

Einstein: *Annus Mirabilis*

Investigaciones sobre la Teoría del Movimiento Browniano

Por Albert Einstein, Ph.D.

(Trad. inglés: A.D. Cowper. Dover Publications, Inc.)

(Trad. Español: Alfonso Araujo)

I.

ACERCA DEL MOVIMIENTO DE PARTÍCULAS PEQUEÑAS SUSPENDIDAS EN UN LÍQUIDO ESTACIONARIO, DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA TEORÍA CINÉTICA DEL CALOR

En el presente artículo se demostrará que, de acuerdo a la Teoría Cinética del Calor, cuerpos microscópicos suspendidos en un líquido presentan movimientos de magnitud tal que pueden ser observados fácilmente en un microscopio y que dichos movimientos se pueden explicar en base al movimiento molecular del calor. Es posible que los movimientos aquí discutidos sean idénticos al llamado "Movimiento Molecular Browniano"; sin embargo la información con la que cuento acerca de ese tema no es lo bastante precisa, así que no formaré un juicio final acerca de él.

Si el movimiento aquí descrito de hecho puede ser observado (junto con las leyes relacionadas que se esperaría encontrar) entonces tendremos que decir que las leyes clásicas de la termodinámica no son confiablemente precisas, incluso hablando de cuerpos de dimensiones tales que puedan ser observados en el microscopio, y de aquí se desprende que es posible determinar las dimensiones exactas de los átomos. Por otro lado, si se determina que las predicciones de movimientos aquí descritas son incorrectas, tal divergencia puede considerarse como un argumento de peso en contra del concepto de calor de la teoría cinético-molecular.

§ 1. ACERCA DE LA PRESIÓN OSMÓTICA ATRIBUIBLE A LAS PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN

Digamos que una cantidad z de moles de un no-electrolito se disuelven en un volumen V^* el cual a su vez forma parte de una cantidad de líquido con volumen total V . Si el volumen V^* es separado del resto del solvente por medio de una membrana que sea permeable para el solvente pero impermeable para la solución, tenemos que se ejerce una "presión osmótica", p , sobre esta membrana, y que satisface la ecuación

$$p V^* = RT z \quad (2)$$

en donde V^*/z es suficientemente grande.

Por otro lado, si en el volumen parcial V^* existen partículas pequeñas suspendidas en lugar de la sustancia disuelta, dichas partículas tampoco pueden pasar a través de la membrana que es permeable al solvente: de acuerdo a la teoría termodinámica clásica — por lo menos cuando ignoramos la fuerza de gravedad, que no nos interesa aquí— no esperaríamos encontrar ninguna fuerza actuando sobre la membrana. Esto es porque de acuerdo a las concepciones comunes, la “energía libre” es independiente de la posición de la partición y de las partículas suspendidas. Dicha energía depende solamente de la masa total, de las cualidades del material suspendido, del líquido y de la membrana, y de la presión y la temperatura. De hecho, para poder calcular la energía del sistema deben de considerarse también la energía y entropía de las superficies limítrofes (las fuerzas de tensión superficial); pero éstas pueden ser excluidas si el tamaño y las condiciones de las superficies de contacto no se alteran con los cambios de posición de la membrana y de las partículas en suspensión que estamos considerando.

Pero podemos llegar a una conceptualización diferente desde el punto de vista de la teoría cinético-molecular del calor. De acuerdo a esta teoría, una molécula disuelta se diferencia del cuerpo en suspensión *únicamente* por sus dimensiones, y no hay razón por la que un número de partículas suspendidas no deban producir la misma presión osmótica que el mismo número de moléculas. Debemos asumir primero que las partículas suspendidas exhiben un movimiento irregular —aunque sea muy pequeño— dentro del líquido, debido al movimiento molecular de éste. Si la membrana les impide abandonar el volumen V^* , ejercerán una presión sobre ella de la misma manera que las moléculas en la solución. Así, si hay un número n de de partículas suspendidas en el volumen V^* , y por lo tanto hay $n/V^* = \nu$ por unidad de volumen, y si las partículas alrededor están lo bastante separadas, existirá una presión osmótica p de magnitud dada por la ecuación

$$p = \frac{RT}{V^*} \frac{n}{N} = \frac{RT}{N} \cdot \nu,$$

en donde N significa el número real de moléculas por mol. En la siguiente sección, se demostrará que la teoría cinético-molecular del calor de hecho predice este concepto más amplio de la presión molecular.

