FÍSICA ESTADÍSTICA

Licenciatura en Física Médica

Curso 2024

Prof. Marisa A. Bab

AD Juan Pablo Tenti

Clase 19

DIFUSIÓN CON ARRASTRE: RELACIÓN DE EINSTEIN

La difusión en fluidos puede ser relacionada a un proceso browniano, es decir, en ella las partículas de soluto distribuidas en un gas o liquido ejecutan un movimiento aleatorio producto de sus choques con los átomos o moléculas del fluido.

Estos choques son los que permiten alcanzar el estado de equilibrio al homogeneizar la distribución de partículas.

Supongamos que este movimiento es también afectado por una fuerza constante, como por ejemplo la debida al campo gravitatorio o un campo eléctrico uniforme.

Si las partículas bajo consideración no estuviesen en el fluido, adquirirían una aceleración constante, pero en el interior del material los choques producirán que alcancen una velocidad media constante que llamamos de arrastre o de deriva (como en el modelo que discutimos de conductividad eléctrica).

Einstein relacionó esta velocidad con la viscosidad del fluido y con el coeficiente de difusión.

DIFUSIÓN CON ARRASTRE: RELACIÓN DE EINSTEIN

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

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

En equilibrio: $F - \kappa\langle v\rangle = 0$

Definimos la movilidad como el cociente $K = \frac{\langle v\rangle}{F} = \frac{1}{\kappa}$

Si consideramos que se aplica la fuerza en +z, y perpendicular a esta elegimos un plano.

En un dt, el número de partículas que atravesarán el plano por unidad de área y t:

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

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

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

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

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

DIFUSIÓN CON ARRASTRE: RELACIÓN DE EINSTEIN

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

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

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

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

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

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

DIFUSIÓN CON ARRASTRE: RELACIÓN DE EINSTEIN

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

Pero este gradiente de concentración produce un flujo difusivo contrario, de acuerdo con la primera Ley de Fick:

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

En el equilibrio:

$$|J_n| = |J_F|$$

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

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

DIFUSIÓN CON ARRASTRE: RELACIÓN DE EINSTEIN

Si la fuerza de arrastre es la gravedad, y consideramos partículas esféricas de radio R, por la ley de Stokes:

$$\kappa = 6\pi\eta R,$$

desde donde llegamos a la la relación de Einstein:

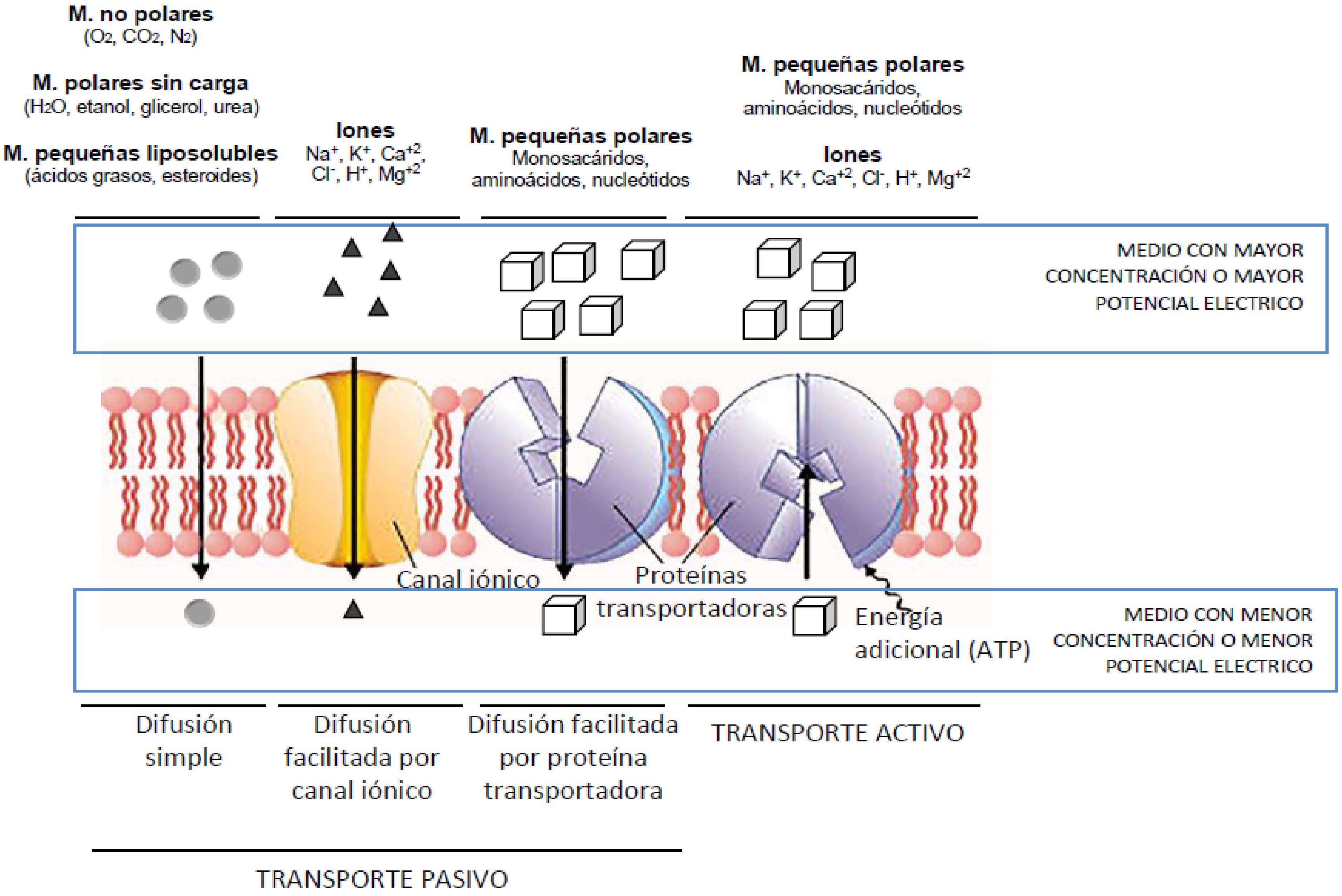
$$D \ = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \ \mathit{Relación\ de\ Einstein}$$

