

ANÁLISIS DE PROBLEMAS DE TRANSPORTE DE MASA Y REACCIÓN MEDIANTE FUNCIONES DE GREEN

ANALYSIS OF MASS TRANSPORT AND REACTION PROBLEMS USING GREEN'S FUNCTIONS

F. J. Valdés-Parada*, J. Alvarez-Ramírez y J. A. Ochoa-Tapia

*Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa,
Apartado Postal 55-534, 09340 México D.F., México.*

Recibido 10 de Septiembre 2007; Aceptado 31 de Octubre 2007

Resumen

Se presenta una metodología para resolver problemas típicos de transferencia de masa y reacción en ingeniería de las reacciones químicas en términos de funciones de Green. La idea fundamental consiste en invertir analíticamente un operador diferencial a partir de la solución de un problema de valor a la frontera asociado al problema original de transporte y reacción. La variable dependiente queda expresada en función de la solución de dicho problema asociado que es la función de Green. Entre las ventajas que presenta esta metodología son el suavizado de los errores de redondeo así como la incorporación en forma exacta de las condiciones de frontera. Un requisito indispensable para la aplicación de la metodología es que el operador diferencial sea autoadjunto. Para ilustrar la habilidad del método, se estudian problemas de difusión y reacción en una partícula catalítica involucrando cinéticas tanto lineales como no lineales; además se analiza el efecto de las resistencias externas a la transferencia de masa y se discute la aplicación a problemas de transporte no isotérmico, convectivo, en estado transitorio y multicomponentes. Las predicciones se comparan con las que resultan de la solución numérica mediante diferencias finitas. El análisis se lleva a cabo en términos de parámetros tanto numéricos (tiempo de cómputo, tamaño de malla) como de transporte (módulo de Thiele, número de Biot).

Palabras clave: transporte de masa y reacción, función de Green, diferencias finitas, métodos numéricos.

Abstract

A methodology to solve typical problems of mass transfer and chemical reaction engineering in terms of Green's functions is presented. The fundamental idea consists on analytically inverting a differential operator by means of the solution of a boundary value problem associated to the original transport and reaction problem. The dependent variable is expressed then as function of the solution of such associated problem, which is the Green's function. Among the advantages that this methodology presents are the smoothing of round-off errors as well as the exact incorporation of boundary conditions. A mandatory requirement for the application of this methodology is that the differential operator must be self-adjoint. To illustrate the potential of the method, diffusion and reaction problems are studied in a catalytic particle involving both linear and non-linear reaction kinetics; in addition, the effect of the external mass transfer resistances is analyzed and the application to non-isothermal, convective, transient and multicomponent problems is discussed. The predictions are compared with those resulting from the numeric solution using finite differences. The analysis is carried out in terms of both numeric (computer time, mesh size) and transport (Thiele modulus, Biot number) parameters.

Keywords: mass transport and reaction, Green's function, finite differences, numeric methods.

1. Introducción

En las últimas décadas, las necesidades de solución de problemas de valor a la frontera y de valor inicial en operaciones de diseño, análisis, optimización y control han llevado al desarrollo de algoritmos comerciales basados en esquemas numéricos de diferenciación (por ejemplo, colocación ortogonal, diferencias finitas y elemento

finito). La ventaja que ofrecen estos métodos es el transformar una ecuación diferencial en un sistema finito de ecuaciones algebraicas, el cual resulta más sencillo de manejar que la ecuación original. Por ejemplo, considere la siguiente ecuación diferencial ordinaria

$$\frac{d^2c}{dx^2} = f(x), \quad \forall x \in (0,1) \quad (1)$$

sujeta a las siguientes condiciones de frontera,

* Autor para la correspondencia: E-mail: iqfv@xanum.uam.mx
Tel. 58 04 46 48 ext 219, Fax 58 04 49 00

$$\text{En } x = 0, \frac{dc}{dx} = 0 \quad (2)$$

$$\text{En } x = 1, c = c_s \quad (3)$$

donde c_s es un valor constante y conocido. En los métodos numéricos arriba mencionados, se requiere satisfacer las ecs. (1)-(3) en un número finito (n) de nodos computacionales ($i = 1, \dots, n$), es decir

$$\left. \frac{dc}{dx} \right|_{i=1} = 0 \quad (4)$$

$$\left. \frac{d^2c}{dx^2} \right|_i = f(x_i), \quad \forall i = 2, \dots, n-1 \quad (5)$$

$$c(x_n) = c_s \quad (6)$$

En el método de diferencias finitas, el lado izquierdo de la Ec. (5) se expresa, a partir de expansiones en series de Taylor, como sigue

$$\left. \frac{d^2c}{dx^2} \right|_i = \frac{c_{i+1} - 2c_i + c_{i-1}}{(\Delta x)^2} + \mathbf{O}[(\Delta x)^2] \quad (7)$$

donde se ha preferido la nomenclatura simplificada $c_i = c(x_i)$. De la misma forma, el lado izquierdo de la Ec. (4) puede escribirse como

$$\left. \frac{dc}{dx} \right|_{i=1} = \frac{c_2 - c_1}{\Delta x} + \mathbf{O}(\Delta x) \quad (8)$$

Si bien las ecs. (7) y (8) son una representación exacta de la segunda y primera derivada de c con respecto a x , respectivamente; para poder trabajar con ellas es necesario despreñar los términos de orden $\mathbf{O}[(\Delta x)^2]$ y $\mathbf{O}(\Delta x)$. De esta forma, sustituyendo las ecs. (7) y (8) en las ecs. (4) y (5) y reorganizando las ecuaciones resultantes se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones algebraicas

$$-c_1 + c_2 = 0 \quad (9)$$

$$c_{i-1} - 2c_i + c_{i+1} = (\Delta x)^2 f_i, \quad \forall i = 2, \dots, n-1 \quad (10)$$

$$c_n = c_s \quad (11)$$

El cual puede resolverse usando métodos clásicos de inversión de matrices. Sin embargo, este tipo de métodos de aproximación no pueden fácilmente detener la propagación de los errores de aproximación, lo que reduce la exactitud de las soluciones numéricas. Además, si las condiciones de frontera no son del tipo Dirichlet, se suelen involucrar aproximaciones con un orden de error mayor que el usado en la ecuación diferencial, como se mostró arriba. Esto puede traer como consecuencia inestabilidades en las soluciones; para compensar este efecto, se suelen usar mallas computacionales refinadas o de tamaño variable. Lo cual puede resultar más costoso en términos de tiempo de cómputo y no siempre garantiza la convergencia del método.

En este trabajo se lleva a cabo la solución de problemas de valor a la frontera comúnmente encontrados en ingeniería de las reacciones químicas en términos de funciones de Green. La idea fundamental de esta metodología consiste en invertir

(analíticamente) un operador diferencial autoadjunto que permite expresar la solución como una ecuación integral donde las condiciones de frontera (ya sean de Dirichlet, Neumann o Cauchy) se incorporan de manera exacta. En la Sección 2 se expone detalladamente esta metodología.

