



## Consideraciones de causalidad en el transporte de partículas por difusión

Falcón Nelson <sup>(1)</sup>, Medina Alejandro <sup>(2)</sup>.

(1) Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología. Dpto. de Física. Universidad de Carabobo. Venezuela.-(2) Facultad de Ingeniería. Estudios Básicos, Departamento de Física. Universidad de Carabobo. Venezuela

### Resumen

Se discute el problema de la causalidad en las leyes de Fick que describen la difusión de partículas antes del establecimiento del flujo difusivo. Incorporando una corrección tipo Cattaneo a la Ley de Fick, válida para tiempos más cortos que el tiempo de relajación, se muestra que el flujo de partículas durante este régimen transitorio sería descrito como un movimiento oscilatorio amortiguado y generando ondas de densidad. Este modelo causal para la difusión de partícula es aplicado en la difusión de neutrones y en la descripción del flujo de hidrogeno en metales.

**Palabras clave:** Difusión, causalidad, tiempo de relajación.

## Considerations of Causality in the Transport of Particles by Diffusion

### Abstract

We discuss the problem of causality in Fick's law that describing the diffusion of particles before the establishment of diffusive flux. Incorporating a Cattaneo-type correction to Fick's law valid for times shorter than the relaxation time, we show that the particle flux during this transitional regime would be described as a damped oscillatory motion and generating density waves. This causal model for particle diffusion is applied to the neutron diffusion and description of the flow of hydrogen in metals.

**Keys words:** Diffusion, Causality, relaxation time.

## Considerações de causalidade em transporte de partículas por difusão

### resumo

Discute-se o problema da causalidade nas leis de Fick que descrevem a difusão de partículas, antes de o estabelecimento de fluxo difusivo. Cattaneo tipo que incorpora uma correção ao direito válido para tempos mais curtos do que o tempo de relaxamento a Fick, mostra-se que o fluxo de partículas durante este regime transitório poderia ser descrito como um movimento oscilatório amortecido e gerar ondas de densidade. Este modelo causal para a difusão de partículas é aplicada à difusão de neutrões no qual o hidrogénio metais descrição do fluxo.

**Palavras-chave:** Difusão, a causalidade tempo, relaxamento.

\*Para citar este artículo: Falcón N, Medina A .Consideraciones de causalidad en el transporte de partículas por difusión. Bistua.2012.10(2):22-27.

+ Autor para el envío de correspondencia y la solicitud de las separatas:Falcón Nelson.Universidad de Carabobo. Apdo. 129 Av. Bolívar Norte Valencia 2001, Venezuela. e-mail: [nelsonfalconv@gmail.com](mailto:nelsonfalconv@gmail.com)

Recibido: Septiembre 06 de 2011 Aceptado: Septiembre 20 de 2012

## 1.-Introducción

Los procesos físicos de difusión pueden ser vistos como procesos termodinámicos irreversibles donde el gradiente de concentración, de una sustancia, produce un flujo de partículas que tiende a homogeneizar la disolución y uniformizar la concentración como consecuencia estadística del movimiento azaroso de las partículas. La dinámica de la difusión de partículas esta prescrita por la ley de Fick (FICK, 1855), que describe el flujo de partículas ( $\vec{J}$ ) como proporcional al gradiente de concentración ( $\vec{\nabla}n$ ):

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = -D\vec{\nabla}n(\vec{r}, t) \quad (1)$$

siendo  $D$  la constante de auto-difusión, característica de un determinado material.

Esta ecuación es similar a la ley de Maxwell-Fourier (MF) de la conducción de calor, y lleva a una ecuación parabólica para la concentración ( $n$ ). En efecto de la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (2)$$

junto a la Ec. (1) conlleva a (Duderstadt et

al, 1977): 
$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) = D\nabla^2 n(\vec{r}, t) \quad (3)$$

esta expresión (2<sup>da</sup> Ley de Fick) asume que la perturbación de la densidad se propaga con la velocidad infinita. En muchas aplicaciones prácticas es suficiente con la descripción aproximada que establece las Leyes de Fick (Ec.(1) y Ec.(3)), a pesar de su acausalidad implícita (DUDERSTADT et al, 1977; Chandler, 1987). Sin embargo hay situaciones donde esa aproximación pudiera no ser suficiente, como en el caso de difusión de neutrones en Ingeniería de reactores Nucleares (GOMEZ et al, 2007), en ambientes astrofísicos (KIPPENHAHM et al, 1994) y en procesos de la termodinámica irreversible (JOU et al, 1998).

