

La Realidad de los Átomos

Pedro A. Pury¹

¹Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba. Medina Allende y Haya de la Torre, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina.

E-mail: pury@famaf.unc.edu.ar

REVISTA
DE
ENSEÑANZA
DE LA
FÍSICA

(Recibido el 6 de marzo de 2015; aceptado el 16 de abril de 2015)

Resumen

En este trabajo nos proponemos reconsiderar, desde una perspectiva histórica, la contribución de Albert Einstein a la de la teoría molecular de la realidad con sus trabajos sobre el movimiento Browniano.

Palabras clave: Movimiento Browniano, Teoría cinética, Difusión, Fluctuación-disipación.

Abstract

In this paper we reconsider the work of Albert Einstein about Brownian motion and put in historical perspective its role in the establishment of the molecular theory of reality.

Keywords: Brownian motion, Kinetic theory, Diffusion, Fluctuation-dissipation.

I. INTRODUCCIÓN

El atomismo como sistema filosófico, atribuido a Leucipo y Demócrito y que surge en la Grecia del siglo V a.C., es una de las primeras teorías materialistas que intenta describir todos los fenómenos naturales en función del número, forma y tamaño de los átomos. Estos son concebidos como partículas invisibles e *indivisibles* que se combinan en el *vacío* para constituir los diferentes cuerpos materiales. Sin embargo, la idea de que la materia está constituida en su última instancia por elementos finitos fue completamente aceptada por la comunidad de la física recién a partir de la segunda década del siglo XX. La historia que lleva a la aceptación de esta idea es un ejemplo paradigmático del peso de lo establecido, el rol de la teoría y la experimentación en la ciencia natural y nos ilustra sobre el proceso de construcción epistemológico de conceptos en la física.

En el año 1905 Albert Einstein, quien por entonces trabajaba en la oficina de patentes de Berna, publica cuatro trabajos en la revista *Annalen der Physik*, cada uno de los cuales trascendió de manera significativa en la historia de la física. En marzo de ese año envió a publicar su estudio sobre el efecto fotoeléctrico (Einstein, 1905a) por el cual sienta las bases de la naturaleza corpuscular de la luz y que le valiera el premio Nobel de física del año 1921. Posteriormente, en junio envió a publicar su trabajo sobre la Relatividad Especial (Einstein, 1905b) y en septiembre el correspondiente a la equivalencia entre materia y energía (Einstein, 1905c). Con estos trabajos contribuyó de manera sustancial a establecer las bases de la física moderna. Y fue el 11 de mayo de ese mismo año cuando envía a publicar su trabajo *sobre el movimiento de pequeñas partículas suspendidas en un líquido estacionario según la teoría cinético-molecular del calor* (Einstein, 1905d). Este trabajo inaugura una saga que completaría con cuatro trabajos adicionales (Einstein, 1906a, b; 1907; 1908) sobre el tema.

La difusión de las observaciones realizadas por un botánico escocés en la primer mitad del siglo XIX, sobre el comportamiento errático de granos de polen suspendidos en agua, despertaron la curiosidad de Einstein. A pesar de no contar con información detallada sobre esos experimentos, Einstein elabora una teoría para describir su origen la cual podía ser puesta bajo comprobación experimental cuantitativa. La base de la teoría lo constituye la idea de la teoría molecular del calor. Por lo tanto, al poder verificarse experimentalmente su teoría sobre partículas coloidales suspendidas, se daba crédito inmediato a la teoría molecular de la materia.

En este trabajo se propone repasar brevemente ese momento de la historia de la física para poner en perspectiva la contribución de Einstein. La teoría sobre el movimiento Browniano dio lugar a la aceptación indiscutible de la teoría atómico molecular de la materia, impulsó decididamente el desarrollo

de la mecánica estadística como disciplina propia dentro de la física y abrió la posibilidad de nuevas conexiones con otros campos del conocimiento.

