

Cinética de transferencia de masa: Difusión Química

1. Introducción

En los capítulos anteriores nos hemos centrado en el estudio de los estados iniciales y finales de procesos fisico-químicos (Termodinámica), y también en el tiempo y los mecanismos de reacción necesarios para transitar de un estado a otro (Cinética Química). Las herramientas aprendidas, a pesar de ser en extremo útiles para estudiar procesos geoquímicos a distintas escalas, carecen del factor “transporte de masa” en su formulación. Es decir, consideran los componentes químicos como entes inmóviles que se transforman de acuerdo a determinados mecanismos, pero no migran o se desplazan en el espacio.

El transporte físico de masa de una posición a otra juega un rol dominante en muchos procesos geológicos. Por ejemplo, un cristal (mineral) que presenta variaciones espaciales en su química (o “zonación”) puede transformarse en un cristal químicamente homogéneo por efectos difusivos. Por otra parte, un magma es eruptado en superficie por procesos de flujo o *fluid flow*. La difusión y el flujo son dos formas de realizar transporte físico de masa a distintas escalas, y pueden denominarse como procesos de “transferencia de masa”.

Este capítulo tiene por objetivo introducir los conceptos de difusión química. A la vez, pretender tender un puente hacia la física de la transferencia de masa en procesos geológicos. La difusión química permite estudiar en mayor detalle, por ejemplo, los siguientes procesos de interés geoquímico:

- Homogenización de cristales zonas por efectos difusivos
- Intercambio de componentes entre fases
- Descomposición o transformación de una fase en dos o más fases (proceso también llamado “exolución”)
- Crecimiento de cristales o burbujas desde un magma
- Cambios químicos experimentados por inclusiones fluidas o vítreas que intercambian materia por difusión con su cristal hospedante
- Pérdida o ganancia de isótopos radiogénicos desde un mineral, lo que puede afectar la determinación de la edad radiométrica
- Intercambio difusivo de isótopos estables, lo que puede afectar la determinación de temperatura de equilibrio
- Dispersión de componentes químicos contaminantes en la atmósfera, en aguas superficiales o agua subterránea

La difusión química se produce por efecto del movimiento aleatorio de partículas dentro de una determinada fase, sea ésta gaseosa, líquida o sólida. El movimiento aleatorio lleva a un flujo neto de masa cuando la concentración de un componente no es uniforme (más estrictamente, cuando el potencial químico de ese componente no es uniforme en la fase) (Fig. 1).

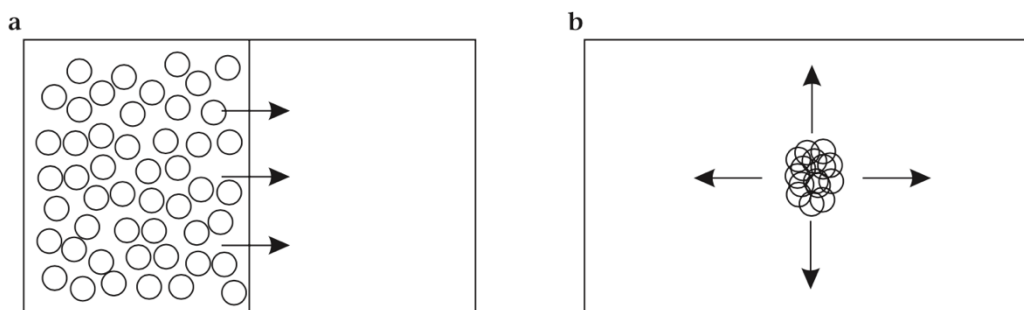


Fig. 1. Dos ejemplos de movimiento aleatorio bajo un gradiente de concentración, que llevarán a un flujo net de masa. Tomado de Zhang.