Conociendo el coeficiente de difusión de la partícula (átomo o molécula) en el fluido y la viscosidad de fluido es posible estimar el radio de la molecula y también su peso molecular:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{M}{\frac{4}{3}\pi R^3}.$$

- Estos temas pueden encontrarlos en el Hobbie.

MODELO DE TRANSPORTE PASIVO A TRAVÉS DE POROS EN UNA MEMBRANA CELULAR:



Según el tipo de ion o molécula el pasaje a través de la membrana se produce sin gasto de energía extra (la energía proviene de la propia sustancia y de su concentración) o por mecanismos que requieren de ella.

Cuando el proceso no consume energía adicional se denomina transporte pasivo

Si el proceso es dependiente de energía adicional (consume ATP) transporte activo.

El transporte pasivo puede tener lugar a través de la bicapa lipídica o a través de proteínas de la membrana.

El transporte activo solo puede darse a través de las proteínas.

MODELO DE TRANSPORTE PASIVO A TRAVÉS DE POROS EN UNA MEMBRANA CELULAR:

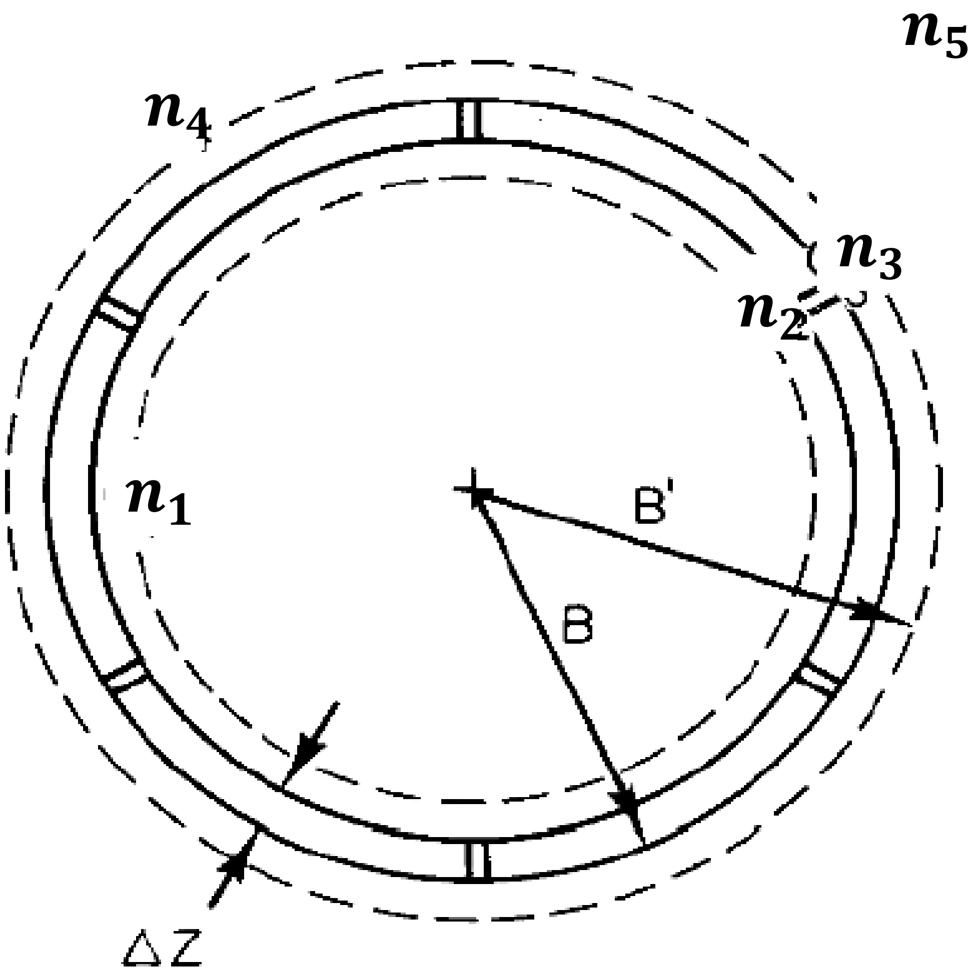
Centraremos la atención en el transporte pasivo por difusión simple.

Obtuvimos soluciones para casos de difusión en condiciones estacionarias y con alta simetría. Usemos estos resultados.

Consideremos un modelo de transporte a través de poros.

Sea B el radio de la célula, aproximada como esférica, Δz el espesor de la membrana que es atravesada por N_p poros cada uno de radio R_p.

Supongamos que a un radio r_1 dentro de la célula y distante del poro la concentración de la molécula considerada es n_1, en la cara interior del poro cilíndrico $(r = B)$ es n_2 y exterior $(r = B + \Delta z)$ es n_3, sobre una superficie esférica exterior pero cercana a la célula $(r = B')$ es n_4, y muy lejos n_5.



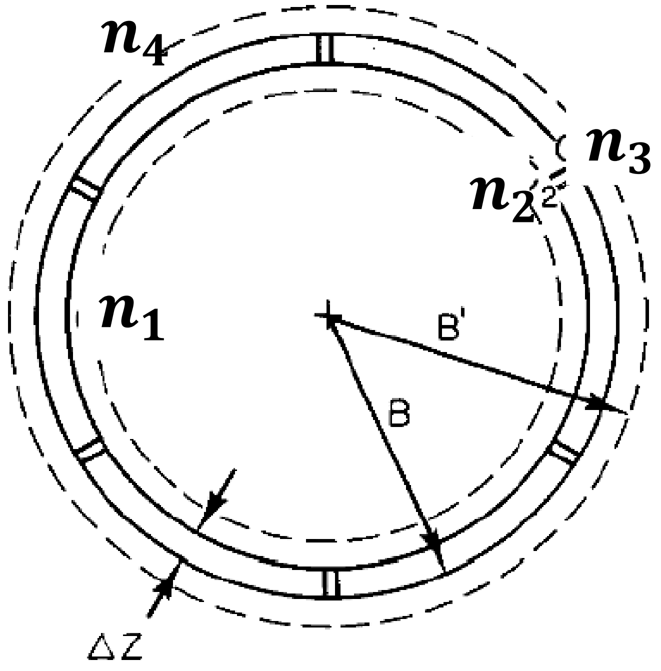
Tenemos entonces cuatro regiones:

$$r_1 < r < B, \quad B < r < B + \Delta z, \quad B + \Delta z < r < B', \quad B' < r < r_5$$

MODELO DE TRANSPORTE PASIVO A TRAVÉS DE POROS EN UNA MEMBRANA CELULAR:

En la región que pasa a través de poro, $B < r < B + \Delta z$, *la aproximamos al* caso unidimensional:

$$i_{23} = AD \ \frac{n_2 - n_3}{\Delta z} = \pi R_p^2 D \ \frac{n_2 - n_3}{\Delta z}$$



En la región $B' < r < r_5$ corresponde al caso tridimensional de difusión radial hacia un r lejano:

$$i_{45} = 4\pi D \ B'(n_4 - n_5)$$

En las regiones $r_1 < r < B$ y $B + \Delta z < r < B'$, no hemos hallado una solución dado que es la difusión desde la superficie del poro que es un disco circular a las correspondientes esferas.

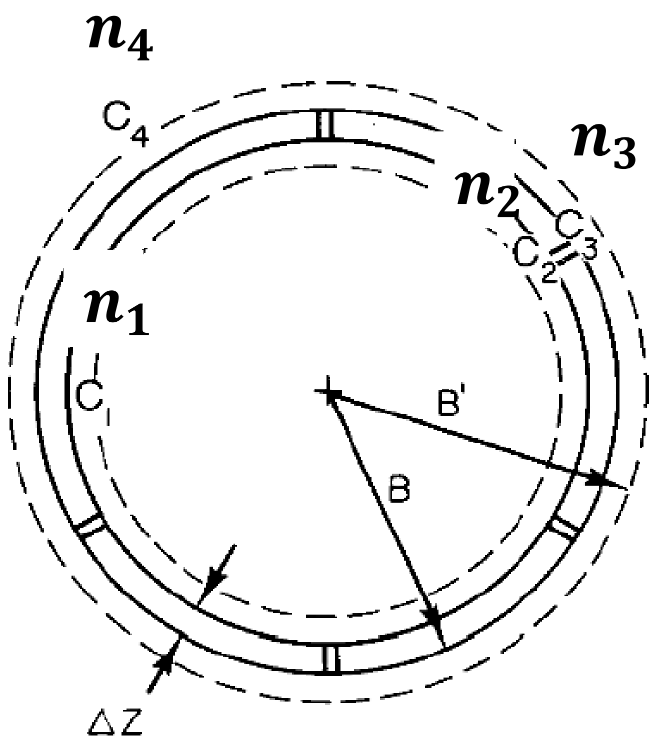
Dado que $R_p \ll r_1 \ y \ B'$ aproximamos esas superficies como planas y usamos la solución correspondiente al caso de difusión desde un plano con concentración n_1 hacia un disco con concentración n_2 o desde un disco con n_3 hacia un plano con concentración (n_4). Estos casos implican solucionar la ecuación de difusión con condiciones de contorno, cuyo resultado es:

$$i_{12} = 4D \ R_p(n_1 - n_2) \quad y \quad i_{34} = 4D \ R_p(n_3 - n_4)$$

MODELO DE TRANSPORTE PASIVO A TRAVÉS DE POROS EN UNA MEMBRANA CELULAR:

$$i_{23} = \pi R_p^2 D \, \frac{n_2 - n_3}{\Delta z} \quad i_{45} = 4\pi D \, B'(n_4 - n_5)$$

$$i_{12} = 4D \, R_p(n_1 - n_2) \quad y \quad i_{34} = 4D \, R_p(n_3 - n_4)$$



Como estamos en condiciones estacionarias, las corrientes que atraviesan las 3 primeras regiones deben ser iguales debido a que no hay acumulación de partículas.

$$i_{12} = i_{23} = i_{34} = i$$

Sumando i_{12} e i_{34} y usando la relación anterior:

$$2i = 4D \, R_p(n_1 - n_2 + n_3 - n_4) = 4D \, R_p(n_1 - n_4 + n_3 - n_2)$$

Reemplazando $i_{23} = i \quad \Rightarrow \quad n_2 - n_3 = -\frac{i\Delta z}{\pi R_p^2 D}$

