnana (73) z pominięciem $\bar{\pi}$:

$$\bar{c}_1 \bar{c}_2 = (\bar{c}_2 + \bar{c}_m\phi)\bar{c}_2 = \left(\frac{y_{\pm}^2}{y_1 y_2} \right) c_s^2 \quad (79)$$

przyjmując pewne założenia dotyczące współczynników aktywności y_1, y_2 , których w membranie nie można wyznaczyć. Najprostszym założeniem jest:

$$K_y = \frac{y_{\pm}^2}{y_1 y_2} \cong 1 \quad (80)$$

Kobatake i wsp., którzy w wielu pracach forsowali założenie o termodynamicznie efektywnym stężeniu grup jonowych wyrażonych równaniem (79),

współczynnik aktywności przeciwjonów opisywali wzorem empirycznym pochodzącym z teorii polielektrolitów liniowych [57-59]:

$$\bar{y}_1 = y_{\pm}(\bar{c}_2) \frac{\bar{c}_2 + \bar{c}_m \phi}{\bar{c}_2 + \bar{c}_m} \quad (81)$$

W przypadku współczynnika aktywności współjonów zakładali oni, że równy jest średniemu współczynnikowi aktywności elektrolitu w roztworze zewnętrznym o stężeniu odpowiadającym \bar{c}_2 :

$$\bar{y}_2 = y_{\pm}(\bar{c}_2) \quad (82)$$

K_f wyrazi się wówczas wzorem:

$$K_y = \frac{y_{\pm}^2}{y_1 y_2} = \left(\frac{y_{\pm}(c_s)}{y_{\pm}(\bar{c}_2)} \right)^2 \frac{\bar{c}_2 + \bar{c}_m}{\bar{c}_2 + \bar{c}_m \phi} \quad (83)$$

Obliczenia ułamka efektywnego stężenia grup jonowych ϕ dla układu membrana Nafion 120/ roztwór NaCl wykazały, że jest on mały w roztworach rozcieńczonych i rośnie ze stężeniem, a więc asocjacja przeciwjonów z grupami jonowymi maleje zamiast, zgodnie z oczekiwaniami, rosnać [54]. Z kolei obliczenia stałej asocjacji K_{as} dla obu założeń (80) ($K_y = 1$) oraz (83) ($K_y \neq 1$) wykazały, że zmienia się ona od 1 do 2 rzędów wielkości i maleje ze wzrostem stężenia elektrolitu zewnętrznego [54]. Oba te efekty dyskwalifikują postawioną wcześniej hipotezę o asocjacji przeciwjonów z grupami jonowymi jako wyłącznej przyczynie wysokiej sorpcji elektrolitu.

2.2. Ujęcie heterogeniczne

Wobec argumentów przedstawionych w poprzednim punkcie, podstawową przyczyną obserwowanej dużej sorpcji wydaje się być niejednorodny rozkład grup jonowych [63-65] lub, mając na uwadze związek pomiędzy \bar{c}_m a E_D (76), niejednakowy potencjał Donnana w porach membrany. Ponieważ w pracach poświęconych temu zagadnieniu stosowano stężenia molalne [60] (biorąc pod uwagę pory membrany są one bezpośrednio mierzalne w przeciwieństwie do molowych) również i tu pozostaniemy przy tych stężeniach.

Niech funkcja rozkładu stężenia grup jonowych (GJ), \bar{m}_m , ma następującą ogólną postać:

$$\frac{dV_p}{d\bar{m}_m} = f(\bar{m}_m) \quad (84)$$

gdzie \bar{m}_m jest stężeniem molalnym grup jonowych, V_p oznacza ułamek objętościowy porów o stężeniu GJ nie większym niż \bar{m}_m . Ponieważ V_p

odnosi się tylko do porów (a nie do całej membrany), to zmienia się on w zakresie od 0 do 1. Możemy zatem napisać:

$$\int_0^1 dV_p = 1 = \int_{\bar{m}_{m,\min}}^{\bar{m}_{m,\max}} f(\bar{m}_m) d\bar{m}_m \quad (85)$$

gdzie $\bar{m}_{m,\min}$, $\bar{m}_{m,\max}$ oznaczają najniższe i najwyższe stężenie GJ. Średnie stężenie GJ \tilde{m}_m jest równe:

$$\tilde{m}_m = \int_0^1 \bar{m}_m dV_p = \int_{\bar{m}_{m,\min}}^{\bar{m}_{m,\max}} f(\bar{m}_m) d\bar{m}_m \quad (86)$$

a średnie stężenie elektrolitu zaabsorbowanego typu 1:1, przy założeniu lokalnej równowagi Donnana (73) i $z_m = \pm 1$, określa równanie:

$$\tilde{m} = \int_0^1 \bar{m} dV_p = 2 \int_{\bar{m}_{m,\min}}^{\bar{m}_{m,\max}} \frac{m^2}{\bar{m}_m \left(1 + \sqrt{1 + 4(m/\bar{m}_m)^2}\right)} f(\bar{m}_m) d\bar{m}_m \quad (87)$$

Jako pierwszy zagadnienie wpływu rozkładu GJ na sorpcję elektrolitu przedyskutował Glueckauf [60], który założył następujący rozkład GJ:

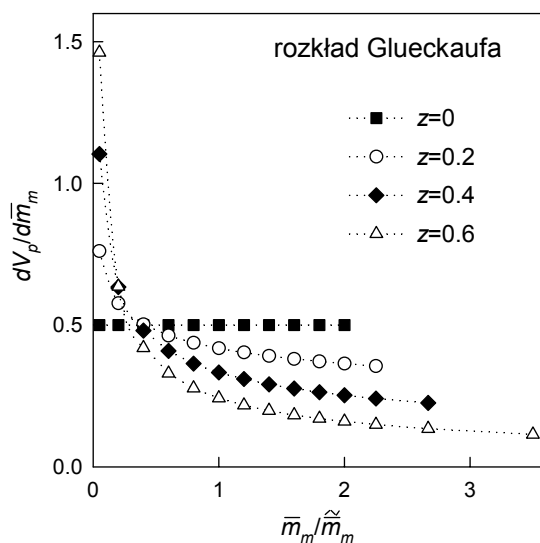
$$f(\bar{m}_m) = k \bar{m}_m^{-z} \quad (88)$$

gdzie z jest parametrem opisującym niejednorodność membrany, k jest stałą. Zakładając, że \bar{m}_m może przyjmować wartości od $\bar{m}_{m,\min} = 0$ do $\bar{m}_{m,\max}$, z rozwiązania układu równań (85), (86) otrzymał on następujące wzory na k i $\bar{m}_{m,\max}$ w funkcji \tilde{m}_m i z :

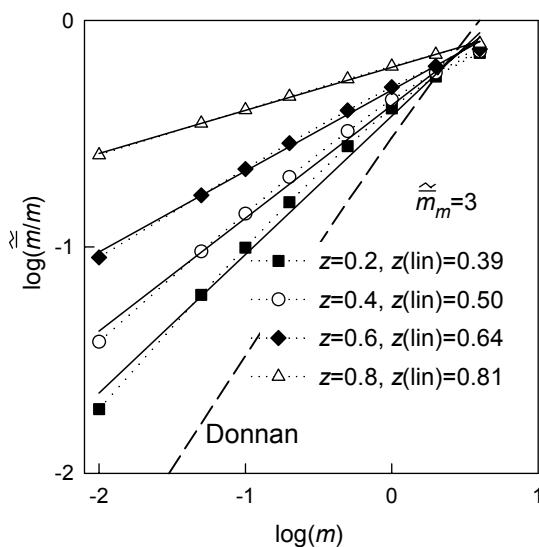
$$k = (1-z)^{2-z} (\tilde{m}_m (2-z))^{z-1} \quad \text{i} \quad \bar{m}_{m,\max} = \tilde{m}_m \frac{2-z}{1-z} \quad (89a,b)$$

Z powyższych równań wynika, że dla $z=0$ $\bar{m}_{m,\max} = 2\tilde{m}_m$, a rozkład porów jest równomierny (Rys. 7). Ze wzrostem parametru z , $\bar{m}_{m,\max}$ rośnie (dla $z \rightarrow 1$ $\bar{m}_{m,\max} \rightarrow \infty$), natomiast ułamek porów o wysokim stężeniu GJ maleje. Zgodnie z r. (87) średnie stężenie elektrolitu zaabsorbowanego typu 1:1, przy założeniu lokalnej równowagi Donnana (r. (73)), równe jest:

$$\tilde{m} = 2k \int_{\bar{m}_{m,\min}}^{\bar{m}_{m,\max}} \frac{m^2}{\bar{m}_m^{1+z} \left(1 + \sqrt{1 + 4(m/\bar{m}_m)^2}\right)} d\bar{m}_m \quad (90)$$



Rys. 7. Funkcja rozkładu Glueckaufa (88) dla różnych wartości parametru z ; prawy brzeg krzywych odpowiada $\bar{m}_{m,max}$.



Rys. 8. Zależność $\log(\hat{m}/m)$ od $\log(m)$ obliczona wg r. (90) dla \hat{m}_m i różnych wartości z (punkty), proste (linia ciągła) oraz $z(lin)$ przedstawiają przekształcone r. (91) dopasowane do zaznaczonych punktów metodą najmniejszych kwadratów; jest widoczne, że im mniejsza wartość z , tym odstępstwa r. (91) od r. (90) są coraz większe; krzywa przerywana Donnan oznacza sorpcję obliczoną dla jednakowego stężenia GJ w porach równego \hat{m}_m .

Równanie to, uproszczone przez Glueckaufa do postaci:

$$\bar{m} = k_1 m^{2-z} \quad (91)$$

gdzie k_1 jest stałą, stosowane jest do opisu sorpcji w membranach jonowymiennych [61]. Należy tu zaznaczyć, że parametr z wyznaczony na podstawie przybliżonego r. (91) przyjmuje zawyżone wartości w porównaniu do z w r. (90), a kształty krzywych danych tymi równaniami różnią się (Rys. 8). Dyskusję innych funkcji rozkładu grup jonowych można znaleźć w [66].

Najprostszą funkcją rozkładu grup jonowych jest funkcja nieciągła dzieląca roztwór wewnętrzny na dwie strefy - donnanowską i nieselektywną, w której stężenie elektrolitu jest takie same jak w roztworze zewnętrznym [67-69].

Model dwustrefowy określony jest przez dwie konkretne wielkości - średnie stężenie grup jonowych oraz ułamek strefy selektywnej, x , do których stosuje się równowaga Donnana. Zgodnie z tym modelem średnie stężenie jonów w roztworze wewnętrznym membrany równe jest:

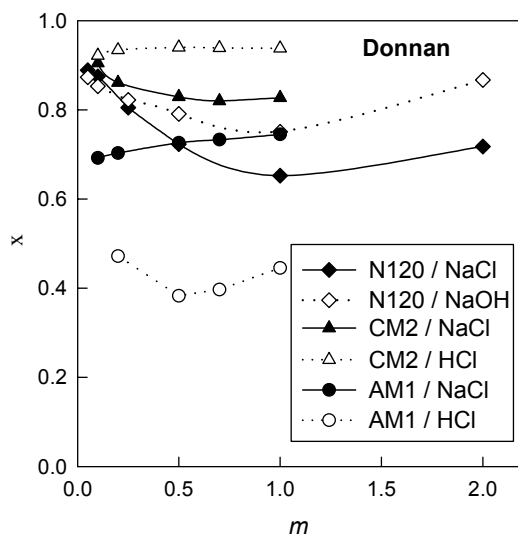
$$\bar{c}_i = x\bar{c}_{i,sel} + (1-x)c_s \quad i = 1, 2 \quad (92)$$

Przyjmując w strefie donnanowskiej założenie (80) można napisać:

$$\bar{c}_{1,sel}\bar{c}_{2,sel} = c_s^2 \quad (93)$$

Podstawiając (92) do (93) otrzymamy

$$x = \frac{(\bar{c}_1 / c_s - 1)(\bar{c}_2 / c_s - 1)}{2 - (\bar{c}_1 + \bar{c}_2) / c_s} \quad (94)$$



Rys. 9. Ułamek stref selektywnych w membranie przy założeniu modelu dwustrefowego w funkcji molalności roztworu zewnętrznego; sorpcja w strefie selektywnej opisana równaniem Donnana

Obliczony z (94) ułamek strefy selektywnej x przedstawia Rys. 9. W przeciwieństwie do wspomnianej wcześniej stałej asocjacji wielkość tego ułamka i jego niewielkie zmiany stężeniowe są rozsądne dla większości układów membranowych. Zgodnie z szeregiem sorpcyjnym (Rys. 5) dla układu membrana CM2/roztwór HCl x przyjmuje najwyższą wartość przekraczającą 0,9, natomiast w układzie membrana AM1/roztwór HCl udział stref selektywnych nie przekracza 50% (Rys. 9).

2.3. Ujęcie kapilarne

W tym punkcie rozpatrzmy przypadek, w którym pory membrany jonowymiennej przybliżone są kapilarą o naładowanej ścianie. Ładunek ścianki odpowiada ładunkowi grup jonowych. Ogólnie, rozkład cząstek w kapilarze wynika z założenia, że składowa radialna siły termodynamicznej jest równa zeru ($\bar{v}_i = \text{const}$):

$$-(\mathbf{X}_i)_r = \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial r} = RT \frac{\partial \ln(\bar{y}_i \bar{c}_{i,r})}{\partial r} + z_i F \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial r} + \bar{v}_i \frac{\partial \bar{p}}{\partial r} = 0 \quad i=0, 1, \dots, n-1 \quad (95)$$

Dla elektrycznie obojętnego rozpuszczalnika $z_0 = 0$. Mnożąc równanie (95) przez $\bar{c}_{i,r}$, sumując po wszystkich składnikach roztworu w kapilarze i wykorzystując równanie Gibbsa-Duhema otrzymamy:

$$0 = \frac{\partial \bar{p}}{\partial r} + F \sum_{k=1}^{n-1} z_k \bar{c}_{k,r} \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial r} \quad (96)$$

Kombinacja równań (95) i (96) prowadzi do:

$$\frac{\partial \bar{c}_{i,r}}{\partial r} + \bar{c}_{i,r} \frac{F}{RT} \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial r} \left(z_i - \bar{v}_i \sum_{k=1}^{n-1} z_k \bar{c}_{k,r} \right) + \bar{c}_{i,r} \frac{\partial \ln \bar{y}_i}{\partial r} = 0 \quad i=0, 1, \dots, n-1 \quad (97)$$

$\bar{\psi}$ jest wypadkowym potencjałem wynikającym z obecności: 1) ładunku na ściankach kapilary oraz 2) zewnętrznego pola elektrycznego związanego z procesami transportowymi. Przy założeniu, że natężenie tego pola elektrycznego jest skierowane wzdłuż osi z kapilary, jego składowa radialna będzie równa zeru. Oznacza to, że w przekroju poprzecznym kapilary związany z nim potencjał będzie taki sam - zależny tylko od współrzędnej osiowej z ($\psi(z)$). Potencjał panujący w danym miejscu kapilary $\bar{\psi}(r, z)$ można zatem rozbić na dwie składowe [70,71]:

$$\bar{\psi}(r, z) = \bar{\varphi}(r, z) + \psi(z) \quad (98)$$

gdzie $\psi(z)$ - potencjał pochodzący od zewnętrznej różnicy potencjałów - stanowi potencjał hipotetycznego roztworu zewnętrznego pozostającego w równowadze z roztworem w kapilarze w przekroju poprzecznym o współrzędnej osiowej z (hipotetycznego - gdyż tylko na końcach kapilary istnieją rzeczywiste roztwory zewnętrzne). $\bar{\varphi}(r, z)$ jest potencjałem wynikającym

z istnienia ładunku na ściankach kapilary. Po wprowadzeniu uproszczenia $\bar{y}_i = \text{const}$ oraz biorąc pod uwagę (98) równanie (97) przybierze postać:

$$\frac{\partial \bar{c}_{i,r}}{\partial r} + \bar{c}_{i,r} \frac{F}{RT} \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial r} \left(z_i - \bar{v}_i \sum_{k=1}^{n-1} z_k \bar{c}_{k,r} \right) = 0 \quad i = 0, 1, \dots, n-1 \quad (99)$$

Całkując równanie (99) po r od 0 do R_c i uwzględniając:

$$\bar{c}_{i,r=0} = c_{i,ext} \exp(-z_i F \bar{\varphi}_{r=0} / RT) \quad (100)$$

otrzymamy:

$$\bar{c}_{i,r} = c_{i,ext} \exp \left(-\frac{F}{RT} \left(z_i \bar{\varphi} - \bar{v}_i \int_0^{R_c} \sum_{k=1}^{n-1} z_k \bar{c}_{k,r} \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial r} dr \right) \right) \quad i = 0, 1, \dots, n-1 \quad (101)$$

Można zauważyć, że dla przeciwnonu człon $\bar{v}_i \int_0^{R_c} \sum_{k=1}^{n-1} z_k \bar{c}_{k,r} \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial r} dr$ ma ten sam znak co $z_i \bar{\varphi}$, zatem przeciwdziała on zbyt wysokiemu stężeniu przeciwnonów przy ściance kapilary, natomiast dla współjonu sytuacja jest odwrotna. W przypadku, gdy $\left| \bar{v}_i \sum_{k=1}^{n-1} z_k \bar{c}_{k,r} \right| \ll |z_i| r$. (97) po scałkowaniu przechodzi w klasyczne równanie Boltzmanna (dotyczy to tylko jonów, bo dla rozpuszczalnika $z_0 = 0$):

$$\bar{c}_{i,r} = c_{i,ext} \exp(-z_i F \bar{\varphi} / RT) \quad i=1, \dots, n-1 \quad (102)$$

gdzie $c_{i,ext}$ jest stężeniem jonu i w hipotetycznym roztworze zewnętrznym, będącym w równowadze z roztworem w kapilarze w miejscu o współrzędnej osiowej z . Można tu zauważyć, że ponieważ to równanie jest równoważne idealnemu równaniu Donnana (r. (75)), to wycinek $2\pi r dr$ o tym samym potencjale elektrycznym odpowiada obszarowi o hipotetycznym stężeniu grup jonowych $\bar{c}_m(r)$. Obliczenia pokazały [72], że rozkład $\bar{c}_m(r)$ może być z dobrą dokładnością opisany funkcją zbliżoną do funkcji Glueckaufa (88):

$$dV_p(r) / d\bar{c}_m(r) = k(\bar{c}_m(r) + a)^{-z} \quad (103)$$

Tu $V_p(r) \equiv \pi r^2 / \pi R_c^2$, k i a są stałymi.