Como lo ejemplifican Mishra y col. (1991), las aplicaciones de las funciones de Green pueden ir desde la ingeniería química hasta la dinámica cuántica. En ingeniería química, el uso de las funciones de Green puede remontarse al trabajo de Amundson y Schilson (1961), quienes estudiaron el transporte difusivo de masa en una esfera considerando una reacción de primer orden. Más tarde Denn y Aris (1965a, b y c) resolvieron sistemas de optimización a partir de funciones de Green, mostrando que esta metodología lleva a esquemas iterativos que reducen el trabajo computacional. Kesten (1969) aplicó esta metodología para predecir perfiles de concentración para la descomposición de amoníaco en una partícula catalítica esférica. Por su parte, Dixit y Tavlarides (1982) fueron los primeros en usar esquemas de iteración Newtoniana para resolver las ecuaciones no-lineales resultantes del problema de difusión y reacción en una esfera y en un cilindro infinito. Posteriormente Mukkavilli y col. (1987a y b) estudiaron la transferencia de masa bidimensional con reacción de primer orden en un cilindro imponiendo condiciones de frontera tipo Dirichlet y Cauchy. Resolvieron los problemas de valor a la frontera para calcular la función de Green mediante expansiones de funciones propias y propusieron una función de Green modificada para acelerar la convergencia de la serie en dos órdenes de magnitud. Adicionalmente, Mishra y col. (1994), estudiaron el problema de transporte difusivo-convectivo de masa en la combustión de flama de $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ a partir de funciones de Green.

El efecto estabilizador que proporciona la solución mediante funciones de Green fue aprovechado por Axelsson y Gololobov (2003), quienes propusieron combinar métodos de diferenciación centrada con el método de funciones de Green para problemas de difusión-convección, alcanzando convergencias de segundo orden. Más aún, Alvarez-Ramírez y col. (2007) recientemente mostraron que al aplicar el método de funciones de Green en puntos discretos, es posible recuperar las fórmulas de diferencias finitas involucrando un factor de corrección en las condiciones de frontera que mejora el funcionamiento del método de diferencias finitas. Además, dado que el método de diferencias finitas es un caso particular del método de elemento finito, es posible concebir a las funciones de Green como funciones de peso que son la base de los métodos de aproximación de residuos ponderados (Galerkin, Elemento finito, Elemento a la frontera, entre otros). A su vez, esto permite extender la aplicación de la metodología aquí propuesta a dominios que involucren geometrías

complicadas, lo cual probablemente traiga como consecuencia el uso de funciones de Green más complicadas que las aquí usadas.

El trabajo está organizado como sigue: en la Sección 2, se exponen las ideas clave sobre la solución de problemas de valor a la frontera a partir de funciones de Green. En la Sección 3, se presentan algunos ejemplos de aplicación de la metodología. Estos ejemplos tratan sobre el transporte de masa considerando cinéticas de reacción tanto lineales como no lineales, además se analiza el efecto de incorporar o no resistencias externas a la transferencia de masa. Los problemas se estudian en coordenadas rectangulares y curvilíneas y se comparan con las correspondientes soluciones analíticas (cuando es posible) y numéricas mediante diferencias finitas. El análisis se centra en la influencia de parámetros macroscópicos, como son el número de Biot y el módulo de Thiele, en la velocidad de convergencia de la solución. Además, se explica la aplicación de la metodología aquí propuesta a problemas más complicados como son, transporte no isotérmico, convectivo, en estado transitorio y en sistemas multicomponentes.

2. Metodología.

Considere la siguiente ecuación diferencial,

$$\frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dc(x)}{dx} \right) = x^m R(x, c(x)), \forall x \in (0,1) \quad (12)$$

donde c es la concentración molar del reactivo en una partícula catalítica cuya geometría está determinada por la variable m , de manera que $m = 0$ corresponde a una placa, $m = 1$ a un cilindro y $m = 2$ a una esfera. Para simplificar el problema se supuso que los cambios importantes ocurren en una sola dirección (x). El término fuente R en el lado derecho de la Ec. (12) se refiere a la velocidad de consumo de reactivo, la cual es, en general una función dada de c . La ecuación diferencial (12) está sujeta a las condiciones de frontera (2) y (3), siendo c_s el valor de la concentración en la superficie externa de la partícula, la cual se supone conocida.

Asociado a este problema de valor a la frontera, se propone el siguiente (ver Apéndice)

$$\frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dG(x, x_0)}{dx} \right) = \delta(x_0 - x), \forall x \in (0,1) \quad (13)$$

$$\text{En } x = 0, \frac{dG(x, x_0)}{dx} = 0 \quad (14)$$

$$\text{En } x = 1, G(x, x_0) = 0 \quad (15)$$

En la Ec. (13), $G(x, x_0)$ es la función de Green y $\delta(x_0 - x)$ es la función delta de Dirac, definida como

$$\delta(x_0 - x) = \delta(x - x_0) = \begin{cases} 0, & x \neq x_0 \\ \infty, & x = x_0 \end{cases} \quad (16)$$

Note que las condiciones de frontera (14) y (15) son las versiones homogéneas de las

condiciones (2) y (3). Por otro lado, del cálculo diferencial se sabe que

$$\frac{d}{dx} \left(x^m \frac{du}{dx} v \right) = v \frac{d}{dx} \left(x^m \frac{du}{dx} \right) + \frac{dv}{dx} \left(x^m \frac{du}{dx} \right) \quad (17)$$

$$\frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dv}{dx} u \right) = u \frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dv}{dx} \right) + \frac{du}{dx} \left(x^m \frac{dv}{dx} \right) \quad (18)$$

Restando a la Ec. (17) la Ec. (18) y sustituyendo $u \rightarrow c$ y $v \rightarrow G$ se obtiene

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dc(x)}{dx} \right) G(x, x_0) \\ & - \frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dG(x, x_0)}{dx} \right) c(x) \\ & = \frac{d}{dx} \left[x^m \left(\frac{dc(x)}{dx} G(x, x_0) - \frac{dG(x, x_0)}{dx} c(x) \right) \right] \end{aligned} \quad (19)$$

La cual en su forma general,

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dx} \left(p(x) \frac{dc(x)}{dx} \right) G(x, x_0) \\ & - \frac{d}{dx} \left(p(x) \frac{dG(x, x_0)}{dx} \right) c(x) \\ & = \frac{d}{dx} \left[p(x) \left(\frac{dc(x)}{dx} G(x, x_0) - \frac{dG(x, x_0)}{dx} c(x) \right) \right] \end{aligned} \quad (20)$$

se conoce como la forma diferencial de la identidad de Lagrange (Haberman, 2004). El resultado de integrar la identidad de Lagrange es la llamada fórmula de Green,

$$\begin{aligned} & \int_0^1 \frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dc(x)}{dx} \right) G(x, x_0) \\ & - \frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dG(x, x_0)}{dx} \right) c(x) \Big|_0^1 \\ & = \left[x^m \left(\frac{dc(x)}{dx} G(x, x_0) - \frac{dG(x, x_0)}{dx} c(x) \right) \right]_0^1 \end{aligned} \quad (21)$$

Sustituyendo los lados derechos de las ecuaciones que conforman los problemas de valor a la frontera para $c(x)$ y $G(x, x_0)$, permite expresar la Ec. (21) como

$$\begin{aligned} c(x_0) &= \frac{dG(x, x_0)}{dx} \Big|_{x=1} c_s \\ &+ \int_0^1 x^m R(x, c(x)) G(x, x_0) dx \end{aligned} \quad (22)$$

donde se empleó la siguiente propiedad de la función delta de Dirac $\int_0^1 y(x)\delta(x_0 - x)dx = y(x_0)$ (Greenberg, 1971). Por último, cambiando $x_0 \rightarrow x$ en cada término de la Ec. (22) da como resultado

$$c(x) = \frac{dG(x, x_0)}{dx_0} \Big|_{x_0=1} c_s + \int_0^1 x_0^m R(x_0, c(x_0))G(x, x_0)dx_0 \quad (23)$$

Note que en la ecuación anterior se ha impuesto que la función de Green sea simétrica, es decir $G(x_0, x) = G(x, x_0)$. De acuerdo a la Ec. (13), la función de Green es la respuesta en la posición x debida a una fuente concentrada en x_0 . La consecuencia de la condición de simetría es entonces que la respuesta en x debida a una fuente ubicada en x_0 es la misma que la respuesta en x_0 debida a una fuente concentrada localizada en x . Esta propiedad se conoce como reciprocidad de Maxwell y no es físicamente obvia. Más aún, a partir del segundo término en el lado derecho de la Ec. (23), se tiene que $G(x, x_0)$ refleja la influencia del término fuente en la Ec. (12) $[x_0^m R(x_0, c(x_0))]$ en x_0 sobre la concentración $c(x)$ en la posición x . Por su parte, el primer término en el lado derecho de la Ec. (23) muestra el efecto de la condición de frontera no-homogénea (3) sobre el perfil de concentración. Esto es atractivo desde el punto de vista físico, ya que la estructura de la Ec. (23) permite identificar fácilmente la influencia de la fuente y las condiciones de frontera en la solución. Más aún, desde un punto de vista matemático, la estructura de la Ec. (23) es también conveniente, ya que la solución se expresa como la suma de una solución particular que satisface las condiciones de frontera homogéneas (segundo término) y una solución homogénea que satisface las condiciones de frontera (primer término).