La ley fenomenológica que describe la difusión química se denomina Ley de Fick (o Primera Ley de Fick):

$$\mathbf{J} = -D \partial C / \partial x$$

Donde \mathbf{J} es el flujo difusivo (vector), D es el coeficiente de difusión (o difusividad química) y $\partial C / \partial x$ es el gradiente de concentración en una dimensión (vector). La expresión muestra que el flujo difusivo es opuesto a la dirección del gradiente de concentración, que es negativo; es decir, el flujo difusivo va de concentraciones altas a concentraciones bajas. La unidad de D es distancia²/tiempo, por ejemplo m²/s, mm²/s o μm²/s (1 μm²/s = 10⁻⁶ mm²/s = 10⁻¹² m²/s); el valor de D es importante ya que caracteriza la tasa de difusión, y por ende, es muy relevante para cuantificar la difusión de un componente en el medio o fase. Los coeficientes de difusión se determinan de forma experimental, y en términos generales:

- En un gas, los valores de D para un componente determinado son altos, del orden de 10 mm²/s (a 298 K)
- En un solución acuosa, los valores de D para un componente determinado son más bien pequeños, del orden de 10⁻³ mm²/s (a 298 K)
- En un magma, la difusividad de un componente determinado es baja, del orden de 10⁻⁵ mm²/s (a 1600 K)
- En minerales o sólidos, la difusividad de un componente determinado es muy reducida, del orden de 10⁻¹¹ mm²/s (a 1600 K)

Ya entrando más en detalle, en la primera tabla de la página siguiente se muestran los valores de D para algunas especies iónicas (ej. H⁺, Li⁺, Na⁺, etc.) y moleculares (gases aire, Ar, CO₂, etc.) en una solución acuosa.

Table 1-3a Diffusion coefficients in aqueous solutions

Dissolved gas molecules	D (m ² /s) at 25°C	Ions	D (m ² /s) at 25°C
Ar	2.00×10^{-9}	H ⁺	9.1×10^{-9}
Air	2.00×10^{-9}	Li ⁺	1.0×10^{-9}
CO ₂	1.92×10^{-9}	Na ⁺	1.3×10^{-9}
CO	2.03×10^{-9}	OH ⁻	5.2×10^{-9}
He	6.28×10^{-9}	Cl ⁻	2.0×10^{-9}
N ₂	1.88×10^{-9}	Br ⁻	2.1×10^{-9}
O ₂	2.10×10^{-9}		

Note. Molecular diffusivities from Cussler (1997, p. 112); ionic diffusivities from Pilling and Seakins (1995, p. 148).

La difusividad o coeficiente de difusión aumenta rápidamente con la temperatura. La dependencia de D con T sigue una Ley de Arrhenius de la forma:

$$D = Ae^{-E/(RT)}$$

donde A es el factor preexponencial (que se iguala a D para $T=\infty$), E la energía de activación y R la constante de los gases ideales. La ecuación anterior se suele expresar de manera logarítmica, lo que permite mostrar la variación de la difusividad D en función de T de manera gráfica (relación de Arrhenius):

$$\ln D = \ln A + [-E/(RT)].$$

Donde el eje y es $\ln D$ y el eje x es el inverso de la temperatura ($1/T$). De esta forma, tenemos una recta de cuya pendiente es $-E/R$ y el intercepto en y es $\ln A$.

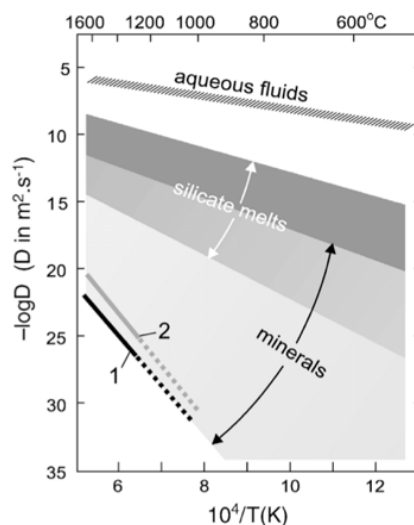


Fig. 2. Valores de difusividad en distintos medios geológicos, en función de T . Nótese que el eje y puede expresarse como $\log D$ o $\ln D$ dependiendo de la base logarítmica usada en la ley de Arrhenius.

La Primera Ley de Fick relaciona el flujo difusivo con el gradiente de concentración, pero no provee una ecuación que permita resolver la evolución de la concentración con el tiempo. En general, los problemas de difusión involucran concentraciones de especies que cambian tanto en la posición (x) como el tiempo (t), es decir, $C=C(x,t)$. Por ende, se requiere de una ecuación diferencial que incluya diferenciales en t y x .