Równanie Boltzmanna (102) opisuje rozkład jonów o zaniedbywalnych rozmiarach w kontinuum o niezmienniej stałej dielektrycznej. Równanie to jest poddawane modyfikacjom polegających na uwzględnieniu m.in. zmienności stałej dielektrycznej od pola elektrycznego [73,74] oraz wymiarów geometrycznych jonów [75,76]. Jedną z nich jest modyfikacja Gura i

wsp. [73] (104) oparta na teorii hydratacji Borna. Modyfikacja ta uwzględnia zależność stałej dielektrycznej od pola elektrycznego, $E = -\partial\bar{\varphi} / \partial r$, czego konsekwencją jest obecność w czynniku eksponencjalnym członu związanego z pracą przeniesienia jonu ze środowiska o stałej ε_{ext} do środowiska o stałej $\bar{\varepsilon}_r$:

$$\bar{c}_{i,r} = c_{i,ext} \exp\left(-z_i \frac{F}{RT} \bar{\varphi} - \frac{A_i}{RT} \left(\frac{1}{\bar{\varepsilon}_r} - \frac{1}{\varepsilon_{ext}}\right)\right) \quad (104)$$

W r. (104) A_i jest stałą hydratacji związaną z ładunkiem, z_i , i promieniem jonu hydratowanego, $r_{h,i}$, zależnością [77,78]:

$$A_i = \frac{F^2 z_i^2}{8\pi\varepsilon_0 N_A r_{h,i}} \quad (105)$$

gdzie ε_0 jest przenikalnością elektryczną próżni. Równanie (104) było wykorzystane m.in. do opisu dyfuzji siarczanów oraz elektroosmotycznego transportu wody przez membranę Nafion 117 [77], jak twierdzą autorzy - z powodzeniem.

W zmodyfikowanym przez Gura równaniu Boltzmanna (104) istotna jest zależność stałej dielektrycznej roztworu od natężenia pola elektrycznego, E . Dla wody taką zależność wyprowadził Booth [77,79,80]:

$$\varepsilon = n^2 + \frac{3(\varepsilon_{E=0} - n^2)}{\beta E} \left(\coth(\beta E) - \frac{1}{\beta E}\right) \quad (106)$$

W równaniu (106) współczynnik β jest zdefiniowany wzorem:

$$\beta = \frac{5\mu_d}{2kT} (n^2 + 2) \quad (107)$$

gdzie n oznacza współczynnik załamania światła, μ_d - moment dipolowy cząsteczki wody, a k jest stałą Boltzmanna.

Rozważmy też zależność stężeniową stałej dielektrycznej roztworu elektrolitu. Zależność ta jest liniowa dla roztworów o stężeniach nie przekraczających 2 M [81]:

$$\varepsilon = \varepsilon_w - 2\delta_s c_s \quad (108)$$

gdzie ε_w jest stałą dielektryczną wody. Wartości parametru δ_s , tzw. dekrementu dielektrycznego, oraz stałej dielektrycznej obliczonej dla 2 M roztworów NaCl, HCl i NaOH zestawiono w Tab.3. Jest widoczne, że przy tym stężeniu obniżenie stałej dielektrycznej w porównaniu do stałej dielektrycznej czystej wody ($\varepsilon_w = 78.3$) jest znaczne. W porach membrany jonowymiennej spadek stałej dielektrycznej może być znacznie większy, gdyż stężenie jonów jest tam dużo wyższe.

Tab. 3. Współczynnik δ_s [81] i stała dielektryczna roztworów niektórych elektrolitów o stężeniu $c = 2$ M

elektrolit	HCl	NaCl	NaOH
δ_s [dm ³ /mol]	-10	-5.5	-10.5
ε ($c = 2$ M)	38.3	56.3	36.3

Wg [81,82] δ_s jest sumą dekrementów dielektrycznych kationu oraz anionu (elektrolit 1:1):

$$2\delta_s = \delta_1 + \delta_2 \quad (109)$$

Hasted i wsp. [83] zaproponowali dla jonów sodowych $\delta_1 = 8$, a dla chlorkowych $\delta_2 = 3$ dm³/mol.

Właściwość wyrażona równaniem (109) skłania do obliczeń stałej dielektrycznej ze stężeń kationów i anionów w kapilarze na podstawie równania (108) przekształconego do postaci:

$$\bar{\varepsilon}_r = \varepsilon_w - \delta_1 \bar{c}_{1,r} - \delta_2 \bar{c}_{2,r} \quad (110)$$

W celu uzyskania średniego stężenia elektrolitu zaabsorbowanego należy obliczyć profil potencjału elektrycznego w kapilarze na podstawie równania Poissona, wynikającego z różniczkowej postaci prawa Gaussa [84]:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\bar{\varepsilon}_r r \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial r} \right) = -\frac{F}{\varepsilon_0} \sum_{i=1}^2 z_i \bar{c}_{i,r} \quad (111)$$

gdzie $\bar{c}_{i,r}$ jest dane równaniem Boltzmanna (102) bądź jego modyfikacją (106). W przypadku rozkładu (101) należy rozwiązać układ równań różniczkowych (99) i (111) z uwzględnieniem warunku brzegowego dla stężeń (100). Dla potencjału elektrycznego warunkami brzegowymi są:

1) równanie (112) wynikające z symetrii profilu radialnego $\bar{\varphi}$:

$$\left(\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (112)$$

oraz

2) warunek elektroobojętności dla uśrednionych po przekroju kapilary stężeń jonów:

$$\sum_{i=1}^2 z_i \bar{c}_i + z_m \bar{c}_m = 0 \quad (113)$$

gdzie \bar{c}_i jest szukanym średnim stężeniem i -tego jonu w kapilarze:

$$\bar{c}_i = \frac{1}{\pi R_c^2} \int_0^{R_c} 2\pi r \bar{c}_{i,r} dr \quad i = 1, 2 \quad (114)$$

Warunek elektroobojętności (113) jest równoważny warunkowi (115) zakładanemu m.in. w [77,79]:

$$\left(\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial r} \right)_{r=R_c} = \frac{\sigma}{\bar{\epsilon}_{r=R_c} \epsilon_0} \quad (115)$$

gdzie $\bar{\epsilon}_{r=R_c}$ jest stałą dielektryczną roztworu wewnętrznego w punkcie $r=R_c$ (o ile $\bar{\epsilon}_r$ jest funkcją pola elektrycznego), a σ jest gęstością powierzchniową ładunku na ściance kapilary, związaną ze stężeniem grup jonowych wyrażonym w molach na jednostkę objętości kapilary, \bar{c}_m , następującą relacją:

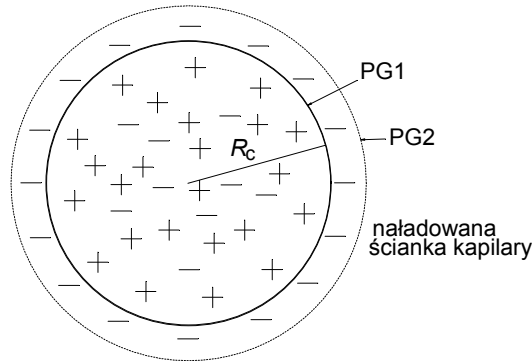
$$\sigma = F z_m \bar{c}_m R_c / 2 \quad (116)$$

Rozpatrując wycinek kapilary o długości l , dla powierzchni Gaussa PG1 (patrz Rys. 10), ze względu na radialny rozkład linii pola elektrycznego spełniona jest zależność:

$$E_{r=R_c} 2\pi R_c l = \left(-\partial \bar{\varphi} / \partial r \right)_{r=R_c} 2\pi R_c l = \frac{Q}{\bar{\epsilon}_{r=R_c} \epsilon_0} \quad (117)$$

gdzie Q jest ładunkiem zamkniętym powierzchnią PG1, równym:

$$Q = \pi R_c^2 l F \sum_{i=1}^2 z_i \bar{c}_i \quad (118)$$



Rys. 10. Schemat naładowanej kapilary z zaznaczeniem powierzchni Gaussa PG1, pokrywającej się ze ścianką kapilary i zawierającej ładunek roztworu

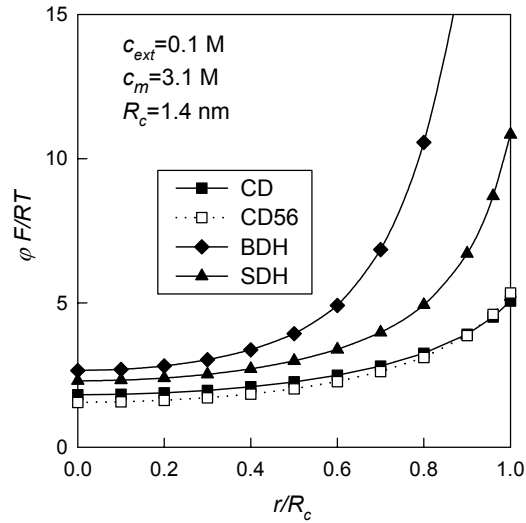
wypełniającego kapilarę, $F \sum_{i=1}^2 z_i \bar{c}_i$, oraz PG2 obejmującej także ładunek naładowanej ścianki kapilary.

Kombinując równania (113), (116)-(118) otrzymamy warunek (115). Warunek elektroobojętności (113) (wtedy ładunek w obszarze ograniczonym powierzchnią Gaussa PG2 jest równy zero, Rys. 10) jest równoważny założeniu, że natężenie pola elektrycznego w matrycy polimerowej otaczającej kanalik/kapilarę (obszar na zewnątrz PG2) jest równe zero. Dla porów w postaci szczeliny analogiczne równania można znaleźć w [54].

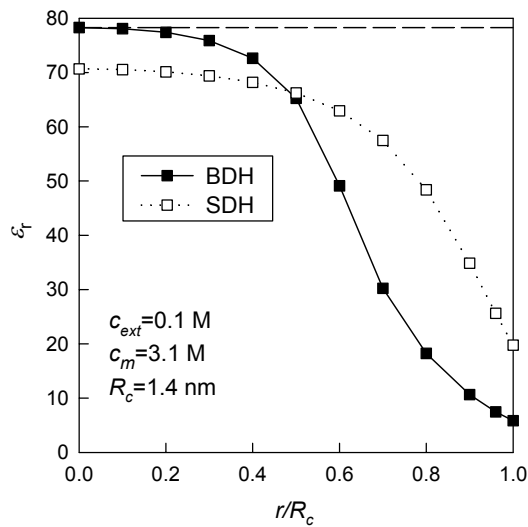
W ogólności nie jest możliwe rozwiązanie analityczne równania Poissona-Boltzmannia. Jedynie w przypadku przybliżenia liniowego równania Boltzmannia, jak np. w teorii Debye'a-Hückla, istnieje takie rozwiązanie. Przybliżenie liniowe równania Boltzmannia stosowano również do opisu transportu w naładowanych kapilarach [85-90]. Dla badanych tu układów nie jest ono jednak wystarczające, w związku z czym równanie Poissona-Boltzmannia należy rozwiązać numerycznie (np. wykorzystując do tego celu dostępne na rynku programy matematyczne, np. Mathematica, MathCad, Matlab czy Maple).

Porównując rozkład (101), uwzględniający niezerowe objętości jonów, z klasycznym rozkładem Boltzmannia (102) należy stwierdzić, że dla membran kationowymiennych (Nafion, Neosepta CM2) z przeciwjonami o niewielkiej cząstkowej objętości molowej ($\bar{v}_{\text{Na}^+} = 3.0$, $\bar{v}_{\text{H}^+} = 1.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$) różnice są praktycznie zaniedbywalne. Jedynie w przypadku membrany Neosepta AM1, cechującej się najwyższym stężeniem grup jonowych, od którego zależy suma $\sum_{k=1}^2 z_k \bar{c}_{k,r}$ w równaniu (101), z przeciwjonami Cl^- o kilkakrotnie większej cząstkowej objętości ($\bar{v}_{\text{Cl}^-} = 18.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$), różnice te są wyraźne [54].

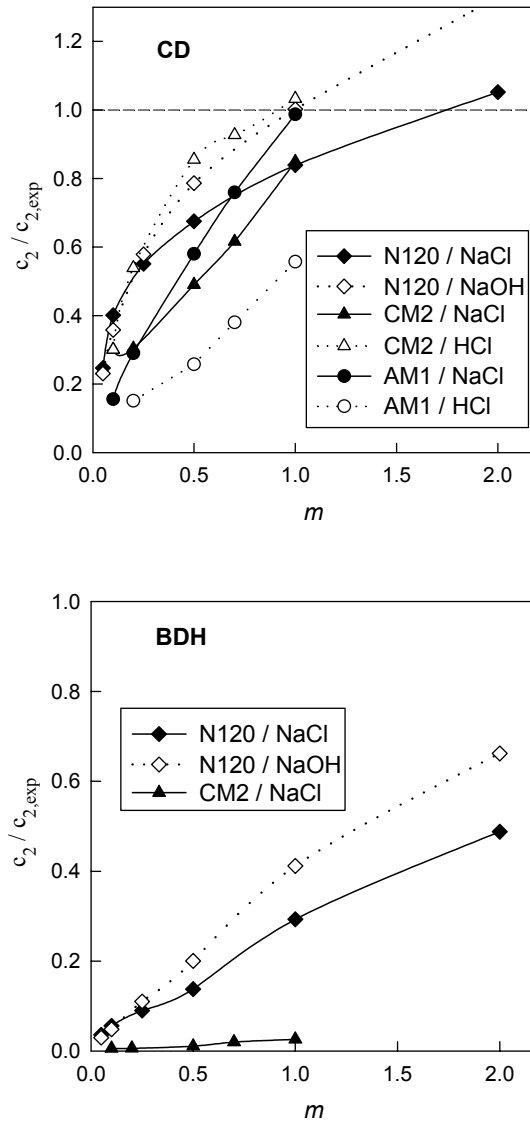
Przy zastosowaniu klasycznego równania Boltzmannia wpływ stałej dielektrycznej na radialny profil $\bar{\varphi}$ jest stosunkowo niewielki (CD - $\bar{\epsilon}_r = 78.3$, CD56 - $\bar{\epsilon}_r = 56$, Rys. 11). Mniejsza stała dielektryczna powoduje niewielki spadek potencjału w środkowej części kapilary i wzrost przy ścianie kapilary. W konsekwencji stężenie współjonów (elektrolitu zaabsorbowanego) jest wyższe. Dopiero dla zmodyfikowanego rozkładu Boltzmannia, uwzględniającego pracę związaną z przeniesieniem jonu do środowiska o innej stałej dielektrycznej, obserwuje się wyraźny wzrost potencjału (BDH - ϵ_r wg równania Bootha (159), SDH - $\bar{\epsilon}_r$ wg r. (110), Rys. 11, Rys. 12). Wynikiem tego jest bardzo małe stężenie współjonów w kapilarze w porównaniu do klasycznego rozkładu Boltzmannia. Należy tu dodać, że profil jonów obliczony wg zmodyfikowanego równania Boltzmannia jest przede wszystkim funkcją stałej hydratacji A_i przeciwjonu.



Rys. 11. Profil zredukowanego potencjału elektrycznego $\bar{\varphi}F / RT$; $R_c = 1.4$ nm, $c_{ext} = 0.1$ M, $\bar{c}_m = 3.1$ M.



Rys. 12. Profile stałej dielektrycznej dla wariantów BDH (stała dielektryczna zależna od pola elektrycznego wg równania Bootha) i SDH (stała dielektryczna zależna od stężenia wg równania (110)); $R_c = 1.4$ nm, $c_{ext} = 0.1$ M, $\bar{c}_m = 3.1$ M.



Rys. 13. $\bar{c}_2 / \bar{c}_{2,exp}$ w funkcji molalności roztworu zewnętrznego wg modelu kapilarnego: a) CD - $\varepsilon_r = \text{const}$, b) BDH - ε_r zależy od pola elektrycznego - tu nie dla wszystkich układów były możliwe obliczenia.