Nos proponemos abordar formalmente la generalización de la Ley de Fick, mediante una corrección tipo Cattaneo (sección 2), sus consecuencias en la difusión de neutrones

(sección 3) y en la difusión de Hidrogeno en Metales (sección 4).

### 1. Causalidad en la Difusión

En la Ec.(3) se evidencia un comportamiento no causal, se emplea el mismo instante "t" para el gradiente de concentración, que genera la difusión, y para el flujo de partículas que es consecuencia de éste. Es decir la Ec (1) afirma que el flujo de la partícula se produce al mismo tiempo que se activa el gradiente de concentración como si la transmisión de la información ocurriese a velocidad infinita. Para preservar la causalidad verificamos las leyes de Fick en lapsos más pequeño que, o del orden del tiempo de relajación, incorporando una corrección debida al tiempo de relajación. Así, si  $\tau$  (tiempo de relajación) es el intervalo después de que el gradiente de concentración se activa, entonces la causalidad demanda que  $\vec{J}(\vec{r}, t + \tau) = -D\vec{\nabla}n(\vec{r}, t)$  (4)

Este es el mismo procedimiento empleado por Cattaneo para preservar la causalidad en la Ley de Maxwell-Fourier, o de la propagación de calor en la aproximación de difusión (CATTANEO, 1948; JOU et al, 1998; GOMEZ et al, 2007). En materiales ordinarios (no degenerados) el tiempo de relajación, o lapso de retardo de la aparición del flujo de partículas luego de aplicarse los gradientes de concentración, son en general despreciablemente pequeños, y la aproximación dado por la Ec.(1) es suficientemente valida.

Consideremos un escenario en el cual los tiempos de relajación son importantes, es decir situaciones cercanas al equilibrio en las cuales los tiempos de relajación son pequeños comparados con los tiempos característicos del transporte de partículas, pero definitivamente no nulos.

Aproximando  $\vec{J}$ , en primer orden en  $t$ , tenemos:

$$\tau \frac{\partial}{\partial t} \vec{J}(\vec{r}, t) + \vec{J}(\vec{r}, t) = -D\vec{\nabla}n(\vec{r}, t) \quad (5)$$

Obviamente para  $\tau \cong 0$  recuperamos la Ley de Fick usual. De la Ec.(2) sigue

24

$$\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{D}{\tau} \nabla^2 n \quad (6)$$

Esta es una ecuación hiperbólica (ecuación tipo telégrafo) siendo el segundo término en el lado izquierdo un término de resistencia. Esta ecuación es una representación general para la difusión ya que se reobtiene la segunda ley de Fick cuando el tiempo de relajación puede ser despreciado.

El flujo puede ser escrito partiendo de la Ec. (5) como una integral donde el resultado está dado por la suma de la contribución de todos los gradientes de concentración anteriores al instante  $t$  en que se considera el flujo difusivo:

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t D \vec{\nabla} n(\vec{r}, t') \exp[-(t-t')/\tau] dt' \quad (7)$$

La Ec. (7) representa un medio con "memoria" finita de los gradientes de concentración, donde los gradientes de concentración más influyentes en la corriente de partículas son los gradientes más recientes.

Una generalización de la expresión (7) nos lleva a plantear la difusión como que el flujo difusivo instantáneo es el resultado de la suma de todos los gradientes de concentración existentes en el material:

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = -\int_{-\infty}^t K(t, t') \vec{\nabla} n(\vec{r}, t') dt' \quad (8)$$

Donde el funcional  $K(t, t')$  representa la medida de "memoria" del material con respecto al historial de los gradientes de concentración.

Es claro que un funcional tipo Gaussiano como

$$K(t, t') = \frac{D}{\tau} \exp[-(t-t')/\tau] \quad (9)$$

Recobra la expresión integral Ec. (7) o equivalentemente, la expresión diferencial Ec. (6). Ahora si en lugar del comportamiento

exponencial, consideramos el siguiente funcional

$$K(t, t') = D \delta(t-t') \quad (10)$$

Reobtenemos, al evaluar Ec. (8) la primera Ley de Fick (Ec. (1)). Un funcional de este tipo representaría un medio sin "memoria" difusiva, es decir cuyo flujo de difusión solo responde al gradiente instantáneo de concentración.