II. A FAVOR DE UNA TEORÍA ATÓMICA DE LA MATERIA

A. Estequiometría

El desarrollo experimental de la Química a partir del siglo XVI la convirtió en una ciencia cuantitativa. Para toda reacción química, se descubrieron proporciones precisas de masa entre los elementos químicos que participan de la reacción y el producto de la misma. Estas proporciones son la base de la estequiometría, según fue enunciada por Jeremias Benjamin Richter en 1792. En particular, al expresar las masas de los elementos químicos en términos de la masa equivalente de uno de ellos tomado como referencia, dichas proporciones se pueden expresar como cocientes de números enteros. En estos términos, John Dalton enuncia las leyes de las proporciones definidas, múltiples y equivalentes (Mahan, 1977). En 1805 Dalton publica la primer tabla de masas relativas al hidrógeno y en 1897 Wilhelm Ostwald introduce el nombre de *mol* para referirse a la cantidad de sustancia contenida en la unidad de masa relativa.

Si bien no era necesario para los químicos del siglo XIX suscribir a la teoría atómica, el uso práctico de las tablas es compatible con la idea de que cada sustancia química está conformada por moléculas iguales y que un mol está integrado por el mismo número de moléculas, independientemente de la sustancia. De esta forma, la descripción de las reacciones químicas a nivel macroscópico en términos de números enteros de moles, se correspondería, a nivel microscópico, con la combinación de moléculas en cantidades dadas por esos mismos números enteros y multiplicados por el número de moléculas en un mol.

B. Teoría cinético molecular

La teoría cinética de los gases constituye un logro teórico singularmente importante de la física del siglo XIX. Es el primer intento de *explicar* los fenómenos macroscópicos descriptos por la termodinámica, a partir de la dinámica de Newton aplicada sobre los elementos constituyentes últimos de los gases. Estos elementos son la idealización matemática de las supuestas moléculas que le otorgan especificidad química a los distintos gases, pero que desde el punto de vista de la dinámica microscópica pueden ser consideradas como constituidas por masas puntuales. La teoría cinética sin embargo, incluye un ingrediente completamente novedoso: el uso de la teoría de la probabilidad como herramienta para construir predicciones observables en la escala macroscópica, a partir de la dinámica para un número extraordinariamente grande de partículas. El resultado más notorio de la época lo constituye la deducción de la distribución de las velocidades moleculares para un gas en equilibrio termodinámico, publicada por James Clerk Maxwell en 1873 (Maxwell, 1873).

El programa inaugurado por la teoría cinética fue continuado y profundizado por los trabajos de Ludwig Boltzmann, quien mediante su hipótesis de caos molecular pudo establecer una conexión entre la naturaleza perfectamente determinista y reversible en el tiempo de las ecuaciones de movimiento para las partículas a nivel microscópico y la naturaleza irreversible de los fenómenos macroscópicos descriptos por la termodinámica y sistematizada en la segunda ley.

Pero a pesar de sus contribuciones, Maxwell y Boltzmann no llevaron la interpretación de sus teorías más allá de una analogía con la realidad, el primero por convicción y el segundo por la hostilidad que recibió por parte de sus pares por su interpretación estadística de la termodinámica.

III. CONTRAS DE LA TEORÍA ATÓMICA

A. El éxito de la termodinámica

La termodinámica es la subdisciplina de la física que describe los fenómenos a nivel macroscópico que involucran el calor y la mecánica. En el transcurso del siglo XIX, fundamentalmente con los trabajos de Herman von Helmholtz, Rudolph Clausius, Lord Kelvin y James Maxwell, se consolidó como una disciplina cerrada, sistematizada en un conjunto pequeño de leyes basadas los conceptos fundamentales de energía y entropía y con un marco matemático completo que permitió a su vez incorporar como extensión natural a los fenómenos químicos, eléctricos y magnéticos. Pero fue su éxito experimental

rotundo lo que la convierte en un paradigma de la física y en el soporte principal de la revolución industrial, dentro de cuyo contexto se desarrolló.