§ 2. LA PRESIÓN OSMÓTICA DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA TEORÍA CINÉTICO-MOLECULAR DEL CALOR (1)

Si p_1, p_2, \dots, p_l son las variables de estado de un sistema físico, que definen por completo la condición del sistema en cualquier instante (por ejemplo, las coordenadas y los componentes de velocidad de todos los átomos del sistema), y si el sistema completo de ecuaciones de cambio de dichas variables está dado en la forma

$$\frac{\partial p_\nu}{\partial t} = \phi_\nu(p_1 \dots p_l) \quad (\nu = 1, 2, \dots, l)$$

en donde

$$\sum \frac{\partial \phi_v}{\partial p_v} = 0,$$

entonces la entropía del sistema está dada por la expresión

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + 2x \lg \int e^{-\frac{E}{2xT}} dp_1 \dots dp_l \quad (3)$$

donde T es la temperatura absoluta, \bar{E} es la energía total del sistema, y E es la energía como una función de p_v . La integral se extiende sobre todos los valores posibles de p_v que sean consistentes con las condiciones del problema. La variable x está relacionada con la constante N antes referida, por medio de la relación $2xN = R$. De esta forma podemos obtener para la energía termodinámica libre F :

$$F = -\frac{R}{N}T \lg \int e^{-\frac{EN}{RT}} dp_1 \dots dp_l = -\frac{RT}{N} \lg B.$$

Ahora, consideremos una cantidad de líquido dentro del volumen V . Digamos que existen n moléculas diluidas (o partículas suspendidas) en una fracción V^* de este volumen V , y que tales moléculas están aisladas en V^* por medio de una membrana semi-permeable. Los límites de la integral B obtenida en las fórmulas para S y F variarán de acuerdo a esos valores. Suponemos además que el volumen combinado de moléculas diluidas (o partículas suspendidas) es pequeño en comparación con V^* . Este sistema estará completamente definido bajo la teoría que estamos discutiendo, en función de las variables de estado p_1, p_2, \dots, p_l .

Si la idea de las moléculas se extendiera para calcular cada unidad del sistema, desde luego el cálculo de la integral B ofrecería dificultades tales que no se podría siquiera contemplar un cálculo exacto de F . Aquí, tan sólo necesitamos saber cómo F depende de la magnitud del volumen V^* , en donde se hallan presentes todas las moléculas en solución, a las cuales a partir de este momento llamaremos simplemente "partículas".

Llamaremos x_1, y_1, z_1 a las coordenadas rectangulares del centro de gravedad de la primera partícula; x_2, y_2, z_2 a las coordenadas de la segunda, etc., y x_n, y_n, z_n a las de la última partícula del sistema; y además asignaremos como centros de gravedad al dominio de los paralelepípedos indefinidamente pequeños $dx_1, dy_1, dz_1; dx_2, dy_2, dz_2 \dots dx_n, dy_n, dz_n$, todos los cuales existen dentro de V^* . Se buscará entonces el valor de la integral que aparece en la fórmula para F , con la limitante que dice que los centros de gravedad de las partículas existen dentro de un dominio así definido.

De esta forma, la integral puede expresarse como

$$dB = dx_1 dy_1 \dots dz_n \cdot J ,$$

en donde J es independiente de $dx_1 dy_2$, etc. así como de V^* ; esto es, que es independiente de la posición de la membrana semi-permeable. Pero J también es independiente de cualquier posición que escojamos para los dominios de los centros de gravedad y de la misma magnitud de V^* , como demostraremos a continuación. Si propusiéramos un segundo sistema, con los dominios de los centros de gravedad de sus partículas siendo indefinidamente pequeños y expresados como $dx_1' dy_1' dz_1'$; $dx_2' dy_2' dz_2'$. . . $dx_n' dy_n' dz_n'$, y que difieran de los dominios originales tan sólo en su posición pero no en su magnitud, si están igualmente contenidos en V^* se puede proponer una expresión análoga que sigue siendo válida:

$$dB' = dx_1' dy_1' \dots dz_n' \cdot J' .$$

donde

$$dx_1 dy_1 \dots dz_n = dx_1' dy_1' \dots dz_n' .$$

y por lo tanto

$$\frac{dB}{dB'} = \frac{J}{J'}$$

Pero a partir de la teoría molecular del calor citada⁽²⁾, se puede fácilmente deducir que dB/B (4) (o bien dB'/B) equivale a la probabilidad de que en cualquier instante arbitrario de tiempo, los centros de gravedad de las partículas estén incluidos en los dominios $(dx_1 \dots dz_n)$ o en $(dx_1' \dots dz_n')$ respectivamente. Ahora bien, si los movimientos de partículas individuales son independientes entre sí hasta cierto grado de aproximación, y si el líquido es homogéneo y no ejerce fuerza sobre la partículas, entonces para dominios del mismo tamaño, la probabilidad de ambos sistemas es la misma, de modo que la siguiente fórmula es válida:

$$\frac{dB}{B} = \frac{dB'}{B'}$$

Pero a partir de ésta y de la última ecuación obtenida, se desprende que

$$J = J' .$$

Así hemos demostrado que J es independiente tanto de V^* como de $x_1, y_1 \dots z_n$.

Por integración, obtenemos que

$$B = \int J dx_1 \dots dz_n = J \cdot V^{*n},$$

y por lo tanto la fuerza es

$$F = -\frac{RT}{N} \{ \lg J + n \lg V^* \}$$

y la presión osmótica puede representarse como

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V^*} = \frac{RT}{V^*} \frac{n}{N} = \frac{RT}{N} \nu.$$

Por medio de este análisis, se ha demostrado que la existencia de la presión osmótica puede deducirse a partir de la Teoría Cinético-Molecular del Calor y que, desde este punto de vista, las moléculas en solución y las partículas en suspensión son idénticas en comportamiento en diluciones grandes.

§ 3. TEORÍA DE LA DIFUSIÓN DE ESFERAS PEQUEÑAS EN SUSPENSIÓN

Supongamos que tenemos partículas suspendidas en un líquido y dispersas en forma irregular. Consideraremos su estado de equilibrio dinámico, asumiendo que existe una fuerza K que actúa sobre las partículas y que depende de la posición pero no del tiempo. Para simplificar, asumiremos que la fuerza actúa siempre en la dirección del eje x .

Digamos que ν es el número de partículas suspendidas por unidad de volumen. En equilibrio dinámico del sistema, ν es función de x , tal que la variación de la energía libre desaparece en un desplazamiento arbitrario δx de la sustancia en suspensión. Por lo tanto, tenemos que

$$\delta F = \delta E - T\delta S = 0.$$

Asumiremos también que el líquido tiene un área de una unidad en su sección transversal perpendicular al eje x , y que está delimitado por los planos $x=0$ y $x=l$.

Entonces tenemos:

$$\delta E = - \int_0^l K \nu \delta x dx$$

y también

$$\delta S = \int_0^l R \frac{v}{N} \frac{\partial \delta x}{\partial x} dx = - \frac{R}{N} \int_0^l \frac{\partial v}{\partial x} \delta x dx.$$

Por lo tanto, la condición de equilibrio requerida es:

$$(I) \quad -Kv + \frac{RT}{N} \frac{\partial v}{\partial x} = 0$$

o bien:

$$Kv - \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad . \quad (5)$$

La última ecuación afirma que el equilibrio en presencia de la fuerza K , es resultado de las fuerzas de presión osmótica.

La ecuación (I) puede usarse para encontrar el coeficiente de difusión de la sustancia en suspensión. Podemos conceptualizar la condición de equilibrio dinámico aquí descrita como una superposición de dos procesos que proceden en direcciones opuestas:

1. Un movimiento de la sustancia en suspensión bajo la acción de la fuerza K , en cada una de las partículas.
2. Un proceso de difusión, resultado del movimiento irregular de las partículas, producido por el movimiento molecular del calor.

Si las partículas en suspensión tienen forma esférica con un radio de la esfera = P , y si el líquido tiene un coeficiente de viscosidad k , entonces la fuerza que K le confiere a cada partícula⁽³⁾ es:

$$\frac{K}{6\pi k P} \quad (6)$$

y para calcular el paso en una unidad de área por unidad de tiempo, usamos:

$$\frac{vK}{6\pi k P}$$

partículas.

Si ahora designamos a D como el coeficiente de difusión de la sustancia en suspensión, y designamos a μ como la masa de una partícula, tendremos que la ecuación para el paso por unidad de tiempo en una unidad de área será de:

$$- D \frac{\partial(\mu v)}{\partial x} \text{ gramos}$$

o bien, de

$$- D \frac{\partial v}{\partial x} \text{ partículas.}$$

Y ya que debe existir equilibrio dinámico, escribimos:

$$(2) \quad \frac{vK}{6\pi kP} - D \frac{\partial v}{\partial x} = 0.$$

Podemos ahora calcular el coeficiente de difusión a partir de las condiciones (1) y (2) encontradas para el equilibrio dinámico, y obtenemos:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi kP} \quad . \quad (7)$$

Por lo tanto, sin tomar en cuenta las constantes universales y la temperatura absoluta, el coeficiente de difusión de la sustancia en suspensión depende únicamente del coeficiente de viscosidad del líquido y del tamaño de las partículas en suspensión.