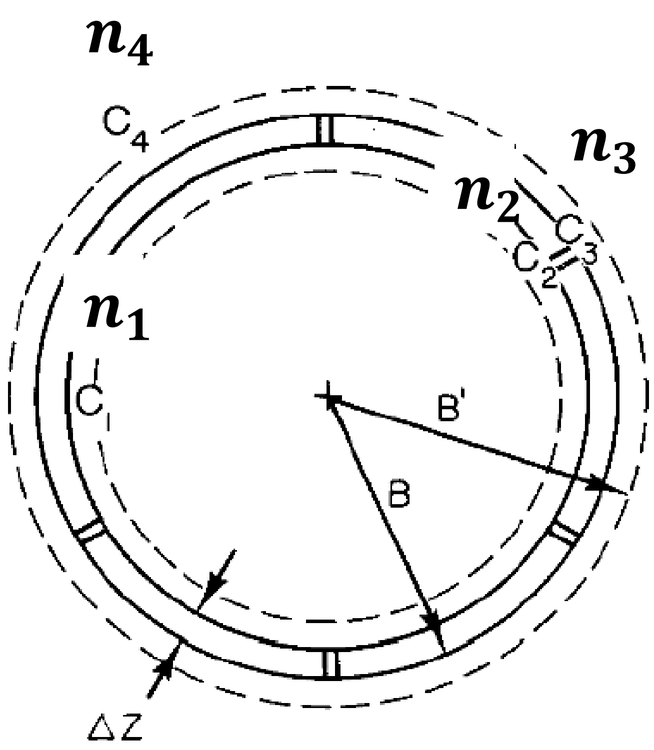
$$2i = 4D \, R_p(n_1 - n_4) - 4DR_p \frac{i\Delta z}{\pi R_p^2 D}$$

MODELO DE TRANSPORTE PASIVO A TRAVÉS DE POROS EN UNA MEMBRANA CELULAR:

$$i + 2\frac{i\Delta z}{\pi R_p} = 2DR_p(n_1 - n_4)$$

$$i = \frac{2DR_p(n_1 - n_4)}{1 + \frac{2\Delta z}{\pi R_p}} = \frac{2DR_p(n_1 - n_4)}{\frac{2}{\pi R_p}\left(\frac{\pi R_p}{2} + \Delta z\right)}$$

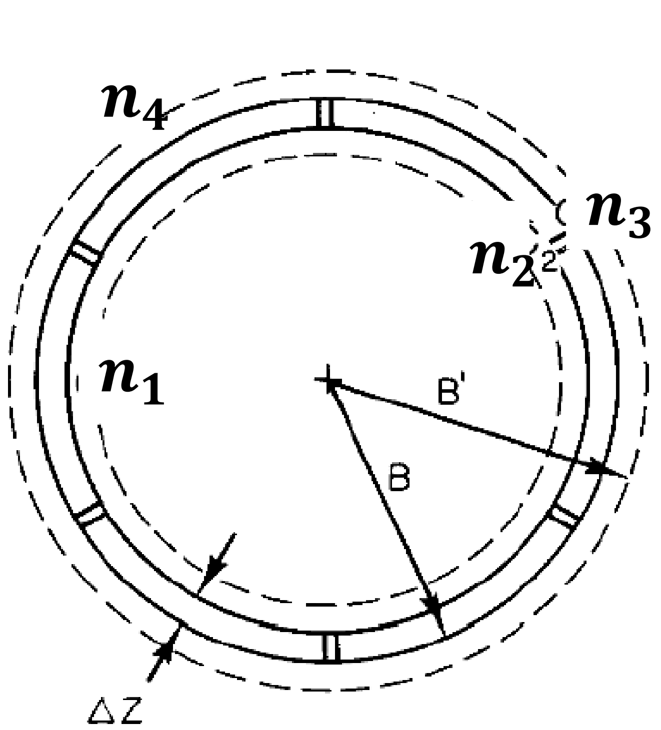
$$\boxed{i = \frac{D\pi R_p^2(n_1 - n_4)}{\left(\frac{\pi R_p}{2} + \Delta z\right)}}$$



