

MODELOS MACROSCOPICOS  
DE REACCION Y DIFUSION\*

50

por

Diego Bricio Hernández

UNAM

CIMAT, Apdo. Postal 402  
36000 Guanajuato, Gto. México 1987.

\* Este artículo reúne dos conferencias dictadas por el autor, una el 09.04.87, dentro del ciclo "Las matemáticas en las ciencias químicas" (Depto. de Matemáticas, Fac. de Ciencias, UNAM), la otra el 24.05.87, dentro del Primer Congreso Nacional Estudiantil de Ciencias Químicas (Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Guadalajara)



## RESUMEN

En este trabajo se deducen las ecuaciones diferenciales parciales (y condiciones a la frontera asociadas) que modelan situaciones en que se dan reacción y difusión acopladas en un medio homogéneo. Se sigue una metodología consistente en a) plantear una ley de conservación y b) aplicar una ecuación constitutiva, para relacionar flujos y potenciales.

Las deducciones anteriores se efectúan de manera rigurosa, en el sentido de que se busca hacer explícitas las diferentes hipótesis que guían los planteamientos; sin embargo, el nivel matemático es elemental. En forma conciente se ha buscado evitar toda exageración en la formalización de los argumentos empleados, así como elegir la formulación más general posible.

Se estudian sistemas homogéneos, con un solo componente, estáticos y con flujo. También se incluyen diversas consideraciones de tipo geométrico que contribuyan a simplificar dichos modelos. Finalmente, en la última sección se mencionan algunas posibles extensiones y se describen los principales problemas a investigar con base en modelos de este tipo.

## CONTENIDO

1. Introducción	p. 4
2. Las ecuaciones constitutivas	p. 6
3. Las ecuaciones de conservación	p. 11
4. Las condiciones a la frontera	p. 17
5. Algunas consideraciones geométricas.	p. 22
6. Sistemas con flujo	p. 31
7. Posibles extensiones	p. 36
Bibliografía	p. 41

## 1. INTRODUCCION

Es frecuente en la práctica industrial que las transformaciones químicas se efectúen en equipos de gran tamaño, en los que no es realista suponer un mezclado perfecto. Por ello, un modelo matemático de una situación así debe tomar en cuenta la variación espacial de las propiedades de interés (concentración y temperatura, típicamente). El modo usual de proceder se puede describir en los siguientes términos:

Tomemos un dominio  $S \subset \mathbb{R}^3$  como representante del espacio físico. Siguiendo las pautas del Cálculo Diferencial e Integral de varias variables, dividamos  $S$  en subconjuntos ajenos

$$S_1, \dots, S_N \quad (1)$$

Por ejemplo, dicha partición puede lograrse mediante tres familias de planos paralelos, cada una de ellas otogonal a uno de los tres ejes coordinados. En ese caso cada  $S_i$  será un cubo, o bien la parte de un cubo que esté contenida en  $S$ . En general, podremos elegir (1) en modo arbitrario.

Para cada conjunto  $S_i$  de la partición (1), sea  $\text{diam}(S_i)$  su diámetro. Definamos la norma  $\delta$  de la partición (1) mediante

$$\delta := \max_{1 \leq i \leq N} \text{diam}(S_i), \quad (2)$$

número que supondremos es pequeño.

Ahora bien, podemos caracterizar un medio homogéneo mediante su composición química y su temperatura, suponiendo que se conozca el campo de velocidades con que fluye. Para simplificar más aún la presentación, supondremos además que hay un solo componente de interés para caracterizar la composición del medio.

una mayor regularidad de dichas funciones; típicamente supondremos que los perfiles de concentración y temperatura son dos veces continuamente diferenciables y que su variación temporal es al menos una vez diferenciable, con derivadas parciales  $\frac{\partial C}{\partial t}$  y  $\frac{\partial T}{\partial t}$  continuas.

Bajo estas condiciones y siguiendo la metodología que hemos descrito en [Hernández (1987)], adoptaremos ecuaciones constitutivas que, una vez integradas a leyes de conservación, darán lugar a las ecuaciones diferenciales antes mencionadas. Ciertamente, la adopción de ecuaciones constitutivas va precedida de una especificación de los fenómenos físico-químicos que serán considerados, lo cual haremos a continuación.

## 2. LAS ECUACIONES CONSTITUTIVAS

Supondremos que en la región de interés se dan los siguientes fenómenos:

- a) Difusión molecular,
- b) Difusión térmica, y
- c) Reacción química.

Más aún, supondremos que dichos fenómenos pueden describirse en los siguientes términos:

Sea  $\nabla$  el operador gradiente en las variables espaciales, mismo que aplicaremos a cada perfil de la propiedad  $X$  (concentración o temperatura, según sea el caso). Sea  $Y$  materia ( $m$ ) si  $X$  es concentración, energía ( $e$ ) si  $X$  es temperatura. Para cada vector unitario  $u \in \mathbb{R}^3$ , sea  $D_u X$  la derivada direccional de  $X$  en la dirección de  $u$ , es decir

$$D_u X = u \cdot \nabla X$$

La experiencia indica que el flujo  $j_u^Y$  de Y en la dirección u, por unidad de área, está determinado por  $D_u X$ . De hecho, se tienen efectos cruzados, en los que gradientes térmicos generan flujos de materia y recíprocamente, pero estos son efectos secundarios de menor intensidad que aquí ignoraremos; véase al respecto [Callen (1960)].

Así pues, supondremos dadas dos funciones  $\varphi, \psi: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ , tales que  $\varphi(D_u C)$  [resp.  $\psi(D_u T)$ ] da el flujo de materia [resp. energía] en un punto e instante dados, por unidad de área perpendicular a la dirección u del flujo. Debe cumplirse, por supuesto, que

$$\varphi(0) = 0, \quad \psi(0) = 0, \quad (1a)$$

pues es un hecho observado experimentalmente que no hay flujo ni de materia ni de energía en un medio uniforme (es decir, uno en el que los perfiles de concentración y temperatura sean constantes).

Más aún, otro hecho empíricamente comprobado es que los flujos de materia y energía se dan en el sentido en que disminuyen la concentración y la temperatura, respectivamente, por lo que  $\varphi$  y  $\psi$  deben ser estrictamente monótonas decrecientes.

Si suponemos, además, que son diferenciables, se tendrá que

$$\alpha_m := -\varphi'(0), \quad k_e := -\psi'(0) \quad (1b)$$

son dos números positivos. Dichas constantes se llaman, respectivamente, difusividad molecular y conductividad térmica.

Podemos combinar todo lo anterior diciendo que

$$\varphi(D_u C) = -\alpha_m D_u C + o(\|D_u C\|)$$

$$\psi(D_u T) = -k_e D_u T + o(\|D_u T\|),$$

de tal manera que podemos tomar

$$j_u^m = -\alpha_m D_u C \quad (2a)$$

$$j_u^e = -k_e D_u T \quad (2b)$$

si la concentración y la temperatura del medio no varían en forma demasiado pronunciada.

Las relaciones anteriores se conocen como Ley de Fick (2a) y Ley de Fourier (2b), y serán adoptadas como ecuaciones constitutivas para deducir las ecuaciones de conservación en la siguiente sección.

En cuanto al fenómeno químico, queda descrito en términos de:

- i) la expresión cinética
- ii) la entalpia de reacción,

pues todo fenómeno químico va acompañado de efectos térmicos además de los cambios de composición.