Si bien la termodinámica se establece como disciplina paralela a la mecánica, pero en perfecto acuerdo y compatibilidad con esta, en su descripción matemática subyace la misma hipótesis de continuidad que en aquella. La descripción matemática de las leyes de la materia se basan en la noción de *continuo*, lo que permite el uso del cálculo infinitesimal para su descripción y desarrollo. Esta concepción arraigada desde la misma fundación de la física fue continuada con enorme éxito con la teoría de campos que unifica los fenómenos eléctricos y magnéticos desarrollada por el mismo Maxwell también el siglo XIX. El programa de describir el mundo con ecuaciones diferenciales en variables continuas, iniciado por Newton en su Principia, se coronaba así como paradigma imperante en la física del siglo XIX.

A finales del siglo XIX una corriente de opinión predominante en la física estaba representada por Ernst Mach y Wilhelm Ostwald, los llamados energeticistas, quienes si bien acordaban en que la teoría cinética era una representación conveniente, al estilo de las representaciones mecánicas que elaboró también Maxwell para los fenómenos electromagnéticos, de ninguna forma la aceptaban literalmente. La reticencia de Ostwald tenía su fundamento: Sería muy perjudicial para la ciencia dar crédito como *real* y basar toda la teoría de la materia en objetos hipotéticos como los átomos y moléculas, sobre los cuales no existía evidencia experimental alguna (Haw, 2002).

Por lo tanto, la posibilidad de *explicar* los fenómenos que describía la termodinámica con una teoría microscópica, como la aportada por la emergente mecánica estadística, encontraba fuerte oposición en la comunidad académica de la época. La cual además encontraba en particular un desafío innecesario introducir la idea de la probabilidad en la descripción última de la realidad material.

B. Estimación del tamaño de las moléculas

Una de las primeras estimaciones del tamaño de las moléculas fue realizada por Lord Rayleigh en 1890 (Rayleigh, 1890). El experimento consistió en depositar una muy pequeña gota de aceite de oliva sobre la superficie de un estanque de agua en reposo. En esas condiciones, la mancha de aceite se desparrama sobre la superficie del agua de forma casi circular hasta un radio máximo que puede medirse fácilmente. Considerando la hipótesis de que la mancha se detiene cuando se corresponde con el de una capa de una sola molécula, el espesor de la capa es una aproximación del tamaño de estas.

Para una gota de aceite de masa $m = 8,1 \times 10^{-7} \text{Kg}$ y densidad $\rho = 900 \text{Kg/m}^3$, el radio de la mancha determinando por Rayleigh fue $R = 0,42 \text{m}$. Teniendo en cuenta que el volumen de la gota es $V = m/\rho = 9 \times 10^{-10} \text{m}^3$, el espesor de la mancha circular resulta

$$E = \frac{V}{\pi R^2} = 1,624 \times 10^{-9} \text{m} \approx 2 \text{nm}. \quad (1)$$

Considerando que la resolución teórica límite de la microscopía óptica es la mitad de la longitud de onda utilizada, para un color en el centro del espectro visible se obtiene que la resolución es aproximadamente 200 nm. Esto representa dos órdenes de magnitud por encima del tamaño molecular estimado para el aceite, con lo cual la posibilidad de *ver* de forma directa el mundo molecular queda completamente descartada.

IV. EL MOVIMIENTO BROWNIANO

Robert Brown fue un botánico escocés quien participó al comienzo del siglo XIX de uno de los primeros viajes por las costas de lo que hoy es Australia y Tasmania. Su viaje lo hizo reconocido no sólo por su labor en la recolección y catalogación de miles de especies, sino también por su rol en el desarrollo de la botánica como disciplina científica. Se le atribuye la primer descripción del núcleo de las células y fue a quien Charles Darwin buscó como mentor antes de embarcarse en el viaje a bordo del Beagle en 1831.

