¿Qué es la difusión?

Expicada por Einstein en 1905.

Es el desplazamiento macroscópico que resulta a partir de muchos desplazamientos microscópicos en direcciones aleatorias debidos a choques.

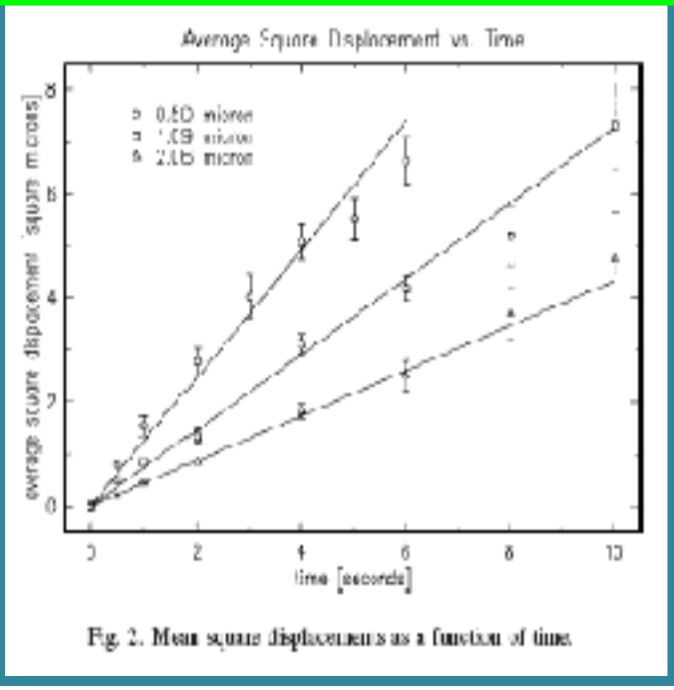


Fig. 2. Mean square displacements as a function of time.

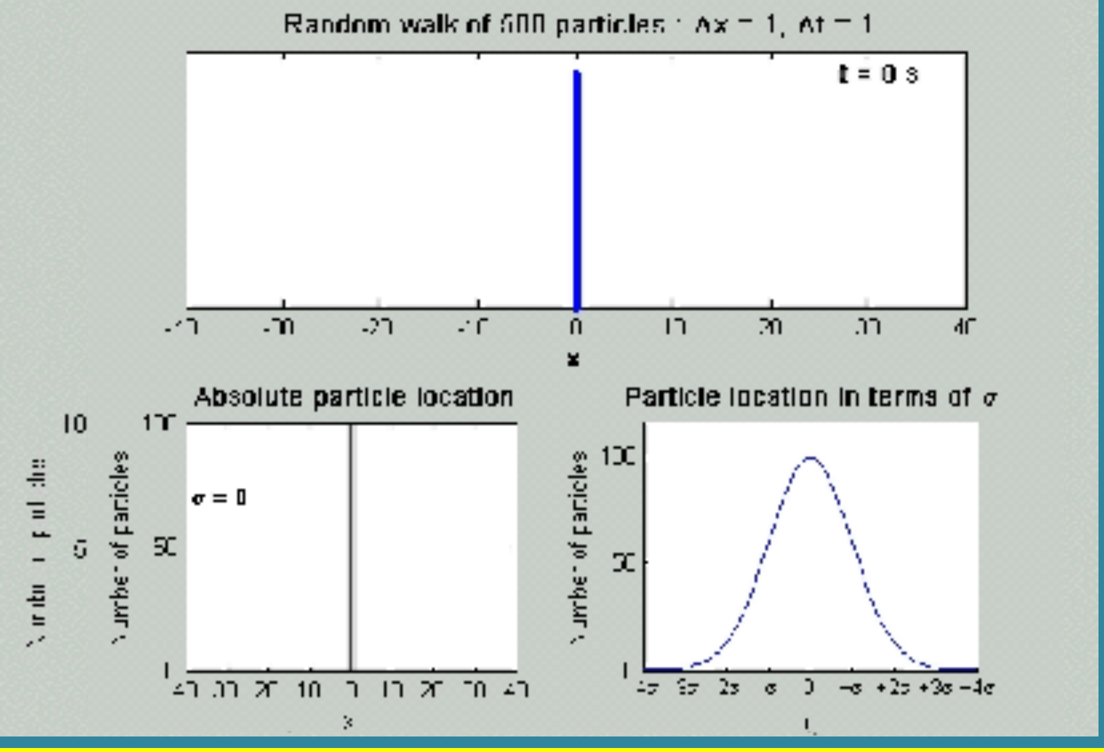
El desplazamiento cuadrático medio de una partícula que difunde es proporcional al tiempo transcurrido: $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ (en una dimensión)