Para fijar las ideas, supongamos que se trata de una reacción química del tipo



y que la concentración  $C$  es la del reactivo  $A$ .

La expresión cinética correspondiente a (3) es una función  $r: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$  tal que

$r(C, T) :=$  tasa de transformación de  $A$  según (3) por  
unidad de volumen, si la concentración es  
 $C$  y la temperatura es  $T$ .

La forma más sencilla que puede tomar  $r$  es

$$r = k(T)C \quad (4a)$$

para una reacción de primer orden, donde

$$k(T) = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4b)$$

con A y E constantes físicas que dependen de la reacción en cuestión y R la constante general del estado gaseoso.

En general, r será una función no lineal de sus dos argumentos, que se obtiene por lo general del experimento. Por ejemplo, para sistemas catalíticos y algunos sistemas biológicos se obtienen expresiones del tipo de

$$r = \frac{k_1 C}{(1+k_2 C)^m}$$

o bien

$$r = \frac{k_2 C}{1+k_2 C+k_3/C}$$

donde m es un entero positivo y  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  son funciones del tipo de (4b).

En cuanto a los efectos térmicos asociados a (3), la termoquímica proporciona el concepto de entalpía de reacción, que es el cambio de entalpía asociado al cambio químico (3), o energía absorbida del medio circundante para que se dé dicho cambio químico. Se denota mediante el símbolo compuesto  $\Delta H_r$ .

Si  $\Delta H_r > 0$  y efectivamente se absorbe energía durante la reacción, se dirá que (3) es endotérmica; en caso contrario, se desprende energía durante la reacción y (3) se llamará exotérmica.

En todo lo que sigue supondremos conocida la entalpia de reacción y que no depende ni de la concentración ni de la temperatura. Esta simplificación no es demasiado grave; en cambio, es más discutible suponer que los coeficientes  $\alpha_m$  y  $k_e$  en (2) son constantes: es más realista suponer que con funciones de la concentración y de la temperatura, respectivamente.

Eso equivale a tomar  $\varphi: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$ ,  $\psi: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$ , de tal manera que  $\varphi(C, D_u C)$  [resp.  $\psi(r, D_u T)$ ] da el flujo de materia [resp. energía] en un punto e instante dados, por unidad de área perpendicular a la dirección  $u$ . Entonces, las ecuaciones (1) deben cambiarse por

$$\varphi(C, 0) = 0, \quad \psi(T, 0) = 0 \quad (5a)$$

para cualquier valor de  $C$  y  $T$ , y

$$\alpha_m := -\frac{\partial \varphi}{\partial y}(C, 0), \quad k_e := -\frac{\partial \psi}{\partial y}(T, 0), \quad (5b)$$

donde hemos denotado por "y" a la "segunda variable" del caso.

Para complicar las cosas aún más, hay medios en los que los fenómenos se dan en modo distinto en "cada dirección (medios anisotrópicos, en contraposición a los medios isotrópicos que hemos supuesto hasta ahora). Para dichos medios, las leyes de Fick y de Fourier (2) toman la forma

$$\vec{j}^m = -A_m \nabla C \quad (6a)$$

$$\vec{j}^e = -K_e \nabla T \quad (6b)$$

donde ahora  $\vec{j}^c$  y  $\vec{j}^e$  son campos vectoriales en  $S$ , mientras que  $A_m$  y  $K_e$  son tensores simétricos, a menudo diagonales; sólo son

escalares en el caso isotrópico y en general serán funciones de  $C$  y  $T$ , respectivamente.

A su vez, las relaciones (6) son aproximaciones lineales de

$$\vec{j}^m = \Phi(C, \nabla C) \quad (7a)$$

$$\vec{j}^e = \Psi(T, \nabla T) \quad (7b)$$

donde ahora  $\Phi$  y  $\Psi$  son funciones vectoriales definidas en  $\mathbb{R} \times \mathbb{R}^3$ , con  $\Phi(C, 0) = 0$ ,  $\Psi(C, 0) = 0$  de nuevo. Así pues, (5b) da lugar a

$$A_m := -\frac{\partial \Phi}{\partial y}(C, 0), \quad K_e := -\frac{\partial \Psi}{\partial y}(T, 0),$$

donde  $y$  denota ahora la "segunda variable" (vectorial)  $\nabla C$  y  $\nabla T$ , según el caso. Por supuesto, se cumple que

$$j_u^m = u \cdot \vec{j}^m, \quad j_u^e = u \cdot \vec{j}^e \quad (8)$$

Véase el libro [Bird et al (1961)] para las consideraciones físicas que subyacen al estudio de la difusión molecular. Asimismo, se recomienda [Lapidus-Amundson (1977)] para lo referente al estudio cinético de las reacciones químicas.

### 3. ECUACIONES DE CONSERVACION

Supongamos en todo lo que sigue que los conjuntos de la partición (1.1) son regiones con frontera lisa por tramos, sea  $B$  una cualquiera de dichas regiones, con la única restricción de que  $\partial B \subset S$ .

La cantidad total de A contenida en la región del espacio representada por B es

$$\iiint_B C(t,p) dV; \quad (1)$$

habiendo supuesto que  $\partial C/\partial t$  es continua, es claro que (1) es función derivable en t, con

$$\frac{d}{dt} \iiint_B C(t,p) dV = \iiint_B \frac{\partial C}{\partial t}(t,p) dV,$$

expresiones que dan la acumulación (positiva o negativa) de A en B.

A propósito, sabemos que A desaparece de la región B al tomar parte en la reacción (2.3), y desaparece con un tasa dada por

$$\iiint_B r(C(t,p), T(t,p)) dV \quad (2)$$

Por otra parte, A también desaparece de B al escaparse a través de la frontera  $\partial B$ ; la correspondiente tasa es

$$- \iint_{\partial B} \alpha_{m,n}^D C(t,p) dA, \quad (3)$$

donde  $n=n(p)$  denota el vector unitario normal a la superficie  $\partial B$  en p. Nótese que, en (3), hemos supuesto válida la ley de Fick (2.2a), lo cual supone un medio isotrópico, variaciones moderadas de la concentración, etc.

Podemos ahora aplicar el Teorema de Divergencia para obtener

$$\iint_{\partial B} \alpha_{m,n}^D C dA = \iiint_B \nabla \cdot (\alpha_m^D C) dV,$$

donde  $\nabla$  actúa únicamente sobre las variables espaciales. En consecuencia, la desaparición neta de A en la región B está dada por

$$\iiint_B \{r(C,T) - \nabla \cdot (\alpha_m \nabla C)\} dV$$

Por otro lado, la materia se conserva, por lo que debe cumplirse que

$$-\frac{d}{dt} \iiint_B C dV = \iiint_B \{r(C,T) - \nabla \cdot (\alpha_m \nabla C)\} dV$$

es decir,

$$\iiint_B \left\{ \frac{\partial C}{\partial t} - \nabla \cdot (\alpha_m \nabla C) + r(C,T) \right\} dV = 0, \quad (4)$$

cualquiera que sea B.

Podemos dividir ambos miembros de (4) entre el volumen de B, que tiende a 0 cuando  $\delta \rightarrow 0$  y luego tomar límite, para obtener que

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (\alpha_m \nabla C) - r(C,T) \quad (5)$$

vale en todo S.