Por último, note que sí $R(x, c(x))$ es una función no-lineal de la variable dependiente $c(x)$, la Ec. (23) se convierte en una ecuación integral *no-lineal* expresada en términos de la función de Green, la cual se obtiene de resolver el problema *lineal* de valor a la frontera dado por las ecs. (13)-(15). La solución de este problema se presenta en el Apéndice; aquí solo se resumen los resultados en la Tabla 1 para sistemas coordenados rectangulares y curvilíneos. Note que las funciones de Green son el resultado de invertir el operador diferencial de difusión y son, por tanto, independientes de la expresión de velocidad de reacción en la Ec. (12). Además, a partir de los resultados de la Tabla 1, se obtiene que la derivada en el lado derecho de la Ec. (23) es la unidad. Para el caso en que R es una función no lineal, se deben usar esquemas numéricos de iteración como ha sido sugerido previamente (Denn y Aris, 1965a, b y c; Dixit y Tavlarides, 1982; Valdés-Parada y col. 2007). De hecho, sólo es

posible obtener soluciones analíticas para cinéticas de órdenes cero y uno. En la siguiente sección se analizan ejemplos usando cinéticas de primer orden y de tipo Langmuir-Hinshelwood, los resultados se comparan con los obtenidos con el método de diferencias finitas.

Tabla 1. Funciones de Green para el operador de difusión.

Geometría (m)	Función de Green
Rectangular ($m = 0$)	$G(x, x_0) = \begin{cases} x_0 - 1, & x < x_0 \\ x - 1, & x > x_0 \end{cases}$
Cilíndrica ($m = 1$)	$G(x, x_0) = \begin{cases} \ln(x_0), & x < x_0 \\ \ln(x), & x > x_0 \end{cases}$
Esférica ($m = 2$)	$G(x, x_0) = \begin{cases} 1 - x_0^{-1}, & x < x_0 \\ 1 - x^{-1}, & x > x_0 \end{cases}$

Desde un punto de vista práctico, la condición de frontera (3) es difícilmente útil, ya que la concentración del reactivo en la superficie de la partícula no es, en general, conocida *a priori*. En la mayoría de las aplicaciones, existen resistencias a la transferencia de masa en la superficie (Aris, 1975), por lo que la condición de frontera está dada por

$$\text{En } x = 1, -\frac{dc}{dx} = Bi(c(1) - c_f) \quad (24)$$

donde Bi es el número de Biot y c_f es el valor de la concentración en la fase fluida externa. Esta última puede calcularse a partir de las ecuaciones gobernantes del sistema de reacción, por ejemplo un reactor continuo tipo tanque agitado o bien un lecho empacado. Para los propósitos de este trabajo, se ha preferido suponer que c_f es conocida, dejando para trabajos posteriores el análisis de la influencia de los parámetros del sistema de reacción en la solución a partir de funciones de Green. La condición de frontera asociada para el problema de valor a la frontera de la función de Green es la siguiente

$$\text{En } x = 1, -\frac{dG(1, x_0)}{dx} = BiG(1, x_0) \quad (25)$$

Si siguiendo el procedimiento presentado en el Apéndice, se calcularon las funciones de Green presentadas en la Tabla 2 para $m = 0, 1$ y 2 . Note que, en este caso, las funciones de Green dependen del número de Biot. De hecho, si se toma el límite cuando $Bi \rightarrow \infty$, en los resultados de la segunda columna de la Tabla 2 se recuperan los resultados de la Tabla 1. Más aún, si se denotan a los resultados de la Tabla 1 como $G_1(x, x_0)$, todos los resultados en la Tabla 2 ($G_2(x, x_0)$), pueden resumirse mediante la siguiente expresión

$$G_2(x, x_0) = G_1(x, x_0) - Bi^{-1} \quad (26)$$

Es decir, para obtener los resultados de la Tabla 2, se debe substrair a cada resultado de la Tabla 1 el inverso del número de Biot. Por lo que para valores bajos de Bi ($Bi \ll 1$), la respuesta

debida al término de reacción química se retrasa con respecto a la respuesta que se obtendría si no existieran resistencias externas ($Bi \rightarrow \infty$), lo cual es el comportamiento esperado.

Dado que las condiciones de frontera (24) y (25) no son del tipo Dirichlet, la estructura de la solución debe modificarse. A partir de la fórmula de Green (Ec. (21)), no es muy complicado llegar al resultado deseado

$$c(x) = \int_0^1 [x_0^m R(x_0, c(x_0)) G(x, x_0)] dx_0 - BiG(1, x_0) c_f \quad (27)$$

De nuevo, puede demostrarse que en límite cuando $Bi \rightarrow \infty$, se recupera el resultado para el caso en que no hay resistencias externas a la transferencia de masa (Ec. (23)). En la siguiente sección se presenta la evaluación y discusión de estas soluciones.

Tabla 2. Funciones de Green para el operador de difusión considerando resistencias externas a la transferencia de masa.

Geometría (m)	Función de Green
Rectangular ($m = 0$)	$G(x, x_0) = \begin{cases} x_0 - 1 - Bi^{-1}, & x < x_0 \\ x - 1 - Bi^{-1}, & x > x_0 \end{cases}$
Cilíndrica ($m = 1$)	$G(x, x_0) = \begin{cases} \ln(x_0) - Bi^{-1}, & x < x_0 \\ \ln(x) - Bi^{-1}, & x > x_0 \end{cases}$
Esférica ($m = 2$)	$G(x, x_0) = \begin{cases} 1 - x_0^{-1} - Bi^{-1}, & x < x_0 \\ 1 - x^{-1} - Bi^{-1}, & x > x_0 \end{cases}$

3. Resultados y Discusión

En esta sección se muestra la habilidad del método de solución basado en funciones de Green a partir de algunos ejemplos típicos de transferencia de masa y reacción. Como se mencionó anteriormente, el método aquí planteado involucra un proceso iterativo para predecir los perfiles de concentración. En la literatura se han usado métodos de Newton o bien de punto fijo (Picard) para llevar a cabo esta operación; en otro trabajo hemos reportado detalladamente la implementación de estas técnicas para la solución de las ecuaciones integrales resultantes de esta metodología (Valdés-Parada y col., 2007).