Na Rys. 13 porównano stężenie elektrolitu zaabsorbowanego (r. (114)), obliczone na podstawie równania Boltzmanna (CD, r. (102)) oraz jego modyfikacji (BDH, r. (104)), ze stężeniem doświadczalnym. Równo-

ważny promień kapilary wyznaczono na podstawie elektroosmotycznej liczby przenoszenia wody (patrz p.3.6.3). Rozpatrując relacje między tymi rozkładami oraz rozkładem jednorodnym, które reprezentuje równanie Donnana (Rys. 6), można ogólnie wykazać, że [54,91]:

$$\bar{c}_2(\text{Boltzmann}) > \bar{c}_2(\text{zmod. Boltzmann}) \quad (119)$$

$$\bar{c}_2(\text{Boltzmann}) > \bar{c}_2(\text{Donnan}) \quad (120)$$

Ogólną cechą wszystkich badanych rozkładów stężeń modelu kapilarnego (na Rys. 13 przedstawiono jedynie wariant CD i BDH) oraz równania Donnana (Rys. 6) jest za mała sorpcja w stosunku do eksperymentalnej w zakresie niższych stężeń elektrolitu zewnętrznego. Ze wzrostem stężenia roztworu zewnętrznego zgodność z doświadczeniem poprawia się, jednak przy odpowiednio wysokim stężeniu obliczona sorpcja będzie zawyżona.

Wyniki przedstawione na Rys. 13 są sprzeczne z wynikami Verbrugge'a i Hilla [92,93] uzyskanymi dla membrany Nafion 117 w kontakcie z wodnymi roztworami kwasu siarkowego. Autorzy ci stwierdzili bardzo dobrą zgodność współczynnika podziału H_2SO_4 wyznaczonego doświadczalnie z obliczonym wg zmodyfikowanego rozkładu Boltzmanna (r. (104)) w szerokim zakresie stężeń 0.1-3 M. Przyjęli oni jednak znacznie większą średnicę kapilary - 5.5 nm - odpowiadający średnicy klasterów membrany Nafion, wyznaczonej innymi metodami [94]. Jest to wartość ok. dwukrotnie wyższa od równoważnej średnicy porów tej membrany wyznaczonej w tej pracy na podstawie elektroosmotycznej liczby przenoszenia wody. W zasadzie jest to zgodne z oczekiwaniami, iż elektrolit jest sorbowany przede wszystkim do klasterów, natomiast transport jest limitowany przez wąskie kanały. Jednak podobne zjawisko (zbyt mały promień, by wyjaśnić sorpcję) obserwuje się również w przypadku membran Neosepta CM2 i AM1, które nie wykazują takiej budowy klasterowej jak membrana Nafion.

Przyjmując wyższe wartości promienia porów niewątpliwie można uzyskać zgodność sorpcji, jednakże spowoduje to znaczne odchylenia w elektroosmotycznej liczbie przenoszenia. Ta zawyżona w stosunku do teoretycznej sorpcja może być wynikiem wielu, wzajemnie ze sobą związanych, czynników: asocjacji jonów, współczynników aktywności jonów w roztworze wewnętrznym membrany, których zależność stężeniowa jest inna niż w roztworze zewnętrznym, czy niejednorodności rozkładu grup jonowych. Efektów tych nie można rozdzielić i określenie wagi każdego z nich pozostaje sprawą otwartą. Uwzględnienie wszystkich czynników w modelu spowodowałoby wprowadzenie zbyt dużej liczby dodatkowych parametrów, w wyniku czego model stałby się nieweryfikowalny. Niewątpliwie hipotezę o czystej asocjacji przeciwjonów z grupami jonowymi należy odrzucić, w związku z czym obserwowane wysokie stężenie elektrolitu zaabsorbowanego do membrany jest wynikiem przede wszystkim niejednorodności rozkładu grup jonowych.

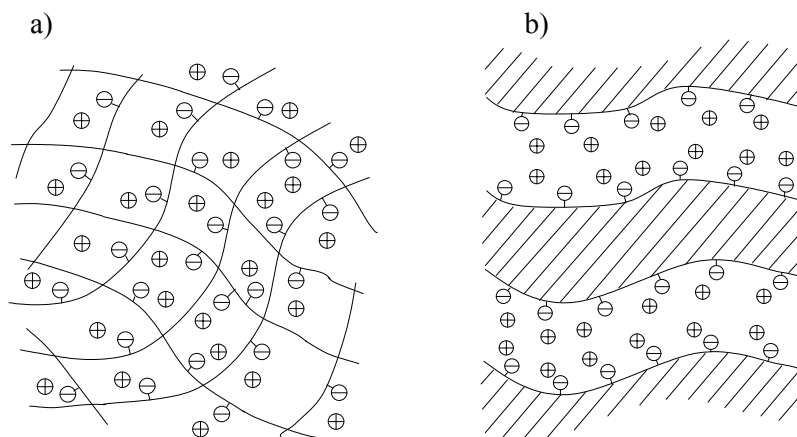
3. Modele transportu przez membrany jonowymienne

Pomijając ujęcie "black box" traktujące membranę jako czarną skrzynkę, o której wewnątrz nic nie wiemy, możemy wyróżnić dwa skrajne przybliżenia tego wnętrza (Rys. 14):

- 1) membranę stanowi mniej lub bardziej homogeniczny żel; grupy jonowe są rozmieszczone w całej objętości membrany, a sieć polimerowa stanowi jedynie zawadę przestrzenną powodującą wydłużenie drogi poruszających się cząstek,
- 2) membrana składa się z dwóch faz - nieprzewodzącej (polimer) oraz rozproszonych w niej kanalików, porów, wypełnionych roztworem elektrolitu; ścianki tych kanalików są naładowane elektrycznie.

Temu pierwszemu przybliżeniu odpowiada przedstawiony wcześniej model Spieglera, natomiast drugi jest podstawą modelu kapilarnego. Model Schlögla (*Modell der feinporigen Membran*) oraz TMS (Teorell-Meyer-Sievers) można zastosować do obu tych przypadków.

Opis wymienionych modeli poprzedzony zostanie zdefiniowaniem współczynnika krętości drogi cząstek przez membranę - cechy wspólnej dla obu obrazów jej wnętrza.



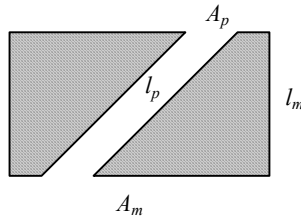
Rys. 14. Membrana jonowymienna jako a) homogeniczny żel, b) układ dwufazowy.

3.1. Współczynnik krętości

Dla uwzględnienia przeszkody przestrzennej, jaką jest sieć polimerowa, do modeli transportu przez membranę wprowadza się pojęcie ułamka powierzchni dostępnej dla transportu oraz współczynnika krętości, θ , okre-

ślającego wydłużenie drogi spowodowane obecnością sieci [95], zdefiniowanego jako (objaśnienie symboli na Rys. 15):

$$\theta = l_p / l_m \quad (121)$$



Rys. 15. Schemat membrany porowatej, A_m , A_p - powierzchnia membrany, porów, l_m - grubość membrany, l_p - długość porów.

Rozważmy, jaki związek istnieje pomiędzy współczynnikami transportu charakteryzującymi całą membranę, L_{ik} , a współczynnikami opisującymi transport w porach, \bar{L}_{ik} . Niech J_i oznacza strumień i -tego składnika w przeliczeniu na jednostkę powierzchni membrany, a \bar{J}_i - strumień w przeliczeniu na jednostkę powierzchni porów. Wówczas mamy zależność:

$$J_i A_m = \bar{J}_i A_p$$

$$\sum_k L_{ik} \left(-\frac{\Delta \tilde{\mu}_k}{l_m} \right) A_m = \sum_k \bar{L}_{ik} \left(-\frac{\Delta \bar{\mu}_k}{l_p} \right) A_p \quad (122)$$

Ponieważ zachodzi równość $\tilde{\mu}_k = \bar{\mu}_k$ (patrz r. (7)), to biorąc pod uwagę (121) otrzymamy następującą zależność pomiędzy L_{ik} a \bar{L}_{ik} :

$$\frac{L_{ik}}{\bar{L}_{ik}} = \frac{V_p}{\theta^2} \quad (123)$$

gdzie V_p jest ułamkiem objętościowym porów:

$$V_p = \frac{A_p l_p}{A_m l_m} = \frac{A_p}{A_m} \theta \quad (124)$$

Na podstawie r. (123), wiedząc jaką funkcją L_{ik} jest dana wielkość transportowa, można szybko uzyskać dla niej związek pomiędzy wielkością odniesioną do całej membrany i do roztworu w porach. I tak, dla współczynników, których "wymiar" ze względu na L_{ik} wynosi 1 (np. przewodnictwo właściwe, współczynnik przenikania ciśnieniowego rozpuszczalnika), ta relacja będzie taka sama jak dla L_{ik} - r. (123), natomiast dla liczb przeniesienia, w definicji których występuje stosunek L_{ik} , a więc ich wymiar ze

względem na L_{ik} równy jest zero, efekt krętości nie występuje. Z kolei, w przypadku współczynnika dyfuzji, dla którego w uproszczeniu możemy zapisać: $D_i \propto L_{ik} / c_i$, pamiętając, że $c_i = V_p \bar{c}_i$, gdzie c_i oznacza stężenie w przeliczeniu na jednostkę objętości membrany, otrzymamy następującą zależność:

$$D_i = \bar{D}_i / \theta^2 \quad (125)$$

gdzie D_i oznacza współczynnik dyfuzji i -tej cząstki w odniesieniu do całej membrany, \bar{D}_i - odnosi się do roztworu w porach.

Teoretyczne równanie wiążące θ z ułamkiem objętościowym porów w membranie wyprowadzili m.in. Mackie i Meares [96], Prager [97] i Yasuda [98]. Test tych równań dla dyfuzji elektrolitów przez membrany jonowymienne można znaleźć m.in. w [99-101]. Najbardziej znany jest współczynnik krętości Mackie-Mearesa, wyprowadzony w oparciu o model sieciowy roztworu polimeru i stosujący się do spęczniałych żeli:

$$\theta^2 = \left(\frac{2 - V_p}{V_p} \right)^2 \quad (126)$$

Z zależności (125) i (126) wynika, że gdy pory stanowią 50% objętości całej membrany, stosunek D_i / \bar{D}_i wynosi zaledwie 0.11. Należy tu podkreślić, że ta redukcja zależy od rozmieszczenia fazy nieprzewodzącej w membranie. Łatwo wyobrazić sobie membranę o porach prostopadłych do powierzchni membrany, dla której $\theta=1$ i zgodnie z (125) $D_i = \bar{D}_i$, niezależnie od ułamka objętościowego porów.

Prager [97], w oparciu o statystyczną analizę dyfuzji w układzie, w którym pory są przypadkowo rozmieszczone w nieprzepuszczającej masie, wyprowadził następujący wzór na θ^2 w funkcji V_p :

$$\theta^2 = \frac{2(1 - V_p) + 2V_p \ln V_p - 0.5V_p (\ln V_p)^2}{V_p(1 - V_p) + V_p^2 \ln V_p} \quad (127)$$

Z kolei Yasuda i wsp. [98] zaproponowali wzór na θ^2 wynikający z teorii swobodnej objętości:

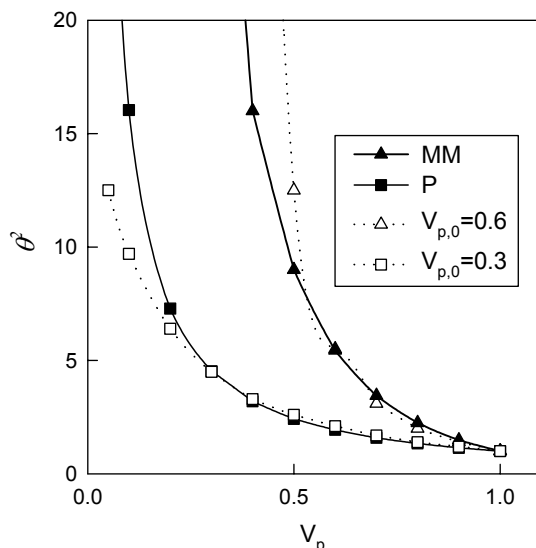
$$\theta^2 = \exp(-K(1/V_p - 1)) \quad (128)$$

zawierający jednak nieznaną parametr K .

W [102] zaproponowano jeszcze inną postać θ^2 , opartą na rozwinięciu ułamka powierzchniowego porów w szereg potęgowy względem V_p :

$$\theta^2 = \left(\frac{\theta_0(1 - V_{p,0})}{1 - \theta_0 V_{p,0} + V_p(\theta_0 - 1)} \right)^2 \quad (129)$$

Funkcja ta wymaga wyskalowania poprzez wyznaczenie jednego punktu ($V_{p,0}$, $X_{p,0}$ lub θ_0). W zależności od doboru punktu ($V_{p,0}$, θ_0^2) może być ona w przedziale ($V_{p,0}, 1$) zbliżona bądź do funkcji Pragera bądź do Mackie-Mearsa, przy czym zgodność z tą pierwszą funkcją zachodzi w znacznie szerszym zakresie V_p (Rys. 16).



Rys. 16. Zależność θ^2 od V_p wg wyrażenia Mackie-Mearsa (MM), Pragera (P) oraz funkcji (129): $V_{p,0} = 0.6$ ($\theta_0^2 = 5.5$), $V_{p,0} = 0.3$ ($\theta_0^2 = 4.5$).

Wyznaczenie współczynnika krętości nie jest proste. Można go oszacować na podstawie przedstawionych wyżej wzorów teoretycznych, bądź zakładając znajomość jednego ze współczynników transportowych w roztworze wewnętrznym i w zewnętrznym. Zwykle jest to współczynnik dyfuzji [77,103,104], najlepiej izotopu. Biorąc pod uwagę wzory teoretyczne należałoby je najpierw sprawdzić, co sprowadza się do drugiej możliwości - określenia θ^2 na podstawie znajomości wybranego współczynnika transportowego. Obie te metody nie muszą być ze sobą zgodne. Przykładem jest wyrażenie Mackie-Mearsa (126), które w żelach o wysokiej zawartości wody bardzo dobrze zgadza się z θ^2 wyznaczonym na podstawie współczynnika dyfuzji wody [105], natomiast znacznie odbiega od θ^2 obliczonego dla podobnie uwodnionych żeli na podstawie współczynnika dyfuzji jonów [103]. Innym przykładem są mikroporowate membrany otrzymane z różnych membran anionowymiennych Neosepta przez Mizutaniego i wsp. [55,106]. Wyznaczony przez nich θ^2 na podstawie pomiarów przewodnictwa wynosił odpowiednio 1.5, 1.2, 2.0 przy porowatości 0.513, 0.497, 0.563. Dla porowatości $V_p = 0.5$ współczynnik θ^2 wg funkcji Mackie-Me-

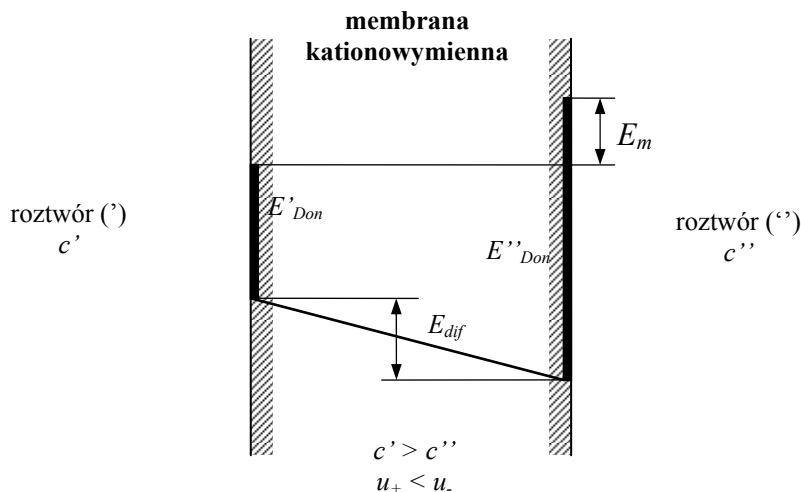
aresa (126) jest mocno zawyżony (≈ 9), a wg Pragera (127) $\theta^2 = 2.43$. Dyskusję sposobu wyznaczania wielkości V_p/θ^2 dla membrany Nafion na podstawie przewodnictwa lub zawartości wody przedstawiono w [79].

Inne zależności wiążące współczynnik dyfuzji w membranie i w roztworze swobodnym można znaleźć m.in. w [107].

3.2. Teoria TMS

Teoria TMS (Teorell-Meyer-Sievers) została opracowana w latach trzydziestych ubiegłego stulecia do opisu potencjału membranowego powstającego, gdy membrana rozdziela roztwory o różnym stężeniu. Zakłada się w niej [108], że na granicach faz membrana|roztwór (ale nie w głębi membrany!) istnieje równowaga Donnana, tj. zachodzi równość (68), a potencjał dyfuzyjny, wynikający z różnych ruchliwości przeciwjonu i współjonu, opisany jest równaniem Hendersona (uzyskany z równania Nernst-Plancka przy założeniu liniowego profilu stężeń jonów). Potencjał membranowy, będący różnicą potencjałów elektrycznych roztworów elektrolitu o różnych stężeniach (c' , c''), rozdzielonych membraną jonowymienną, składa się więc z potencjałów Donnana na granicy membrana|roztwór (patrz r. (69)), E'_D , E''_D , oraz potencjału dyfuzyjnego wewnątrz membrany, E_{dif} :

$$E_m = -E''_D + E_{dif} + E'_D \quad (130)$$



Rys. 17. Profil potencjału elektrycznego w membranie jonowymiennej wg teorii TMS (Toerella, Meyera i Sieversa); na rysunku nie zaznaczono warstw polaryzacyjnych (patrz Rys. 1) i potencjału dyfuzyjnego powstającego w obu tych warstwach.