A mediados de 1827, Brown comenzó a hacer observaciones microscópicas detalladas de suspensiones en agua de partículas presentes en las vacuolas de granos de polen de Clarkia pulchella (Brown, 1828). Para su sorpresa, las partículas microscópicas se mantenían en constante movimiento en apariencia completamente irregular y caótico. Las observaciones meticulosas y detalladas llevaron a Brown a descartar que las partículas estuvieran vivas e incluso que el movimiento fuera inducido por agentes externos a la suspensión. Pronto descubrió que ese movimiento, que hoy lleva su nombre, también aparece examinando en condiciones similares granos de materia inorgánica. Brown demostró así experimentalmente que dicho movimiento no tenía origen biológico, sino que su naturaleza era física (Haw, 2002).

Resulta interesante destacar que la visualización experimental del movimiento Browniano puede realizarse bajo condiciones de observación modestas. Por ejemplo, en la página web mantenida por Dave Walker¹ se detalla cómo observar el movimiento Browniano en las gotitas de grasa de la leche diluida en agua con un microscopio óptico con magnificación de 200X o 400X y provee de videos en alta resolución.

Hoy se reconoce que las observaciones de Brown sobre este movimiento errático no fueron las primeras reportadas. En el año 60 a.C. Lucrecio, en su obra *Sobre la Naturaleza de las Cosas*, describe el movimiento errático de partículas de polvo suspendidas en el aire e iluminadas por rayos de sol que atraviesan una habitación oscura. Si bien la mayor parte del movimiento observado en estas condiciones se debe a corrientes de aire, el movimiento agitado de las partículas más pequeñas con el aire en reposo tiene una dinámica equivalente a la de las partículas de Brown. Por otro lado, con anterioridad a los trabajos de Robert Brown, en 1785 Jan Ingen-Housz describió un movimiento similar en partículas de carbón suspendidas en alcohol (van der Pas, 1971).

Fueron sin embargo las observaciones minuciosas de Brown las que trascendieron en la comunidad científica del siglo XIX. A fines de ese siglo, el físico francés Louis-George Gouy llevó a cabo experimentos minuciosos que demostraron que el movimiento Browniano no tenía causas externas sino que es una propiedad física fundamental de la materia fluida y fue el primero en proponer su conexión con la teoría cinético molecular de la materia (Haw, 2002). Sin embargo, esta era una propuesta especulativa que se basaba en una teoría que hasta ese momento carecía de verificación experimental.

V. TEORÍA DEL MOVIMIENTO BROWNIANO

La primer teoría matemática del movimiento Browniano es atribuida al astrónomo danés Thorvald N. Thiele (Jarrow y Protter, 2004), quién desarrolla un modelo para el estudio de series temporales en un trabajo sobre aplicaciones del método de cuadrados mínimos. De forma completamente independiente, en su tesis de doctorado sobre la teoría de la especulación en Economía, en el año 1900, Louis Bachelier (Bachelier, 1900) presenta la primer descripción estocástica del comportamiento de los mercados financieros, que es en esencia la teoría matemática actual subyacente en el movimiento Browniano.

En forma paralela y disconexa, Albert Einstein, Marian Smoluchowski y Paul Langevin desarrollaron la teoría física del movimiento de partículas coloidales suspendidas en un líquido, que incluía una predicción experimental crucial y precisa para someterla a prueba experimental. Einstein publica su primer trabajo en el tema en 1905 (Einstein, 1905d). La idea de Einstein apunta explícitamente a establecer un marco teórico que, de ser refrendado experimentalmente, avalara la hipótesis molecular de la materia. La propuesta de Smoluchowski, sobre la que trabajó desde 1900 pero que publica recién en 1906 (Smoluchowski, 1906), contiene en esencia la misma ecuación sobre la dependencia en tiempo del desplazamiento medio cuadrático de las partículas, con excepción de un factor numérico, debido a un error en una de sus suposiciones. Esta discrepancia llevó a Smoluchowski a argumentar en contra del origen molecular del movimiento Browniano. En su trabajo, a diferencia del primer artículo de Einstein, Smoluchowski cita la literatura experimental del tema y establece la correspondencia entre la teoría de difusión y el movimiento Browniano. Por su lado, Langevin publica su estudio en 1908 (Langevin, 1908). El trabajo de Langevin es en particular simple y directo comparado con los anteriores, ratifica la expresión obtenida por Einstein y agrega una corrección adicional con decaimiento exponencial (Haw, 2002).