Ejemplo 1. Consideremos el transporte isotérmico de masa por difusión en estado estacionario con cinética de primer orden en una partícula catalítica,

$$\frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dc(x)}{dx} \right) = x^m \Phi^2 c(x), \forall x \in (0, 1) \quad (28)$$

sujeta a las condiciones de frontera (2) y (3). De acuerdo a los desarrollos de la Sección 2, la solución de este problema de valor a la frontera es

$$c(x) = c_b + \int_0^1 [x_0^m \Phi^2 c(x_0) G(x, x_0)] dx_0 \quad (29)$$

donde $G(x, x_0)$ está dada en la Tabla 1. Como parámetro de comparación, se ha escogido el factor de efectividad η de la partícula, el cual se define como

$$\eta = \frac{\int_0^1 x_0^m R(x_0, c(x_0)) dx_0}{\int_0^1 x_0^m R(1, c(1)) dx_0} = \frac{(m+1)}{R(1, c(1))} \int_0^1 x_0^m R(x_0, c(x_0)) dx_0 \quad (30)$$

Dado que, en este caso, $R(x_0, c(x_0)) = \Phi^2 c(x_0)$, se pueden obtener expresiones analíticas para η (Aris, 1975),

$$m = 0 \quad \eta = \frac{\tanh(\Phi)}{\Phi} \quad (31)$$

$$m = 1 \quad \eta = \frac{2 I_1(\Phi)}{\Phi I_0(\Phi)} \quad (32)$$

$$m = 2 \quad \eta = \frac{3}{\Phi} \left[\frac{1}{\tanh(\Phi)} - \frac{1}{\Phi} \right] \quad (33)$$

La solución numérica de este problema se llevó a cabo usando diferencias finitas centradas para el operador de difusión. Las predicciones del factor de efectividad para determinados valores del módulo de Thiele se muestran en la Fig. 1 como función del número de nodos empleados en la malla computacional. Para mantener claridad en la presentación, sólo se muestran los resultados correspondientes a una placa y a una esfera ($m = 0$ y 2). Respecto a los resultados de la Fig. 1, se presentan los siguientes comentarios

- Las discrepancias entre las predicciones obtenidas usando diferencias finitas y funciones de Green son más evidentes en coordenadas cartesianas que en esféricas. En ambas geometrías, las mayores desviaciones se presentan para valores bajos del módulo de Thiele ($\Phi < 1.0$) y mallas computacionales pequeñas, es decir, usando menos de diez nodos.
- El hecho que la metodología aquí planteada ofrezca mejores resultados para valores bajos del módulo de Thiele es de esperarse, ya que en este caso el transporte difusivo domina sobre el consumo por reacción química. Dado que la función de Green es el resultado de invertir el operador de difusión, las predicciones a partir de esta metodología, reproducen en este caso los resultados de la solución analítica exacta al usar pocos nodos computacionales. Y como consecuencia, para valores elevados del módulo de Thiele, las mejoras con respecto a diferencias finitas son menos evidentes.
- La solución a partir de funciones de Green provee, en general, resultados aceptables para un amplio rango de valores del módulo de Thiele. De hecho, note que el usar mallas computacionales con cincuenta nodos computacionales es suficiente para obtener

errores de aproximación reducidos (del orden de 1% respecto a la solución exacta), lo cual es aceptable a menudo en aplicaciones prácticas.

En este ejemplo se ha estudiado el efecto de la reacción química y el tamaño de malla en la solución a partir de funciones de Green. En el siguiente ejemplo se estudiará el efecto de considerar las resistencias externas a la transferencia de masa.

Ejemplo 2. Consideremos ahora el transporte difusivo de masa con reacción química no lineal en una partícula catalítica con y sin resistencias externas a la transferencia de masa. En particular, se usará una expresión tipo Langmuir-Hinshelwood para la cinética de reacción. La ecuación diferencial gobernante es

$$\frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dc(x)}{dx} \right) = x^m \Phi^2 \frac{(1+\gamma)^2 c(x)}{(1+\gamma c(x))^2}, \forall x \in (0,1), \gamma > 0 \quad (34)$$

Sujeta a las siguientes condiciones de frontera

$$\text{En } x = 0, \quad \frac{dc(x)}{dx} = 0 \quad (35)$$

Sin resistencias externas a la transferencia de masa ;

$$\text{En } x = 1, c(x) = c_f \quad (36)$$

Con resistencias externas a la transferencia de masa

$$\text{En } x = 1, -\frac{dc}{dx} = Bi(c(1) - c_f) \quad (37)$$

La solución del problema es, de acuerdo a los desarrollos de la Sección 2,

$$c(x) = \int_0^1 \left[x_0^m \Phi^2 \frac{(1+\gamma)^2 c(x_0)}{(1+\gamma c(x_0))^2} G(x, x_0) \right] dx_0 + c_f \quad (38)$$

donde $G(x, x_0)$ está dada en las tablas 1 y 2 si se usa la condición de frontera (36) o (37), respectivamente. De hecho, ya que la condición de frontera (36) es el resultado de tomar el límite cuando $Bi \rightarrow \infty$ en la Ec. (37), las funciones de Green reportadas en la Tabla 2 pueden usarse para obtener los resultados de la Tabla 1 al hacer $Bi \rightarrow \infty$.

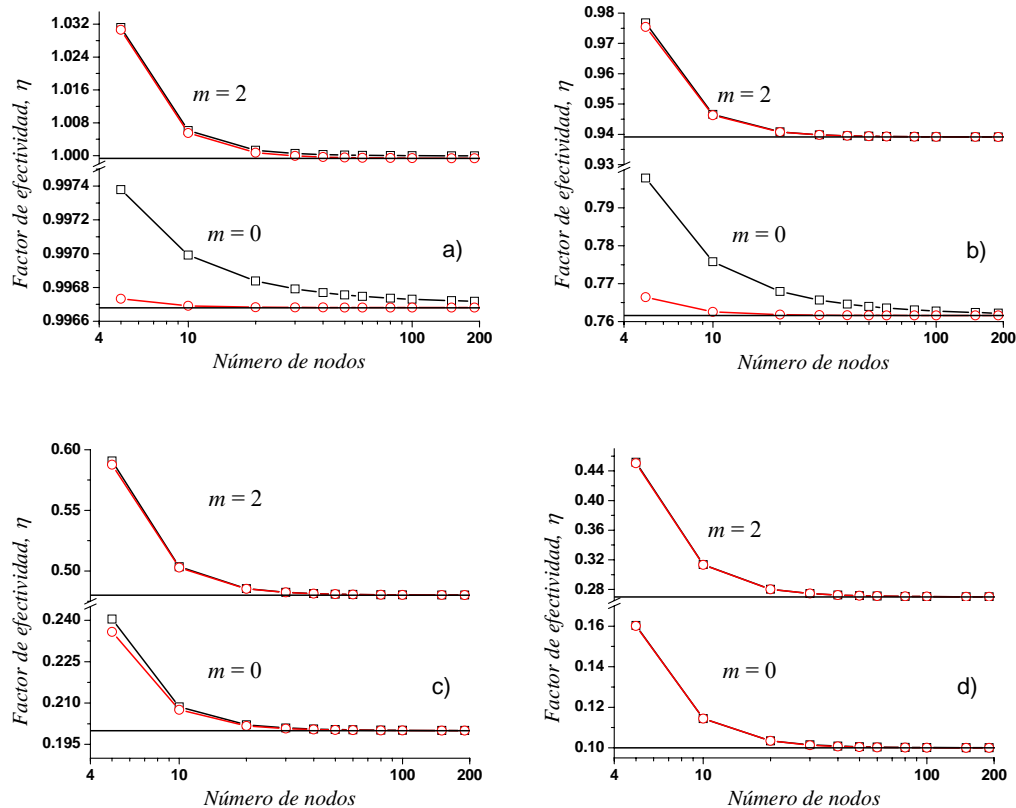


Fig. 1. Factor de efectividad vs. número de nodos para $R(x, c(x)) = \Phi^2 c(x)$ y a) $\Phi = 0.1$, b) $\Phi = 1.0$, c) $\Phi = 5.0$, d) $\Phi = 10.0$ mediante diferencias finitas ($-\square-$), funciones de Green ($-\circ-$) y usando la solución exacta ($—$).