Koncepcja ta jest nadal aktualna [109,110], aczkolwiek do opisu składowej dyfuzyjnej, E_{dif} , stosuje się bardziej zaawansowane równania.

3.3. Model Schlögl

Model Schlögl i Schmida (odnośnik [313] w [4]) membrany drobnoporowatej (*Modell der feinporigen Membran*) dotyczy membran o na tyle wąskich porach, że w wyniku ruchów termicznych rozkład składników w przekroju poru jest jednorodny. Wg Schlögl ([4], str.55) oznacza to w praktyce zakres wielkości porów od kilku do 10^2 angstromów). Zgodnie z modelem Schlögl strumień jonów w porach membrany opisywany jest rozszerzonym równaniem Nernsta-Plancka:

$$\mathbf{J}_i = \bar{c}_i \boldsymbol{\nu} - \bar{D}_i \left(\nabla \bar{c}_i + z_i \bar{c}_i \frac{F}{RT} \nabla \bar{\psi} \right) \quad (131)$$

W równaniu tym $\boldsymbol{\nu}$ jest strumieniem objętościowym \mathbf{J}_v [$\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$], w związku z czym \bar{D}_i jest współczynnikiem dyfuzji względem środka objętości roztworu w porach. Zależność strumień objętościowego od gradientu ciśnienia, $\nabla \bar{p}$, i potencjału elektrycznego, $\nabla \bar{\psi}$, w porach przedstawia równanie:

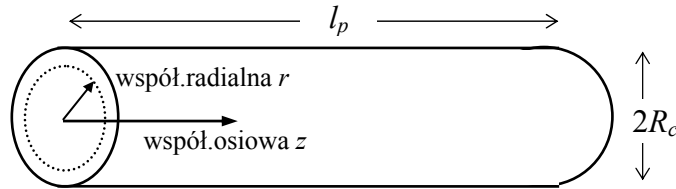
$$\boldsymbol{\nu} = \mathbf{J}_v = d_h (z_m \bar{c}_m F \nabla \bar{\psi} - \nabla \bar{p}) \quad (132)$$

z_m jest znakiem grupy jonowej (dodatni dla membrany anionowymiennej, ujemny dla kationowymiennej). Wyrażenie $(-z_m \bar{c}_m F)$ oznacza ładunek cieczy w porach, na którą działa pole elektryczne. Równanie (132) zostało uzasadnione przez Schlögl na gruncie termodynamiki nierównowagowej. Należy dodać, że w zastosowaniu równania Nernsta-Plancka do opisu transportu w kapilarach $\boldsymbol{\nu}$ jest traktowane jako szybkość lokalnego środka masy roztworu [111,112]. Zakładając, że \bar{D}_i ma wartość jak dla roztworu elektrolitu, jedynym współczynnikiem transportowym niezbędnym do pełnego opisu jest współczynnik przepuszczalności hydrodynamicznej d_h . Konieczna jest jednak znajomość stężenia jonów wewnątrz membrany, którą można bądź określić doświadczalnie bądź obliczyć na podstawie równania Donnana. Model ten uwzględnia wszystkie rodzaje transportu w układzie izotermicznym.

3.4. Model kapilarny 1

Drugie ujęcie membrany (membrana jest zbudowana z fazy przewodzącej i nieprzewodzącej) reprezentuje model kapilarny, stosowany od dawna przez wielu autorów [70, 71, 77, 79, 85-87, 111-118]. Kanaliki membrany są tu przybliżane kapilarą o promieniu R_c i długości l_p (Rys. 18). Ładunek grup jonowych jest w sposób jednorodny "rozsmarowany" po ściance kapilary. Wewnątrz kapilary znajduje się tylko roztwór z ruchliwymi przeciwjonami neutralizującymi ładunek ścianki oraz jonami zaab-

sorbowanego elektrolitu. Kapilary o różnych przekrojach rozważano w [54,119].



Rys. 18. Kanalik jako kapilara o promieniu R_c i długości l_p ; $l_p \gg R_c$.

Podobnie jak model Schlögl'a, model kapilarny oparty jest na rozszerzonym równaniu Nernsta-Plancka (131) z tą różnicą, że szybkość środka masy (a nie objętości), \mathcal{V} , obliczana jest w wyniku scałkowania składowej osiowej równania Naviera-Stokesa po promieniu kapilary:

$$-\nabla \bar{p} - F \sum_i z_i \bar{c}_i \nabla \bar{\psi} + \bar{\eta} \nabla^2 \mathcal{V} = 0 \quad (133)$$

$$-\frac{\partial \bar{p}}{\partial z} - F \sum_i z_i \bar{c}_i \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial z} + \frac{\bar{\eta}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) = 0 \quad (133a)$$

przy zaniedbaniu $\partial \mathcal{V}_z / \partial z$ (jeśli się założy stan stacjonarny, to $\partial \mathcal{V}_z / \partial z = 0$), gdzie $\bar{p}, \bar{\psi}, \bar{c}_i, \bar{\eta}$ są ciśnieniem, potencjałem elektrycznym, stężeniem jonu i , lepkością roztworu w kapilarze; sumowanie przebiega tylko po ruchliwych jonach w roztworze w porach. Zakładając, że składowa radialna szybkości środka masy \mathcal{V}_r równa jest zero, to otrzymamy $\mathcal{V} = \mathcal{V}_z$. Po uśrednieniu po przekroju kapilary, końcowe wyrażenia na poszczególne strumienie, wyprowadzone dla roztworu elektrolitu typu 1:1 ($z_1 = -z_2 > 0$), są następujące [71]:

$$\begin{aligned} q &= k_{11} \left(-\frac{\partial p_0}{\partial z} \right) + k_{12} \left(-RT \frac{\partial \ln c}{\partial z} \right) + k_{13} \left(-\frac{\partial \psi}{\partial z} \right) \\ J_s &= J_1 + J_2 = k_{21} \left(-\frac{\partial p_0}{\partial z} \right) + k_{22} \left(-RT \frac{\partial \ln c}{\partial z} \right) + k_{23} \left(-\frac{\partial \psi}{\partial z} \right) \\ I &= z_1 F (J_1 - J_2) = k_{31} \left(-\frac{\partial p_0}{\partial z} \right) + k_{32} \left(-RT \frac{\partial \ln c}{\partial z} \right) + k_{33} \left(-\frac{\partial \psi}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (134a-c)$$

gdzie q oznacza strumień masy roztworu, ψ jest składową potencjału elektrycznego zależną tylko od osiowej współrzędnej z (patrz r. (93)), c jest stężeniem elektrolitu w miejscu, gdzie potencjał elektryczny $\bar{\varphi} = 0$ (r. (97)). p_0 jest zdefiniowane wyrażeniem: $p_0 \equiv \bar{p} - RT(\bar{c}_1 + \bar{c}_2)$. W porównaniu do oryginalnej pracy [71] we wzorach (133)-(135) notację potencjału elektrycznego zmieniono na stosowaną w tej pracy. Współczynniki transportu k_{ik} określone są równaniami (135):

$$\begin{aligned}
k_{11} &= \frac{R_c^2}{8\eta} \\
k_{12} &= \frac{4cR_c^2}{\eta} \int_0^1 r \int_r^1 r^{-1} \int_0^r r \cosh \bar{\varphi}_{bw} dr dr dr \\
k_{13} &= -\frac{4cz_1FR_c^2}{\eta} \int_0^1 r \int_r^1 r^{-1} \int_0^r r \sinh \bar{\varphi}_{bw} dr dr dr \\
k_{21} &= \frac{cR_c^2}{\eta} \int_0^1 (1-r^2)r \cosh \bar{\varphi}_{bw} dr \\
k_{22} &= \frac{2c}{RT} \int_0^1 (\bar{D}_1 \exp(-\bar{\varphi}_{bw}) + \bar{D}_2 \exp(\bar{\varphi}_{bw})) r dr + \frac{8c^2R_c^2}{\eta} \int_0^1 r \cosh \bar{\varphi}_{bw} \int_r^1 r^{-1} \int_0^r r \cosh \bar{\varphi}_{bw} dr dr dr \\
k_{23} &= \frac{2cz_1}{RT} \int_0^1 (\bar{D}_1 \exp(-\bar{\varphi}_{bw}) - \bar{D}_2 \exp(\bar{\varphi}_{bw})) r dr - \frac{4\pi\bar{\varepsilon}c}{\eta} \int_0^1 r(\bar{\varphi}(R_c) - \bar{\varphi}) \cosh \bar{\varphi}_{bw} dr \\
k_{31} &= -\frac{2\bar{\varepsilon}}{\eta} \int_0^1 r(\bar{\varphi}(R_c) - \bar{\varphi}) dr \\
k_{32} &= \frac{2cz_1F}{RT} \int_0^1 (\bar{D}_1 \exp(-\bar{\varphi}_{bw}) - \bar{D}_2 \exp(\bar{\varphi}_{bw})) r dr - \frac{8c^2R_c^3}{\eta} \int_0^1 r \sinh \bar{\varphi}_{bw} \int_r^1 r^{-1} \int_0^r r \cosh \bar{\varphi}_{bw} dr dr dr \\
k_{33} &= \frac{2cz_1^2}{RT} \int_0^1 (\bar{D}_1 \exp(-\bar{\varphi}_{bw}) + \bar{D}_2 \exp(\bar{\varphi}_{bw})) r dr + \frac{2\bar{\varepsilon}^2}{\eta} \int_0^1 r \left(\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial r} \right)^2 dr
\end{aligned}$$

(135a-i)

gdzie $\bar{\varphi}_{bw} = \bar{\varphi}z_1F/RT$, $\bar{\varphi}$ jest składową potencjału zależną od współrzędnej radialnej kapilary, obliczaną na podstawie równania Poissona-Boltzmana (patrz pkt. 2.3). W celu obliczenia k_{ik} przyjmowano, że współczynniki dyfuzji jonów w porach, \bar{D}_i , są takie same jak w roztworze swobodnym.

Cwirko i Carbonell [79], opierając się na pracach Osterle, wyprowadzili następujące wyrażenia na współczynniki różniczkowych równań transportu (43) (elektrolit $z_1 = -z_2 = 1$):

$$\begin{aligned}
L_{pp} &= \frac{R_c^2}{2l_p} \int_0^1 \frac{r^3}{\bar{\eta}} dr \\
L_{p\pi} = L_{\pi p} &= \frac{2R_c^2}{l_p} \int_0^1 r \int_r^1 \frac{1}{\bar{\eta}r} \int_0^r \bar{c}_1 r dr dr dr \\
L_{\pi\pi} &= \frac{2}{RTl_p} \int_0^1 \bar{D}_1 \bar{c}_1 r dr + \frac{2R_c^2}{l_p} \int_0^1 (\bar{c}_1 + \bar{c}_2) r \int_r^1 \frac{1}{\bar{\eta}r} \int_0^r \bar{c}_1 r dr dr dr \\
L_{pE} = L_{Ep} &= -\frac{2RT}{Fl_p} \int_0^1 r \int_r^1 \frac{\bar{\varepsilon}}{\bar{\eta}} \frac{\partial \bar{\varphi}_{bw}}{\partial r} dr dr \\
L_{\pi E} = L_{E\pi} &= \frac{2F}{RTl_p} \int_0^1 \bar{D}_1 \bar{c}_1 r dr - \frac{2RT}{Fl_p} \int_0^1 \bar{c}_1 r \int_r^1 \frac{\bar{\varepsilon}}{\bar{\eta}} \frac{\partial \bar{\varphi}_{bw}}{\partial r} dr dr \\
L_{EE} &= \frac{2F^2}{RTl_p} \int_0^1 (\bar{D}_1 \bar{c}_1 + \bar{D}_2 \bar{c}_2) r dr - \frac{2RT}{l_p} \int_0^1 (\bar{c}_1 - \bar{c}_2) r \int_r^1 \frac{\bar{\varepsilon}}{\bar{\eta}} \frac{\partial \bar{\varphi}_{bw}}{\partial r} dr dr
\end{aligned} \tag{136 a-f}$$

W celu obliczenia rozkładu potencjału stosowano zarówno klasyczne równanie Boltzmann (97) jak i jego modyfikację daną r. (99), uwzględniającą radialną zmienność stałej dielektrycznej, którą wyznaczano na podstawie równania Booth (106). W celu obliczenia współczynników transportu $L_{\alpha\beta}$ również i tu zakładano, że współczynniki dyfuzji jonów w porach są takie same jak w roztworze wodnym w rozcieńczeniu nieskończenie dużym, a lepkość roztworu w porach równa jest lepkości wody. W przypadku r. (99) stosowano także nieciągły rozkład radialny stałej dielektrycznej, współczynników dyfuzji i lepkości - w centralnej części kapilary wielkości te były takie same jak dla roztworu swobodnego, a w pobliżu ścianek kapilary zakładano ich 10-krotną redukcję z wyjątkiem lepkości, w przypadku której zakładano jej 10-krotny wzrost.

3.5. Model kapilarny 2 (w ujęciu termodynamiki procesów nierównowagowych)

W rozważanym w tym rozdziale modelu kapilarnym przyjęto następujące założenia:

- transport przebiega w warunkach izotermicznych, w układzie nie zachodzą reakcje chemiczne,
- pory membran przybliżone są pękiem kapilar o tej samej charakterystyce, tj. promieniu, długości i gęstości powierzchniowej ładunku (Rys. 18),
- pory (kapilary) są sztywne, a faza polimerowa membrany nie bierze udziału w transporcie, czyli grupy jonowe znajdują się na ściankach i nie należą do roztworu wypełniającego kanaliki,

- znaczenie indeksów: 0 - rozpuszczalnik, 1,...,n-1 - jony i inne cząstki przenoszone przez membranę, n - membrana.

Szczegółowe wyprowadzenie równań transportu można znaleźć w [120]. Tu zostaną przedstawione tylko ważniejsze przejścia.

3.5.1. Funkcja dyssypacji

Punktem wyjścia rozważań jest wyrażenie na funkcję dyssypacji, Φ , dla transportu w warunkach izotermicznych (bez reakcji chemicznych i bez uwzględnienia energii rotacji), która w danym punkcie przekroju kapilary równa jest:

$$\Phi = \sum_{i=0}^{n-1} \mathbf{J}_i^{(cm)} \cdot \mathbf{X}_i - \underline{\Pi} : \text{Grad } \boldsymbol{\nu} \quad (137)$$

Składa się ona z części dyfuzyjnej i lepkościowej. Część dyfuzyjna jest sumą iloczynów wewnętrznych (skalarnych) - \mathbf{X}_i , siły termodynamicznej, którą stanowi ujemny gradient potencjału (elektro)chemicznego składnika i . (r. (6)) i $\mathbf{J}_i^{(cm)}$, strumienia tego składnika względem lokalnego środka masy roztworu, $\boldsymbol{\nu}$:

$$\mathbf{J}_i^{(cm)} = \bar{c}_i (\boldsymbol{\nu}_i - \boldsymbol{\nu}) = \sum_{k=0}^{n-1} \bar{I}_{ik}^{(cm)} \mathbf{X}_k \quad i = 0, 1, \dots, n-1 \quad (138)$$

gdzie

$$\boldsymbol{\nu} = \sum_{i=0}^{n-1} M_i \bar{c}_i \boldsymbol{\nu}_i / \bar{\rho} \quad (139),$$

$\boldsymbol{\nu}_i$ jest szybkością poruszania się i -tej cząstki, M_i - jej masą molową, a $\bar{\rho}$ - gęstością roztworu:

$$\bar{\rho} = \sum_{i=0}^{n-1} M_i \bar{c}_i \quad (140)$$

Część lepkościowa funkcji dyssypacji (r. (137)) jest podwójnym iloczynem wewnętrznym $\underline{\Pi}$, tensora lepkości, i gradientu $\boldsymbol{\nu}$. Po wprowadzeniu strumienia względem ścianek kapilary $\mathbf{J}_i^{(n)}$:

$$\mathbf{J}_i^{(n)} = \bar{c}_i (\boldsymbol{\nu}_i - \boldsymbol{\nu}_n) = \sum_{k=0}^{n-1} \bar{I}_{ik}^{(n)} \mathbf{X}_k \quad (141)$$

bo tylko taki układ odniesienia jest z praktycznego punktu widzenia istotny, r. (137) przekształca się do postaci:

$$\Phi = \sum_{i=0}^{n-1} \mathbf{J}_i^{(n)} \cdot (\mathbf{X}_i - M_i d\boldsymbol{\nu} / dt) - \nabla \cdot (\underline{\Pi} \cdot \boldsymbol{\nu}) \quad (142)$$

Wraz z siłą X_i występuje co prawda dv/dt , jednak w stanie równowagi mechanicznej człon ten znika. Ponadto, w porównaniu do X_i można go zaniedbać.

W związku z tym, że istotny jest nie lokalny, ale średni strumień w kapilarze, funkcję dyssypacji, Φ , należy uśrednić po przekroju poprzecznym kapilary. Uśredniona funkcja dyssypacji jest sumą iloczynów uśrednionych strumieni $\langle J_i^{(n)} \rangle$ i sił termodynamicznych X_i :

$$\langle \Phi \rangle = \sum_{i=0}^{n-1} \langle J_i^{(n)} \rangle X_i \quad (143)$$

Wobec tego, że tylko osiowe składowe strumieni i sił są niezerowe, zapis wektorowy w r. (143) został opuszczony. Z tego też względu siła X_i nie jest uśredniona (potencjał (elektro)chemiczny i -tego składnika na powierzchni przekroju jest taki sam). W wyniku uśrednienia człon $\nabla \cdot (\underline{\Pi} \cdot \mathcal{V})$ znika. Należy zauważyć, że człon lepkościowy, występujący jawnie w r. (137), został wchłonięty przez strumienie odniesione do ścianek kapilary.