Las diferentes elecciones del funcional  $K(t, t')$  dan lugar a modelos constitutivos alternativos, así al considerar

$$K(t, t') = \text{constante} \equiv \frac{D}{\tau} \quad (11)$$

se representaría un medio con "memoria" difusiva infinita. En cuyo caso al tomar la divergencia en Ec. (8) y usar Ec. (2) se obtiene, luego de derivar respecto al tiempo, la ecuación de onda sin atenuación:

$$\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} = v^2 \nabla^2 n \quad (12)$$

con velocidad de propagación, dada por

$$v^2 = \frac{D}{\tau} \quad (13)$$

### Difusión causal en un reactor nuclear

Se quiere controlar el número de neutrones creados por la reacción de Uranio 235 en un reactor nuclear. El reactor cuenta con un sistema de eje unidimensional centrado en  $x=0$ , con espesor  $L$  (PÉREZ, 2001).

En el tratamiento de la difusión clásica y unidimensional para el régimen estacionario tenemos que la ecuación diferencial unidimensional para la difusión en el régimen estacionario viene dada por (PÉREZ, 2001):

$$\frac{d^2 n_v}{dx^2} + \frac{n_v}{l_{in}^2} = 0 \quad (14)$$

Con la condición de frontera  $n_v(L/2) = n_v(-L/2)$ , la solución a esta ecuación diferencial es:

$$n_v(x) = n_v(0) \cos\left(\frac{x}{l_{in}}\right) \quad (15)$$

25

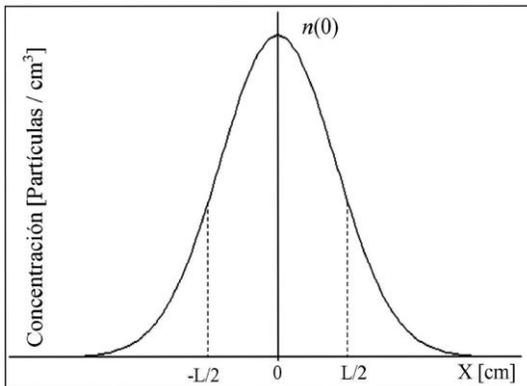


Figura 1. Distribución de Concentración. Tratamiento Clásico”

La figura (1) muestra un decrecimiento monótono de la concentración para el tratamiento clásico.

En el caso de la difusión causal, empleando la Ec (12) la difusión de neutrones en el reactor nuclear nos queda:

$$\frac{\tau}{D} \frac{d^2 n_v}{dt^2} = \frac{d^2 n_v}{dx^2} + \frac{n_v}{l_{in}^2} \quad (16)$$

Separando variables como  $n_v(x,t) = G(t)H(x)$ , y utilizando las condiciones de fronteras  $H(L/2) = H(-L/2)$  y la condición extremal de acotamiento para  $G(t)$  cuando  $(t \rightarrow \infty)$ , tenemos:

$$n_v(x,t) = 2A \cos \left[ \sqrt{\left( K + \frac{1}{l_{in}^2} \right)} x \right] \exp \left[ -i \sqrt{\frac{KD}{\tau}} t \right] \quad (17)$$

Evaluando en  $n_v(0,0) = n_0$  y

$n_v(L/2,0) = 0$ , se tiene:

$$n_v(x,t) = n_0 \sum_{m=0}^{\infty} \exp \left[ -i \sqrt{\frac{D}{\tau} \left[ (2m+1)^2 \frac{\pi^2}{L^2} - \frac{1}{l_{in}^2} \right]} t \right] \cos \left[ (2m+1) \frac{\pi}{L} x \right] \quad (18)$$

La Ec. (18) establece un comportamiento ondulatorio dado por un movimiento oscilatorio amortiguado para el decaimiento de la concentración, debido al fenómeno de ondas de densidad producidas antes del equilibrio térmico.

