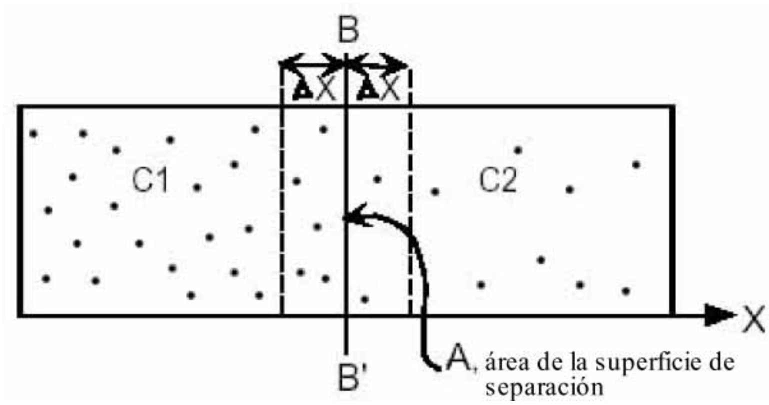
1. Modelo conceptual de difusión

La difusión se define como el transporte neto debido al movimiento aleatorio. Se puede construir un modelo de flujo difusivo a partir de un ejemplo simple, como el siguiente. Imaginemos un sistema unidimensional donde sólo existe movimiento en la dirección X. Una superficie de separación B-B' divide dos regiones de distinta concentración, C1 y C2 = partículas/volumen en el lado izquierdo y derecho de la superficie de separación, respectivamente. El movimiento de cada partícula se produce según un recorrido aleatorio unidimensional. En cada intervalo de tiempo, Δt, cada partícula se desplazará una distancia $\pm \Delta X$, con las mismas probabilidades de hacerlo hacia la derecha ($+ \Delta X$) o hacia la izquierda ($- \Delta X$).



En cada incremento de tiempo, cualquier partícula que se halle a una distancia ΔX de la superficie de separación B-B' tiene un 50% de probabilidades de atravesarla. El número de partículas que potencialmente están en condiciones de atravesar B-B' de izquierda a derecha (flujo de masa positivo) es de (C1 ΔX A), donde A es el área de la superficie de separación B-B'. De media, la mitad de estas partículas dan el paso positivo y cruzan la superficie de separación en el momento Δt, de modo que el flujo de izquierda a derecha es de (0,5 C1 ΔX A). Del mismo modo, el número de partículas que cruzan de derecha a izquierda en Δt (flujo de masa negativo) será de (0,5 C2 ΔX A). El flujo másico resultante, q_X, es:

(1) $$q_x = \frac{0,5\, \Delta X\, A(C1 - C2)}{\Delta t}.$$

Si C(x) es continuo, entonces $C2 \approx C1 + \Delta X\, \partial C/\partial x$, y (1) se convierte en:

(2) $$q_X \approx -\left[\frac{\Delta X^2}{2\Delta t}\right] A\, \frac{\partial C}{\partial x} = -D\, A \frac{\partial C}{\partial x} = [\,\text{masa/tiempo}\,].$$

El coeficiente de difusión, $D \sim (1/2)\Delta X^2/\Delta t$, tiene las unidades de [longitud^2 tiempo^{-1}]. La difusividad de una molécula química en un fluido dado depende de la facilidad con la que ésta pueda moverse, concretamente, de la distancia exacta, ΔX, que la molécula pueda recorrer en un intervalo de tiempo dado. La facilidad de desplazamiento de las moléculas y, en consecuencia, la difusividad de un producto químico concreto, dependerá del tamaño y la polaridad de la molécula, del tipo de fluido y de la temperatura.

La ecuación (2) es una expresión matemática de la **ley de Fick**. Ésta afirma que el flujo de soluto que atraviesa una unidad de superficie, A, por unidad de tiempo, Δt, en una dirección dada, x por ejemplo, es proporcional al gradiente de concentración en dicha dirección, $\partial C/\partial x$, y va en contra del gradiente, es decir, el flujo neto va gradiente abajo . Dado que el flujo en cualquier dirección sólo es proporcional al gradiente de concentración en dicha dirección, la ley de Fick se puede generalizar directamente para las tres dimensiones.