Se puede demostrar que bajo condiciones simples, las ecuaciones de flujo y de conservación de masa pueden ser transformadas en la siguiente ecuación, denominada Ecuación de Difusión Química o Segunda Ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Donde C es función de x y t , y D se asume es independiente de C . De la ecuación se puede ver que si $\partial^2 C / \partial x^2 = 0$, entonces $\partial C / \partial t = 0$. Esto lo que quiere decir que la C en esta posición no varía con el tiempo. Por ende, si la concentración inicial es homogénea (o no hay gradiente de C), ésta no variará con el tiempo.

2. Soluciones de la ecuación de difusión

2.1. Pareja de difusión

Matemáticamente, los estudios de diffusion requieren resolver la Segunda Ley de Fick o Ecuación de Difusión. El texto de Crank (1975), *The Mathematics of Diffusion*, provee soluciones a varios problemas de difusión. Debido al hecho que la ecuación de difusión química es idéntica a la ecuación de difusión del calor, las soluciones a problemas de conducción de calor pueden ser adaptados a problemas de difusión química de especies, considerando sus formas generales, donde kappa (κ) es la difusividad térmica:

$$\partial C / \partial t = D \nabla^2 C$$

$$\partial T / \partial t = \kappa \nabla^2 T$$

Un caso de interés en problemas geológicos involucra la difusión de una especie química (un gas, un ion, etc.) entre dos medios. Este problema se denomina “pareja de difusión” o *diffusion couple*. Una pareja de difusión consiste en dos mitades de material; cada mitad es uniforme en composición, pero entre ellas tienen composición distinta. El flujo difusivo se produce entonces a través de la interfase entre ambas, debido a un gradiente de concentración.

En la Figura 3 se muestra un ejemplo, donde dos metales (Cu y Ni) interdifunden entre sí, a una determinada temperatura.

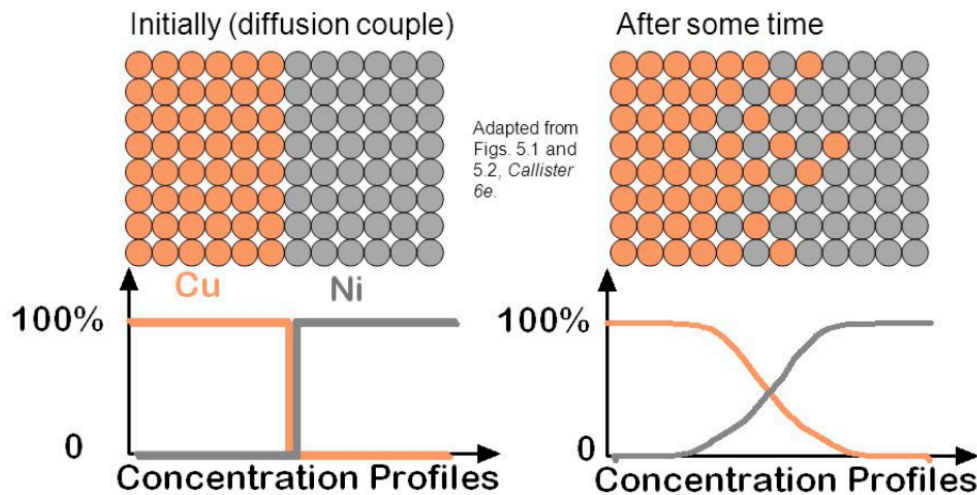


Fig. 3. Ejemplo de pareja de difusión. La concentraciones a ambos lados de la interfase son homogéneas, pero distintas entre sí. El sistema se homogeniza por difusión, en el tiempo. Las funciones escalón de concentración iniciales dan paso a curvas suaves.

Este problema puede resolverse tratando el medio difusivo como infinito. La interfaz entre los dos minerales (o mitades) se define como $x=0$, y las concentraciones iniciales de cada mitad se definen como C_R para $x>0$, y C_L para $x<0$. El D se asume como constante. Resumiendo,

Ecuación de difusión:
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Condiciones iniciales:
$$C|_{t=0} = \begin{cases} C_L & x < 0 \\ C_R & x > 0 \end{cases},$$

Condición de borde 1:
$$C|_{x=-\infty} = C_L,$$

Condición de borde 2:
$$C|_{x=\infty} = C_R.$$

En el problema de pareja de difusión, C depende de dos variables independientes, x y t . En términos resumidos, la Transformación de Boltzmann usa una variable $\eta = x/\sqrt{4t}$ para reemplazar las dos variables x y t . Esta transformación funciona solo bajo ciertas condiciones. El método se describe a continuación.