Para estimar el lapso durante el cual tiene lugar la propagación de ondas de densidad en el núcleo del reactor empleamos Ec.(13):

$$\tau = \frac{D}{v^2} \approx \frac{437,5 m^2/s}{\frac{1}{3} 10^{16} m^2/s^2} \approx 0,13 ps \quad (19)$$

Donde  $D$  es el valor del coeficiente de difusión para neutrones en Uranio 235 (PÉREZ, 2001) y  $v$  es la velocidad del segundo sonido en materia degenerada (nucleones) (HERRERA et al, 1995). La Ec. (19) prescribe el intervalo para el cual se produce el fenómeno de ondas de densidad, antes del equilibrio, y donde el flujo de partículas puede moverse en la dirección del gradiente de concentración en intervalos menores a la relajación (Ec. 18). Es claro que luego del tiempo de relajación la difusión de partícula tomara un comportamiento clásico descrito por la ley de Fick (Ec. (1)) y el movimiento de los neutrones ocurre solamente en dirección opuesta al gradiente de concentración, es decir monótonamente.

### Difusión de Hidrogeno en metales

El proceso de difusión de hidrogeno en metales, puede ser representado como el establecimiento de un flujo difusivo clásico a través de la frontera del metal de acuerdo a la 1º Ley de Fick (MARKIN et al, 2007):

$$J = D \nabla n \approx \frac{Dn}{(Dt)^{\frac{1}{2}}} \quad (20)$$

siendo  $D$  el coeficiente de difusión,  $n$  la concentración a niveles de saturación y  $t$  el tiempo de difusión.

En la figura 2 se muestra la distribución de hidrogeno en muestras metálicas (acero inoxidable) saturadas con tritio (MARKIN et al, 2007). Aquí se nota un comportamiento no clásico para la difusión de partículas, el cual es dado en el régimen transitorio producido antes de la relajación térmica, por lo que las partículas son difundidas tanto en dirección apuesta al gradiente de concentración como en su dirección, dando lugar al movimiento oscilatorio amortiguado (ondas de densidad), lo cual explica el primer

segmento de las curvas. Luego el decaimiento exhibido por las curvas (monótono) es el esperado de forma clásica, de manera que después de la relajación térmica el comportamiento es el descrito por la ley de Fick clásica (Ec. 1).

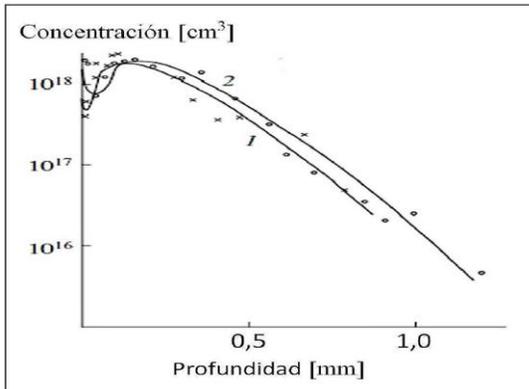


Figura 2. Distribución de la concentración de hidrogeno en muestras de acero inoxidable (MARKIN et al, 2007).

Consideremos la difusión de Hidrogeno en metales, en intervalos de tiempo mucho menores a la relajación termina, usando la Ec. (7) junto al gradiente de difusión (Ec. (19)) el flujo de partículas viene dado por:

$$\vec{J}(\vec{x}, t) \approx -\frac{D n_{sat}}{\tau(4\pi D)^{1/2}} \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \int_0^t \frac{1}{t'^{1/2}} \exp\left[\frac{t'}{\tau}\right] dt' \quad (20)$$

La solución numérica de la integral Ec.(20) se grafica en la Fig. 3 para intervalos anteriores al tiempo de relajación en materia degenerada (10<sup>-14</sup> s) (Herrera & Falcón, 1995).

El flujo de partículas descrito por la Ec. (20) mostrado en la Figura 3, establece el aumento de la corriente de partículas para tiempos anteriores al tiempo de relajación, debido al historial de gradientes pasados, donde los gradientes de concentración más recientes tienen mayor influencia, durante este lapso de tiempo el sistema tiene memoria finita. Sin embargo, este comportamiento solo ocurre durante este periodo de tiempo, ya que, seguidamente tiene lugar la relación térmica, la cual ocurre

para tiempos del orden del tiempo de relajación, aquí el sistema posee memoria infinita dando lugar a un flujo de las partículas constante (véase 2<sup>do</sup> segmento en la Fig. 4). Luego, para instantes de tiempo posteriores a la relajación térmica, el flujo de partículas se representa como un sistema sin memoria difusiva, donde la corriente de partículas decrece de forma monótona como lo establece la ley de Fick (véase 3<sup>er</sup> segmento en la Fig. 4).