§ 4. ACERCA DEL MOVIMIENTO IRREGULAR DE PARTÍCULAS SUSPENDIDAS EN UN LÍQUIDO Y LA RELACIÓN DE ESTE FENÓMENO CON LA DIFUSIÓN

Nos enfocaremos ahora en un análisis más detallado de los movimientos irregulares que resultan del movimiento térmico de las moléculas, y que provocan el fenómeno de difusión investigado en la sección anterior.

Evidentemente, debemos asumir que cada partícula individual ejecuta un movimiento que es independiente del movimiento de las otras partículas. Además los movimientos de una misma partícula tras diferentes intervalos de tiempo también deben considerarse como procesos independientes, si consideramos que tales intervalos no son demasiado pequeños.

Consideremos en nuestra discusión un intervalo de tiempo τ , que sea muy pequeño en comparación al intervalo observado pero que a la vez, su magnitud sea tal que los movimientos de una partícula en dos diferentes intervalos τ puedan ser considerados como fenómenos independientes (8).

Supongamos que tenemos un total de n partículas en suspensión en un líquido. En un intervalo de tiempo τ , las coordenadas en x de las partículas individuales se incrementarán en una cantidad Δ , en donde Δ asume un valor diferente (positivo ó negativo) para cada partícula individual. Para cada valor de Δ , existirá una cierta probabilidad de ocurrencia, de modo que el número dn de partículas que experimenten en el intervalo τ un desplazamiento que esté entre Δ y $\Delta+d\Delta$, puede ser expresado con una ecuación de la forma:

$$dn = n\phi(\Delta)d\Delta,$$

en donde

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\Delta)d\Delta = 1$$

y la función de probabilidad ϕ sólo es diferente de cero para valores muy pequeños de Δ , y cumple con la condición

$$\phi(\Delta) = \phi(-\Delta).$$

Investigaremos ahora cómo el coeficiente de difusión depende de la función ϕ , de nuevo limitándonos al caso en el que el número ν de partículas por unidad de volumen depende solamente de x y de t .

Si decimos entonces que el número de partículas por unidad de volumen está expresado como $\nu = f(x, t)$, calcularemos la distribución de partículas en un momento $t + \tau$ desde la distribución en el tiempo t . A partir de la definición de la función, es sencillo obtener el número de partículas en el momento $t + \tau$, que están posicionadas entre dos planos perpendiculares al eje x , con abscisas x y en $x + dx$. Tenemos:

$$f(x, t + \tau)dx = dx \int_{\Delta=-\infty}^{\Delta=+\infty} f(x + \Delta)\phi(\Delta)d\Delta.$$

Ahora bien, ya que τ es muy pequeña, podemos escribir:

$$f(x, t + \tau) = f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t}.$$

Y si expandimos $f(x + \Delta, t)$ como potencias de Δ :

$$f(x + \Delta, t) = f(x, t) + \Delta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} \dots ad \text{ inf.}$$

Podemos poner esta expansión de la fórmula dentro de la integral, ya que únicamente valores pequeños de Δ contribuyen significativamente. Así, obtenemos:

$$f + \frac{\partial f}{\partial t} \cdot \tau = f \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial x}{\partial f} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \phi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \phi(\Delta) d\Delta \dots$$

En la parte derecha de la ecuación, los términos pares (segundo, cuarto, etc.) tienden a desaparecer, ya que $\phi(x) = \phi(-x)$; mientras que en los términos impares de la serie, cada uno es muy pequeño en comparación con el que le precede. Teniendo en cuenta que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\Delta) d\Delta = I,$$

y sustituyendo

$$\frac{I}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \phi(\Delta) d\Delta = D,$$

y además tomando en consideración sólo el primero y tercer término del lado derecho de la ecuación, encontramos:

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

(I)

Esta es la bien conocida ecuación diferencial del fenómeno de difusión, y podemos ver que el término D es precisamente el coeficiente de difusión.