Einstein, Perrin, and the reality of atoms: 1905 revisited

Ronald Newburgh[a)]
Harvard University Extension School, Cambridge, Massachusetts 02138

Joseph Peidle[b)] and Wolfgang Rueckner[c)]
Science Center, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138

478 Am. J. Phys. 74 (6), June 2006



La distribución al tiempo t de un conjunto de partículas que difunden partiendo del origen en t=0 es una Gaussiana de ancho: $\Delta x = (2\,D\,t)^{1/2}$

El coeficiente de difusión, D, caracteriza tanto el desplazamiento de una partícula como la tasa a la cual una distribución de partículas se "desparrama" en el tiempo.

Difusión y teorema central del límite

Sean X_1, X_2, …, X_r r variables aleatorias independientes con valor medio cero y variance finita, σ^2. Por el teo central lim, la variable:

$$Z = \frac{X_1 + X_2 + \cdots + X_r}{\sqrt{r}}.$$

tiene varianza σ^2.

En el límite r -> infinito la densidad de probabilidad de Z es:

$$P_Z(z) = [2\pi\sigma^2]^{-1/2} \exp\left[-\frac{z^2}{2\sigma^2}\right].$$

Si consideramos la suma, $Y=X_1+X_2+\ldots+X_r$ concluimos que, para r suficientemente grande, la densidad de probabilidad, $P_Y(y)$ es:

$$P_Y(y) = [2\pi r\sigma^2]^{-1/2} \exp\left[-\frac{y^2}{2r\sigma^2}\right].$$

Aplicando esto al paseador al azar, r es el número de pasos temporales y $\sigma^2 = \lambda^2 = 2dD$ con D el coeficiente de difusión y d el número de dimensiones. Con $P_Y(y)$ se pueden calcular $\langle Y(t)\rangle$ e $\langle Y^2\rangle$ obteniendo $\langle Y\rangle=0$ e $\langle Y^2\rangle = 2\,d\,D\,\,t$

$P_Y(y)$ es solución de la ecuación de difusión (para cierta condición inicial)

Difusión (libre) en un solvente simple

Si el paseador se desplaza durante un tiempo, τ , finito en una dirección cualquiera e independiente de la del desplazamiento entre otros 2 choques:

El desplazamiento, r(t), del paseador después de un tiempo t $\gg \tau$ es la suma de muchos desplazamientos al azar independientes entre sí. Por el teorema central del límite la probabilidad de que r(t) esté dentro de un volumen de tamaño d^3r alrededor del valor, r, es la Gaussiana:

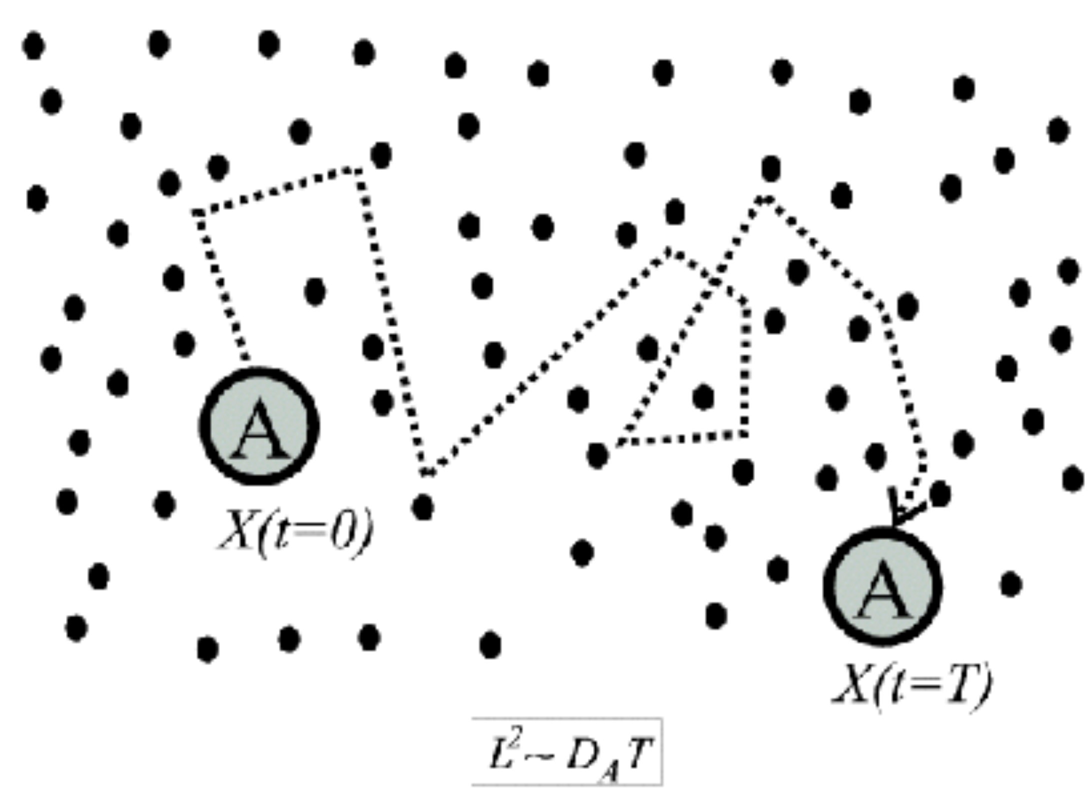


Figure 1 (a)

$$P(\mathbf{r},t)d^3r = \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp(-\frac{\mathbf{r}^2}{4Dt}).$$

La varianza es el desplazamiento cuadrático medio:

$$\langle|\mathbf{r}(t)|^2\rangle \quad = \quad 2dDt.$$

Con d el número de dimensiones y D el coeficiente de difusión ([D]=longitud^2/tiempo).

Si se consideran N partículas que realizan sus paseos al azar independientemente entre sí, entonces, la densidad de probabilidad, P, Gaussiana también sirve para describir la concentración de los paseadores como función de la posición y el tiempo, c(r, t), para una condición inicial en que todas las partículas están en el origen (así el desplazamiento es igual a la posición en t).

$$c(\mathbf{r},t) = NP(\mathbf{r},t) = \frac{N}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{4Dt}\right),$$

Esta concentración es una solución de la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c.$$

Debido a la linealidad de la ecuación, si hay una situación de equilibrio (por ejemplo, una concentración, c, uniforme y estacionaria) y uno agrega algunas partículas en el origen, entonces esa perturbación en c va a desparramarse de acuerdo a la ecuación de difusión con el coeficiente D.

La ecuación de difusión representa un caso particular de la ecuación de continuidad o conservación de la masa:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \iff \frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$$

donde el flujo, $\vec{j}$, que modela el transporte de las partículas es:

$$\vec{j} = -D\vec{\nabla} c$$

Veámoslo: reemplazando $\vec{j}$ en la ecuación de continuidad obtenemos:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \left(-D\vec{\nabla} c\right) = D\nabla^2 c$$

Cuando hicimos el paseo al azar partiendo siempre de x=0 llegamos a <x> = 0. Esto es equivalente a decir que el desplazamiento, Δx, de un paseador al azar satisface <Δx>=0 para todo tiempo, es decir, que su velocidad media es 0.

Al deducir la ecuación de continuidad, por otro lado, vimos que el flujo es: $\vec{j} = n\vec{v}$ con $\vec{v}$ la velocidad (media) de las partículas.

¿Qué significa entonces el flujo $\vec{j} = -D\vec{\nabla}c$?

En realidad, cada uno de los paseadores tiene igual probabilidad de desplazarse en un sentido o en otro (de modo que <Δx>=0), pero si hay un gradiente de concentraciones, las regiones con menos paseadores inicialmente van a recibir más nuevos paseadores desde los lugares con más paseadores iniciales y eso se manifiesta en un flujo proporcional a menos el gradiente: o sea, en el que hay un transporte neto de partículas desde las zonas de mayor concentración inicial.

Eso se ve fácil en una dimensión espacial (pensando en el caño con el que hicimos las cuentas). Si estoy en una posición que tiene menos paseadores que la vecina de la izquierda y más que la de la derecha, mi posición va a recibir más paseadores moviéndose de izquierda a derecha que de derecha a izquierda y eso hace que haya un flujo no nulo de izquierda a derecha.

También se entiende con los experimentos de Fluorescence Recovery After Photobleaching: https://www.youtube.com/watch?v=CfRvmtBdZ9I

Después del video pasamos al pizarrón para estudiar situación con <Δx> ≠ 0 .