Tabla 3: Tiempo de cómputo para la solución del Ejemplo 2, sin resistencias a la transferencia de masa, como función de Φ para $m = 0, 1$ y 2 usando diferencias finitas y funciones de Green.

Modulo de Thiele (Φ)	Tiempo de cómputo ($\times 10^{-7}$ seg)					
	Coordenadas rectangulares		Coordenadas cilíndricas		Coordenadas esféricas	
	FG	DF	FG	DF	FG	DF
0.1	0.73	37.30	0.25	0.73	0.48	3.91
0.5	0.23	142.00	0.23	2.69	0.48	3.91
1.0	0.48	106.00	0.23	5.38	0.23	3.66
2.0	1.47	8.55	0.73	2.94	0.50	5.61
3.0	1.47	1.95	0.73	1.45	1.47	3.41
4.0	1.22	0.73	0.48	1.72	1.45	4.16
5.0	1.22	0.48	2.67	1.22	1.47	2.69
6.0	1.47	0.48	2.45	1.95	1.47	3.91
7.0	1.47	0.48	2.44	0.73	1.47	1.47
8.0	1.45	0.25	2.44	1.22	1.47	1.22
9.0	5.61	0.48	2.44	0.48	1.47	0.97
10.0	5.63	0.25	3.17	0.23	1.70	0.73

FG = Funciones de Green; DF= Diferencias finitas.

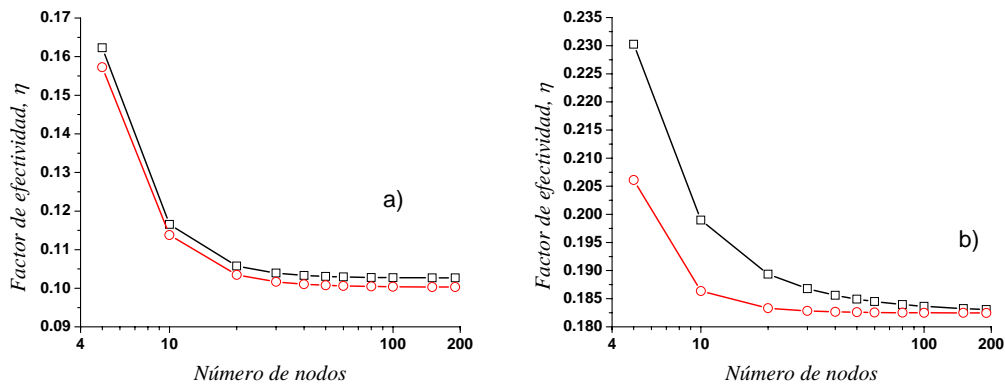


Fig. 2. Factor de efectividad vs. número de nodos para una cinética no lineal con $\Phi = 5$ y a) $Bi = 0.1$, b) $Bi = 10$ usando diferencias finitas (- □ -) y funciones de Green (- ○ -).

Como se mencionó anteriormente, el objetivo de este ejemplo es analizar el efecto del número de Biot y el tiempo de cómputo en los cálculos usando funciones de Green. Como lo muestra la Ec. (26), el tomar en cuenta las resistencias a la transferencia de masa se traduce en restar el inverso del número de Biot a los resultados de la Tabla 1, por lo que el programa de computadora desarrollado para llevar a cabo los cálculos del Ejemplo 1 tuvo que modificarse sólo en este aspecto. Sin embargo, para calcular el tiempo de cómputo, se desarrolló una rutina donde se resuelve el problema usando una cantidad variable de nodos hasta lograr independencia de este parámetro numérico. Esta operación se repitió 800 veces para posteriormente calcular el promedio de los tiempos de cómputo de cada corrida. Mediante esta rutina, se obtuvieron los resultados de la Tabla 3. Los cuales vienen de resolver el problema de valor a la frontera dado por las ecuaciones (34)-(36), es decir, sin considerar resistencias externas a la transferencia de masa en una placa, un cilindro y una esfera. Por conveniencia, se fijó $\gamma = 1$ en la Ec. (34), aunque se

obtendrían resultados similares para otros valores de γ .

De los resultados de la Tabla 3, se puede concluir que la solución del problema involucrando funciones de Green requiere un tiempo de cómputo significativamente menor que el de la solución mediante diferencias finitas para valores bajos del módulo de Thiele ($\Phi < 2$). Para valores mayores de Φ , tanto diferencias finitas como la solución usando funciones de Green requieren aproximadamente el mismo tiempo de cómputo. Esto se atribuye, al igual que en el ejemplo anterior, al efecto dominante de la velocidad de reacción sobre el mecanismo de difusión; de manera que las ventajas de la metodología aquí propuesta no son tan evidentes.

En la Fig. 2, se presentan las predicciones del factor de efectividad usando dos valores del número de Biot como función del tamaño de malla. En este caso hay una diferencia fundamental entre las formulaciones usando funciones de Green y diferencias finitas, en la primera el número de Biot se incluye en el cálculo de $G(x, x_0)$ (Ec. (26)) y la condición de frontera es incorporada en forma exacta

(es decir, sin necesidad de discretizar alguna derivada) en la solución; mientras que en el método de diferencias finitas este parámetro se incluye sólo en la expresión algebraica discretizada de la condición de frontera (37), la cual es una aproximación de segundo orden. A partir de los desarrollos de la Sección 2, es de esperarse que para valores bajos del número de Biot ($Bi < 1$), las diferencias entre las dos metodologías de solución sea más plausible, incluso para tamaños de malla del orden de cien nodos.

En general, los resultados anteriores muestran que, a pesar de que se debe realizar algo de trabajo analítico para calcular las funciones de Green, este tipo de formulación lleva a soluciones numéricas más exactas usando menores tamaños de malla. Desde un punto de vista computacional, esto ofrece la ventaja de reducir los tiempos de cómputo cuando se tienen requerimientos de soluciones masivas, como en los ciclos de optimización (Denn y Aris 1965a,b y c).

A su vez, esta metodología permite explorar problemas mas complicados como se muestra a continuación:

- *Difusión y reacción no isotérmica en una partícula catalítica.* En este caso se deben considerar las siguientes ecuaciones adimensionales de transporte de masa y energía (Aris, 1975),

$$\frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dc}{dx} \right) = x^m \Phi^2 R(c, T), \quad \forall x \in (0, 1) \quad (39)$$

$$\frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dT}{dx} \right) = -x^m \beta \Phi^2 R(c, T), \quad \forall x \in (0, 1) \quad (40)$$

donde β es el número de Prater. Si se imponen las siguientes condiciones de frontera,

$$\text{En } x = 0, \quad \frac{dT}{dx} = 0, \frac{dc}{dx} = 0 \quad (41)$$

$$\text{En } x = 1, \quad T = 1, c = 1 \quad (42)$$

se obtiene de combinar las ecs. (39) y (40) e integrar dos veces, la siguiente relación entre la temperatura y la concentración

$$T = 1 + \beta(1 - c), \quad \forall x \in [0, 1] \quad (43)$$

Si en las ecs. (39) y (40) $R(c, T) = c \exp\left(\frac{\gamma(T-1)}{T}\right)$,

se tiene entonces que resolver solamente la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dc}{dx} \right) = x^m \Phi^2 c \exp\left(\frac{\gamma\beta(1-c)}{1+\beta(1-c)}\right), \quad \forall x \in (0, 1) \quad (44)$$

en la ecuación anterior, γ es el número de Arrhenius. De acuerdo a los desarrollos de la Sección 2, no es muy complicado determinar que la solución de este problema está dada por

$$c(x) = 1 + \Phi^2 \int_0^1 \left[x_0^m c(x_0) \exp\left(\frac{\gamma\beta(1-c(x_0))}{1+\beta(1-c(x_0))}\right) G(x, x_0) \right] dx_0 \quad (45)$$

donde $G(x, x_0)$ está dada en la Tabla 1, ya que, a pesar que el lado derecho de la Ec. (44) es distinto al empleado en los ejemplos 1 y 2, el problema de valor a la frontera asociado con la función de Green sigue estando dado por las ecs. (13)-(15). La comparación de los factores de efectividad obtenidos a partir de la Ec. (45) con los que resultan del método de diferencias finitas se encuentra en el trabajo de Valdés-Parada y col. (2007). Mientras que el análisis para el caso en que el transporte difusivo se de preferentemente en la dirección radial y el convectivo en la axial fue presentado por Mukkavilli y col. (1987a y b).