A continuación, repasamos los ingredientes básicos de la teoría del movimiento Browniano siguiendo una exposición elemental que desarrollara el mismo Einstein (1908) a solicitud del químico holandés R. Lorentz, para conocimiento en la comunidad de químicos. La idea explícita principal de los trabajos de Einstein es la completa equivalencia, desde el punto de vista de la teoría cinético molecular, entre el comportamiento de las moléculas de un soluto diluido y las partículas coloidales en suspensión en un líquido, más allá de la diferencia de tamaños involucrados.

A. Movimiento en un fluido viscoso

Todo cuerpo que se mueve en el seno de un fluido viscoso experimenta una fuerza en la dirección de su velocidad y en sentido opuesto a esta. Las distintas situaciones dinámicas en un fluido pueden caracterizarse mediante el número de Reynolds (1853),

¹ <http://www.microscopy-uk.org.uk/dww/home/hombrown.htm>. Consultado el 1 de marzo de 2015.

$$R = \frac{\rho L v}{\eta}, \quad (2)$$

donde ρ es la densidad del fluido, η su viscosidad, v la velocidad del cuerpo relativa al fluido y L una dimensión lineal característica del cuerpo. Para números de Reynolds pequeños, la fuerza viscosa es proporcional a la velocidad

$$F_{\eta} = -A \eta v, \quad (3)$$

donde A es una constante que depende de la forma geométrica del cuerpo. Para una esfera de radio R , Stokes (1951) calculó que $A = 6 \pi R$. En la Ec. 3, el signo explicita que esta fuerza siempre apunta en sentido contrario al de la velocidad.

Si sobre el cuerpo en el seno de un fluido viscoso actúa una fuerza externa F_e , la ecuación de movimiento resulta

$$m \frac{dv}{dt} = F_e + F_{\eta}, \quad (4)$$

donde hemos supuesto por simplicidad que F_e es constante en magnitud y dirección y que inicialmente el vector velocidad se encuentra en la dirección de la fuerza. De esta manera, el movimiento resulta unidimensional para todo tiempo. En la Ec. 4, los signos de las distintas cantidades son respecto de la dirección positiva del eje de movimiento que coincide con el de la fuerza externa. Bajo estos supuestos obtenemos que la solución de la Ec. 4 puede escribirse según

$$v(t) = v_f + v_0 e^{-t/\tau}, \quad (5)$$

donde v_0 es la velocidad inicial,

$$v_f = \frac{F_e}{A \eta} \quad (6)$$

es la velocidad terminal, y $\tau = m/A \eta$.

Es importante destacar que toda la información sobre la condición inicial del cuerpo desaparece mediante un decaimiento exponencial. Según la Ec. 5, después de un período transitorio, cuyo tiempo característico es τ , el cuerpo termina con velocidad final v_f en el sentido de F_e , independientemente de la velocidad inicial v_0 ².

El tiempo característico del decaimiento exponencial puede evaluarse en situaciones experimentales propias para la observación del movimiento Browniano. Por ejemplo, en los experimentos realizados por Svedberg (1906) con partículas de platino supuestamente esféricas de radio $R = 2,5 \times 10^{-6} \text{ cm}$ y masa $m = 2,5 \times 10^{-15} \text{ g}$, en agua ($\eta = 0,01 \text{ poise}$), resulta $\tau = 5,3 \times 10^{-9} \text{ s}$. Dado que los tiempos de relajación son del orden de los nanosegundos, puede asegurarse que en las observaciones experimentales se trabaja, a todo fin práctico, con las partículas relajadas. Si no hay fuerzas externas presentes, la partícula termina en reposo luego del transitorio exponencial.

B. Teoría cinética de los gases

Una de las ideas más importantes elaboradas por Einstein en apoyo de la teoría molecular de la materia, es que las partículas Brownianas, dado su estado de dilución, deben comportarse desde un punto de vista experimental como un gas y en consecuencia pueden aplicarse los resultados de la teoría cinética de los gases. En particular, Einstein en sus trabajos sobre el tema, rescata dos resultados de la teoría cinética para aplicarlos de forma directa a las partículas Brownianas.