Una consideración más en relación a este método de deducción: hemos asumido que las partículas individuales están referidas en su totalidad al mismo sistema de coordenadas, pero esta estrategia es innecesaria ya que los movimientos individuales son mutuamente independientes. Ahora, referiremos el movimiento de cada partícula a un sistema de coordenadas cuyo origen coincide, en el tiempo $t = 0$, con la posición del centro de gravedad de las partículas en cuestión. Con esta diferencia, la función $f(x, t) dx$ ahora dará como resultado el número de partículas cuya componente en x ha incrementado una cantidad que va desde x hasta $x + dx$, entre el tiempo $t = 0$ y el tiempo $t = t$. En este caso, la función f con sus cambios, también debe de satisfacer las condiciones de la ecuación (I).

Además, debemos tener para $x \ll 0$ y para $t = 0$, la expresión

$$f(x, t) = 0 \quad \text{y} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, t) dx = n.$$

Este problema, que es equivalente al problema de difusión hacia afuera a partir de un punto (ignorando la posibilidad de intercambio entre las partículas que se difunden), está completamente definido de forma matemática (9); su solución es:

$$f(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi D}} \frac{e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{\sqrt{t}} \quad (10)$$

La probabilidad de la distribución de los desplazamientos resultantes en un tiempo t , es por lo tanto equivalente al de la probabilidad de error, lo cual era de esperarse. Pero es muy significativo cómo las constantes en los exponentes están relacionadas con el coeficiente de difusión.

Ahora, usando esta ecuación, calcularemos el desplazamiento λ_x en la dirección del eje x , que una partícula experimenta en promedio. Más exactamente, calcularemos la raíz cuadrada de la media aritmética de los cuadrados de todos los desplazamientos a lo largo del eje x , que es:

$$\lambda_x = \sqrt{x^2} = \sqrt{2Dt} \quad (11)$$

El desplazamiento medio es, por lo tanto, proporcional a la raíz cuadrada del tiempo transcurrido. Se puede demostrar fácilmente que la raíz cuadrada de la media de todos los cuadrados de los desplazamientos de las partículas tiene un valor de:

$$\lambda_x \sqrt{3} \quad (12)$$

§ 5. FÓRMULA PARA EL DESPLAZAMIENTO MEDIO DE PARTÍCULAS SUSPENDIDAS. UN NUEVO MÉTODO PARA DETERMINAR EL TAMAÑO REAL DEL ÁTOMO

En la § 3 encontramos que, para un coeficiente de difusión D de un material en suspensión en un líquido, formado de esferas pequeñas de radio P ,

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi kP}$$

También, en la § 4 vimos que para el valor medio de los desplazamientos de las partículas en la dirección del eje x , en un tiempo t ,

$$\lambda_x = \sqrt{2Dt}$$

Eliminando el coeficiente D , tenemos que

$$\lambda_x = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi kP}}$$

Esta ecuación muestra cómo el desplazamiento λ_x depende de T , k y P .

Calculemos ahora qué tan grande es λ_x para un intervalo de segundo, si se toma a N como equivalente a 6×10^{23} , de acuerdo a la Teoría Cinética de los Gases; se escoge como líquido al agua a temperatura de 17°C ($k = 1.35 \times 10^{-2}$); y finalmente fijamos el diámetro de las partículas en 0.001 mm . La respuesta que obtenemos es:

$$\lambda_x = 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm.} = 0.8 \mu.$$

Por lo tanto, el desplazamiento medio en un minuto sería alrededor de 6μ .

Por otro lado, la relación encontrada puede ser usada para determinar N . Obtenemos:

$$N = \frac{1}{\lambda_x^2} \cdot \frac{RT}{3\pi kP}$$

Es mi esperanza que alguien pueda tener éxito pronto en resolver el problema aquí sugerido, que es de tanta importancia en relación a la Teoría del Calor (13).

(Recibido en Mayo 11, 1905)

NOTAS.

(1) En este párrafo, se asume que el lector está familiarizado con el artículo del autor acerca de “Fundamentos de la Termodinámica” (*Ann. d. Phys.*, 9, p. 417, 1902; 11, p. 170, 1903). Sin embargo, para entender las conclusiones del presente artículo no se requiere de conocimiento previo del artículo citado ni del conocimiento completo del presente párrafo.

(2) A. Einstein, *Ann. d. Phys.*, 11, p. 170, 1903.

(3) Cf. e.g. G. Kirchhoff, “Lectures on Mechanics”, Lect. 26, § 4.