- *Difusión y convección en un reactor tubular.* Las ecuaciones que gobiernan el transporte de masa en este sistema son

$$\frac{d^2 c(x)}{dx^2} - Pe \frac{dc(x)}{dx} = R(x, c(x)), \quad \forall x \in (0, 1) \quad (46)$$

$$\text{En } x = 0, \quad c(x) = c_{en} \quad (47)$$

$$\text{En } x = 1, \quad \frac{dc(x)}{dx} = 0 \quad (48)$$

en la Ec. (46), Pe es el número de Péclet y en la Ec. (47), c_{en} es la concentración a la entrada del sistema de reacción, la cual se supone conocida. Dado que el operador diferencial no es auto-adjunto, se debe multiplicar ambos lados de la Ec. (46) por un factor de integración (σ), el cual en este caso es $\sigma = e^{-Pex}$. De esta forma, la Ec. (46) puede reorganizarse como sigue

$$\frac{d}{dx} \left(e^{-Pex} \frac{dc(x)}{dx} \right) = e^{-Pex} R(x, c(x)), \quad \forall x \in (0, 1) \quad (49)$$

y el problema de valor a la frontera para la función de Green es por tanto,

$$\frac{d}{dx} \left(e^{-Pex} \frac{dG(x, x_0)}{dx} \right) = \delta(x_0 - x), \quad \forall x \in (0, 1) \quad (50)$$

$$\text{En } x = 0, \quad G(x, x_0) = 0 \quad (51)$$

$$\text{En } x = 1, \quad \frac{dG(x, x_0)}{dx} = 0 \quad (52)$$

Evidentemente, este problema de valor a la frontera difiere de los manejados hasta el momento en este trabajo. Sin embargo, siguiendo el método de solución presentado en el Apéndice, se llega a la siguiente expresión,

$$G(x, x_0) = \begin{cases} Pe^{-1} (1 - e^{-Pex}), & x < x_0 \\ Pe^{-1} (1 - e^{-Pex_0}), & x > x_0 \end{cases} \quad (53)$$

Note que, en el límite cuando $Pe \rightarrow 0$ (proceso predominantemente difusivo), la ecuación anterior se reduce a

$$G(x^*, x_0^*) = \begin{cases} x^* - 1, & x^* > x_0^* \\ x_0^* - 1, & x^* < x_0^* \end{cases} \quad (54)$$

La cual es idéntica a la Ec. (A.12). En la Ec. (54), $x^* = 1 - x$ y $x_0^* = 1 - x_0$. A partir de la Ec. (53) y de la fórmula de Green (Ec. (21)), se obtiene que la solución del problema de valor a la frontera descrito por las ecs. (46)-(48), está dada por

$$c(x) = c_{en} + \int_0^1 [e^{-Pe x_0} R(x_0, c(x_0)) G(x, x_0)] dx_0 \quad (55)$$

Con la cual se pueden obtener los correspondientes perfiles de concentración usando programas similares a los usados para resolver los ejemplos 1 y 2.

- *Transporte en estado no estacionario.* Considere el siguiente problema de valor inicial y a la frontera, constituido por la ecuación diferencial parcial

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{x^m} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^m \frac{\partial c}{\partial x} \right) - R(x, t, c(x)), \quad \forall x \in (0, 1) \quad (56)$$

$\forall t > 0$

Sujeta a las siguientes condiciones iniciales y de frontera

$$\text{Cuando } t = 0, \quad c = c_0(x), \quad \forall x \in [0, 1] \quad (57)$$

$$\text{En } x = 0, \quad \frac{dc}{dx} = 0, \quad \forall t > 0 \quad (58)$$

$$\text{En } x = 1, \quad c = c_s, \quad \forall t > 0 \quad (59)$$

donde c_0 es el valor de la concentración en todo el dominio al inicio y es, en general, función de la posición. La solución de este problema usando funciones de Green, puede llevarse a cabo de más de una manera; como lo muestra Haberman (2004) una alternativa consiste en definir un operador diferencial espacio-temporal $L \equiv \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{x^m} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^m \frac{\partial}{\partial x} \right)$, lo que da

lugar a funciones modificadas de Green dependientes de x y de t . El inconveniente de este esquema de solución es que las funciones de Green se expresan como series infinitas espacio-temporales, lo cual puede afectar al tiempo de cómputo, sobretodo para intervalos de tiempo donde se requiera una cantidad considerable de términos en las series. Por ello, se ha preferido presentar en este trabajo una alternativa que conserva la sencillez analítica de las funciones de Green hasta el momento obtenidas. Para esto, se introduce la siguiente función,

$$F(x, t, c(x)) = x^m \left[\frac{\partial c}{\partial t} + R(x, t, c(x)) \right] \quad (60)$$

que permite expresar a la Ec. (56) como sigue

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(x^m \frac{\partial c}{\partial x} \right) = F(x, t, c(x)), \quad \forall x \in (0, 1) \quad (61)$$

$\forall t > 0$

la cual es análoga a la Ec. (12), por lo que la solución está dada por

$$c(x) = \left. \frac{dG(x, x_0)}{dx_0} \right|_{x_0=1} c_s + \int_0^1 F(x_0, t, c(x_0)) G(x, x_0) dx_0 \quad (62)$$

O bien, ya que la función de Green corresponde a la reportada en la Tabla 1, la ecuación anterior se expresa, al sustituir la Ec. (60), como sigue

$$c(x) = \int_0^1 x_0^m \left[\frac{\partial c(x_0)}{\partial t} \right] G(x, x_0) dx_0 + \int_0^1 x_0^m [R(x_0, t, c(x_0))] G(x, x_0) dx_0 + c_s \quad (63)$$

Debido a que la rutina de solución involucra un proceso iterativo, el incluir la derivada temporal de la concentración en la Ec. (63) no constituye, en general, una complicación adicional en el método numérico de solución.