Uno de ellos es el principio de equipartición de la energía, por el cual a cada grado de libertad de la partícula se asocia a su energía cinética, un término igual a $\frac{1}{2} k_B T$, donde $k_B = 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$ es la constante de Boltzmann. De esta forma, la energía cinética de las partículas Brownianas, supuestas esféricas, queda dada por $\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T$ (Einstein, 1907). Esta expresión permite calcular la magnitud de la velocidad cuadrática media de las partículas, \bar{v}^2 , del gas Browniano en función de la temperatura,

²Puede observarse que la expresión dada en la Ec. (6) se corresponde con la dinámica de Aristóteles, según la cual la velocidad de los cuerpos es proporcional a la fuerza aplicada sobre los mismos.

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}. \quad (7)$$

De esta manera, en el mencionado experimento de Svedberg (1906), para las partículas de platino, a $T = 292K$, se obtiene $\sqrt{\overline{v^2}} = 6,95 \text{ cm/s}$. Este valor de velocidad³ excede la posibilidad de la medición directa bajo microscopio. Sin embargo, a pesar de la magnitud de la velocidad, dado las dimensiones de las partículas utilizadas por Svedberg, tomando $L \approx R$, en agua ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$) resulta un número de Reynolds muy pequeño, $R = 0,002$, con lo cual se justifica ampliamente el uso de la dinámica de Stokes.

Para completar su argumento, Einstein (1907) reconoce que las partículas sometidas al movimiento Browniano relajan al reposo en un tiempo característico τ , pero que en el transcurso del mismo sufren colisiones con las moléculas del fluido que le imparten impulsos, por los cuales retiene velocidad, la cual en promedio resulta $\sqrt{\overline{v^2}}$. La magnitud y dirección de esos impulsos son independientes entre sí, de forma tal que la velocidad y dirección del movimiento de la partícula son enormemente alteradas en tiempos extraordinariamente breves (τ) y de manera completamente irregular.

Otro de los resultados que Einstein *extrapola* de la teoría cinética de gases a las partículas coloidales suspendidas en un líquido es el concepto de presión osmótica. A tal fin argumenta que al igual que en la teoría clásica de soluciones, si un recipiente cilíndrico está dividido por un pistón móvil, permeable al líquido solvente pero impermeable al soluto, y la concentración de partículas es distintas a ambos lados del pistón, aparecerá sobre este una fuerza neta en la dirección de la cámara de menor concentración. Si el pistón está completamente libre de otras fuerzas, se moverá hasta que las densidades de soluto se igualen en ambas cámaras. Einstein sostiene que este resultado se mantiene no sólo para moléculas disueltas en un fluido sino también para pequeñas partículas en suspensión (Einstein, 1907).

C. Coeficiente de difusión

La conexión entre los procesos difusivos y la presión osmótica es clara a partir de la ley de Fick (1855)

$$\vec{J} = -D \nabla n, \quad (8)$$

que establece la relación entre la corriente de partículas, J , por unidad de superficie perpendicular al flujo y el gradiente espacial de la densidad partículas, n , que difunden por unidad de volumen. La constante D es el llamado coeficiente de difusión.

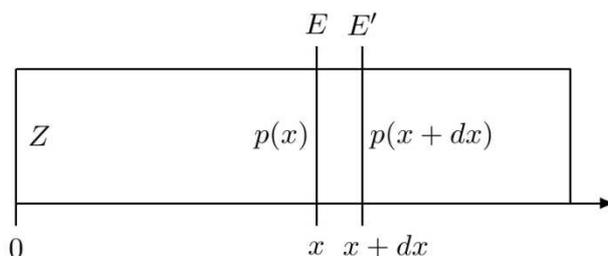


FIGURA 1. Esquema de un cilindro de sección transversal Z en el cual la concentración de partículas diluidas es función de la coordenada x .

