Clase 19 Soluciones Estacionarias en Distintas geometrías:

Si las concentraciones y los flujos no dependen del tiempo decimos que estamos en un estado estacionario.

En este caso desde la ecuación de continuidad obtenemos que:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0 = -\nabla \cdot \overrightarrow{J_n} \;\; entonces \;\; \nabla \cdot \overrightarrow{J_n} = 0$$

Esta condicion permite obtener soluciones en distintas geometrias validas lejos de fuentes o sumideros de las particulas.

a) Caso unidimensional: La difusión por un tubo recto infinito o suficientemente largo es un problema unidimensional:

$$\nabla \cdot \overrightarrow{J_n} = \frac{\partial J_{nz}}{\partial z} = 0 \quad y \quad J_{nz} = b_1 \;\; con \; b_1 una \; constante$$

En estas condiciones, $J_{nz} = b_1 = \frac{i}{A}$ donde i es una corriente o flujo neto y A es el area que atravieza.

b) Caso bidimensional: Supongamos un flujo radial desde un eje, en esta caso tenemos un flujo bidimensional y el sistema de coordenadas adecuado para evaluar el flujo es cilindricas:

$$\nabla \cdot \overrightarrow{J_n} = \frac{1}{r}\frac{\partial (rJ_{nr})}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial J_{n\varphi}}{\partial \varphi} + \frac{\partial J_{nz}}{\partial z} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{r}\frac{\partial (rJ_{nr})}{\partial r} = 0$$

$$J_{nr} = \frac{b_2}{r} = \frac{\mathrm{i}}{2\pi r L} \; valida \; para \; r \neq 0$$

Observar que $r = 0$ implica el eje z es una fuente de particulas. Además, i es una corriente constante ya que el número de particulas que atraviesa un área $2\pi r L$ es el mismo independiente del radio.

Caso tridimensional: Si J_n diverge radialmente desde un punto estamos en el caso tridimensional donde debemos utilizar coordenadas esfericas, en este caso:

$$\nabla \cdot \overrightarrow{J_n} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial (r^2 J_{nr})}{\partial r} + \frac{1}{rsen\theta}\frac{\partial (sen\theta \, J_{n\theta})}{\partial \theta} + \frac{1}{rsen\theta}\frac{\partial J_{n\varphi}}{\partial \varphi} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{r^2}\frac{\partial (r^2 J_{nr})}{\partial r} = 0$$

$$J_{nr} = \frac{i}{4\pi r^2} \; valida \; para \; r \neq 0$$

En este caso $r = 0$ corresponde al origen de coordenadas, donde hay una fuente de partículas.
Observar que todos los resultados fueron obtenidos desde la ecuación de continuidad.

<u>Consideremos ahora que se esta produciendo difusión y usemos: $\overrightarrow{J_n} = -D\nabla n$</u>

Caso unidimensional: $J_{nz} = \frac{i}{A} = -D\frac{\partial n(z)}{\partial z}$

$$dn(z) = -\frac{i}{AD}dz \quad \Longrightarrow \quad n(z) = -\frac{iz}{DA} + Cte$$

Si i>0, las particulas fluyen alejandose en dirección z>0 y entonces n(z) decrece con z.

Si conocemos la concentración en dos puntos:

$$n(z_1) = cte - \frac{iz_1}{DA} \qquad n(z_2) = cte - \frac{iz_2}{DA}$$

Restando miembro a miembro:

$$n(z_1) - n(z_2) = -\frac{iz_1}{DA} + \frac{iz_2}{DA} \qquad \Rightarrow \quad i = AD \; \frac{n(z_1) - n(z_2)}{z_2 - z_1}$$

Dos dimensiones y siguiendo los mismos pasos:

$$J_{nr} = \frac{i}{2\pi r L} = -D\frac{\partial n(r)}{\partial r} \qquad \Rightarrow \quad -\frac{i}{D2\pi r L}dr = dn(r)$$

$$n(r) = -\frac{i}{2\pi DL}\ln(r) + \text{cte}$$

Si conocemos la concentración en dos puntos: $n(r_1) = -\frac{i}{2\pi DL}\ln(r_1) + \text{cte} \qquad n(r_2) = -\frac{i}{2\pi DL}\ln(r_2) + \text{cte}$

$$n(r_1) - n(r_2) = \frac{i}{2\pi LD}\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \quad \Rightarrow \quad i = 2\pi LD\frac{n(r_1) - n(r_2)}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}$$

La última ecuación corresponde a difusión radial con simetria cilindrica, que se puede aplicar al estudio de difusion entre capilares.