Definamos ahora la entalpia específica (es decir por unidad de volumen) del sistema total como

$$h := \rho C_p T,$$

dónde  $\rho$  es la densidad y  $C_p$  el calor específico a presión constante de la mezcla, propiedades que supondremos constantes y conocidas.

Basta observar que la desaparición de entalpia por cuenta de la reacción (2.3) está dada por

$$\iiint_{\mathbf{B}} (\Delta H_r) r(C(t,p), T(t,p)) dV$$

y aplicar idéntico razonamiento al que llevó a (5) para obtener

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nabla \cdot (\alpha_e h) - \Delta H_r r(C, T),$$

es decir

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\alpha_e T) + \gamma r(C, T) \quad (6a)$$

donde

$$\alpha_e := \frac{k_e}{\rho C_p}, \quad \gamma := \frac{-\Delta H_r}{\rho C_p} \quad (6b)$$

$\alpha_e$  se llama la difusividad térmica del medio, y es el análogo energético de la difusividad molecular  $\alpha_m$ . Por otro lado, la constante  $\gamma$  es positiva para reacciones exotérmicas, negativa para las endotérmicas. De nuevo la ecuación diferencial para la temperatura vale en todo  $S$ , para cada  $t$ .

Si suponemos que las difusividades son constantes, las ecuaciones diferenciales anteriores dan lugar a

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \alpha_m \nabla^2 C - r(C, T) \quad (7a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_e \nabla^2 T + \gamma r(C, T) \quad (7b)$$

ambas válidas en todo  $\mathbb{R} \times S$ .

Por otro lado, interesa considerar comportamientos estacionarios, es decir, aquéllos en que las propiedades físicas no varían en el tiempo. Así pues, un perfil  $p \mapsto C(p)$ ,  $p \mapsto T(p)$  es estacionario si

$$\alpha_m \nabla^2 C = r(C, T) \quad (8a)$$

$$\alpha_e \nabla^2 T = \gamma r(c, T) \quad (8b)$$

ecuaciones diferenciales válidas en todo S.

En la práctica, conviene simplificar la descripción anterior, aligerando la notación mediante cambios de variable convenientes. Para este aspecto y otros igualmente importantes en relación con problemas de reacción y difusión, se recomienda consultar [Aris (1978)].

Por ejemplo, podemos seleccionar valores "característicos" del tiempo, la longitud, la temperatura y la concentración ( $t_0$ ,  $l$ ,  $T_0$  y  $C_0$ , respectivamente) y definir nuevas variables adimensionales poniendo

$$t := \frac{t}{t_0}, \quad x := \frac{x}{l}, \quad y := \frac{y}{l}, \quad z := \frac{z}{l} \quad (9a)$$

$$u := \frac{C}{C_0}, \quad v := \frac{T}{T_0}; \quad (9b)$$

de esta manera las ecuaciones diferenciales (7) se transforman, dando lugar a

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{P_e} \Delta u - \theta f(u, v) \quad (10a)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{1}{P_e} \Delta v + \beta \theta f(u, v), \quad (10b)$$

relaciones válidas en todo  $R \times S$ , donde seguimos denotando como  $S$  al resultado de transformar el dominio  $S$  original mediante la transformación (9a).

En las ecuaciones (10), además de la transformación (9) hemos utilizado la notación

$$\beta := \frac{C_o (-\Delta H_r)}{\rho C_p T_o}, \quad \theta := \frac{t_o r(C_o, T_o)}{C_o}$$

$$Pe^m := \frac{\ell^2}{\alpha_m t_o}, \quad Pe^e := \frac{\ell^2}{\alpha_e t_o}$$

además de llamarle  $\Delta$  al operador laplaciano en las nuevas coordenadas. También hemos definido la expresión cinética adimensional

$$f(u, v) := \frac{r(C_o u, T_o v)}{r(C_o, T_o)}$$

Los números adimensionales  $Pe^m$  y  $Pe^e$  se llaman números de Péclet (para el flujo de materia y de energía, respectivamente). Dichos números indican la importancia relativa de la difusión (térmica o molecular, según se trate): valores grandes del número de Péclet indican que la difusión es poca en relación con las dimensiones del sistema y los tiempos "característicos" elegidos. De ser así para ambas difusiones, el sistema (10) se vuelve, en el límite,

$$\dot{u} = -\theta f(u, v) \quad (11a)$$

$$\dot{v} = \beta \theta f(u, v), \quad (11b)$$

que consta de ecuaciones diferenciales ordinarias.

Bajo las condiciones subyacentes a (11), los perfiles serán uniformes y se tendrá un mezclado perfecto. El problema matemático de investigar la bondad de la aproximación de (10) mediante el modelo más sencillo (11) dista de ser trivial y requiere técnicas de perturbaciones singulares [Kevorkian-Cole (1981)].

La versión estacionaria de (10) es el sistema elíptico (en general no lineal)

$$\nabla u = \varphi(u, v) \quad (12a)$$

$$\nabla v = \psi(u, v) \quad (12b)$$

sobre el nuevo conjunto  $S$ , con las definiciones obvias de  $\varphi$  y  $\psi$ . Véase el artículo [Varma-Aris (1977)] para un estudio muy interesante basado precisamente en los modelos (10), (11) y (12).

#### 4. LAS CONDICIONES A LA FRONTERA

Las ecuaciones diferenciales parciales tienen, en general, una infinidad de soluciones, lo cual indica que todavía falta modelar algunos aspectos si es que se va a determinar un perfil de temperatura y uno de concentración para una situación, dada. En efecto, falta todavía especificar el modo en que el sistema interactúa con el mundo externo.

Para ello, supongamos como antes que  $\partial S$  es lisa por pedazos; sea  $G \subset \partial S$  un subconjunto abierto en la topología relativa, de tal manera que

$$\text{Area}(G) = \int_G dA.$$

Supongamos que en la vecindad de  $G$  se verifican los siguientes fenómenos:

a) La materia y la energía se difunden del interior de S hacia G, siguiendo las leyes (2.2).

b) A través de G se transmite el calor al medio circundante, por los mecanismos de convección y radiación; la materia no sale de S al exterior.

c) La sustancia A toma parte en una reacción en la superficie  $\partial B$ , con expresión cinética conocida  $r_s(C, T)$ .

Finalmente, supondremos que

d) La convección de energía hacia el exterior obedece la ley lineal de Newton; es decir, la tasa de flujo a través de G es

$$\iint_G h[T - T_{\text{ext}}] dA, \quad (1a)$$

donde  $h > 0$  es conocida. Análogamente, se transmite materia al exterior con una tasa de

$$\iint_G k_m [C(t, p) - C_{\text{ext}}] dA, \quad (1b)$$

donde  $k_m$  es conocida. Igualmente, tanto la concentración de A en el exterior ( $C_{\text{ext}}$ ) como la temperatura externa ( $T_{\text{ext}}$ ) se suponen conocidas y constantes.