Esta expresión se puede pensar como una difusión unidimensional a través del poro con un factor de corrección tal que $\Delta z' = \frac{\pi R_p}{2} + \Delta z$ y:

$$i = \frac{D\pi R_p^2(n_1 - n_4)}{\Delta z'}$$

MODELO DE TRANSPORTE PASIVO A TRAVÉS DE POROS EN UNA MEMBRANA CELULAR:



$$i = \frac{D\pi R_p^2 (n_1 - n_4)}{\Delta z'}$$

Como tenemos N_p poros la corriente total será:

$$i_{cel} = N_p i = \frac{N_p D\pi R_p^2 (n_1 - n_4)}{\Delta z'}$$

A partir de la expresión para la región 4 ($B' < r < r_5$):

$$i_{45} = 4\pi D\, B' (n_4 - n_5)$$

$$n_4 = \frac{i_{cel}}{4\pi D\, B'} + n_5$$

$$i_{cel} = \frac{N_p D\pi R_p^2 \left(n_1 - n_5 - \frac{i_{cel}}{4\pi D\, B'}\right)}{\Delta z'} = \frac{N_p D\pi R_p^2 (n_1 - n_5)}{\Delta z'} - \frac{i_{cel} N_p\, R_p^2}{4B' \Delta z'}$$

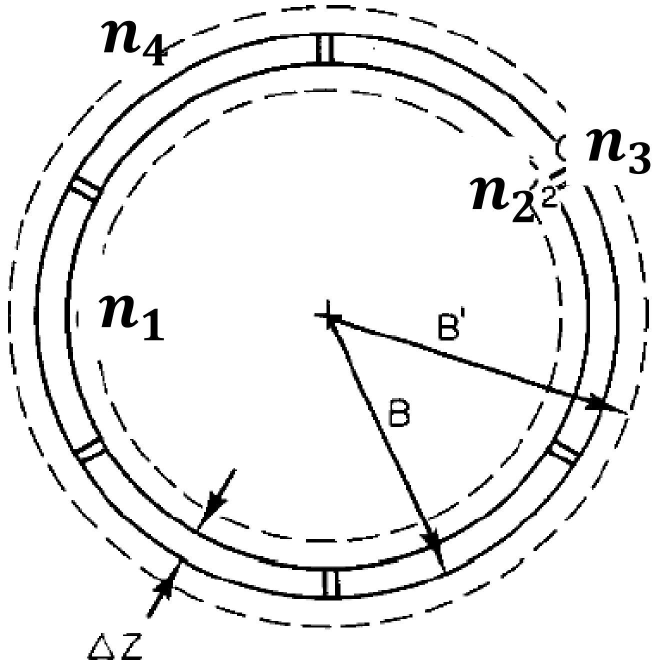
MODELO DE TRANSPORTE PASIVO A TRAVÉS DE POROS EN UNA MEMBRANA CELULAR:

$$i_{cel} = \frac{N_p D\pi R_p^2(n_1 - n_5)}{\Delta z'} - \frac{i_{cel} N_p\, R_p^2}{4B'\Delta z'}$$

$$i_{cel}\left(1 + \frac{N_P R_p^2}{4B'\Delta z'}\right) = I_{cel}\left(\frac{4B'\Delta z' + N_p R_p^2}{4B'\Delta z'}\right) = \frac{N_p D\pi R_p^2(n_1 - n_5)}{\Delta z'}$$

$$i_{cel} = \frac{4B'\, N_p D\pi R_p^2(n_1 - n_5)}{4B'\Delta z' + N_p R_p^2} = \frac{N_p D\pi R_p^2(n_1 - n_5)}{\Delta z' + \frac{N_p R_p^2}{4B'}}$$

$$i_{cel} = \frac{N_p D\pi R_p^2(n_1 - n_5)}{\Delta z_{eff}}$$



Con $\Delta z_{eff} = \Delta z' + \frac{N_p R_p^2}{4B'} = \Delta z + \frac{\pi R_p}{2} + \frac{N_p R_p^2}{4B'}$,

donde se tienen en cuenta la difusión a través de cada poro con la primera corrección y al medio circundante con la segunda.