3.5.2. Współczynniki transportu

Dla uproszczenia zapisu wprowadźmy odtąd następujące oznaczenia:

$$\begin{aligned} \bar{J}_i &\equiv \langle J_{ik}^{(n)} \rangle \\ \bar{L}_{ik} &\equiv \langle \bar{L}_{ik}^{(n)} \rangle \\ \bar{L}_{ik} &\equiv \bar{L}_{ik}^{(cm)} \end{aligned} \quad (144a-c)$$

Zgodnie z założeniem strumienie są związane z siłami zależnością liniową:

$$\bar{J}_i = \sum_{k=0}^{n-1} \bar{L}_{ik} X_k \quad (145)$$

Współczynniki je wiążące, \bar{L}_{ik} , są sumą składowej konwekcyjnej, B_{ik} , wynikającej z ruchu środka ciężkości roztworu wewnątrz kanalika, oraz składowej dyfuzyjnej $\langle \bar{L}_{ik} \rangle$:

$$\bar{L}_{ik} = B_{ik} + \langle \bar{L}_{ik} \rangle \quad (146)$$

Wyrażenia na składowe B_{ik} , i $\langle \bar{L}_{ik} \rangle$ są następujące [54,120]:

$$B_{ik} = 2R_c^2 \int_0^1 \bar{c}_i r \int_r^1 \frac{1}{\bar{\eta} r} \int_0^r \bar{c}_k r dr^3, \quad \langle \bar{L}_{ik} \rangle = 2 \int_0^1 \bar{L}_{ik} r dr \quad (147a,b)$$

(148)

W powyższych całkach r oznacza składową radialną bezwymiarową, tj. składową radialną podzieloną przez promień kapilary R_c .

Współczynniki \bar{L}_{ik} są symetryczne (r. (4)), jeśli

$$\langle \bar{I}_{ik} \rangle = \langle \bar{I}_{ki} \rangle \quad \text{oraz} \quad B_{ik} = B_{ki} \quad (149a,b)$$

Pierwsza równość zachodzi, jeśli $\bar{I}_{ik} = \bar{I}_{ki}$. Drugą łatwo udowodnić rozwijając \bar{c}_i w szereg potęgowy względem r .

Równania (146)-(148) podają zależność przenoszenia cząstek od ich rozkładu w przekroju poprzecznym kanalika, jego geometrii i wymiarów, jak promień kapilary czy odległość między ściankami szczeliny, oraz od lepkości roztworu wewnętrznego. Należy zaznaczyć, że niediagonalny współczynnik B_{ik} opisuje konwekcyjne sprzężenie cząstek i i k , wynikające z ich wspólnego ruchu w masie roztworu. Natomiast współczynnik „dyfuzyjny” $\langle \bar{I}_{ik} \rangle$ charakteryzuje oddziaływania między tymi cząstkami występującymi w ich ruchu względem środka masy roztworu. Przedstawione równania są ogólne, tj. dotyczą transportu zarówno roztworów elektrolitów jak i substancji obojętnych w porach membran jonowymiennych bądź nienaładowanych.

Należy tu zauważyć, że nawet jeśli przyjmie się brak sprzężeń pomiędzy cząstkami i i k w ruchu względem lokalnego środka masy ($\bar{I}_{ik} = 0$), to ze względu na niezerowy B_{ik} uśredniony współczynnik \bar{L}_{ik} nie zanika. Efekt sprzężenia pomiędzy cząstkami i i k , wyrażony współczynnikiem B_{ik} , jest proporcjonalny do stężeń obu tych składników w kapilarze.

Podczas gdy \bar{I}_{ik} można wiązać z oddziaływaniami tarciovymi i Spieglera modelem transportu [p. 1.2], znaczenie B_{ik} jest inne. Współczynnik ten zależy od dwóch czynników:

- 1) rozkładu stężenia cząstek w kapilarze, a więc od oddziaływania naładowanej ścianki kapilary na jony roztworu oraz
- 2) od lepkości i warunku brzegowego $\mathcal{N}(R_c) = 0$, który jest czynnikiem wspólnym dla wszystkich cząstek.

Tak więc, interpretacja oddziaływań występujących w układzie z membraną o kanalikowej strukturze porów według modelu Spieglera winna być traktowana z rezerwą.

Zgodnie z r. (145) mamy $n(n+1)/2$ niezależnych współczynników \bar{L}_{ik} , uwzględniając ich symetrię. Wobec r. (146) mamy po $n(n+1)/2$ współczynników B_{ik} i $\langle \bar{I}_{ik} \rangle$. Skąd ta różnica? Wynika to z faktu istnienia równań wiążących te współczynniki. W przypadku $\langle \bar{I}_{ik} \rangle$ wiąże je zależność:

$$\sum_{i=0}^{n-1} M_i \langle \bar{I}_{ik} \rangle = 0 \quad k = 0, 1, \dots, n-1 \quad (150)$$

wynikająca z r. (138), (139), co redukuje liczbę niezależnych $\langle \bar{I}_{ik} \rangle$ o n , do $n(n-1)/2$. Liczba niezależnych współczynników B_{ik} , wobec ich zależności od

lepkości i rozkładu n składników (\bar{c}_k , $k = 0, 1, \dots, n-1$) oraz jednego równania wiążącego

$$\sum_{k=0}^{n-1} \bar{c}_k \bar{v}_k = 1 \quad (151)$$

wynosi n . Daje to łącznie $n(n+1)/2$ niezależnych $\langle \bar{I}_{ik} \rangle$ i B_{ik} , tj. liczbę zgodną z liczbą niezależnych \bar{L}_{ik} . Jeśli założyć rozkład Boltzmanna, profile stężeniowe jonów byłyby zależne tylko od potencjału elektrycznego, zatem zamiast $n-1$ niezależnych rozkładów byłyby tylko jeden. Wówczas liczba niezależnych współczynników zmniejszyłaby się do $n(n-1)/2+2$, np. dla $n = 3 - 5$ zamiast 6, dla $n = 4 - 8$ zamiast 10.

Wyrażenie na współczynnik transportu (146), wraz z wzorami definiującymi jego składowe (147) i (148), przedstawia znacznie prostszą postać niż wcześniejsze równania (135) i (136). W przeciwieństwie do tych ostatnich stosują się one do układów o dowolnej liczbie składników i dowolnego typu elektrolitu, a funkcja opisująca rozkład cząstek może być dowolna.

Definicję modelu kapilarnego kończy założenie o równości potencjałów (elektro) chemicznych ruchliwych składników na granicy membrana | roztwór zewnętrzny:

$$\bar{\mu}_i = \tilde{\mu}_i \quad (152)$$

Umożliwia ono porównanie współczynników transportowych obliczonych teoretycznie ze współczynnikami obliczonymi na podstawie pomiarów eksperymentalnych.

3.5.2.1. Współczynniki transportu przy założeniu jednorodnego stężenia cząstek w kapilarze

W przypadku, gdy stężenia składników w przekroju poprzecznym kanałika membrany są niezależne od współrzędnej radialnej:

$$\bar{c}_i = const = \langle \bar{c}_i \rangle \quad (153)$$

r. (147) redukuje się do:

$$B_{ik} = \frac{R^2}{8\eta} \bar{c}_i \bar{c}_k \quad \text{lub ogólnie} \quad B_{ik} = \frac{k_g}{\eta} \bar{c}_i \bar{c}_k \quad (154a,b)$$

gdzie k_g jest współczynnikiem liczbowym charakteryzującym geometrię kanałika. Uśredniony strumień składnika i w kapilarze można będzie zatem wyrazić jako:

$$\bar{J}_i = \sum_{k=0}^{n-1} \bar{L}_{ik} X_k = \sum_{k=0}^{n-1} (B_{ik} + \langle \bar{I}_{ik} \rangle) X_k = \bar{c}_i \langle \nu \rangle + \sum_{k=0}^{n-1} \bar{L}_{ik} X_k \quad (155)$$

gdzie uśredniona szybkość środka masy dana jest równaniem:

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \frac{1}{\bar{c}_i} \sum_{k=0}^{n-1} B_{ik} X_k = \frac{k_g}{\bar{\eta}} \sum_{k=0}^{n-1} \bar{c}_k X_k \quad (156)$$

Wobec warunku (153) można było w równaniu (155) przyjąć, że $\langle \bar{I}_{ik} \rangle = \bar{I}_{ik}$. Podstawiając do r. (156) X_k (6) oraz uwzględniając równanie Gibbsa-Duhema w postaci:

$$\sum_{k=0}^{n-1} \bar{c}_k \nabla \ln \bar{a}_k = 0 \quad (157)$$

równanie (156) przyjmie postać:

$$\langle \mathcal{V} \rangle = -\frac{k_g}{\bar{\eta}} \sum_{k=0}^{n-1} \bar{c}_k \nabla \bar{\mu}_k = \frac{k_g}{\bar{\eta}} (z_m \bar{c}_m F \nabla \bar{\psi} - \nabla \bar{p}) \quad (156a)$$

gdzie \bar{c}_m oznacza średnie stężenie grup jonowych w przeliczeniu na jednostkę objętości roztworu wewnętrznego. Postać (156a) jest taka sama jak równanie Schlögl'a (132) z tą różnicą, że pierwsze równanie określa szybkość środka masy roztworu, podczas gdy (132) określa szybkość środka objętości. Współczynnik proporcjonalności w (156), będący odpowiednikiem d_h w równaniu Schlögl'a, jest funkcją lepkości roztworu wewnętrznego oraz wymiarów geometrycznych kanałika. Przy zaniedbaniu współczynników krzyżowych $\langle \bar{I}_{ik} \rangle$ oraz upraszczając siłę termodynamiczną i -tego jonu, X_i , można r. (155) sprowadzić do postaci rozszerzonego równania Nernsta-Plancka (131).

Uwzględniając warunek (152) można wyrazić $\langle \mathcal{V} \rangle$ w funkcji sił odnoszących się do roztworu zewnętrznego elektrolitu $A_{\nu_1} B_{\nu_2}$:

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \frac{k_g}{\bar{\eta}} \left(z_m \bar{c}_m F \nabla E - \left(\frac{\bar{c}_1}{\nu_1} - c_s \frac{\bar{c}_0}{c_0} \right) \nabla \mu_s - \frac{\bar{c}_0}{c_0} \nabla p \right) \quad (156b)$$

gdzie $F \nabla E = \nabla \bar{\mu}_2 / z_2$ jest siłą elektromotoryczną mierzoną elektrodami odwracalnymi względem jonu 2 (patrz r. (25)).

3.5.3. Rozszerzone równanie Nernsta-Plancka a równania modelu kapilarnego

Jednym z powszechnie stosowanych w literaturze równań transportowych jest tzw. rozszerzone równanie Nernsta-Plancka, które różni się od przedstawionego wcześniej równania (131) tym, że występuje w nim tzw. konwekcyjny współczynnik sprzężenia α_i [121-123]:

$$J_i = \alpha_i \bar{c}_i \mathcal{V} - \bar{D}_i \left(\nabla \bar{c}_i + z_i \bar{c}_i \frac{F}{RT} \nabla \bar{\psi} \right) \quad (158)$$

Model kapilarny pozwala na oszacowanie współczynnika α_i i stwierdzenie, w jakich warunkach jest on istotny ($\neq 1$) dla transportu składnika i . Wyka-

zono [54,124], że w ramach modelu kapilarnego współczynnik α_i dany jest wyrażeniem:

$$\alpha_i = \frac{\langle \bar{c}_i \mathcal{V} \rangle}{\langle \bar{c}_i \rangle \langle \mathcal{V} \rangle} = \frac{\sum_{k=0}^{n-1} B_{ik} X_k}{\langle \bar{c}_i \rangle \sum_{k=0}^{n-1} \langle B_k \rangle X_k} \quad (159)$$

gdzie:

$$\langle B_k \rangle = 2R^2 \int_0^1 r \int_r^1 \frac{1}{\bar{\eta} r} \int_0^r \bar{c}_k r dr^3 \quad (160)$$

Zgodnie z (159) konwekcyjny współczynnik sprzężenia α_i nie jest wielkością stałą - zależy on również od działających sił, od których zależy profil szybkości konwekcji w porach. Z tego powodu zakres stosowania rozszerzonego równania Nernsta-Plancka (158) jest ograniczony zmiennością α_i . Gdy działa jedna siła, wtedy α_i redukuje się do postaci od niej niezależnej, o ile same współczynniki transportowe nie są funkcją wielkości przyłożonej siły, np.:

1) w warunkach prądowych, przy braku siły ciśnieniowej i stężeniowej:

$$(\alpha_i)_{\Delta c, \Delta p=0} = \frac{\sum_{k=1}^{n-1} z_k B_{ik}}{\langle \bar{c}_i \rangle \sum_{k=1}^{n-1} z_k \langle B_k \rangle} \quad (159a)$$

2) w warunkach ciśnieniowych, przy braku prądu elektrycznego i siły stężeniowej:

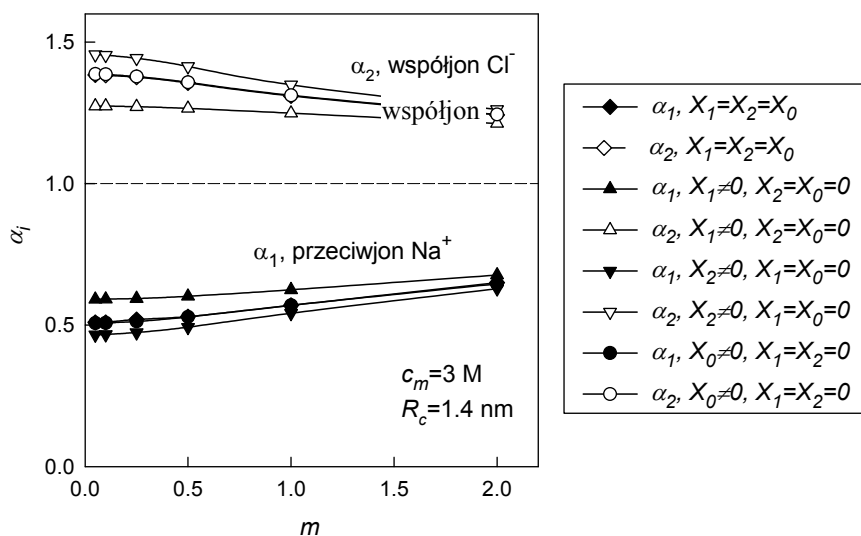
$$(\alpha_i)_{\Delta c, I=0} = \frac{\sum_{k=0}^{n-1} B_{ik} (\bar{v}_k - z_k W')}{\bar{c}_i \sum_{k=0}^{n-1} \langle B_k \rangle (\bar{v}_k - z_k W')} \quad (159b)$$

gdzie współczynnik elektroosmotyczny W' zdefiniowany jest równaniem

$$W' = \left(\frac{FJ_v}{I} \right)_{\Delta c, \Delta p=0} = \bar{v}_0 \bar{t}_0 + \sum_{k=1}^n \bar{v}_k \bar{t}_k / z_k \quad (161)$$

Natomiast przy założeniu jednorodnego rozkładu cząstek w porach membrany konwekcyjny współczynnik sprzężenia α_i (159) redukuje się do jedności.

Przykładowe obliczenia konwekcyjnego współczynnika sprzężenia przeciwjonów oraz współjonów, obliczonego wg r. (159) dla różnych założeń dotyczących sił X_i , przedstawiono na Rys. 19. Współczynnik ten wynosi ok. 0.5 dla przeciwjonów i 1,4 dla współjonów, co jest zgodne z obserwacjami doświadczalnymi [122], a jego wielkość w umiarkowanym stopniu zależy od działających sił oraz stężenia elektrolitu zewnętrznego.



Rys. 19. Współczynnik sprzężenia konwekcyjnego przeciwjonów Na^+ (α_1) i współjonów Cl^- (α_2) w funkcji stężenia elektrolitu zewnętrznego, obliczony z r. (159) dla kapilary o promieniu $R_c = 1.4 \text{ nm}$ i gęstości powierzchniowej ładunku $\sigma = 0.2 \text{ C/m}^2$ ($\bar{c}_m = 3 \text{ M}$), rozkład Boltzmann

3.5.4. Założenia uzupełniające modelu kapilarnego

3.5.4.1. Lepkość roztworu w porach membrany

Doświadczalne określenie lepkości roztworu wypełniającego pory membrany jest praktycznie niemożliwe. Z tego względu w literaturze przyjmuje się, że jest ona równa lepkości rozpuszczalnika [77,79,111]. W ogólności nie jest to założenie słuszne, bowiem w naładowanej kapilarze wpływ na lepkość wywiera nie tylko stężenie jonów, ale i pole elektryczne, pochodzące od ładunku ścianek kapilary.