Tres dimensiones con simetria esferica y siguiendo los mismos pasos:

$$J_{nr} = \frac{i}{4\pi r^2} = -D\frac{\partial n(r)}{\partial r} \quad \Rightarrow \quad -\frac{i}{D4\pi r^2}dr = dn(r)$$

$$n(r) = \frac{i}{4\pi rD} + \text{cte.}$$

Conociendo la concentración en dos puntos $n(r_1) = \frac{i}{4\pi r_1 D} + \text{cte}$ y $n(r_2) = \frac{i}{4\pi r_2 D} + \text{cte}$

$$n(r_1) - n(r_2) = \frac{i}{4\pi D}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \quad \Rightarrow \quad i = 4\pi D\frac{n(r_1) - n(r_2)}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}}$$

Este caso puede ayudar a comprender la difusión de nutrientes hacia una celula esferica o la difusión de desechos producto del metabolismo.

Consideremos el caso de difusión desde la celula. Si la celula tiene radio R y la concentración sobre su superfice es $n(r_1 = R) = n_0$, mientras que infinitamente alejados de ella $n(r_2 = \infty) = 0$, tenemos:

$$i = 4\pi D\frac{n_0}{\frac{1}{R}} = 4\pi D n_0 R \qquad y \quad n(r) = \frac{4\pi D n_0 R}{4\pi D r} + cte = \frac{n_0 R}{r} + cte$$

Desde donde obtenemos:

$$J_{nr} = -D\frac{\partial n(r)}{\partial r} = \frac{D n_0 R}{r^2}$$

Este resultado indica que el flujo de moleculas por difusión desde la celula depende del radio de celula R y no del R^2 que sería proporcional a su superficie. Este comportamiento cambia si consideramos otros mecanismos como por el ejemplo el transporte por la membrana.

Si consideramos ahora el flujo hacia la superficie de la celula, asumimos la fuente muy alejada tenemos que $n(r_1 = \infty) = n_0$, mientras que $n(r_2 = R) = 0$. En este ultimo caso, estamos considerando que cuando la particula alcanza la superficie de la celula queda atrapada por esta.

$$i = 4\pi D\frac{n_0 - 0}{\left(0 - \frac{1}{R}\right)} = -4\pi D n_0 R \qquad y \quad n(r) = \frac{-4\pi D n_0 R}{4\pi D r} + cte$$

Además aplicando la condición $n(r_1 = \infty) = n_0$:

$$n(\infty) = \lim_{r\to\infty}\frac{-n_0 R}{r} + cte = n_0 \quad \Rightarrow cte = n_0$$

$$n(r) = n_0\left(1 - \frac{R}{r}\right) \quad \Rightarrow \quad J_{nr} = -D\frac{\partial n(r)}{\partial r} = -\frac{D n_0 R}{r^2}$$

Obtenemos una relación similar respecto al radio R de la celula, solo cambia la dirección del flujo de particulas (atomos o moleculas).

Célula produciendo una sustancia:

Supongamos que la célula produce una sustancia a un ritmo constante Q por unidad de volumen, la cual abandona la célula por difusión a través de la membrana con un flujo J_n con constate de difusión D. En una primera aproximación supondremos que los poros no afectan el proceso difusivo.

Por la ecuación de continuidad y dado que estamos en condiciones estacionarias, el material que fluye a través de una superficie esférica de radio r debe ser igual al producido dentro de la esfera de radio r.

Dentro de la esfera:

$$4\pi r^2 J_n(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 Q \ \Rightarrow J_n(r) = \frac{Qr}{3}$$

Fuera de la esfera, r>R:

$$4\pi r^2 J_n(r) = \frac{4}{3}\pi R^3 Q \ \Rightarrow J_n(r) = \frac{QR^3}{3r^2}$$

Usando la ley de Fick $J_n(r) = -D\frac{dn(r)}{dr}$ obtenemos integrando:

$$r < R \quad \frac{dn(r)}{dr} = -\frac{Qr}{3D} \quad \Rightarrow n(r) = -\frac{Q}{6D}r^2 + b_1$$

$$r > R \quad \frac{dn(r)}{dr} = -\frac{QR^2}{3Dr^2} \quad \Rightarrow n(r) = \frac{QR^3}{3Dr} + b_2$$