Para formalizar el planteamiento de las condiciones a la frontera, sea  $\varepsilon > 0$  arbitrario y sea  $t \in \mathbb{R}$ . Para cada  $p \in G$ , sea  $n = n(p)$  la correspondiente normal unitaria dirigida hacia el exterior de S; sea  $L_p$  el segmento de recta dado por

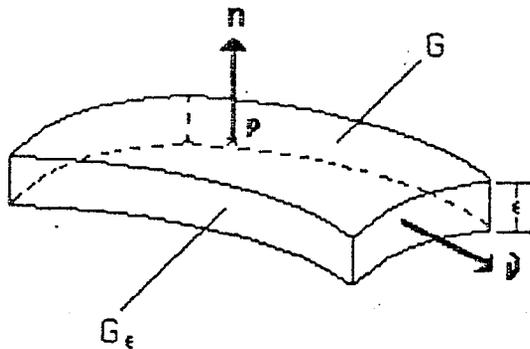
$$s \mapsto p - sn, \quad 0 \leq s < \varepsilon$$

Necesitamos que tanto  $C(t, \cdot)$  como  $T(t, \cdot)$  tengan límites a lo largo de estas rectas, de manera que podamos extenderlas hasta  $\partial S$  por continuidad; definamos entonces

$$C(t, p) := \lim_{s \downarrow 0} C(t, p - sn(p))$$

$$T(t, p) := \lim_{s \downarrow 0} T(t, p - sn(p))$$

Sea ahora  $G_\varepsilon$  el cilindro de altura  $\varepsilon$  apoyado sobre  $G$ , es decir



$$G_\varepsilon = \bigcup_{p \in G} U_{\varepsilon, p}$$

Por la cara interna del cilindro  $G_\varepsilon$  (puntos con  $s=\varepsilon$ ), entra materia a razón de

$$\iint_G -\alpha_{m,n} D_n C(t, p - \varepsilon n(p)) dA$$

unidades de masa por unidad de tiempo. En la cara externa (puntos con  $s=0$ ) se gasta materia por concepto de la reacción con una tasa de

$$\iint_G r_s(C(t, p), T(t, p)) dA$$

Análogamente, por la cara lateral  $[0, \varepsilon] \times \partial G$  se pierde materia a razón de

$$\int_0^\varepsilon \int_{\partial G} -\alpha_{m,\nu} D_\nu C(t, q) d\sigma ds$$

donde  $\nu$  es la normal unitaria exterior a dicha cara y  $d\sigma$  es el "elemento de arco" a lo largo de  $\partial G$ . Suponemos, desde luego, que  $\partial G$  es liso por tramos.

Por otro lado, en el interior de  $G_\varepsilon$  se consume  $A$  en la reacción, a razón de

$$\int_0^\varepsilon \iint_G r(C(t,q), T(t,q)) dA ds$$

Dado que la tasa de acumulación de A en  $G_\varepsilon$  es

$$\frac{d}{dt} \iiint_{G_\varepsilon} C(t,q) dV = \int_0^\varepsilon \iint_{\partial G} \frac{\partial C}{\partial t}(t,q) dV,$$

por la ley de la conservación de la materia debe cumplirse que

$$\begin{aligned} \int_0^\varepsilon \iint_{\partial G} \frac{\partial C}{\partial t}(t,q) dA ds &= \iint_G -\alpha_{m,n} D_n C(t,p) dA \\ &- \iint_G r_s(C(t,p), T(t,p)) dA + \int_0^\varepsilon \iint_{\partial G} \alpha_{m,n} D_n C(t,q) d\sigma ds \\ &- \int_0^\varepsilon \iint_G r(C(T,p), T(t,p)) dA ds - \iint_G k_m [C(t,p) - C_{ext}] dA \end{aligned}$$

Basta tomar el límite cuando  $\varepsilon \rightarrow 0$  para tener que

$$\iint_G [\alpha_{m,n} D_n C(T,p) + k_m [C(t,p) - C_{ext}] r_s(C(t,p), T(t,p))] dA = 0$$

cualquiera que sea  $G$ . Por lo tanto, dividiendo entre  $\text{Area}(G)$  y tomando el límite cuando  $\text{diam}(G) \rightarrow 0$  obtenemos que

$$\alpha_{m,n} D_n C + k_m C = k_m C_{ext} - r_s(C, T) \quad (2)$$

en  $\partial S$ .

De manera totalmente análoga, obtenemos la correspondiente relación para la temperatura, a saber:

$$k_e D_n T + h T = T_{ext} + \gamma_s r_s(C, T) \quad (3)$$

válida en  $\partial S$ ; aquí  $\gamma_s$  es el cambio de entalpia por cuenta de la reacción en la superficie.

Basta introducir de nuevo el cambio de variable (3.9) para obtener las condiciones a la frontera escritas en forma adimensional, es decir:

$$\frac{1}{B_i^m} \frac{\partial u}{\partial n} + u = u_{\text{ext}} + \vartheta_s f_s(u, v) \quad (4a)$$

$$\frac{1}{B_i^m} \frac{\partial v}{\partial n} + v = v_{\text{ext}} - \beta_s \vartheta_s f_s(u, v), \quad (4b)$$

válidas en el conjunto que resulta de transformar la frontera  $\partial S$  mediante la transformación (3.9a).

En estas últimas relaciones hemos denotado la derivada normal como  $\frac{\partial}{\partial n}$ ; en ellas aparecen los grupos adimensionales

$$\vartheta_s := \frac{r_s(C_o, T_o)}{k_m C_o} \quad \beta_s := - \frac{\gamma_s k_m C_o}{h T_o}$$

además de los dos números de Biot

$$B_i^m := \frac{\ell k_m}{\alpha_m} \quad B_i^e := \frac{\ell h}{\alpha^e}$$

y la expresión cinética adimensional

$$f_s(u, v) := \frac{r_s(C_o, u, T_o, v)}{r_s(C_o, T_o)}$$

Los números de Biot juegan un papel análogo al de los números de Péclet en la sección anterior. En este caso, se relacionan la difusión del interior hacia la superficie con las pérdidas hacia

el exterior por el mecanismo de convección, tomando en cuenta las dimensiones del sistema: números de Biot grandes indican una mayor rapidez del segundo fenómeno relativo al primero. En el límite cuando  $Bi \rightarrow \infty$ , las condiciones a la frontera (4) se transforman en:

$$u = u_{\text{ext}} + \theta_s f_s(u, v) \quad (5a)$$

$$v = v_{\text{ext}} - \beta_s \theta_s g_s(u, v) \quad (5b)$$

válidas en  $\partial G$ ; en el otro extremo ( $Bi = 0$ ), dichas condiciones se reducen a

$$\frac{\partial u}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial n} = 0 \quad (6)$$

y corresponden al caso en que el sistema está aislado del exterior.

Estas últimas condiciones a la frontera se denominan de Neumann y pueden ser más generales, digamos

$$\frac{\partial u}{\partial n} = p, \quad \frac{\partial v}{\partial n} = q \text{ en } G; \quad (6b)$$

las condiciones (5) se llaman de Dirichlet, que en su forma más clásica son del tipo

$$u = u_{\text{ext}}, \quad v = v_{\text{ext}} \text{ en } G.$$

Finalmente, las condiciones (4) se denominan mezcladas o de Robin. En su formulación clásica no aparece el término de reacción en la superficie; véase [Courant-Hilbert (1962)].

## 5. ALGUNAS CONSIDERACIONES GEOMETRICAS

En las secciones anteriores ha jugado un papel muy importante el que tengamos como representante del espacio físico a un dominio en

$\mathbb{R}^3$  con frontera lisa por pedazos. Así pues, hemos tratado exclusivamente con modelos tridimensionales, en términos de los cuales se han planteado algunos problemas de valores a la frontera.