W przypadku roztworów elektrolitów lepkość zależy wyraźnie od stężenia. W Tab. 4 przedstawiono zmiany stężeniowe lepkości roztworów NaCl , NaOH i HCl , obliczone wg jednoparametrowego równania Breslau i Millera [125]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5V_e c_s + 10.05(V_e c_s)^2 \quad (162)$$

gdzie:

η - lepkość roztworu [$\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$],

η_0 - lepkość czystego rozpuszczalnika [$\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$],

c_s - stężenie roztworu [mol/dm^3],

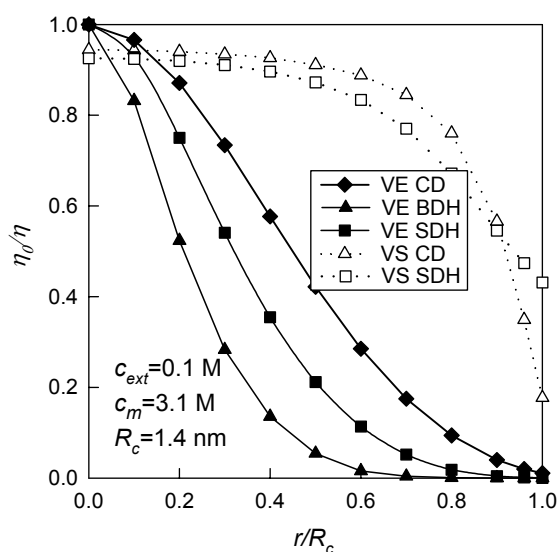
V_e - parametr justujący [dm^3/mol].

W przypadku stężeń elektrolitu porównywalnych ze stężeniem grup jonowych w membranie obserwuje się duży wzrost lepkości, zwłaszcza w przypadku roztworu NaOH. Dane w Tab. 4 są jedynie wskazówką, jaka może być lepkość roztworu wewnętrznego membrany, bowiem jego skład jonowy jest inny niż normalnego roztworu.

Tab. 4. Lepkość względna (η/η_0) roztworów NaCl, NaOH i HCl w funkcji stężenia w 25°C, wg równania (162)

c_s [mol/dm ³]	NaCl			NaOH			HCl		
	V_c :	0.0356	0.0809	0.0265					
0.5		1.05	1.12	1.04					
1		1.10	1.27	1.07					
2		1.23	1.67	1.16					
4		1.56	2.86	1.38					

Obok stężenia jonów na lepkość roztworu ma wpływ także zewnętrzne pole elektryczne. W wąskich kapilarach pole pochodzące od naładowanych ścianek jest duże, w związku z czym efekt ten należy również wziąć pod uwagę.



Rys. 20. Profile lepkości w kapilarze obliczone na podstawie rozkładu Boltzmann, $\varepsilon_r = \text{const}$ (CD), zmodyfikowanego rozkładu Boltzmann: $\bar{\varepsilon}_r$ jest funkcją natężenia pola elektrycznego r . (106) (BDH), $\bar{\varepsilon}_r$ jest funkcją stężenia r . (110) (SDH), przyjmując, że lepkość jest funkcją stężenia (VS, w r. (162) za c_s podstawiono stężenie przeciwjonów) oraz pola elektrycznego (VE, r. (163), $f_{\eta E} = 10.2 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$)

Zależność lepkości cieczy od natężenia pola elektrycznego, E , podali Andrade i Dodd (odnośnik literaturowy [6] w [126]):

$$\eta = \eta_0 (1 + f_{\eta E} E^2) \quad (163)$$

Wartość współczynnika $f_{\eta E}$ dla wody, wynosząca $10.2 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$, została teoretycznie oszacowana w [126] na podstawie znajomości eksperymentalnie wyznaczonej wartości $f_{\eta E}$ dla chloroformu, octanu amylu i chlorobenzenu.

Rys. 20 przedstawia profile lepkości w kapilarze obliczone przy różnych założeniach. Jaki to wywiera wpływ na transport, zostanie przedyskutowane dalej.

3.5.4.2. Współczynniki przewodnictwa względem strumienia masy

W modelu kapilarnym zakłada się, że właściwości transportowe jonów względem środka masy roztworu wypełniającego kapilarę są podobne do tych w roztworze swobodnym. W pracach autorów wykorzystujących równanie Nernsta-Plancka założenie to wyraża się równością współczynnika dyfuzji lub ruchliwości w roztworach wewnętrznym (\bar{D}_i, \bar{u}_i) i zewnętrznym (D_i, u_i) [77,79,111]:

$$\bar{D}_i = D_i \text{ lub } \bar{u}_i = u_i \quad (164)$$

Biorąc pod uwagę definicję u_i [127] odpowiada to założeniu:

$$\sum_k z_k \frac{\bar{l}_{ik}}{\bar{c}_i} = \sum_k z_k \frac{l_{ik}}{c_i} \quad (165)$$

Na podstawie założenia (165) nie można jednak obliczyć poszczególnych współczynników \bar{l}_{ik} , charakteryzujących transport jonów względem środka masy roztworu w kapilarze, \bar{l}_{ik} , ze współczynników odnoszących się do roztworu zewnętrznego, l_{ik} , o ile nie zaniedba się współczynników krzyżowych. Chcąc je zachować, zamiast równości $\bar{u}_i = u_i$ należy przyjąć, że:

$$\frac{\bar{l}_{ik}}{\bar{c}_i} = \frac{l_{ik}}{c_i} \text{ oraz } \frac{\bar{l}_{ik}}{\sqrt{\bar{c}_i \bar{c}_k}} = \frac{l_{ik}}{\sqrt{c_i c_k}} \quad i, k = 1, \dots, n-1 \quad (166a,b)$$

Założenie to o tyle jest uzasadnione, że zachowuje ono nierówność wynikającą z II zasady termodynamiki $l_{ii} l_{kk} - l_{ik}^2 > 0$ również dla współczynni-

$$\text{ków } \bar{l}_{ik} : \bar{l}_{ii} \bar{l}_{kk} - \bar{l}_{ik}^2 = \frac{\bar{c}_i \bar{c}_k}{c_i c_k} (l_{ii} l_{kk} - l_{ik}^2) > 0.$$

Ze względu na obecność naładowanej ścianki kapilary i nadmiar przeciwnionów w stosunku do współjonów założenia (164), (166) nie muszą być prawdziwe. Wpływ kapilary na współczynniki \bar{l}_{ik} jest jednak trudny do przewidzenia. Stosunkowo najprościej można oszacować wpływ lepkości

roztworu wewnętrznego, zależnej od pola elektrycznego ścianki, zakładając odwrotną proporcjonalność pomiędzy l_{ik} i η :

$$l'_{ik} \eta' = l''_{ik} \eta'' \quad (167)$$

Zależność ta wynika z prawa Stokesa i była wcześniej zastosowana przez Newmana i wsp. [128] do obliczeń współczynników transportowych równań Stefana-Maxwella w roztworach elektrolitów. Równania (167), (163) oraz (166) prowadzą wówczas do zależności:

$$\bar{l}_{ii} = \frac{l_{ii}}{c_i} \frac{\bar{c}_i}{(1 + fE^2)} \quad \bar{l}_{ik} = \frac{l_{ik}}{\sqrt{c_i c_k}} \frac{\sqrt{\bar{c}_i \bar{c}_k}}{(1 + fE^2)} \quad i, k = 1, \dots, n-1 \quad (168)$$

Współczynniki \bar{l}_{0k} , wyrażające efekty sprzężenia rozpuszczalnika z pozostałymi cząstkami roztworu, określone są zależnością wynikającą z definicji strumienia względem środka masy (patrz r. (138)):

$$\sum_{i=0}^{n-1} M_i \bar{l}_{ik} = 0 \quad k = 0, 1, \dots, n-1, \quad (169a,b)$$

Przyjmując odpowiednią postać \bar{l}_{ik} współczynniki $\langle \bar{l}_{ik} \rangle$, uśrednione po przekroju kapilary, obliczymy wg r. (157b).

W literaturze opisane są również próby zastosowania empirycznej funkcji opisującej hydrodynamiczne hamowanie ruchu jonów przez ścianki kapilary [129]. Postać tej funkcji jest następująca:

$$\frac{D_{ret,i}}{D_i} = \frac{(x - r_{h,i}) / r_{h,i}}{1 + (x - r_{h,i}) / r_{h,i}} \quad (170)$$

gdzie $D_{ret,i}$ jest współczynnikiem dyfuzji jonu i w odległości x od ścianki kapilary, D_i - współczynnikiem dyfuzji tego jonu w głębi roztworu, a $r_{h,i}$ - promieniem hydratowanego jonu. Należy tu zauważyć, że założenie to winno dotyczyć nie tylko jonów, ale i rozpuszczalnika. A zatem powinno być uwzględniane przy obliczaniu zarówno współczynnika transportu względem środka masy roztworu $\langle \bar{l}_{ik} \rangle$, jak i składowej konwekcyjnej B_{ik} .

W literaturze dostępne są współczynniki $l_{ik}^{(0)}$, zdefiniowane względem wody jako układu odniesienia [130]. Wzory pozwalające na przeliczenie $l_{ik}^{(0)}$ na współczynniki l_{ik} , charakteryzujące transport jonów względem środka masy roztworu można znaleźć w [54, rozdz.11.5].

3.5.4.3. Równoważny promień porów

Podstawowym problemem modelu kapilarnego jest oszacowanie równoważnego promienia porów. Jedną z powszechnie stosowanych jest metoda oparta na pomiarze strumienia hydrodynamicznego rozpuszczalnika [79,131,132]. W pracach dotyczących wyłącznie membran typu Nafion

[77,133,134] średnica porów jest określana na podstawie *Bragg spacing*, której wartość zależy od pojemności jonowymiennej oraz pęcznienia membrany [135]. W przeciwieństwie do tej metody pomiar strumienia hydrodynamicznego można wykonać praktycznie dla każdej membrany jonowymiennej. Należy jednak wtedy wziąć pod uwagę dwa czynniki. Pierwszym jest, zgodnie z r. (123):

$$\bar{L}_{ik} = L_{ik} \frac{\theta^2}{V_p} \quad (171)$$

współczynnik krętości, θ^2 , nie przez wszystkich autorów uwzględniany [131], który przedyskutowano w p.3.1. Drugim czynnikiem, w przypadku membrany jonowymiennej, są oddziaływania przeciwjonów obecnych w roztworze wewnętrznym membrany z cząsteczkami rozpuszczalnika, co wyraża człon L_{01}^2 / L_{11} w równaniu na przepuszczalności hydrodynamicznej rozpuszczalnika (membrana w kontakcie z czystym rozpuszczalnikiem):

$$L_{0,\mu} = \left(\frac{J_0}{-\nabla\mu_0} \right)_{I=0} = L_{00} - \frac{L_{01}^2}{L_{11}} \quad (172)$$

Sprężenie to można wyeliminować poprzez pomiar współczynnika hydrodynamicznego przy zerowej różnicy potencjału [79], jednak pomiar taki nie jest tak prosty jak w warunkach bezprądowych i wciąż niezbędny jest współczynnik krętości.

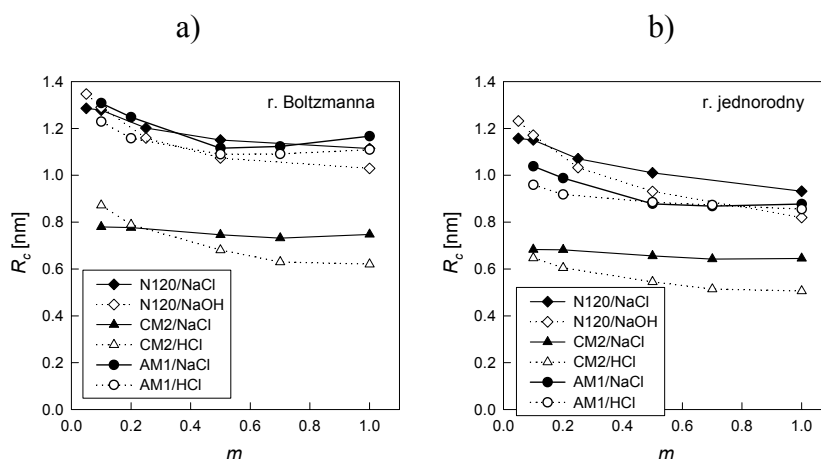
By uniknąć przedstawionych wyżej trudności w [136] zaproponowano metodę wyznaczenia równoważnego promienia, R_c , opartą na elektroosmotycznej liczbie przenoszenia rozpuszczalnika \bar{t}_0 . Polega ona na znalezieniu takiego R_c , aby obliczone \bar{t}_0 było zgodne z wartością doświadczalną (równanie zapisane dla elektrolitu 1:1):

$$\bar{t}_0(\text{model}) = \frac{\bar{L}_{01}(R_c) - \bar{L}_{02}(R_c)}{\bar{L}_{11}(R_c) - 2\bar{L}_{12}(R_c) + \bar{L}_{22}(R_c)} = \bar{t}_0(\text{eksper.}) \quad (173)$$

gdzie $\bar{L}_{ik}(R_c)$ są modelowymi współczynnikami transportu zależnymi od R_c (patrz p.3.5 i 3.6). Zgodnie z definicją (wzór (42)) \bar{t}_0 jest stosunkiem strumieni rozpuszczalnika i gęstości prądu, której główną składową jest strumień przeciwjonów (r. (17)), wobec czego \bar{t}_0 jest niezależna od krętości porów, o ile współczynniki krętości dla rozpuszczalnika i przeciwjonów są takie same. Założenie to jest o tyle uzasadnione, że strumień elektroosmotyczny rozpuszczalnika wymuszony jest przez ruch przeciwjonów, zatem drogi ich przepływu są takie same. Dodatkową zaletą tej metody jest słaba zależność wyznaczanego promienia od lepkości roztworu w porach, którą można tylko założyć. Ze względu na to, że \bar{t}_0 jest stosunkiem współczynników L_{ik} , jeśli wpływ lepkości na L_{ik} jest zbliżony, to R_c obliczony na podstawie \bar{t}_0 nie powinien zbytnio zależeć od przyjętej lepkości. Natomiast w

metodzie hydrodynamicznej $R_c \sim \sqrt{\bar{\eta}}$ ⁱⁱⁱ⁾. Biorąc pod uwagę zależność lepkości od pola elektrycznego zaproponowaną przez Andrade i Dodda [125] (r. (163)), całka we wzorze na B_{00} (dominującą składową przenikania hydrodynamicznego), równa stosunkowi B_{00}/R_c^2 (r. (147)), może być nawet 8 razy niższa niż dla $\bar{\eta} = \eta_0$. W takim przypadku wyznaczony metodą hydrodynamiczną promień byłby ok. $8^{0.5} \approx 3$ razy większy, podczas gdy wg metody elektroosmotycznej różnice w obliczonym promieniu nie przekraczałyby kilkunastu procent.

Zależność stężeniową R_c obliczonego z warunku (173) przy założeniu rozkładu Boltzmanna oraz jednorodnego rozkładu jonów w przekroju poprzecznym kapilary przedstawiono na Rys. 21 (dla innych rozkładów uzyskano promienie różniące się do 20%). W obliczeniach założono, że lepkość względna roztworu w porach wynosi $\bar{\eta} / \eta_0 = 1.4$, a współczynniki l_{ik} , na podstawie których obliczano \bar{l}_{ik} , odnoszą się do 3 M roztworu odpowiedniego elektrolitu.



Rys. 21. Zależność równoważnego promienia porów, R_c , od molalności elektrolitu zewnętrznego: a) rozkład Boltzmanna ($\varepsilon_r = 78.3$, $\bar{\eta} / \eta_0 = 1.4$),
b) jednorodny rozkład jonów ($\bar{\eta} / \eta_0 = 1.4$).

Dla większości badanych układów membranowych obserwuje się kilkunastoprocentowy spadek promienia ze wzrostem stężenia. Jakościowo

ⁱⁱⁱ⁾ zgodnie z wzorem Poiseuille'a strumień objętościowy na jednostkę powierzchni kapilary wynosi $J_v = (R_c^2 / 8\bar{\eta}) / (\Delta p / l_p)$, skąd $L_{v,p} = R_c^2 / 8\bar{\eta}$. Wobec zależności (171) otrzymamy $L_{v,p}^{(m)} = (V_p / \theta^2) (R_c^2 / 8\bar{\eta})$, z czego wynika, że przy stałych $L_{v,p}^{(m)}$, V_p i θ^2 $R_c \sim \sqrt{\bar{\eta}}$

można go wytłumaczyć odwadnianiem się membrany i spadkiem porowatości V_p . Równoważny promień porów w membranie Nafion wynosi od 1 do 1.4 nm, a więc mniej niż wynosi promień klastru (ok. 2÷2.5 nm), a więcej niż promień kanalika łączącego klaster (ok. 0.5 nm) [137]. Porównując membranę kationowymienną Nafion 120 w roztworach NaCl i NaOH można stwierdzić, że wpływ współjonu na wyznaczony promień kapilary jest niewielki. Podobna obserwacja dotyczy membrany anionowymiennej AM1 w kontakcie z NaCl i HCl. Natomiast nieco niższy promień porów ma membrana kationowymienna CM2 w HCl niż w NaCl, co jest zgodne z zależnością $V_p(\text{HCl}) < V_p(\text{NaCl})$. Jeśli liczba porów w membranie nie zależy od formy jonowej, to zmiana V_p musi spowodować zmianę wielkości porów.