Dado que cuando $r \to \infty$, $n(r) \to 0 \ \Rightarrow b_2 = 0$, además, en $r = R$ ambas soluciones deben coincidir:

$$-\frac{Q}{6D}R^2 + b_1 = \frac{QR^2}{3D} \quad \Rightarrow b_1 = \frac{QR^2}{2D}$$

$$r \leq R \quad n(r) = -\frac{Q}{6D}r^2 + \frac{QR^2}{2D}$$

$$r \geq R \quad n(r) = \frac{QR^3}{3Dr}$$

Hemos visto ejemplos con alta simetría, claramente más sencillos. Pero en los casos que no cuentan con dicha simetría resulta condición necesaria solucionar la ecuación de Laplace con condiciones de contorno.

Difusión con arrastre: relación de Einstein

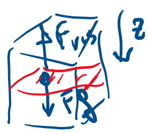
La difusión en fluidos puede ser relacionada a un proceso browniano, es decir, en ella las particulas de soluto distribuidas en un gas o liquido ejecutan un movimiento aleatorio producto de sus choques con los atomos o moleculas del fluido. Estos choques son los que permiten alcanzar el estado de equilibrio al homogeneizar la distribución de particulas. Supongamos que este movimiento es tambien afectado por una fuerza constante, como por ejemplo la debida al campo gravitatorio o un campo electrico uniforme. Si las particulas bajo consideración no estuviesen en el fluido, adquiririan una aceleración constante, pero en el interior del material los choques produciran que alcancen una velocidad media constante que llamamos de arrastre o de deriva (como en el modelo que discutimos de conductividad electrica). Einstein relaccionó esta velocidad con la viscosidad del fluido y con el coeficiente de difusión.

$$\vec{F} + \vec{F}_{vis} = m\vec{a}$$

$$F - \kappa\langle v\rangle = ma \quad con\ \kappa\ coeficiente\ de\ viscosidad$$

En equilibrio: $F - \kappa\langle v\rangle = 0$ y definimos la movilidad como el cociente $K = \frac{\langle v\rangle}{F} = \frac{1}{\kappa}$

Si consideramos a z como la dirección en la que se aplica la fuerza con sentido +z, y perpendicular a esta elegimos un plano. En un dt, el número de particulas que atravesarán el plano por unidad de area y t:



$$J_F = n(z,t)\langle v\rangle = n(z,t)\ KF$$

Dado que F es una fuerza constante, será conservativa y se le puede asociar una función potencial tal que:

$$F = -\frac{d\varphi}{dz} \quad o \ \ U = -Fz \ si\ \varphi(0) = 0$$

Como estamos en equilibrio térmico podemos escribir la probabilidad que una particula se encuentre en z con una velocidad determinada por su cantidad de movimiento.

$$P(T,z,1) = \frac{e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m} - Fz\right)}}{Z(T,z,1)} = \frac{e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m}\right)}\ e^{\beta Fz}}{Z(T,z,1)}$$

A partir de esta relación podemos encontrar el número de particulas por unidad de volumen:

$$n(z,t) = \frac{N}{V}\frac{e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m}\right)}}{Z(T,z,1)}e^{\beta Fz} = n(0,t)e^{\beta Fz}$$

Debido a esta fuerza de arrastre aparece un gradiente de concentración dado por:

$$\frac{\partial n(z,t)}{\partial z} = n(0,t)\beta F\, e^{\beta Fz} = F\beta\, n(z,t)$$

Pero este gradiente de concentración produce un flujo difusivo contrario de acuerdo a la 1era. Ley de Fick:

$$J_n = -D\frac{\partial n(z,t)}{\partial z} = -D\beta F\, n(z,t)$$

En el equilbrio: $|J_n| = |J_F|$

$$D\beta F\, n(z,t) = n(z,t)\, KF$$

$$D\beta = K \quad o \quad D = K/\beta = \frac{k_B T}{\kappa}$$

Si la fuerza de arrastre es la gravedad, y consideramos particulas esfericas de radio R, por la ley de Stokes: $\kappa = 6\pi\eta R$, desde donde llegamos a la la relación de Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}\ Relación\ de\ Einstein$$

Conociendo el coeficiente de difusión de la particula (átomo o molécula) en el fluido y la viscosidad de fluido es posible estimar el radio de la molecula y tambien su peso molecular $\rho = \frac{M}{V} = \frac{M}{\frac{4}{3}\pi R^3}$.

Estos temas pueden encontrarlos en el Hobbie.