Primero, asumimos que C depende solo de una variable, $\eta = x/\sqrt{4t}$. Esta asunción será verificada más tarde. Entonces, se expresan las diferenciales parciales en la ecuación de difusión en términos de la diferencial total con respecto a η :

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{dC}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{\eta}{2t} \frac{dC}{d\eta}, \\ \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{dC}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{2t^{1/2}} \frac{dC}{d\eta}, \\ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) &= \frac{1}{4t} \frac{d}{d\eta} \left(\frac{dC}{d\eta} \right).\end{aligned}$$

Las diferenciales parciales se han reemplazado por diferenciales totales asumiendo que C depende solo de η . Reemplazando en la ecuación de difusión se tiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad -\frac{\eta}{2t} \frac{dC}{d\eta} = \frac{D}{4t} \frac{d}{d\eta} \left(\frac{dC}{d\eta} \right)$$

Reordenando, se tiene:

$$D \frac{d^2 C}{d\eta^2} + 2\eta \frac{dC}{d\eta} = 0$$

Esta transformación puede utilizarse siempre y cuando las condiciones iniciales y de borde puedan ser también escritas en términos de una única variable η . Para resolver la ecuación diferencial ordinaria transformada, definimos $w = dC/d\eta$, quedando como:

$$D \frac{dw}{d\eta} + 2\eta w = 0.$$

$$w = w_0 e^{-\eta^2/D}.$$

$$C = C_{\eta=0} + \int_0^\eta w \, d\eta' = C_{\eta=0} + \int_0^\eta w_0 e^{-\eta'^2/D} d\eta'$$

Definiendo $\xi = \eta/\sqrt{D} = x/(\sqrt{4Dt})$, la solución puede ser expresada como:

$$C = C_{\xi=0} + \sqrt{D} w_0 \int_0^{x/\sqrt{4Dt}} e^{-\xi^2} d\xi,$$

Donde ξ es una variable comodín. La integral arriba se relaciona a la llamada Función Error (o *erf*, también llamada Función Error de Gauss), que se utiliza ampliamente en el campo de las probabilidades, estadística y ecuaciones diferenciales. La función error tiene por forma:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi,$$

La función *erf* tiene también un complemento llamado *erfc* de tal forma que $\operatorname{erf}(z) + \operatorname{erfc}(z) = 1$, para todo z . La función *erfc* que tiene la forma:

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-\xi^2} d\xi.$$

En la Figura 4 se muestran las funciones *erf* y *erfc*.