(3) $$(q_x, q_y, q_z) = \left(-DA_{yz}\frac{\partial C}{\partial x},\ -DA_{xz}\frac{\partial C}{\partial y},\ -DA_{xy}\frac{\partial C}{\partial z}\right).$$

Para la difusión molecular el coeficiente de difusión es isotrópico, es decir, igual en todas direcciones. Esto no suele ser así en el caso de la difusión turbulenta.

Difusión a partir de un punto de emisión

Imaginemos una nube de N partículas (y masa total M) descargada en $x = 0$ y $t = 0$. Bajo los efectos de la difusión molecular, se extenderá lentamente. Mediante un modelo de recorrido aleatorio, predecimos la distribución de la concentración de partículas (de masa), C(x,t). Nótese que si asumimos que cada partícula representa una unidad de masa, podemos intercambiar cómodamente N = M. En aras de la simplicidad, trabajaremos con un sistema unidimensional, con las mismas reglas de movimiento aleatorio que describimos más arriba, o sea, en cada unidad de tiempo, Δt, cada una de las partículas se desplazará $+\Delta X$ o $-\Delta X$, con las mismas probabilidades para ambos. Con el tiempo todas las partículas se desplazarán un poco hacia delante y un poco hacia atrás. La localización probable de cada partícula concreta tras realizar muchos de estos pasos se puede predecir mediante el teorema central del límite (véase cualquier libro de texto básico de estadística). Concretamente, en el límite de muchos pasos, la probabilidad de que una partícula esté situada entre $m\Delta X$ y $(m+1)\Delta X$ se aproxima a una distribución normal de media cero y desviación típica:

(4) $$\sigma = \sqrt{2Dt},$$

donde, como antes,

(5) $$D = (1/2)\Delta X^2/\Delta t.$$

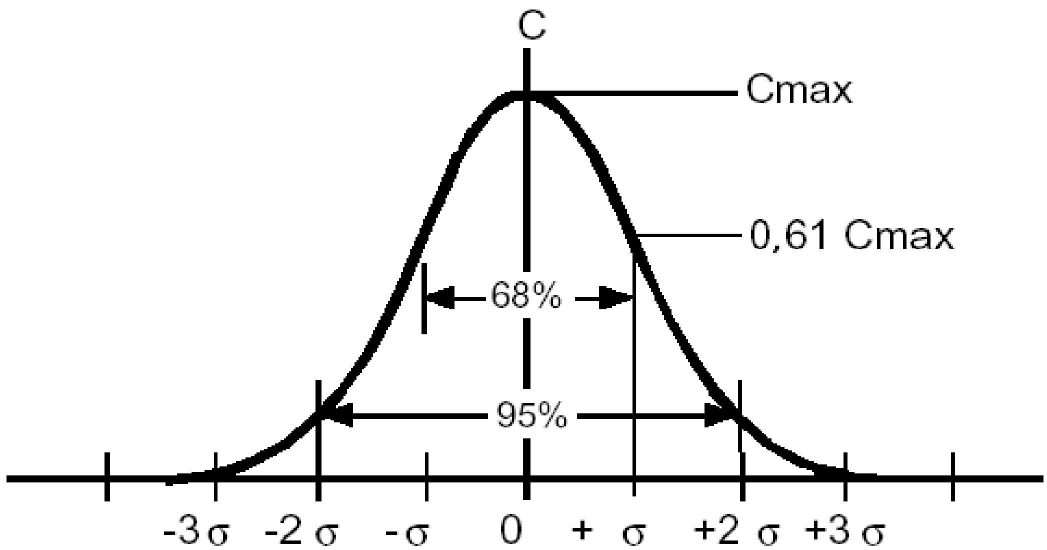
La probabilidad de que una partícula acabe entre x y $x+\Delta X$ es:

(6) $$p(x,t)\Delta X = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)\Delta X = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)\Delta X.$$

Ahora fijémonos en la nube completa de N partículas. En cualquier momento t, se espera que el número de partículas entre x y $x+\Delta X$ sea de $n(x,t) = N\,p(x,t)\Delta X$. Así, la concentración, C, en el punto X es de $C(x,t) \approx n(x,t)/(A\,\Delta X)$, donde A es la sección transversal constante del sistema unidimensional. Intercambiando M por N, la distribución de la concentración, C(x,t):

(7) $$C(x,t)=\frac{M}{A\sqrt{4\pi Dt}}\exp(-x^2/4Dt)=[\text{masa/longitud}^3]\,.$$