3.6. Doświadczalna weryfikacja modelu kapilarnego 2 [102,138]

W niniejszym punkcie przedstawiona jest weryfikacja modelu kapilarnego (opisanego w p.3.5) na przykładzie dwóch różnego typu membran kationowymiennych Nafion i Neosepta CM2 oraz membrany anionowymiennej Neosepta AM1. Krótką charakterystykę membran przedstawiono wcześniej przy omawianiu sorpcji (Tab. 2). Weryfikacja obejmuje wszystkie podstawowe wielkości transportowe zależne od krętości porów, tj. przewodnictwo właściwe membrany κ (r. (28)), współczynnik przenikania elektrolitu L_s , osmotycznego $L_{0,osm}$ i ciśnieniowego $L_{0,p}$ rozpuszczalnika, wyznaczone dla określonych stężeń elektrolitu. Wielkości te z danych doświadczalnych uzyskano w następujący sposób. κ wyznaczono na podstawie bezpośrednich pomiarów. $L_{0,osm}$ i $L_{0,p}$ różnią się od $L_{v,osm}$ (r. (32)) i L_p (r. (33)) tym, że charakteryzują transport czystego rozpuszczalnika, w związku z czym nie są bezpośrednio mierzalne. Należało zatem najpierw wyznaczyć różniczkowe współczynniki praktyczne $L_{\alpha\beta}$ (r. (43)) metodą Mearesa (p.1.1), z nich L_{ik} (r. (44) i (45)), a na ich podstawie obliczyć $L_{0,osm}$ i $L_{0,p}$ z wzorów wynikających z ich definicji (elektrolit 1:1, $z_1 = -z_2 = 1$):

$$L_{0,osm} \equiv \left(\frac{J_0}{d\pi/dx} \right)_{I, \Delta p=0} = \bar{v}_0 \left(L_{00} - \frac{c_0}{c_s} \left(L_{10} - \frac{\kappa}{F^2} \bar{t}_0 \left(\bar{t}_1 - \frac{c_0}{c_s} \bar{t}_0 \right) \right) \right) \quad (174)$$

$$L_{0,p} \equiv \left(\frac{J_0}{-dp/dx} \right)_{I, \Delta c_s=0} = \bar{v}_0 \left(L_{00} + \frac{\bar{v}_s}{\bar{v}_0} L_{10} - \frac{\kappa}{F^2} \bar{t}_0 \left(\bar{t}_0 + \frac{\bar{v}_s}{\bar{v}_0} \bar{t}_1 \right) \right) \quad (175)$$

L_s można także obliczyć z L_{ik} :

$$L_s \equiv \left(\frac{J_s}{-d\pi/dx} \right)_{I, \Delta p=0} = \frac{1 - c_s \bar{v}_s}{c_s} \left(L_{12} - \frac{c_s}{c_0} L_{20} + \frac{\kappa}{F^2} \bar{t}_2 \left(\bar{t}_1 - \frac{c_s}{c_0} \bar{t}_0 \right) \right) \quad (176)$$

lub można go bezpośrednio obliczyć z P_s (r. (31)), z którym jest związany następującą zależnością:

$$L_s = \left(\frac{\partial \pi}{\partial c_s} \right)^{-1} \lim_{\Delta c_s \rightarrow 0} P_s \quad (177)$$

Dane eksperymentalne niezbędne do tych obliczeń pochodzą m.in. z [20-22].

Obliczenia modelowe współczynników transportu oparto na równoważnym promieniu porów wyznaczonym na podstawie doświadczalnego strumienia elektroosmotycznego wody (r. (173)). Zakładając odpowiedni rozkład jonów współczynniki \bar{L}_{ik} , charakteryzujące roztwór w porach, obliczane były wg r. (146-148), a na ich podstawie - $\bar{L}_{0,osm}$, $\bar{L}_{0,p}$, \bar{L}_s z zależności analogicznych do (174-176). Przewodnictwo właściwe roztworu w porach oraz liczby przenoszenia jonów, niezbędne do ich obliczeń, są następującymi funkcjami \bar{L}_{ik} :

$$\bar{\kappa} \equiv \left(\frac{\bar{I}}{-\nabla \bar{\psi}} \right)_{\Delta \bar{c}, \Delta \bar{p}=0} = F^2 (\bar{L}_{11} - 2\bar{L}_{12} + \bar{L}_{22}) \quad (178)$$

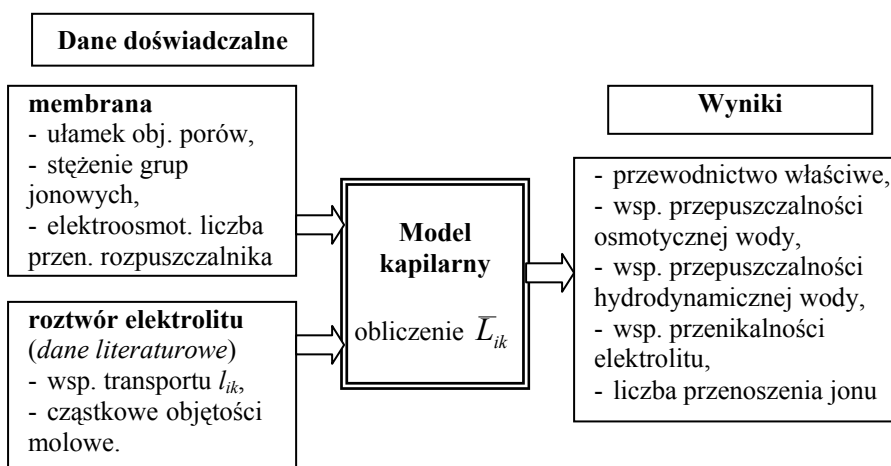
$$\bar{t}_1 \equiv F z_1 \left(\frac{\bar{J}_1}{\bar{I}} \right)_{\Delta \bar{c}, \Delta \bar{p}=0} = \frac{z_1 L_{11} - L_{12}}{\bar{\kappa} / F^2} \quad (179)$$

$$\bar{t}_2 = 1 - \bar{t}_1 \quad (180)$$

Obliczone w ten sposób $\bar{\kappa}$, $\bar{L}_{0,osm}$, $\bar{L}_{0,p}$, \bar{L}_s są związane z analogicznymi wielkościami charakteryzującymi całą membranę poprzez (r. (123)):

$$L = \frac{V_p}{\theta^2} \bar{L} \quad \bar{L} = \bar{\kappa}, \bar{L}_{0,osm}, \bar{L}_{0,p}, \bar{L}_s \quad (181)$$

Schemat tych obliczeń przedstawia Rys. 22.



Rys. 22. Model kapilarny, dane doświadczalne z lewej strony są niezbędne do obliczenia wielkości wymienionych po prawej stronie (Wyniki).

By móc porównać $L(\text{model})$ z $L(\text{dośw.})$ należy znać współczynnik krętości θ , objętość porów V_p można wyznaczyć doświadczalnie. Jak już wcześniej wspomniano (p.3.1) współczynnik θ można wyznaczyć w oparciu o jeden ze współczynników transportu (skorzystanie z wzorów teoretycznych wykluczamy, gdyż tych wzorów tu nie weryfikujemy). By uniknąć faworyzowania któregoś z rodzajów transportu, θ^2 zostało obliczone niezależnie dla κ ("el"), $\bar{L}_{0,osm}$ ("osm"), $\bar{L}_{0,p}$ ("p") i \bar{L}_s ("dif") z relacji (181). Zgodnie z założeniami modelu, niezależnie od rodzaju transportu, współczynnik krętości winien być taki sam:

$$\theta^2(\text{el}) = \theta^2(\text{p}) = \theta^2(\text{osm}) = \theta^2(\text{dif}) \quad (182)$$

Im mniejszy zatem będzie rozrzut między tak obliczonymi krętościami, tym bardziej model odpowiada rzeczywistemu przenoszeniu przez membranę.

3.6.1. Porównanie θ^2 różnych strumieni w tym samym układzie membranowym

Na Rys. 23 przedstawiono θ^2 dla membran w kontakcie z roztworami NaCl, obliczone wg modelu kapilarnego przy założeniu rozkładu Boltzmanna (górny szereg rysunków) oraz, dla porównania, wg modelu Schlögla (dolny szereg). W modelu Schlögla do obliczeń stężenia zaabsorbowanego elektrolitu zastosowane zostało równanie Donnana. Niezbędne wzory przedstawiono w [54]. Jest widoczne, że zdecydowanie większą zgodność θ^2 uzyskano dla modelu kapilarnego wyprowadzonego na podstawie termodynamiki nierównowagowej, z boltzmannowskim rozkładem jonów, niż dla modelu Schlögla opartego na rozszerzonym równaniu Nernsta-Plancka, z jednorodnym rozkładem jonów.

W przypadku strumieni, które zależą przede wszystkim od formy jonowej membrany, tj. przewodnictwa elektrycznego, współczynników przenikania ciśnieniowego i osmotycznego wody, można stwierdzić, że zgodność θ^2 jest dobra. Dla tych strumieni możliwe jest zatem obliczenie współczynnika transportu L_X , z wyznaczonego doświadczalnie współczynnika \bar{L}_Y na podstawie następującej zależności wynikającej z r. (181):

$$L_X = \left(\bar{L}_Y \right)_{\text{eksper.}} \left(\frac{\bar{L}_X}{\bar{L}_Y} \right)_{\text{model}} \quad L_X, L_Y = \kappa, L_{0,p}, L_{0,osm} \quad (183)$$

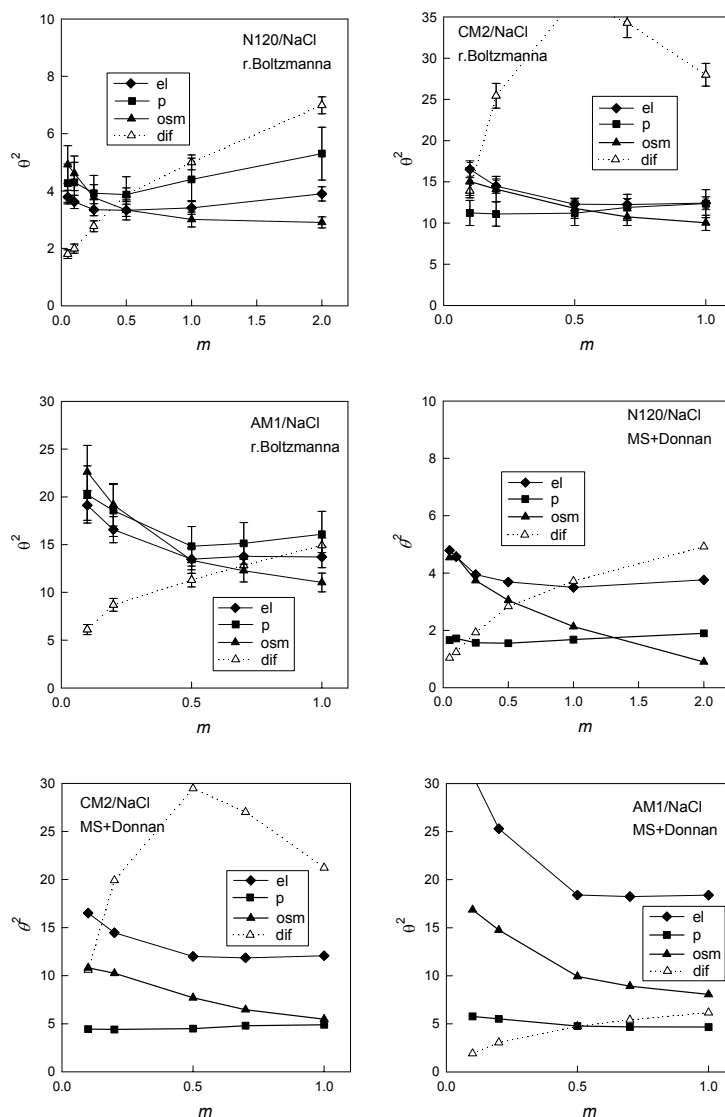
Charakterystyczne są jednak znaczne odchylenia θ^2 obliczone ze strumienia dyfuzyjnego od θ^2 pozostałych transportów. Główną tego przyczynę należy upatrywać w silnej zależności tego strumienia od stężenia elektrolitu zaabsorbowanego, które nie jest dobrze opisywane ani przez równanie Boltzmanna ani przez równanie Donnana. Korygując składowe B_{ik} i $\langle \bar{l}_{ik} \rangle$:

$$B_{ik,\text{kor}} = k_i k_k B_{ik}, \quad \langle \bar{l}_{ik} \rangle_{\text{kor}} = \sqrt{k_i k_k} \langle \bar{l}_{ik} \rangle \quad i, k = 1, 2 \quad (184), (185)$$

poprzez wprowadzenie współczynników k_i zdefiniowanych równaniami:

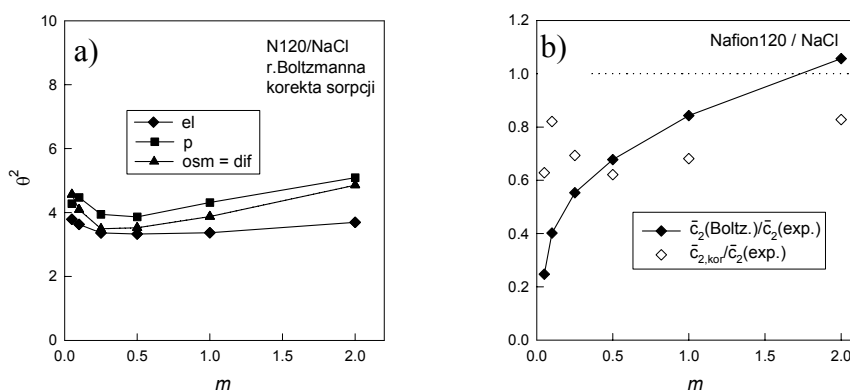
$$k_1 = (\bar{c}_{2,\text{kor}} + \bar{c}_m) / (\bar{c}_2(\text{Boltz.}) + \bar{c}_m), \quad k_2 = \bar{c}_{2,\text{kor}} / \bar{c}_2(\text{Boltz.}) \quad (186), (187)$$

można tak dobrać stężenie elektrolitu zaabsorbowanego $\bar{c}_{2,\text{kor}}$, że uzyskamy zgodność θ^2 strumienia dyfuzyjnego i osmotycznego.



Rys. 23. θ^2 transportu elektrycznego (el), ciśnieniowego (p), osmotycznego (osm) i dyfuzyjnego (dif) w układach Nafion120/NaCl, CM2/NaCl i AM1/NaCl wg: górny szereg rysunków - modelu kapilarnego (r. Boltzmann) [102], dolny szereg - modelu Schlögl'a z sorpcją donnanowską.

Na transport elektryczny i ciśnieniowy korekcja sorpcji nie ma znaczącego wpływu. Przykładowe wyniki przedstawiono dla układu Nafion 120/NaCl na Rys. 24. Wartości $\bar{c}_{2,kor}$ wynoszą ok. 60-80% doświadczonego stężenia (Rys. 24b). Podobne wartości uzyskano dla membrany Neosepta AM1, natomiast w przypadku CM2/NaCl zdecydowanie większe wartości $\theta^2(dif)$ wskazują raczej na duży opór, jaki ta membrana stawia współjonom chlorkowym, uzyskane bowiem wartości $\bar{c}_{2,kor} / \bar{c}_2(exp.)$ wynoszą zaledwie 0.2 - 0.3.



Rys. 24. a) θ^2 transportu elektrycznego (el), ciśnieniowego (p) i osmotycznego (osm) po korekcie sorpcyjnej wg r.(184)-(187) spełniającej warunek $\theta^2(dif) = \theta^2(osm)$; b) porównanie skorygowanego stężenia elektrolitu zaabsorbowanego $\bar{c}_{2,kor}$ i obliczonego z rozkładu Boltzmanna $\bar{c}_2(Boltz.)$ z doświadczalnym $\bar{c}_2(exp.)$; Nafion120/NaCl, model kapilarny

Porównując współczynniki θ^2 uzyskane dla danej membrany w kontakcie z roztworami różnych elektrolitów stwierdzono, że stosunek krętości najbliższy jedności wykazują: przewodnictwo elektryczne, współczynnik przenikania ciśnieniowego wody, gdy membrana jest w tej samej formie jonowej, współczynnik przenikania dyfuzyjnego elektrolitu, gdy elektrolity „1” i „2” posiadają ten sam współjon [54]. W tych przypadkach możliwe jest zatem oszacowanie danej wielkości transportowej membrany w roztworach elektrolitu „1” na podstawie tej wielkości wyznaczonej dla membrany w roztworze elektrolitu „2” z zależności uzyskanej z r. (181):

$$L^{(el.1)} = \left(L^{(el.2)} \frac{V_p^{(el.2)}}{V_p^{(el.1)}} \right)_{\text{eksp.}} \left(\frac{\bar{L}^{(el.1)}}{\bar{L}^{(el.2)}} \right)_{\text{model}} \quad (188)$$

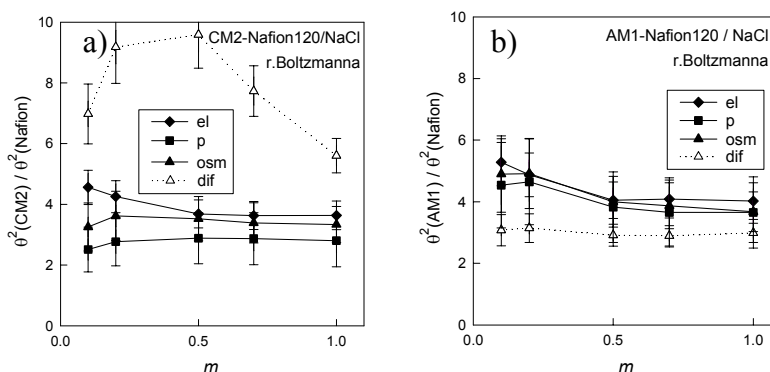
3.6.2. Porównanie θ^2 różnych membran w roztworach NaCl

Współczynniki krętości membran Neosepta i Nafion w kontakcie z tym samym elektrolitem (NaCl) porównano na Rys. 25 (wzór (189)).

$$\left(\frac{\theta^{(m.1)}}{\theta^{(m.2)}}\right)^2 = \frac{V_p^{(m.1)} \bar{L}_{\text{model}}^{(m.1)} / L^{(m.1)}}{V_p^{(m.2)} \bar{L}_{\text{model}}^{(m.2)} / L^{(m.2)}} \quad (189)$$

Jest widoczne, że θ^2 membran Neosepta jest kilkakrotnie większa niż Nafion. Wynika to zarówno z czynników natury geometrycznej (sieć porów w membranie Nafion jest bardziej uporządkowana niż w membranach Neosepta) jak i zwiększonych oddziaływań transportowanych składników z siecią polimerową w membranach Neosepta. Jednak obserwowana zbieżność krętości dla transportu elektrycznego, ciśnieniowego i osmotycznego pozwala stwierdzić, że możliwe są obliczenia współczynnika transportu charakteryzującego membranę „1”, jeśli znany jest ten współczynnik dla membrany „2” w tym samym roztworze elektrolitu, na podstawie przekształconej zależności (189) (z uwzględnieniem warunku $\theta^{(m.1)} = \theta^{(m.2)}$):

$$L^{(m.1)} = \left(L^{(m.2)} \frac{(\theta^2 V_p)^{(m.2)}}{(\theta^2 V_p)^{(m.1)}} \right)_{\text{eksp.}} \left(\frac{\bar{L}^{(m.1)}}{\bar{L}^{(m.2)}} \right)_{\text{model}} \quad (189a)$$



Rys. 25. Porównanie θ^2 membran Neosepta i Nafion w roztworach NaCl; a) $\theta^2(\text{CM2})/\theta^2(\text{Nafion})$, b) $\theta^2(\text{AM1})/\theta^2(\text{Nafion})$; model kapilarny [102].