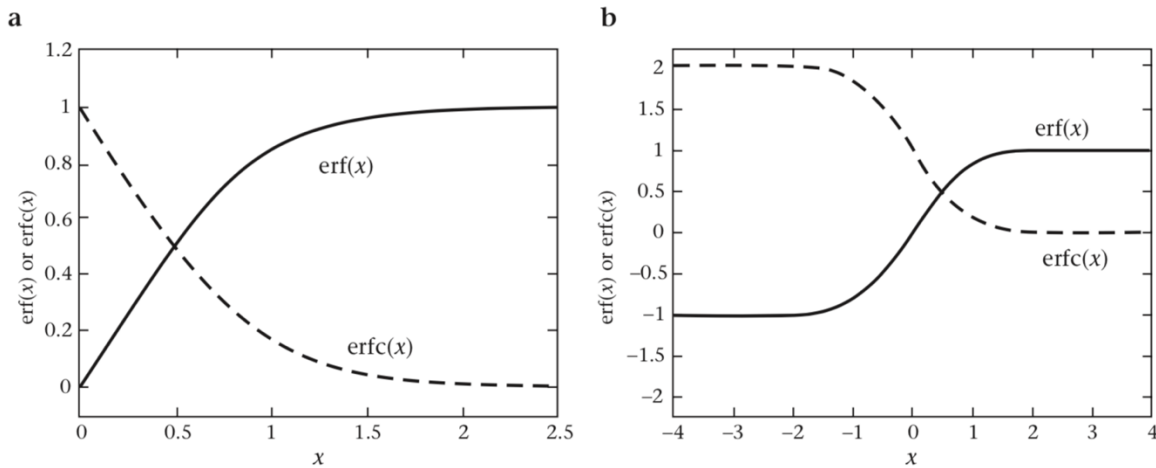


Fig. 4. Funciones *erf* y *erfc*: (a) para $x > 0$, y (b) para $-\infty < x < +\infty$. Tomado de Zhang.

Reemplazando *erf* en la última ecuación de la página anterior, la solución a la ecuación de difusión puede ser escrita de forma general como:

$$C = a \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) + b.$$

Nótese que hasta el momento no hemos aplicado condiciones iniciales ni de borde. La ecuación anterior corresponde a la solución general para la difusión en medios infinitos o semi-infinitos, obtenida mediante la transformación de Boltzmann. Los parámetros a y b pueden ser obtenidos aplicando las condiciones iniciales y de borde siempre y cuando éstas sean consistentes con la asunción que C depende solo de η (o ξ). Aplicando las condiciones iniciales y de borde, se tiene que la solución del problema de pareja de difusión tiene la forma:

$$C = \frac{C_L + C_R}{2} + \frac{C_R - C_L}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Esta solución es ampliamente conocida en geoquímica y se utiliza de manera rutinaria en problemas difusivos en Ciencias de la Tierra. Por ejemplo, y considerando el enfoque “forense” de la geología, se puede medir el perfil de concentración de un elemento en un grano mineral (que ya ha sido “suavizado” por efecto del tiempo), y mediante su ajuste utilizando la solución de la ecuación de difusión, obtener el tiempo necesario de formación de dicho perfil. En términos simples y generales, esto correspondería al proceso inverso, es decir, medir la concentración C y el espesor del perfil (x), para resolver el tiempo (t).

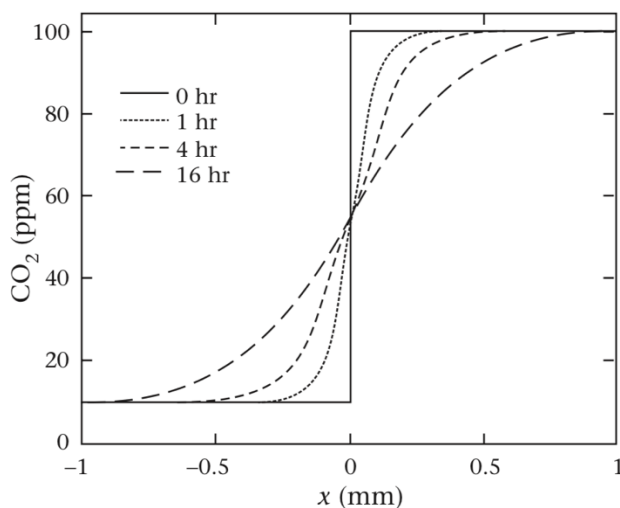


Fig. 5. Evolución de un perfil de concentración de CO₂ para una pareja de difusión representada por dos fundidos silicáticos en contacto. $D=1 \mu\text{m}^2/\text{s}$. Inicialmente, la concentración de CO₂ en la mitad izquierda es una función escalón (alta a la derecha y baja a la izquierda). Con el tiempo, y por efecto de difusión de CO₂ a través de la interfase, el perfil de concentración se suaviza. En el largo plazo, uno esperaría que la concentración fuera la misma a ambos lados. Tomado de Zhang.

2.2. Fuente planar/lineal/puntual instantánea

Otra solución ampliamente usada en Ciencias de la Tierra involucra una fuente planar/lineal/puntual instantánea. En este caso, dicha fuente difunde desde el área/línea/punto de emisión en una, dos o tres dimensiones. A modo de ejemplo, este tipo de solución permite modelar la emisión de un contaminante en río o lago, o la difusión de un determinado elemento dentro de un mineral. Si la fuente se encuentra inicialmente en un plano que puede ser definido como $x=0$ (nota: $x=0$ representa un plano en el espacio), entonces la difusión es unidimensional. Si la fuente es inicialmente una línea ($x=0, y=0$), entonces la difusión es bidimensional. Y finalmente, si la fuente es un punto ($x=0, y=0, z=0$), entonces tenemos que la difusión es tridimensional.