Tal y como se observa más arriba, esta distribución es la normal con media cero y desviación típica $\sigma=\sqrt{2Dt}$, con la que deberían estar familiarizados si han cursado cualquier asignatura básica de estadística. En pocas palabras, esta distribución tiene una curva en forma de campana, como se muestra más abajo. En cualquier momento, el sesenta y ocho por ciento de la masa total (número total de partículas) se encuentra a una distancia inferior o igual a $\pm\sigma$ de la posición media ($x = 0$). El noventa y cinco por ciento de la masa se encuentra dentro de $\pm 2\sigma$ de la posición media. Y el 99,7%, dentro de $\pm 3\sigma$ de la posición media. Tomando como referencia estos límites, se ha vuelto usual definir la extensión del núcleo de concentración basándose en un contorno que contenga el noventa y cinco por ciento de la masa total, es decir, el contorno a 2σ del centro. Según esta convención, la longitud de una nube en difusión, L, se toma a menudo como $L = 4\sigma$.



Es también útil resaltar que el nivel de concentración a una desviación típica de uno respecto al centro de la nube es el 61% de la concentración máxima, es decir, $C(x = \pm\sigma) = 0{,}61\ C_{max}$, donde Cmax es la concentración en el centro de la nube. Dicho valor proporciona una vía útil para definir rápidamente la desviación típica de una nube de partículas (de especies).

Problemas de ejemplo (ábranlos desde la página principal para verlos en una ventana nueva).

Ejemplo de un proceso de recorrido aleatorio: iniciar la animación
Esta animación muestra el desplazamiento de 500 partículas en un recorrido aleatorio unidimensional con intervalos de tamaño $\Delta X = 1$ en un tiempo $\Delta t = 1$. En el momento $t = 0$ las partículas se hallan en 0. Esta animación del recorrido aleatorio imita el efecto de la difusión de Fick. Mientras observa la animación, tenga en cuenta lo siguiente:

Gráfico de localización absoluta de las partículas (ventana inferior izquierda).
Dicho gráfico muestra el número de partículas localizadas en cada posición del eje x. El número de partículas por posición es análogo a una concentración.

1) ¿Cómo varía a lo largo del tiempo el número máximo de partículas, N, (concentración, C) bajo la influencia del desplazamiento aleatorio de las mismas (difusión)?
2) ¿Cómo varía a lo largo del tiempo el gradiente de número de partículas (concentración), es decir, dN/dx (dC/dx) bajo la influencia del desplazamiento aleatorio de las mismas (difusión)?
3) ¿Qué signo tiene el gradiente del número de partículas (de concentración) para $x > 0$? Tenga en cuenta la animación de los movimientos de partículas concretas (ventana superior). Para $x > 0$, ¿el flujo neto de partículas es positivo (hacia la derecha) o negativo (hacia la izquierda)? ¿La dirección del flujo va gradiente arriba o gradiente abajo ? ¿La relación entre la dirección del flujo y el gradiente de concentración es acorde con la ley de Fick (ecuación 3)?
4) Realice una estimación del coeficiente de difusión, D, utilizando la ecuación (4) que aparece arriba, y los valores de σ dados en el ángulo superior izquierdo de este gráfico. La animación se puede poner en pausa. ¿Cómo es el valor hallado de D en comparación con el valor teórico que aparece en la ecuación (5)? Nótese que aquí no se dan unidades concretas, así que D será simplemente de unidad L^2T^{-1}, donde L es una unidad de longitud arbitraria y T una unidad de tiempo arbitraria.

Gráfico de localización de partículas en términos de σ.

Este gráfico presenta la distribución local de las partículas en posiciones normalizadas por la desviación típica, σ. La curva continua es la distribución de Gauss.

5) Nótese que en un estadio temprano (primeros intervalos de tiempo) la distribución real de las partículas no se aproxima mucho a una distribución gaussiana. Esto sucede porque este tipo de distribución sólo es válido tras un número de saltos suficiente (teorema central del límite). Utilice la animación para estimar cuántos saltos son necesarios para que la distribución se adapte coherentemente a la de Gauss.

Aspectos clave de la difusión

(1) La difusión es el flujo neto causado por el desplazamiento aleatorio.
(2) El flujo difusivo es proporcional, pero de signo opuesto, al gradiente de concentración.
(3) La difusión actúa diluyendo la concentración y reduciendo los gradientes de concentración.