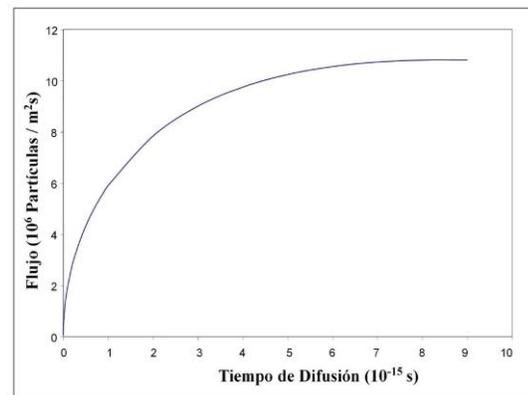


Figura 3. Flujo de tritio antes de la Relajación.

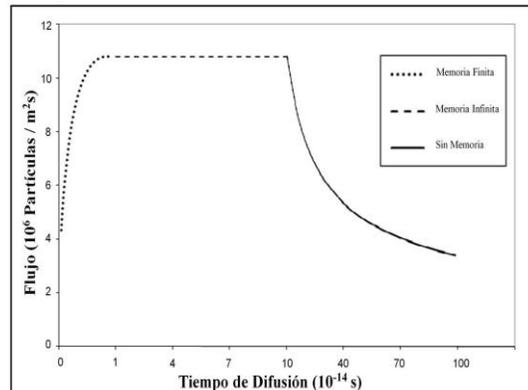


Figura 4. Flujo de Tritio, a través del modelo propuesto en la difusión de hidrogeno en metales.

### CONCLUSIONES

La generalización en las ecuaciones de Fick usando una corrección tipo Cattaneo describe



27

el régimen transitorio (antes de la relajación térmica) donde las partículas se difunden en una oscilación amortiguada (Ondas de densidad), debido a que las partículas se mueven tanto en la dirección del gradiente de concentración así como en la dirección contraria.

Se analizó el problema de la difusión de neutrones en el núcleo de un Reactor de Uranio <sup>235</sup>, mostrando que el comportamiento de la concentración de partículas para lapsos de tiempos anteriores a la relajación térmica, es descrito por un movimiento oscilatorio amortiguado. Además se estudió la difusión de hidrógeno en metales, a través del análisis del flujo de partículas para diferentes modelos constitutivos, se mostró que durante el periodo de tiempo anterior a la relajación térmica se produce un incremento en el flujo de partículas que tienen a mantenerse constante para tiempos del orden a los tiempos de relajación térmica, luego de este estado transitorio el flujo de partícula decrece monótonamente como se establece en la ley clásica de Fick. Por consiguiente, el modelo basado en la propagación causal permite describir el proceso de difusión en materia degenerada.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el FONDO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA (FONACYT) bajo el N° 2011-000326 del Proyecto Estratégico "Caracterización de Fenómenos Transitorios en el Troposfera".

### REFERENCIAS

Cattaneo, C. (1948). *Atti. Semin. Mat.Fis.Univ. Modena.* , 3: 3.

Chandler, D. (1987). En *Introduction to Modern Statistical Mechanics* . Oxford Press.

Duderstadt, J., & Martin, W. (1977). *Transport Theory*. New York: John Wiley.

Fick, A. (1855). Ueber Diffusion. *Annalen der Physik* , 170: 59-86.

Gomez, H., Colominas, I., Navarrina, F., & Casteleiro, M. (2007). *Rev. Int. Met. Num. Calc. Dis. Ing.* , 4: 343-362.

Herrera, L., & Falcón, N. P. (1995). *Phys. Lett. A* , 201: 33.

Jou, D., Casas-Vásquez, J., & Lebon, G. (1998). Extended irreversible thermodynamics revisited. *Rep. Prog. Phys* 62: 1035-1142.

Kippenhahn, R., & Weigert, A. (1994). *Stellar Structure and Evolution*. Berlin: Springer-Verlag. 74-76.

Markin, A., Azizov, E., Syromyatnikov, N., & Cherkovets, V. (2007). *Doklady Akademii Nauk* , 6: 752-755.

Pérez, J. (2001). *Thermodynamique Fondements et Applications*. Paris: Dunod & Masson. 82-85.