La formulación matemática para una fuente planar es la siguiente. Inicialmente, existe una cantidad de masa finita M pero a una concentración muy alta en $x=0$, es decir, la concentración se define como infinita para efectos prácticos (esta abstracción se interpreta como que el punto $x=0$ la masa está concentrada en una región muy pequeña). Esta condición inicial no es consistente con aquella requerida para la utilizar la transformación de Boltzmann. Por ende, otros métodos deben ser usados para resolver la ecuación de difusión, entre ellos métodos estadísticos del tipo *random walks*. La solución para este tipo de problema tiene la forma:

$$C = \frac{M}{(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-x^2/(4Dt)}$$

La evolución de la concentración en función del tiempo se muestra en la Figura 6. Esta solución es simétrica con respecto a $x=0$ y se aproxima a cero a medida que x tiende a $-\infty$ o $+\infty$. La concentración en $x=0$ es proporcional a $1/t^{1/2}$. En $t=0$, la concentración es ∞ en $x=0$. La integración de C de $-\infty$ a $+\infty$ es igual a M , la masa inicial total, satisfaciendo la condición inicial.

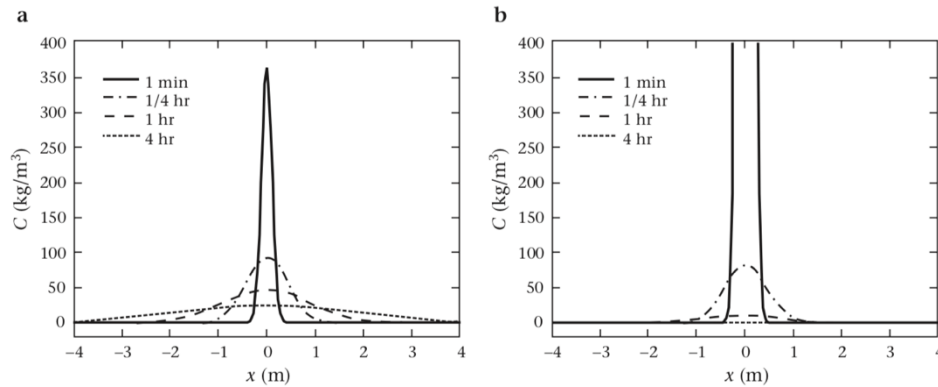


Fig. 6. Evolución de los perfiles de concentración para (a) difusión de una fuente puntual unidimensional, y (b) difusión de una fuente puntual tridimensional. El cálculo se realizó para $M=100 \text{ kg/m}^3$ y $D=10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. En el caso 3D, C es mucho más alto en el centro a tiempo menos debido a que la distribución inicial de masa es un punto en vez que un plano; sin embargo, para tiempos largos, la concentración se dispersa mucho más rápido.

La solución para una fuente lineal es:

$$C = \frac{M}{4\pi Dt} e^{-(x^2 + y^2)/(4Dt)}.$$

La solución para una fuente puntual es:

$$C = \frac{M}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-(x^2 + y^2 + z^2)/(4Dt)}.$$

Las tres ecuaciones anteriores describen el caso clásico de movimiento Browniano o random walk. La condición inicial es que todas las M partículas están en un punto central, y luego se desplazan por difusión según una línea, un plano o un volumen. Después de un tiempo de *random walk*, algunas partículas están todavía en el centro mientras que otras se han movido lejos de éste. El desplazamiento promedio ponderado $\langle x^2 \rangle$ de las partículas desde el centro para el caso unidimensional (fuente planar) es el siguiente:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{M} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/(4Dt)} dx = 2Dt.$$

Este resultado es de gran importancia ya que permite visualizar el concepto de “distancia de difusión” (*diffusion distance*), que veremos a continuación.