Sin embargo, en la práctica son muy importantes los modelos de dimensión menor, pues son más simples y no por ello dejan de modelar adecuadamente muchas situaciones de interés. A continuación revisaremos el tipo de consideraciones que permiten simplificar la representación espacial, para reducir la dimensionalidad del modelo. Ilustraremos tales conceptos en relación con la geometría del cilindro, que es de gran importancia en la práctica industrial; por otro lado, las consideraciones hechas van mucho más allá de ese caso.

Sea entonces  $S$  un cilindro de radio  $a$  y altura  $L$ . Adoptemos un sistema de coordenadas cilíndricas, en el cual

$$S = \{(\rho, \varphi, z) : 0 \leq \varphi < 2\pi, 0 < z < L\}$$

por lo que

$$\partial S = C_a \times (0, L) + D_a \times \{0\} + D_a \times \{L\}$$

donde  $C_a$  es la circunferencia de radio  $a$ ,  $D_a$  es el disco cerrado del mismo radio y "+" denota "unión ajena".

Se pueden reescribir convenientemente las ecuaciones de conservación de las secciones 3 y 4, tomando en cuenta que

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

además de que

$$\frac{\partial}{\partial n} = \begin{cases} \frac{\partial}{\partial \rho} & \text{en } C_a \times (0, L) \\ \frac{\partial}{\partial z} & \text{en } D_a \times \{0\} \\ \frac{\partial}{\partial z} & \text{en } D \times \{L\} \end{cases} \quad (2a)$$

Sin embargo, el operador  $\nabla^2$  tiene coeficientes que se vuelven infinitos en  $\rho=0$  (el eje del cilindro), por lo que estrictamente hablando hay que excluir dicha parte del sistema. Por tal motivo, el eje del cilindro se vuelve parte de la frontera y hay que especificar condiciones adicionales ahí. De acuerdo con ello, la representación espacial considerada será

$$S = \{(\rho, \varphi, z) : 0 < \rho < a, 0 \leq \varphi < 2\pi, 0 < z < L\} \quad (3a)$$

con

$$\partial S = C_a \times (0, L) + D_a \times \{0\} + D_a \times \{L\} + \{0\} \times (0, L) \quad (3b)$$

donde  $O$  denota el origen del plano cartesiano.

Observemos que

$$\frac{\partial}{\partial n} = -\frac{\partial}{\partial \rho} \text{ en } \{0\} \times (0, L); \quad (2b)$$

ahí no hay ninguna interacción con el exterior que debamos incorporar en el modelo, por sí debemos garantizar que los perfiles de temperatura y concentración estén bien definidos y sean lisos, a pesar de la singularidad de los coeficientes del Laplaciano. Así pues, debemos restringirnos a soluciones de las ecuaciones de conservación que, además de satisfacer las condiciones a la frontera ( $\rho=a$ ), sean lisas en el eje central ( $\rho=0$ ): debemos pedir que  $\frac{\partial C}{\partial \rho}$  y  $\frac{\partial T}{\partial \rho}$  estén definidas en todo punto de la forma  $(0, \varphi, z)$ .

Desde un punto de vista físico y tomando en cuenta (2b), junto con las leyes de Fick y Fourier (2.2), si las derivadas parciales  $\frac{\partial C}{\partial \rho}(0, \varphi, z)$ ,  $\frac{\partial T}{\partial \rho}(0, \varphi, z)$  no se anulan, se está dando una transferencia de materia, energía hacia el eje central del cilindro, lo cual da como resultado una acumulación ahí y una eventual singularidad de los perfiles de concentración y/o temperatura. En efecto, y desde un punto de vista matemático, si dichas derivadas parciales no se anulan para algún  $(\varphi, z)$ , el perfil correspondiente tiene un "pico" en  $\rho=0$ . Por lo tanto, la condición natural a exigir en esta parte de la frontera es

$$\frac{\partial C}{\partial \rho}(t, 0, \varphi, z) = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial \rho}(t, 0, \varphi, z) = 0, \quad (4)$$

condición del tipo de Neumann.

Por añadidura, el uso de coordenadas cilíndricas requiere introducir una condición de periodicidad, so pena de incurrir en una mala especificación de los perfiles. Requerimos, entonces, que

$$C(t, \rho, 0, z) = C(t, \rho, 2\pi, z) \quad (5a)$$

$$T(t, \rho, 0, z) = T(t, \rho, 2\pi, z) \quad (5b)$$

para cualquier elección de  $(t, \rho, z)$ .

Con ánimo de simplificar estos modelos de transporte y reacción, a menudo se considera la "simetría cilíndrica" de un fenómeno: eso significa que los perfiles son independientes de la coordenada angular  $\varphi$ . En otras palabras, interesan sólo aquellos perfiles cuya restricción a cada una de las hojas

$$H_\varphi := \{(\rho, \varphi, z) : 0 < \rho < a, 0 < z < l\}$$

es la misma, cualquiera que sea  $\varphi \in [0, 2\pi]$ . Para esta situación,

el modelo matemático constituido por las ecuaciones diferenciales (3.7) se reduce a

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \alpha_m \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial C}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] - r(C, T) \quad (6a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_e \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial T}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + \gamma r(C, T) \quad (6b)$$

Del mismo modo, las condiciones a la frontera (4.2, 4.3) se reducen a

a) en el eje central del cilindro:

$$\frac{\partial C}{\partial \rho} = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial \rho} = 0 \quad (7a)$$

b) en la superficie lateral externa:

$$\alpha_m \frac{\partial C}{\partial \rho} + k_m C = k_m C_{\text{ext}} - r_s(C, T) \quad (7bm)$$

$$k_e \frac{\partial T}{\partial \rho} + hT = hT_{\text{ext}} + \gamma_s r_s(C, T) \quad (7be)$$

c) en la tapa inferior:

$$-\alpha_m \frac{\partial C}{\partial z} + k_m C = k_m C_{\text{ext}} \quad (7cm)$$

$$-k_e \frac{\partial T}{\partial z} + hT = hT_{\text{ext}} \quad (7ce)$$

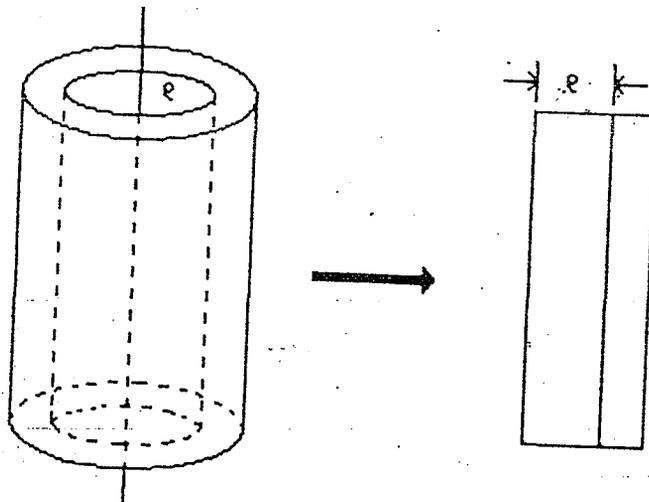
d) en la tapa superior:

$$\alpha_m \frac{\partial C}{\partial z} + k_m C = k_m C_{\text{ext}} \quad (7dm)$$

$$k_m \frac{\partial T}{\partial z} + hT = hT_{\text{ext}} \quad (7de)$$

Con ánimo de simplificar la presentación, hemos introducido la hipótesis de que la reacción superficial sólo ocurre en la superficie lateral del cilindro.