- *Sistemas multicomponentes.* Consideremos por último, el proceso de difusión-reacción en una partícula catalítica, donde se involucran varias especies químicas (c_i , $i = 1, \dots, n$), cada una satisfaciendo la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dc_i(x)}{dx} \right) = x^m \nu_i R(x, c_1(x), \dots, c_n(x)), \quad (64)$$

$\forall x \in (0, 1), i = 1, \dots, n$

donde ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i . Las ecuaciones (64) están sujetas a las siguientes condiciones de frontera

$$\text{En } x = 0, \quad \frac{dc_i}{dx} = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (65)$$

$$\text{En } x = 1, \quad c_i = c_{is}, \quad i = 1, \dots, n \quad (66)$$

En varias aplicaciones prácticas, de los n problemas de valor a la frontera arriba presentados, sólo un número m ($m \in [1, n]$) de ellos son independientes. De esta forma, las Ecs. (64)-(66) pueden expresarse como sigue

$$\frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dc(x)}{dx} \right) = x^m \nu R(x, c_1(x), \dots, c_n(x)), \quad (67)$$

$\forall x \in (0, 1)$

$$\text{En } x = 0, \quad \frac{dc}{dx} = 0 \quad (68)$$

$$\text{En } x = 1, \quad c = c_s \quad (69)$$

donde $c(x) = [c_1, c_2, \dots, c_m]^T$ y $\nu = [\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m]^T$. A las ecuaciones (67)-(69) se les debe agregar el conjunto de ecuaciones que relacionan las concentraciones de las especies dependientes con las independientes. La estructura del problema vectorial de valor a la frontera (67)-(69) es idéntica a la discutida en la Sección 2, por lo que su solución está dada por la siguiente ecuación vectorial algebraica

$$c(x) = \int_0^1 [x_0^m \nu R(x_0, c_1(x_0), \dots, c_n(x_0)) G(x, x_0)] dx_0 + c_s \quad (70)$$

O bien, para cada componente,

$$c_j(x) = \int_0^1 \left[x_0^m \nu_j R(x_0, c_1(x_0), \dots, c_n(x_0)) \right. \\ \left. G(x, x_0) \right] dx_0 + c_s, \quad j = 1, \dots, m \quad (71)$$

En otras palabras, el resultado es ahora un sistema de ecuaciones integrales acopladas no lineales, el cual puede resolverse mediante métodos iterativos de inversión de matrices. Cabe mencionar que en la Ec. (71), $G(x, x_0)$ está dada en los resultados de la Tabla 1 ya que el problema de valor a la frontera asociado para la función de Green es idéntico al expresado en las ecs. (13)-(15).

Por último, cabe mencionar que en todos los problemas que se abordaron en este trabajo, tanto el dominio como las fronteras no involucraron considerar ningún tipo de discontinuidad. Si este fuera el caso, debe tomarse en cuenta que la fórmula de Green [Ec. (21)] es el resultado de integrar la identidad de Lagrange [Ec. (20)]. De manera que si hubiese discontinuidades, se podría descomponer el dominio de integración en un número finito de subdominios en los cuales los integrandos fuesen continuos. Sin embargo, este tema sobrepasa los objetivos de este trabajo y serán abordados en trabajos futuros.

Conclusiones

En este trabajo se ha explorado la habilidad que tienen formulaciones integrales basadas en funciones de Green para proveer soluciones numéricas confiables de modelos de transporte de masa y reacción. Las simulaciones numéricas, ilustran que, comparado con el método clásico de diferencias finitas, la formulación integral ofrece mejores propiedades de convergencia bajo un rango considerable de valores de parámetros macroscópicos. De hecho, de acuerdo a los resultados de la Sección 3, se puede afirmar que con la metodología propuesta se obtienen predicciones aceptables del factor de efectividad usando, en general, menor número de nodos computacionales y, por tanto, menor tiempo de cómputo. Esto se debe principalmente a dos factores que son el suavizado de los errores de redondeo en el paso de integración y a la incorporación en forma exacta de las condiciones de frontera. Además, la estructura de la ecuación integral, ofrece una mejor comprensión, tanto física como matemática, de la solución de los problemas de valor a la frontera.

Agradecimientos

FJVP desea agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de posdoctorado otorgada a través del convenio 49705-Y.

Referencias

- Alvarez-Ramirez, J., Valdés-Parada, F.J., Alvarez, J., Ochoa-Tapia, J.A. (2007). A Green's function formulation for finite difference schemes. *Chemical Engineering Science* 62, 3083-3091.
- Amundson, N.R., Schilson, R.E. (1961). Intraparticle reaction and conduction in porous catalysts-I. Single reactions. *Chemical Engineering Science* 13, 226-236.
- Aris, R. (1975). *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*, Vol. I. Clarendon Press, Oxford.
- Axelsson, O., Gololobov S.V. (2003). A combined method of local Green's functions and central difference method for singularly perturbed convection-diffusion problems. *Journal of Computational and Applied Mathematics* 161, 245-257.
- Denn, M.M., Aris, R. (1965a). Green's Functions and Optimal Systems. Necessary Conditions and Iterative Technique. *Industrial and Engineering Fundamentals* 4, 7-16.
- Denn, M.M., Aris, R. (1965b). Green's functions and optimal systems. The gradient direction in decision space. *Industrial and Engineering Fundamentals* 4, 213-222.
- Denn, M.M., Aris, R. (1965c). Green's Functions and Optimal Systems. Complex Interconnected Structures. *Industrial and Engineering Fundamentals* 4, 248-257.
- Dixit, R.S., Tavlarides L.L. (1982). Integral analysis of Fischer-Tropsch synthesis reactions in a catalyst pellet. *Chemical Engineering Science* 37, 539-544.
- Greenberg, M.D. (1971). *Application of Green's Functions in Science and Engineering*. Prentice-Hall, New York.
- Kesten, A.S. (1969). An integral equation method for evaluating the effects of film and pore diffusion of heat and mass on reaction rates in porous catalyst particles. *AIChE Journal* 15, 128-131.
- Haberman, R. (2004). *Applied Partial Differential Equations*, 4th edition, Prentice Hall, USA.
- Mishra, M., Peiperl L., Reuven Y., Rabitz H., Yetter R.A., Smooke M.D. (1991). Use of Green's functions for the analysis of dynamic couplings: Some examples from chemical kinetics and quantum dynamics. *Journal of Physical Chemistry* 95, 3109-3118.
- Mishra M., Yetter R., Reuven Y., Rabitz H., Smooke M.D. (1994). On the role of transport in the combustion kinetics of a steady-state premixed laminar CO + H₂ + O₂ flame. *International Journal of Chemical Kinetics* 26, 437-453.
- Mukkavilli S., Tavlarides, L.T. & Wittmann, Ch.V. (1987a). Integral method of analysis for chemical reaction in a nonisothermal finite

cylindrical catalyst pellet-I. Dirichlet problem. *Chemical Engineering Science* 42, 27-33.

Mukkavilli S., Tavlarides, L.T. & Wittmann, Ch.V. (1987b) Integral method of analysis for chemical reaction in a nonisothermal finite cylindrical catalyst pellet-II. Robin problem. *Chemical Engineering Science* 42, 35-40.