3.6.3. Podsumowanie modelu kapilarnego

Przedstawiony w p.3.5 model kapilarny, oparty na termodynamice nierównowagowej w połączeniu z rozkładem jonów w przekroju poprzecznym kapilary obliczonym z równania Boltzmannna, dobrze opisuje te wielkości transportowe układów membranowych, które zależą od rodzaju przeciwjonu.

W przypadku ujęcia opartego na rozszerzonym równaniu Nernsta-Plancka i jednorodnym rozkładzie jonów otrzymuje się znacznie większe rozbieżności. Uzyskanie dobrej zgodności strumienia dyfuzyjnego z pozostałymi wymaga wprowadzenia czynnika korygującego stężenie elektrolitu zaabsorbowanego, które ma znaczny wpływ na szybkość dyfuzji. Niemniej, model może być przydatny w oszacowywaniu współczynników transportu rzeczywistych układów membranowych na podstawie minimalnej ilości danych o układzie (wzory (183), (188), (189a)). Dalsze modyfikacje modelu są możliwe (np. wprowadzenie rozkładu promieni porów, grup jonowych, czy specyficznych oddziaływań między składnikami roztworu a ściankami porów). Jednak uwzględnianie kolejnych czynników wiąże się z koniecznością przeprowadzenia pomiarów uzupełniających, co osłabia użyteczność modelu w przewidywaniu właściwości transportowych danego układu membranowego.

4. LITERATURA

- [1] A.J. Staverman, *Trans. Faraday Soc.*, 48 (1952) 176
- [2] K.S. Spiegler, *Trans. Faraday Soc.*, 54 (1958) 1408
- [3] O. Kedem, A. Katchalsky, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 1918
- [4] R. Schlögl, *Stofftransport durch Membranen*, Steinkopff, Darmstadt, 1964
- [5] P. Meares, J.F. Thain, D.G. Dawson, *Transport across ion-exchange resin membranes: the frictional model of transport*, in: *Membranes*, G. Eisenmann (Ed.), Vol.1, Ch.2., Dekker, New York, 1972
- [6] T. Foley, J. Klinowski, P. Meares, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 336 (1974) 327
- [7] B. Baranowski, *J. Membr. Sci.*, 57 (1991) 119
- [8] B. Baranowski, *Nierównowagowa termodynamika w chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1974
- [9] P. Mazur, Th.G. Overbeek, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 70 (1951) 83
- [10] A.J. Staverman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 70 (1951) 344
- [11] J. Ceynowa, *Zarys liniowej termodynamiki nierównowagowej układów ciągłych i membranowych*, Wyd. UMK, Toruń, 1997
- [12] D.G. Miller, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 15
- [13] Ch. Bourdillon, E. Sélégny, in: *Charged and Reactive Polymers*, E. Sélégny (Ed.), Vol.3, D. Reidel Publishing Co., 1976, p.207
- [14] T. Foley, P. Meares, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 4 (1976) 1105
- [15] S. Koter, *J. Membr. Sci.*, 78 (1993) 155
- [16] K.S. Spiegler, O. Kedem, *Desalination*, 1 (1966) 311-317
- [17] S. Koter, K. Wesołowska, M. Bodzek, M. Huk, *Monografie Komitetu Inż. Środ.* PAN, nr. 22, str. 549, Gliwice, 2004
- [18] D.D. Fitts, *Nonequilibrium Thermodynamics*, McGraw Hill, New York, 1962
- [19] H. Krämer, P. Meares, *Biophys. J.*, 9 (1969) 1006
- [20] A. Narębska, S. Koter, W. Kujawski, *Desalination*, 51 (1984) 3
- [21] A. Narębska, S. Koter, W. Kujawski, *J. Membr. Sci.*, 25 (1986) 153
- [22] A. Narębska, A. Warszawski, S. Koter, T.T. Le, *J. Membr. Sci.*, 106 (1995) 106
- [23] J. Ceynowa, *Izotermiczne procesy transportu w membranach jonoselektywnych z grupami sulfonowymi*, Wyd. UMK, Toruń, 1983
- [24] J. Ceynowa, *Angew. Makromol. Chem.*, 138 (1986) 31
- [25] L. Michaeli, O. Kedem, *Trans. Faraday Soc.*, 57 (1961) 1185
- [26] G. Tiravanti, *J. Membr. Sci.*, 9 (1981) 229
- [27] V.M. Barragán, C. Ruiz-Bauzá, J.I. Mengual, *J. Membr. Sci.*, 95 (1994) 1
- [28] S. Koter, M. Zator, *Desalination*, 162 (2004) 373

- [29] P. Meares, *Some uses for membrane transport coefficients*, in: Charged and Reactive Polymers, E. Sélégny (Ed.), Vol.3, D. Reidel Publishing Co., 1976, p.123
- [30] P. Meares, *J. Membr. Sci.*, 8 (1981) 295
- [31] C. Curtiss, H.J. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 550
- [32] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960
- [33] E.M. Scattergood, E.N. Lightfoot, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 1135
- [34] P.J.A.M. Kerkhof, *Chem. Eng. J.*, 64 (1996) 319
- [35] N.G. Pinto, E.E. Graham, *AIChE J.*, 32 (1986) 291
- [36] S.W. Thiel, D.R. Lloyd, *J. Membr. Sci.*, 37 (1988) 233
- [37] A. Heintz, E. Wiedemann, J. Ziegler, *J. Membr. Sci.*, 137 (1997) 121
- [38] E.A. Mason, H.K. Lonsdale, *J. Membr. Sci.*, 51 (1990) 1
- [39] J.A. Manzanares, W.D. Murphy, S. Mafé, H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 8524
- [40] S. Koter, *J. Membr. Sci.*, 108 (1995) 177
- [41] J.-P. Hsu, B.-T. Liu, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 7928
- [42] M. Kawaguchi, T. Murata, A. Tanioka, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93 (1997) 1351
- [43] H. Holdik, A. Alcaraz, P. Ramirez, S. Mafé, *J. Electroanal Chem.*, 442 (1998) 13
- [44] P. Ramirez, A. Alcaraz, S. Mafé, J. Pellicer, *J. Membr. Sci.*, 161 (1999) 143
- [45] T. Jimbo, P. Ramirez, A. Tanioka, S. Mafé, N. Minoura, *J. Colloid Interface Sci.*, 225 (2000) 447
- [46] O. Kedem, A. Katchalsky, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 1931
- [47] O. Kedem, A. Katchalsky, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 1941
- [48] J.N. Weinstein, B.J. Bunow, S.R. Caplan, *Desalination*, 11 (1972) 341
- [49] J.N. Weinstein, F.B. Leitz, *Desalination*, 16 (1975) 245
- [50] A.E. Yaroshchuk, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 1883
- [51] S. Mafé, P. Ramirez, *Acta Polym.*, 48 (1997) 234
- [52] C. McCallum, P. Meares, *J. Membr. Sci.*, 1 (1976) 65
- [53] S. Koter, *Właściwości membran jonowymiennych*, w: „Membrany i membranowe techniki rozdzielu”, red. A. Narębska, Wydawnictwo UMK, Toruń 1997, str. 311
- [54] S. Koter, *Transport przez membrany jonowymiennne*, Wydawnictwo UMK, Toruń 2001.
- [55] Y. Mizutani, *J. Membr. Sci.*, 49 (1990) 121
- [56] F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962
- [57] Y. Toyoshima, M. Yuasa, Y. Kobatake, H. Fujita, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 2803,2814
- [58] N. Kamo, Y. Toyoshima, H. Nozaki, Y. Kobatake, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 248 (1971) 914
- [59] T. Ueda, N. Kamo, N. Ishida, Y. Kobatake, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 2447
- [60] E. Glueckauf, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 268 (1962) 350
- [61] A. Narębska, R. Wódzki, *Angew. Makromol. Chem.*, 107 (1982) 51
- [62] S.R. Lowry, K.A. Mauritz, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1981) 4665
- [63] A. Narębska, N.F. Bakeev, V.I. Gerasimov, *Roczniki Chem.*, 48 (1974) 1761
- [64] J. Ceynowa, R. Wódzki, *Isotopenpraxis*, 11 (1975) 250
- [65] J. Cenowa, *Polymer*, 19 (1978) 73
- [66] Yu.A. Kokotov, *Zhur. Fiz. Khim.*, 52 (1978) 178, 183
- [67] J.H. Petropoulos, Y. Kimura, T. Iijima, *J. Membr. Sci.*, 38 (1988) 39
- [68] S.R. Sivaraja-Iyer, *Physical chemistry of dyeing*, in: The Chemistry of Synthetic Dyes, K. Venkataraman (Ed.), Academic Press, New York, NY, Vol.VII, 197-202.
- [69] D. Tsimboukis, J.H. Petropoulos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 75 (1979) 705
- [70] R.J. Gross, J.F. Osterle, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 228
- [71] J.C. Fair, J.F. Osterle, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 3307
- [72] S. Koter, *Description of electrolyte sorption into ion-exchange membranes in terms of local Donnan equilibria*, Proceedings of the Membrane Science and Technology

- Conference, Permea 2003, Tatranske Matliare, Slovakia, Sept. 7-11,2003, wydanie CD
- [73] Y. Gur, I. Ravina, A.J. Babchin, *J. Coll. Interface Sci.*, 64 (1978) 333
- [74] A. Morro, M. Parodi, *J. Electrostatics*, 20 (1987) 219
- [75] M.J. Sparnaay, *Electroanal. Chem.*, 37 (1972) 65
- [76] S. Levine, C.W. Outhwaite, *J. Chem. Soc. Faraday II*, 74 (1978) 1670
- [77] A.G. Guzman-Garcia, P.N. Pintauro, M.W. Verbrugge, R.F. Hill, *AICHE Journal*, 36 (1990) 1061
- [78] F. Franks (Ed.), *Water. A Comprehensive Treatise*, 3, Plenum Press, New York, 1973
- [79] E.H. Cwirko, R.G. Carbonell, *J. Membr. Sci.*, 67 (1992) 227
- [80] F. Booth, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 391, 1327, 1615
- [81] R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London, 1959
- [82] J.B. Hasted, *Aqueous Dielectrics*, Chapman and Hall, London 1973, Ch. 6
- [83] J.B. Hasted, D.M. Ritson, C.H. Collie, *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 1
- [84] R.P. Feynmann, R.B. Leighton, M. Sands, *Feynmanna wykłady z fizyki*, Tom II, cz.1, PWN, Warszawa, 1974
- [85] Y. Kobatake, H. Fujita, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 2212
- [86] D.C. Mikulecky, S.R. Caplan, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 3049
- [87] H.J.M. Hijnen, J. van Daalen, J.A.M. Smit, *J. Phys. Chem.*, 107 (1985) 525
- [88] W. Olivares, T.L. Croxton, D.A. McQuarrie, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 867
- [89] S. Saksena, A.L. Zydney, *J. Membr. Sci.*, 105 (1995) 203
- [90] A.K. SenGupta, K.D. Papadopoulos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93 (1997) 3695
- [91] S. Koter, *Sep. Purif. Technol.*, 22-23 (2001) 643
- [92] M.W. Verbrugge, R.F. Hill, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 6778
- [93] M.W. Verbrugge, E.W. Schneider, R.S. Conell, R.F. Hill, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 3421
- [94] T.D. Gierke, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 319C
- [95] F.L. Tye, *J. Power Sources*, 9 (1983) 89
- [96] J.S. Mackie, P. Meares, *Proc. R. Soc. (London)*, A232 (1955) 510
- [97] S. Prager, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 122
- [98] H. Yasuda, C.E. Lamaze, L.D. Ikenberry, *Makromol. Chem.*, 118 (1968) 19
- [99] H.W. Osterhoudt, *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 408
- [100] R. Fernandez-Prini, M. Phillip, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 2041
- [101] A. Nareńska, R. Wódzki, *Angew. Makromol. Chem.*, 80 (1979) 105
- [102] S. Koter, *J. Membr. Sci.*, 206 (2002) 201
- [103] Y. Seida, Y. Nakano, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 24 (1991) 755
- [104] D. Mackay, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 1718
- [105] F. Müller-Plathe, *J. Membr. Sci.*, 141 (1998) 147
- [106] M. Nishimura, Y. Mizutani, *J. Applied Electrochem.*, 11 (1981) 165
- [107] R.S. Harland, N.A. Peppas, *Polymer Bulletin*, 18 (1987) 553
- [108] T. Teorell, *The development of the modern membrane concepts and the relations to biological phenomena*, in: Charged Gels and Membranes, Part I, E. Sélégny (Ed.), D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1976
- [109] M. Nakagaki, R. Takagi, *Chem. Pharm. Bull.*, 34 (1986) 957
- [110] R. Takagi, K. Terashita, K. Gotoh, M. Tagawa, M. Nakagaki, *Desalination*, 148 (2002) 347
- [111] V. Sasidhar, E. Ruckenstein, *J. Coll. Interface Sci.*, 85 (1982) 332
- [112] E.H. Cwirko, R.G. Carbonell, *J. Coll. Interface Sci.*, 129 (1989) 513
- [113] L. Dresner, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 1635
- [114] C.F. Tejero, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 5 (1980) 181
- [115] V. Sasidhar, E. Ruckenstein, *J. Coll. Interface Sci.*, 82 (1981) 439
- [116] G.B. Westermann-Clark, J.L. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 839
- [117] A.J. Babchin, A.L. Frenkel, *J. Coll. Interface Sci.*, 106 (1985) 410
- [118] A.E. Yaroshchuk, *Advan. Colloid Interface Sci.*, 60 (1995) 1
- [119] J.L. Anderson, W.H. Koh, *J. Coll. Interface Sci.*, 59 (1977) 149

- [120] S. Koter, *Polish J. Chem.*, 71 (1997) 1305
- [121] L. Dresner, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 2256
- [122] P. Meares, *J. Membr. Sci.*, 8 (1981) 295
- [123] J.M.M. Peeters, J.P. Boom, M.H.V. Mulder, H. Strathmann, *J. Membr. Sci.*, 145 (1998) 199
- [124] S. Koter, *Polish J. Chem.*, 75 (2001) 1001
- [125] B.R. Breslau, I.F. Miller, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 1056
- [126] J. Lyklema, J.Th.G. Overbeek, *J. Colloid Sci.*, 16 (1961) 501
- [127] A. Nareńska, S. Koter, *Electrochim. Acta*, 32 (1987) 449
- [128] J. Newman, D. Bennion, Ch.W. Tobias, *Ber. Bunsen Ges.*, 69 (1965) 608
- [129] S. Basu, M.M. Sharma, *J. Membr. Sci.*, 124 (1997) 77
- [130] D.G. Miller, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2639
- [131] J. Ceynowa, *Angew. Makromol. Chem.*, 121 (1984) 97
- [132] C. Fabiani, S. Scuppa, L. Bimbi, M. De Francesco, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 583
- [133] M.W. Verbrugge, R.F. Hill, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 6778
- [134] P.N. Pintauro, R. Tandon, L. Chao, W. Xu, R. Evilla, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 1295
- [135] T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 19 (1981) 1687
- [136] S. Koter, *J. Membr. Sci.*, 166 (2000) 127
- [137] W.Y. Hsu, T.D. Gierke, *J. Membr. Sci.*, 13 (1983) 307
- [138] S. Koter, Transport przez membrany jonowymienne w ujęciu modelu kapilarnego, *Zeszyty Nauk. Politechniki Śl.*, 46 (2002) 303