En términos geométricos, el paso del modelo tridimensional original a este nuevo modelo bidimensional se realiza identificando los puntos de cada sección  $C_\rho \times \{z\}$ , reduciéndola a un solo punto. En otras palabras, cada cilindro interno  $C_\rho \times [0, L]$  se reduce a una recta paralela al eje de S, y S mismo se reduce a una hoja  $H_\rho$ , digamos a  $H_0$ .



Otra simplificación que nos deja con un modelo bidimensional resulta cuando se supone que el cilindro es muy corto, de tal manera que los perfiles son constantes a lo largo de cada una de las fibras longitudinales del mismo,

$$F_{\rho, \varphi} := \{\rho, \varphi\} \times [0, L]$$

Para tales sistemas, interesan soluciones de las ecuaciones de transporte que no dependan de  $z$ , por lo que dichas ecuaciones se reducen a

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \alpha_m \left( \frac{\partial^2 C}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial C}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right) - r(C, T)$$

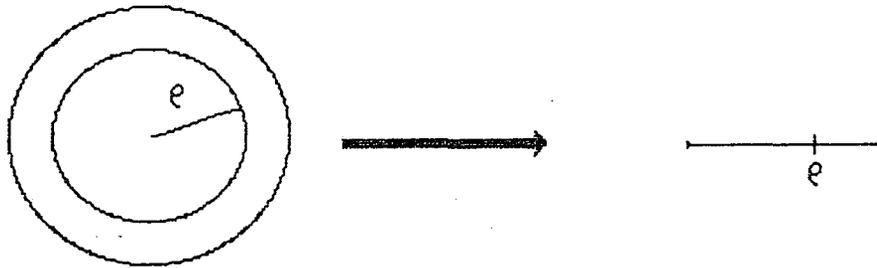
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_e \left( \frac{\partial^2 T}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial T}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} \right) + \gamma r(C, T)$$

Esta formulación simplificada debe conservar las condiciones de periodicidad (5), en tanto que las condiciones a la frontera que interesan son únicamente aquéllas que se aplican al eje central (7a) y a la superficie lateral del cilindro (7b).

En términos geométricos, se comprime cada una de las fibras  $F_{\rho, \varphi}$  a un punto, con lo que se puede hablar más bien de una placa circular que de un cilindro:



Se puede simplificar este modelo todavía más, cuando se sabe que hay simetría cilíndrica -es decir, los perfiles no dependen de  $\varphi$ . Para ello, basta comprimir cada uno de los círculos concéntricos  $C_\rho$  a un punto, según indica la figura siguiente:



De esta manera se obtiene una representación unidimensional, en la que intervienen las ecuaciones diferenciales

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \alpha_m \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial C}{\partial \rho} \right] - r(C, T)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_e \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial T}{\partial \rho} \right] + \gamma r(C, T),$$

junto con las condiciones a la frontera aplicables a  $\rho=0$ ,  $\rho=a$ , sin que se requieren las condiciones de periodicidad.

Alternativamente, se obtiene una representación bidimensional cuando el cilindro es muy ancho ( $a/L$  es muy grande), y además nos interesan únicamente los fenómenos que ocurren cerca de su eje. Se trata entonces como si fuera una pastilla de radio infinito o, más bien, una losa infinita de espesor  $L$ . Si, además, suponemos que los perfiles tienen simetría cilíndrica, llegamos de nuevo a las ecuaciones diferenciales (6), para  $\rho > 0$ ,  $0 < z < L$ . Si suponemos, por añadidura, que los perfiles son constantes en cada tapa

$$T_z := D_a x\{z\},$$

podemos reducir cada una de estas a un punto, que identificamos con el mismo  $z$ , para  $0 < z < L$ , con lo que llegamos a una representación unidimensional del tipo "losa gruesa". Las ecuaciones diferenciales correspondientes son

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \alpha_m \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - r(C, T) \quad (8a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_e \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \gamma r(C, T) \quad (8b)$$

y las condiciones a la frontera aplicables a esta situación no son otras que las (7c) y las (7d).

Otra situación en la que los perfiles dependen únicamente de la coordenada  $z$  es aquella en que el cilindro es muy esbelto ( $a/L$  es muy pequeño), caso en el que se habla más bien de una barra de longitud  $L$ . En tal caso se llega también a las ecuaciones (8), sujetas también a las condiciones a la frontera (7c), (7d). En particular, una barra aislada en los extremos ( $k_m=0$ ,  $h=0$ ) da lugar a las condiciones a la frontera

$$\frac{\partial C}{\partial z}(t, 0) = 0 \quad , \quad \frac{\partial C}{\partial z}(t, L) = 0 \quad (9)$$

Para ser exactos, en el caso del tubo esbelto, las ecuaciones (8) describen más bien la situación en que las sustancias en su interior no interactúan con el medio externo, igual que (9). Si hay una interacción también a lo largo del tubo la descripción correcta es

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \alpha_m \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - k_m (C - C_{ext}) - r(C, T) \quad (10a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_e \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - h(T - T_{ext}) + \gamma r(C, T) \quad (10b)$$

y no (8). ¿Por qué?

Resulta que al comprimir cada una de las tapas  $T_z$  hay puntos de  $\partial S$  que quedan en el interior de  $[0, L]$ , todos aquellos con  $0 < z < L$ . De hecho, hemos perdido "puntos a la frontera" y parte del fenómeno tendrá que ser contabilizado como si ocurriese en el interior del conjunto. Así pues, esta simplificación provoca alteraciones topológicas considerables y algo parecido puede decirse en cada uno de los casos anteriores, con excepción de la mera introducción de simetría cilíndrica en el modelo tridimensional original.

## 6. SISTEMAS CON FLUJO

En las secciones anteriores hemos siempre supuesto que los fenómenos de difusión y reacción se dan sin que haya flujo de fluidos. Sin embargo, lo usual en la práctica industrial es que los fluidos sean transportados a lo largo de tuberías, a través de equipos, etc., por lo que resulta de gran interés extender los conceptos anteriores a los sistemas con flujo.

Para ello es fundamental determinar el campo de velocidades en el fluido, lo cual se logra resolviendo las ecuaciones de la hidrodinámica. Estas son leyes de conservación (de momentum o impulso lineal) e incorporan ecuaciones constitutivas análogas a las (2.2), además de consideraciones geométricas del tipo de las hechas en la sección 5. Aquí supondremos ya resuelta la hidrodinámica de la situación bajo estudio y dado el campo de velocidades  $V: \mathbb{R} \times S \rightarrow \mathbb{R}^3$ , una función continuamente diferenciable en sus cuatro argumentos. Véase [Bird et al. (1961)], también [Chorin-Marsden (1979)] respecto al planteamiento y resolución de problemas en la hidrodinámica.