Valdés-Parada, F.J., Sales-Cruz, M., Ochoa-Tapia, J.A., Alvarez-Ramirez, J. (2007). On Green's function methods to solve nonlinear reaction-diffusion systems. *Computers and Chemical Engineering, en prensa.*

Apéndice: Cálculo de la función de Green para el operador de difusión

En la literatura se han reportado diferentes métodos para calcular $G(x, x_0)$, entre las que destacan el método de variación de parámetros, el método de expansión en funciones propias así como la solución a partir de la función delta de Dirac (Greenberg, 1971; Haberman, 2004). En este trabajo se ha preferido la solución mediante la función delta de Dirac, debido a que permite calcular las funciones de Green a partir de un problema de valor a la frontera en relación directa con el problema original de valor a la frontera. Dicho problema se presentó en la Sección 2 en las ecs. (12), (2) y (3). Dado que la función de Green representa la respuesta en la posición x debida a una fuente concentrada en x_0 (lado derecho de la Ec. (12)), la ecuación diferencial asociada a $G(x, x_0)$ es

$$\frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dG(x, x_0)}{dx} \right) = \delta(x_0 - x), \quad \forall x \in (0, 1) \quad (A.1)$$

$m = 0, 1, 2$

Cuyas condiciones de frontera son las versiones homogéneas de las ecs. (2) y (3)

$$\text{en } x = 0, \quad \frac{dG(x, x_0)}{dx} = 0 \quad (A.2)$$

$$\text{en } x = 1, \quad G(x, x_0) = 0 \quad (A.3)$$

Las soluciones generales de la Ec. (A.1) para $x \neq x_0$ son, dependiendo del sistema coordenado, las siguientes

$$m = 0 \quad G(x, x_0) = \begin{cases} c_{1,0} + c_{2,0}x, & x < x_0 \\ c_{3,0} + c_{4,0}x, & x > x_0 \end{cases} \quad (A.4)$$

$$m = 1 \quad G(x, x_0) = \begin{cases} c_{1,1} + c_{2,1} \ln(x), & x < x_0 \\ c_{3,1} + c_{4,1} \ln(x), & x > x_0 \end{cases} \quad (A.5)$$

$$m = 2 \quad G(x, x_0) = \begin{cases} c_{1,2} - c_{2,2}x^{-1}, & x < x_0 \\ c_{3,2} - c_{4,2}x^{-1}, & x > x_0 \end{cases} \quad (A.6)$$

Al aplicar a las ecs. (A.4)-(A.6), las condiciones de frontera (A.2) y (A.3) resultan,

$$m = 0 \quad G(x, x_0) = \begin{cases} c_{1,0}, & x < x_0 \\ c_{4,0}(x-1), & x > x_0 \end{cases} \quad (A.7)$$

$$m = 1 \quad G(x, x_0) = \begin{cases} c_{1,1}, & x < x_0 \\ c_{4,1} \ln(x), & x > x_0 \end{cases} \quad (A.8)$$

$$m = 2 \quad G(x, x_0) = \begin{cases} c_{1,2}, & x < x_0 \\ c_{4,2}(1-x^{-1}), & x > x_0 \end{cases} \quad (A.9)$$

Como se puede notar, para completar las soluciones particulares, es necesario imponer dos condiciones de frontera adicionales; la primera viene del hecho de que el campo de concentración debe ser una función continua en todo el dominio, por lo que

$$\text{En } x = x_0, \quad G(x_0^-, x_0) = G(x_0^+, x_0) \quad (A.10)$$

La otra condición de frontera resulta de integrar la Ec. (A.1) desde $x = x_0^-$ hasta $x = x_0^+$

$$\left. \frac{dG(x, x_0)}{dx} \right|_{x=x_0^+} - \left. \frac{dG(x, x_0)}{dx} \right|_{x=x_0^-} = \frac{1}{x_0^m}, \quad m = 0, 1, 2 \quad (A.11)$$

Al aplicar las condiciones de frontera (A.10) y (A.11) a las ecs. (A.7)-(A.9), se obtienen las siguientes soluciones particulares,

$$m = 0 \quad G(x, x_0) = \begin{cases} x_0 - 1, & x < x_0 \\ x - 1, & x > x_0 \end{cases} \quad (A.12)$$

$$m = 1 \quad G(x, x_0) = \begin{cases} \ln(x_0), & x < x_0 \\ \ln(x), & x > x_0 \end{cases} \quad (A.13)$$

$$m = 2 \quad G(x, x_0) = \begin{cases} 1 - x_0^{-1}, & x < x_0 \\ 1 - x^{-1}, & x > x_0 \end{cases} \quad (A.14)$$

En la Fig. A-1, se muestran gráficas de estas soluciones para $x_0 = 0.5$. Es de notarse el incremento en la curvatura de la función de Green conforme se incrementa el valor de m . En esta figura se incluyen además los resultados obtenidos a partir de evaluar la siguiente expresión obtenida usando el método de expansión en funciones propias,

$$G(x, x_0) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-2\phi_n(x_0)\phi_n(x)}{\lambda_n}, \quad \forall m = 0, 1, 2 \quad (A.15)$$

En la ecuación anterior $\phi_n(x)$ y λ_n son las funciones y valores propios. Las funciones propias son $\phi_n(x) = \cos(\sqrt{\lambda_n}x)$, $\phi_n(x) = J_0(\sqrt{\lambda_n}x)$ y $\phi_n(x) = \text{sen}(\sqrt{\lambda_n}x)/x$ para $m = 0, 1$ y 2 , respectivamente. Los valores propios se obtienen de resolver las siguientes ecuaciones

$$m = 0 \quad \cos(\sqrt{\lambda_n}) = 0 \quad (A.16)$$

$$m = 1 \quad J_0(\sqrt{\lambda_n}) = 0 \quad (A.17)$$

$$m = 2 \quad \text{sen}(\sqrt{\lambda_n}x) = 0 \quad (A.18)$$

Para obtener los resultados de las gráficas en la Fig. A-1 se usaron 100 términos en la serie. Como puede notarse, ambos métodos proporcionan los mismos resultados, sin embargo, las ecs. (A.15) involucran calcular los valores propios de series

infinitas, mientras que las ecs. (A.12)-(A.14) son funciones por secciones que requieren un tiempo de

cómputo considerablemente menor para ser calculadas.

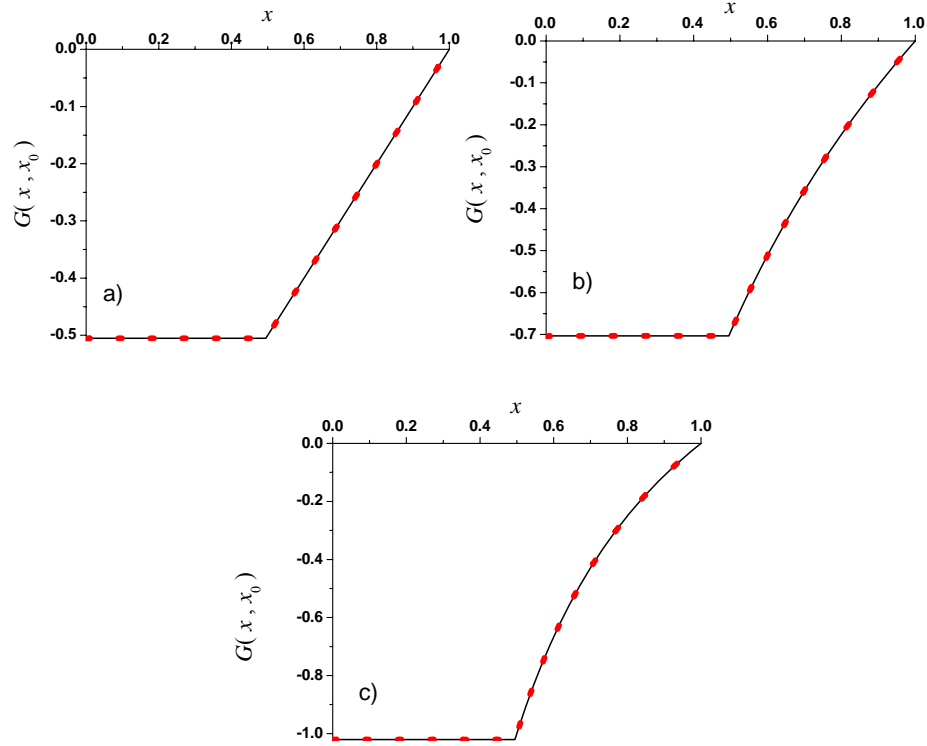


Fig. A-1. Función de Green para $x_0 = 0.5$ y a) $m = 0$, b) $m = 1$ y c) $m = 2$ usando el método de la delta de Dirac (—) y expansión en funciones propias (••••).