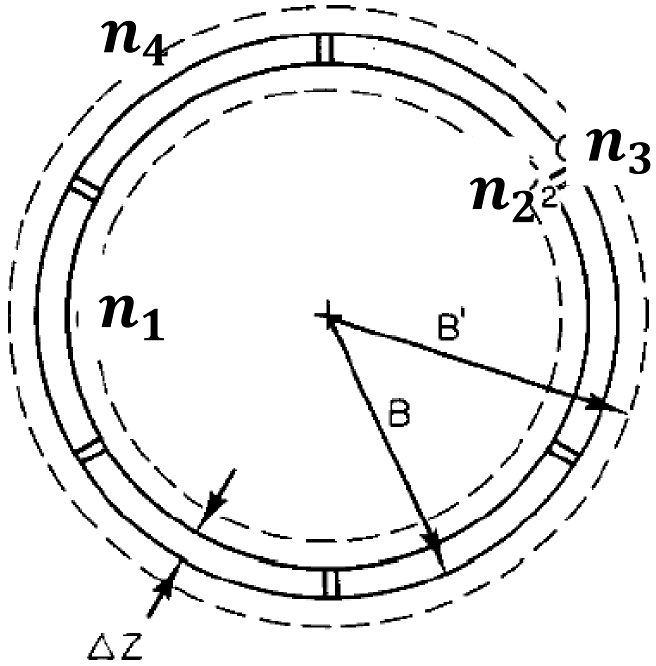
En esta fórmula sencilla el énfasis está en que la difusión unidimensional a través de los poros es corregida por lo que ocurre en su entorno.

MODELO DE TRANSPORTE PASIVO A TRAVÉS DE POROS EN UNA MEMBRANA CELULAR:

Si una fracción f de la superficie corresponde a los poros esta es dada por:

$$f = \frac{N_p \pi R_p^2}{4\pi B^2} = \frac{N_p R_p^2}{4B'^2}$$

$$\Delta z_{eff} = \Delta z' + \frac{fB^2}{B'}$$



Usando $f4B^2 = N_p R_p^2$:

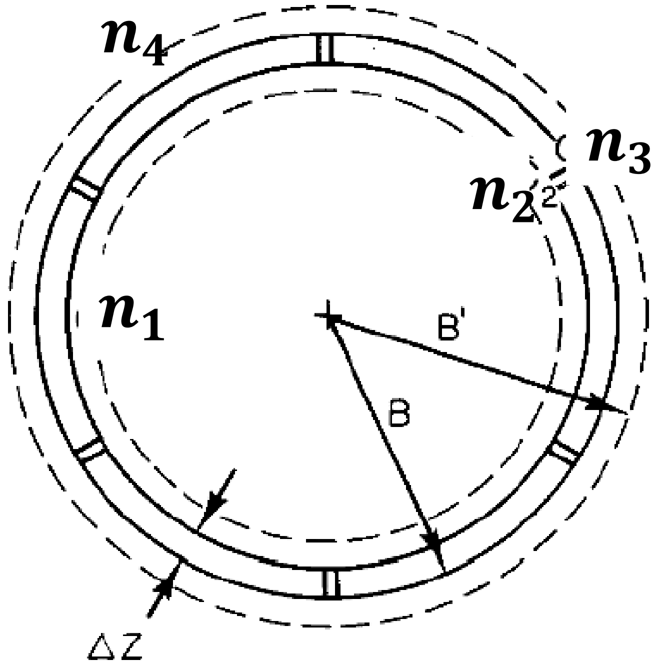
$$i_{cel} = \frac{N_p D\pi R_p^2(n_1 - n_5)}{\Delta z_{eff}} = \frac{4B' D\pi N_p R_p^2(n_1 - n_5)}{4B'\Delta z' + N_p R_p^2}$$

$$i_{cel} = \frac{4B' D\pi(n_1 - n_5)4fB^2}{4B'\Delta z' + 4fB^2}$$

$$i_{cel} = 4\pi DB(n_1 - n_5)\left\{\frac{fB'B}{B'\Delta z' + fB^2}\right\}$$

MODELO DE TRANSPORTE PASIVO A TRAVÉS DE POROS EN UNA MEMBRANA CELULAR:

$$i_{cel} = 4\pi DB(n_1 - n_5)\left\{\frac{fB'B}{B'\Delta z' + fB^2}\right\}$$



Que podemos reescribir como

$$4\pi DB(n_1 - n_5)\left\{\frac{B'}{B}\frac{f}{\frac{B'}{B}\frac{\Delta z'}{B} + f}\right\}$$

$$Si\ \frac{B'}{B} \sim 1$$

$$i_{cel} = 4\pi DB(n_1 - n_5)\left\{\frac{f}{\frac{\Delta z'}{B} + f}\right\}$$

Estas últimas formulas tienen la forma de la que corresponde a difusión desde una esfera de radio B multiplicada por un factor de corrección.

Además, se verifica que si $f = 0 \Rightarrow i_{cel} = 0$.

FIN
CLASE 19