Bajo estas condiciones, las líneas de flujo son trayectorias del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias

$$\dot{p} = v(t, p), p(0) = p_0 \quad (1)$$

Para cada  $t \geq 0$  (al menos para  $t$  pequeño), este sistema induce una transformación  $T(t): S \rightarrow S$  dada por

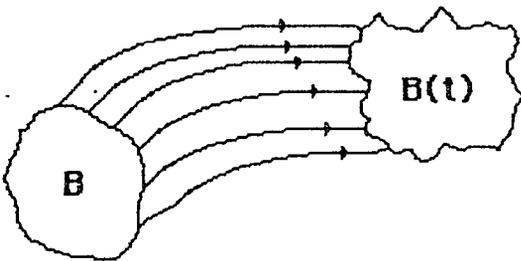
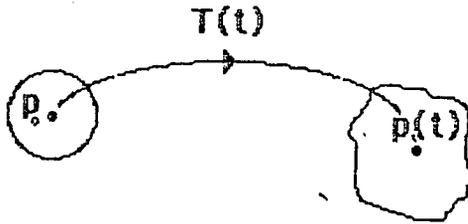
$$T(t)p_0 = p(t),$$

según la notación de (1). Dicha transformación  $T(t)$  transforma cualquier subdominio  $B \subset S$  en un dominio  $B(t)$ . El teorema de Liouville [Arnold (1978)] afirma que  $B(t)$  tiene el mismo volumen que  $B$ , es decir,  $T(t)$  tiene jacobiano 1. Por el teorema del cambio de variable en una integral,

$$\iiint_B C(t, T(t)p) dV = \iiint_{B(t)} C(t, p) dV, \quad (2)$$

lo cual indica que el contenido de materia en  $B$  permanece invariante bajo este flujo, para cualquier subdominio  $B$ .

Sea ahora  $B$  un subdominio de  $S$  con frontera lisa por pedazos y sea  $B(t)$  su imagen bajo el flujo  $T(t)$ , para  $t \geq 0$  dado. Igual que en la sección 3, el término de acumulación es



$$\frac{d}{dt} \iiint_{B(t)} C(t,p) dV,$$

que, en virtud de (2) y aplicando la regla de la cadena

$$\frac{d}{dt} C(t,p(t)) = \frac{\partial C}{\partial t}(t,p(t)) + V(t,p(t)) \cdot \nabla C(t,p(t))$$

-donde hemos tomado en cuenta (1)- se reduce a

$$\iiint_B \left[ \frac{\partial C}{\partial t} + v \cdot \nabla C \right] dV,$$

cuyo integrando está calculado en  $(t,p(t))$ . Aplicando de nuevo el Teorema de Liouville y el del cambio de variable, se obtiene el término de acumulación de materia en la forma

$$\iiint_{B(t)} \left\{ \frac{\partial C}{\partial t}(t,p) + V(t,p) \cdot \nabla C(t,p) \right\} dV \quad (3a)$$

Análogamente, el término de acumulación de energía (entalpía) no es otro que

$$\iiint_{B(t)} \rho C_p \left\{ \frac{\partial T}{\partial t}(t,p) + V(t,p) \cdot \nabla T(t,p) \right\} dV. \quad (3b)$$

En la literatura de Hidrodinámica y Fenómenos de Transporte [Bird et al (1961)] se acostumbra referirse a la expresión entre llaves en el integrando de (3a) o (3b) como la derivada sustancial (de  $C$  o  $T$ , según el caso) y se le denota como  $\frac{DC}{Dt}$  o  $\frac{DT}{Dt}$ . Así pues

$$\frac{D}{Dt} := \frac{\partial}{\partial t} + v \cdot \nabla$$

Una vez calculada la tasa de acumulación en el instante  $t$  (3) en el dominio  $B(t)$ , el resto de la deducción de las ecuaciones de transporte es la misma que ya se vio en la sección 3. La única modificación que arroja el considerar sistemas con flujo es que

debemos substituir la derivada substancial  $D/Dt$  dondequiera que aparezca la derivada parcial  $\partial/\partial t$ .

Así pues, la forma más general del modelo matemático ya construido (ecuaciones 3.5, 3.6) da lugar a

$$\frac{\partial C}{\partial t} + V \cdot \nabla C = \nabla \cdot (\alpha_m \nabla C) - r(C, T) \quad (4a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + V \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k_e \nabla T) + \gamma r(C, T), \quad (4b)$$

sin que se vean afectadas las condiciones a la frontera (4.2, 4.3).

Las ecuaciones diferenciales (4) pueden someterse a la transformación (3.9), obteniendo como resultado (para  $\alpha_m$ ,  $\alpha_e$  constantes)

$$\frac{\partial u}{\partial t} + w \cdot \nabla u = \frac{1}{P_e^m} \Delta u - \theta r(u, v) \quad (5a)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + w \cdot \nabla v = \frac{1}{P_e^e} \Delta v + \beta \theta r(u, v), \quad (5b)$$

donde

$$w := \frac{t_0}{\ell} V,$$

de nuevo un sistema de ecuaciones diferenciales parciales no lineales de tipo parabólico. En el caso estacionario, desaparecen las derivadas parciales con respecto al tiempo, obteniendo así el sistema elíptico

$$\frac{1}{P_e^m} \Delta u - w \cdot \nabla u = \theta r(u, v) \quad (6a)$$

$$\frac{1}{P_e^e} \Delta v - w \cdot \nabla v = \beta \theta r(u, v), \quad (6b)$$

a resolverse sujeto a las condiciones a la frontera (4.4).

Para valores grandes de los números de Péclet se obtiene el caso límite

$$w \cdot \nabla u = -\theta r(u, v) \quad (7a)$$

$$w \cdot \nabla v = \beta \theta r(u, v), \quad (7b)$$

un sistema hiperbólico de primer orden. En caso de que los números de Biot sean grandes, el sistema (7) debe resolverse junto con las condiciones a la frontera en su forma límite de Dirichlet (4.5). Si alguno de los dos números de Biot "no es muy grande", entonces no puede usarse la forma (7); en su lugar debemos resolver el sistema elíptico (6) en forma asintótica para valores grandes de los números de Péclet. El problema resultante es de perturbaciones singulares, véase [Kevorkian - Cole (1981)].

Análogas consideraciones se aplican al sistema (5), que para números de Péclet "grandes" puede substituirse por el sistema hiperbólico de primer orden

$$\frac{\partial u}{\partial t} + w \cdot \nabla u = -\theta r(u, v) \quad (8a)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + w \cdot \nabla v = \beta \theta r(u, v); \quad (8b)$$

compárese (8) con las ecuaciones diferenciales ordinarias (3.11) que resultan para sistemas sin flujo.

Es interesante considerar el caso particular de un sistema con reacción y difusión contenido en un tubo esbelto, con flujo paralelo al eje del tubo. Para números de Péclet grandes, las ecuaciones diferenciales que resultan son

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} = -r(C, T)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{AH_r}{\rho C_p} r(C, T)$$

Este modelo se ha estudiado mucho desde siempre. Recientemente se ha propuesto inclusive como alternativa a los modelos basados en la ley de Fick, para sistemas heterogéneos; simplemente se toma en cuenta que en dichos sistemas el perfil radial de velocidades no es constante, es decir,  $v = v(\rho)$ .

## 7. POSIBLES EXTENSIONES

En términos de los modelos construidos en las secciones anteriores se pueden resolver problemas de gran interés científico y tecnológico. Entre otros, mencionaremos los siguientes:

### Problema 1

Predecir el comportamiento dinámico del sistema.

### Problema 2

Determinar los posibles estados estacionarios del sistema.