Consideremos el cilindro de sección transversal de área Z esquematizado en la Figura 1. Por la simetría del problema, el gradiente de la concentración de partículas está en la dirección del eje del cilindro. Así, la presión osmótica resulta sólo función de la coordenada x . Teniendo en cuenta el volumen de fluido delimitado por los planos E y E' , la fuerza osmótica neta sobre el mismo es igual a $(p(x) - p(x + dx))Z$. Podemos así calcular la fuerza osmótica aplicada por partícula, K , dentro del volumen considerado, dividiendo la fuerza neta por el producto de la densidad de partículas por unidad de volumen y el volumen considerado, $n Z dx$. De esta manera,

$$K = -\frac{1}{n} \frac{dp}{dx}, \quad (9)$$

³Es interesante observar que si bien el valor numérico, 8,6 cm/s, que figura en el trabajo de Einstein (1907), está mal calculado, no cambia el argumento subyacente.

donde hemos tomado el límite de espesor nulo. Bajo el supuesto que las partículas suspendidas están muy diluidas, es válida la aproximación de gas ideal y en consecuencia usando la ecuación de estado $p = n k_B T$, donde n es el número de moléculas por unidad de volumen, resulta

$$K = -k_B T \frac{1}{n} \frac{dn}{dx}. \quad (10)$$

Dado que la fuerza osmótica es la responsable del proceso de difusión de las partículas, el valor de la fuerza por partícula calculado se corresponde con la fuerza de arrastre de las mismas en la aproximación hidrodinámica de Stokes. De esta forma, puede identificarse el valor calculado K con la fuerza externa en la Ec. 6. A partir de esa expresión podemos entonces concluir que la velocidad media de las moléculas que difunden viene dada por la velocidad terminal: $v = K/A\eta$ y entonces teniendo en cuenta la Ec. 10, la corriente de moléculas que difunden por unidad de superficie resulta

$$J = n v = -\frac{k_B T}{A\eta} \frac{dn}{dx}. \quad (11)$$

Comparando las Ec. 8 y 11 obtenemos que

$$D = \frac{k_B T}{6\pi R\eta}. \quad (12)$$

Esta es la famosa expresión de Einstein-Smoluchowski para el teorema de Fluctuación-Disipación que establece que las fuerzas que imparten los impulsos erráticos (fluctuaciones) a las partículas Brownianas y son responsables de la difusión, son las mismas fuerzas de arrastre hidrodinámico que generan disipación.

D. Desplazamiento cuadrático medio

Otro aporte del estudio de Einstein sobre el movimiento Browniano es la introducción de una escala de tiempo mesoscópica. Denotamos con θ a un tiempo lo suficientemente pequeño de forma tal que las concentraciones de partículas puedan considerarse constantes durante ese lapso, pero tal que $\theta \gg \tau$ de manera sean válidas las suposiciones de la dinámica de Stokes en régimen relajado. Durante ese lapso de tiempo las partículas en suspensión sufren múltiples colisiones con las moléculas del fluido de manera que los cambios en las posiciones resultan completamente erráticos. En principio, un promedio de los vectores desplazamientos de las partículas en el lapso θ no tendría resultante neta. Un promedio más elaborado⁴ de las magnitudes de los desplazamientos al cuadrado, el desplazamiento cuadrático medio, lo denotamos con Δ^2 . Δ resulta así el desplazamiento medio de las partículas en el tiempo de observación θ . En el límite de partículas diluidas esta cantidad sólo dependerá del medio solvente, y así en regiones con diferente densidad de soluto, Δ será en promedio de igual magnitud.

Consideremos nuevamente el cilindro de sección transversal Z de la sección anterior y calculemos ahora el flujo de partículas que atraviesan el plano E de la Figura 2 en la dirección positiva del eje x y en el lapso de tiempo θ . En principio todas las partículas contenidas en el volumen ΔZ con velocidad positiva cruzarán el plano en cuestión. Teniendo en cuenta que todas las direcciones son igualmente posibles, sólo la mitad del número de partículas, $n_1 \Delta Z$, dentro de ese volumen se desplaza en la dirección positiva del eje x . Con n_1 se denota la cantidad media de partículas por unidad de volumen justo a la izquierda del plano E . De esta forma, la cantidad de soluto por unidad de área que en el lapso θ cruzan el plano E de izquierda a derecha viene dado por $\frac{1}{2} \Delta n_1$.