2.3. Distancia de difusión

Un perfil de difusión suele ser de naturaleza suave y continua. Incluso cuando la distribución inicial de concentraciones no es suave, la difusión química tiende a suavizar dichas discontinuidades (Fig. 7):

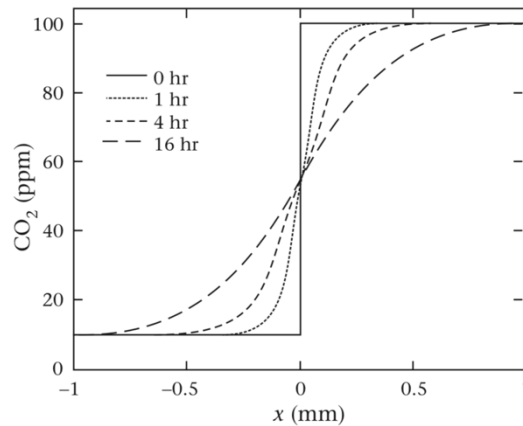


Fig. 7. Evolución de la concentración en un perfil de pareja de difusión (CO₂ en un magma). Inicialmente el perfil es una función escalón, que se suaviza progresivamente en función del tiempo.

Debido a esto, es útil definir una distancia característica de difusión, similar a lo que puede ser la definición de “vida media” en cinética química. Sin embargo, y a diferencia de las reacciones homogéneas como el decaimiento radiactivo, no existe una única distancia de difusión característica. Algunos autores la definen como $x=(Dt)^{1/2}$, mientras que otros la expresan como $x=(4Dt)^{1/2}$, y otros como $x=(\pi Dt)^{1/2}$. Por ende, en términos generales la distancia característica de difusión es proporcional a $(Dt)^{1/2}$. Para mantener la consistencia, y haciendo el símil con la vida media,

utilizaremos el concepto de *concentración a la distancia media*, que corresponde a la concentración equidistante entre el máximo y el mínimo del perfil de difusión, para un tiempo específico:

$$x_{\text{mid}} = \alpha(Dt)^{1/2},$$

$$t_{1/2} = x^2 / (\alpha^2 D).$$

Donde α es una constante que depende de la geometría/condiciones iniciales de borde del problema. Por ejemplo, $\alpha=0.95387$ para difusión en una mitad del espacio, o *half-space diffusion*, lo que corresponde a la mitad de un perfil de difusión, o $\alpha=1.6651$ para la difusión de fuente puntal, etc.). Las ecuaciones anteriores permiten estimar, de manera rápida, cuánto tiempo ha pasado en base a la medición de un perfil de concentración, aportando información temporal a nuestro enfoque “forénsico” en geología.

Ejemplo: Sabiendo que la difusión de una especie en un medio es $D=10^{-22}$ m²/s (para un problema de medio espacio de difusión o half-space diffusion), estime el tiempo desde una distancia de 1 μm para llegar a la concentración media:

Para $\alpha=0.95387$ (half-space diffusion), se tiene

$$t_{1/2} = x^2 / (\alpha^2 D) = (10^{-6})^2 / (0.95387^2 \times 10^{-22}) \text{ s} = 348 \text{ yr.}$$

El gráfico a continuación es de utilidad para visualizar las escalas de tiempo necesarias para que los componentes químicos en un medio recorran una determinada distancia por efecto de difusión química:

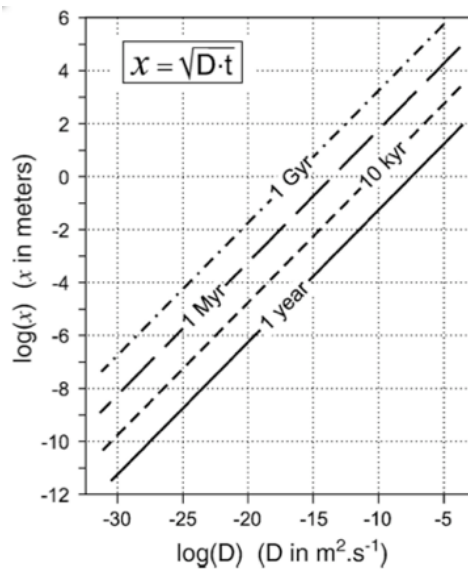


Fig. 8. Expresión gráfica de la relación $x \propto (Dt)^{1/2}$ para escalas de tiempo y D 's geológicos.