### Problema 3

Establecer (o negar) la estabilidad de cada uno de dichos estados, y, en caso necesario

### Problema 4

Diseñar un sistema de control que garantice la estabilidad.

El problema 1 admite como datos los perfiles de concentración y temperatura en al menos un instante (digamos  $t=0$ ), junto con los diferentes parámetros del modelo elegido. A cambio de dichos datos, busca determinar la solución de las ecuaciones diferenciales del caso [digamos (3.10)] sujetas a las condiciones

apropiadas y tales que

$$u(0, \cdot) = \bar{u}, \quad v(0, \cdot) = \bar{v},$$

donde  $\bar{u}$  y  $\bar{v}$  son perfiles conocidos.

El problema de valores iniciales y a la frontera (PVIF) resultante admite o no solución. Si desea saber bajo qué condiciones hay una sola (existencia y unicidad). Además, se desea investigar la continuidad de la solución, con respecto a los datos del problema. Finalmente, se desea construir aproximaciones aceptables de la solución para un conjunto de datos.

La existencia y unicidad de soluciones del PVIF resultante es de la mayor importancia si se tiene en cuenta lo siguiente: subyace a todo el tratamiento que aquí hemos dado la hipótesis determinista de que hay un solo comportamiento dinámico para condiciones iniciales dadas; en otras palabras están determinados los perfiles en cada instante. Si no hay solución o hay más de una, el modelo correspondiente no refleja esta premisa básica y quizá no está adecuadamente planteado.

Por otro lado, los datos del problema (parámetros y perfiles) se determinan experimentalmente y por ello mismo están sujetos a errores de medición y otros. Sería desastroso que errores pequeños en los datos se tradujeran en errores grandes en las predicciones arrojadas por el modelo, de ahí la importancia de la continuidad de la solución con respecto a los datos. En cuanto a la construcción de la solución (o más bien, de aproximaciones a ella), su importancia es a todas luces evidente.

La literatura sobre ecuaciones en derivadas parciales contiene gran cantidad de material sobre los dos primeros puntos; véanse al respecto los dos volúmenes de [Courant - Hilbert (1962)]. En cuanto al tercero, se recomienda consultar la literatura sobre métodos aproximados (numéricos o no); por ejemplo [Finlayson (1978)].

El problema 2 presenta también dos aspectos: -----

- a) uno cuantitativo, que requiere relacionar el número de los posibles estados estacionarios con los diferentes parámetros del modelo, y
- b) Otro cuantitativo, que requiere construir aproximaciones aceptables a cada uno de dichos estados, para cada juego de valores de los parámetros.

De nuevo, para el segundo se recomienda consultar la literatura sobre métodos computacionales. En cuanto al primero, es parte de la matemática no lineal; para un tratamiento específico a los modelos de reacción y difusión, se recomiendan los artículos al respecto en el volumen [Lapidus - Amundson (1977)], así como [Aris (1975)].

El problema 3 es de gran importancia y su solución descansa en la de los primeros dos, al menos en sus aspectos cualitativos. Se trata de establecer si las perturbaciones en los perfiles se amplifican o si se atenúan con el paso del tiempo. Desde el punto de vista práctico, es común que los equipos industriales se diseñen para operar en algún estado estacionario, pero no faltan agentes externos fuera de nuestro control que los saquen de las condiciones de operación deseadas. Si hay estabilidad, eso no importa, pues las condiciones de diseño se restituyen por sí solos. Si nó, habrá que diseñar un sistema de control que estabilice las condiciones de operación deseadas. Al respecto, véanse [Perlmutter (1972)] y [Douglas (1972)].

Los modelos presentados aquí son sólo algunos del gran número que resultaría de tomar en cuenta u omitir cada uno de los siguientes aspectos, solos o en conjunto:

- i) Las propiedades ( $\rho$ ,  $C_p$ ,  $\Delta H_r$ , etc.) pueden ser función de la composición química y de la temperatura,

- ii) Puede haber pérdidas de calor por radiación, alimentación distribuida, etc.,
- iii) Los números de Péclet pueden tener diferentes órdenes de magnitud (lo mismo los de Biot),
- iv) Puede presentarse una gran variedad de geometrías,
- v) Interesa estudiar medios no necesariamente isotrópicos, quizá heterogéneos, con más de un componente de interés, etc.,
- vi) Es importante incorporar la hidrodinámica a los modelos,
- vii) No lo es menos el estudio del mezclado en presencia de agitación,

y pueden añadirse muchos más a la lista. De las extensiones que se incorporen resultará toda una familia de modelos, y cada uno de ellos puede utilizarse para plantear y resolver los cuatro problemas antes mencionados. Véase [Aris (1980)] para un estudio de una jerarquía de modelos de este tipo para un sistema de reacción y difusión específico.

Finalmente, conviene señalar que esta presentación enfatiza el enfoque basado en:

- a) Elegir una ley de conservación, y
- b) Relacionar flujos y potenciales mediante las ecuaciones constitutivas necesarias

para construir los modelos de un sistema dado con reacción y difusión. A la vez, se ha cuidado hacer explícitas las hipótesis que subyacen a una construcción dada.

Por otro lado, se ha ido directamente a las ecuaciones diferenciales, sin plantear primero la forma matemática de la ley de conservación correspondiente, antes de elegir las ecuaciones constitutivas. Una presentación de este tipo ciertamente habría puesto en evidencia la mayor jerarquía de las leyes de conservación sobre las ecuaciones constitutivas, pero no la adoptamos para centrar la atención de los lectores en las ecuaciones diferenciales como herramientas matemáticas útiles en el estudio de estas cuestiones.

## BIBLIOGRAFIA

ARNOLD, V. I., "Mathematical Methods of Classical Mechanics", Springer Verlag, New York, 1978.

ARIS, R., "The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts" (2 vols.), Clarendon Press, Oxford, 1975.

ARIS, R., "Mathematical modelling techniques". Pitman, London, 1978.

ARIS, R., "Hierarchies of models in reactive systems", pp. 1-36 of [Stewart et al (1980)].

BIRD, R. B., W. E. STEWART & E. N. LIGHTFOOT, "Transport Phenomena". John Wiley & Sons, New York, 1961.

CALLEN, H. B., "Thermodynamics", J. Wiley & Sons, New York, 1960.

CHORIN, A. J. & J. E. MARSDEN, "A Mathematical Introduction to Fluid Dynamics". Springer Verlag, New York, 1979.

COURANT, R. & D. HILBERT, "Methods of mathematical physics" (2 vols.), Interscience Publishers, New York, 1962.

DOUGLAS, J. M. "Process Dynamics and Control" (2 vols.). Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1972.

FINLAYSON, B. A., "The method of weighted residuals and variational principles", Academic Press, New York, 1978.

HERNANDEZ, D. B., "Differential equations as deterministic models in Science and Technology" (2 Parts), to appear in Int. J. Mathematical Education in Science and Technology (1977).

LAPIDUS, L. & N. R. AMUNDSON (eds.) "Chemical Reactor Theory", Prentice Hall, Englewood Cliffs NJ, 1977.

PERLMUTTER, D. D. "Stability of chemical reactors", Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1972.

STEWART, W. E., W. H. RAY & C. C. CONLEY, "Dynamics and modelling of reacting systems". Academic Press, New York, 1980.

VARMA, A. & R. ARIS, "Stirred pots and empty tubes", pp. 20-55 of [Lapidus-Amundson (1977)].