⁴La descripción matemática completa del promedio involucrado es desarrollada por Einstein en su artículo original de 1905 (Einstein 1905d).

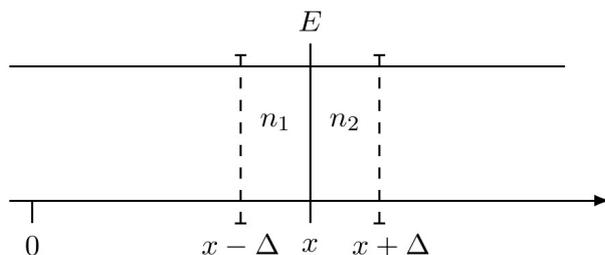


FIGURA 2. Esquema para el cálculo del flujo de partículas a través del plano E .

Con un razonamiento similar puede calcularse el flujo de soluto que cruza el plano E de derecha a izquierda en el mismo lapso. Así el flujo neto de partículas por unidad de área y de tiempo que cruza por el plano E resulta $J = \frac{1}{2} \frac{\Delta}{\theta} (n_1 - n_2)$, donde n_2 denota la densidad media de partículas justo a la derecha del plano E . Luego, aproximando la diferencia de concentraciones a uno y otro lado del plano por su diferencial, $(n_2 - n_1) \approx \frac{dn}{dx} \Delta$, obtenemos que el flujo de soluto por unidad de área y de tiempo resulta

$$J = -\frac{\Delta^2}{2\theta} \frac{dn}{dx}. \tag{13}$$

Nuevamente, mediante comparación con la Ec. 8 podemos identificar una expresión para la constante de difusión,

$$D = \frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{\theta}. \tag{14}$$

Despejando Δ de esta ecuación se obtiene, $\Delta = \sqrt{2D\theta}$ y finalmente sustituyendo de acuerdo a la Ec. 12 resulta

$$\Delta = \sqrt{\frac{k_B T}{3\pi R \eta}} \sqrt{\theta}. \tag{15}$$

Para las partículas de Svedberg consideradas anteriormente, a modo de ejemplo, $\Delta = 4,14 \mu m$, considerando $\theta = 1$ s.

La Ec. 15 constituye la principal predicción experimental cuantitativa de la teoría de Einstein. En particular, la dependencia del desplazamiento cuadrático medio con la raíz cuadrada del tiempo de observación es la clave para poner a prueba la teoría. La novedad que resulta a primera vista es que los desplazamientos no se corresponden con un movimiento a velocidad constante. Más aún, la velocidad resultante diverge en el límite de tiempos decrecientes (Einstein, 1907).

VI. VERIFICACIÓN EXPERIMENTAL

A los pocos meses de publicado su artículo (Einstein, 1905d), Einstein toma conocimientos de los trabajos de Gouy y envía en diciembre de 1905 su segundo trabajo (Einstein, 1906a) en el cual vuelve a derivar sus resultados desde un punto de vista más formal, usando el formalismo de la entonces flamante mecánica estadística. En enero de 1906, Einstein envía el trabajo más largo de esta serie (Einstein, 1906b) en el cual utiliza su formalismo para el cálculo de las dimensiones moleculares y del número de Avogadro, y encuentra acuerdo entre sus cálculos y las mejores estimaciones de la época, realizadas por métodos completamente independientes.

Luego del primer trabajo de Einstein, aparecen los primeros reportes de los experimentos de Svedberg (1906) sobre partículas Brownianas. Pero estos no son lo suficientemente concluyentes y llevan a Einstein al año siguiente a publicar un breve artículo (Einstein, 1907), con sus consideraciones teóricas sobre cuáles son las magnitudes experimentalmente relevantes de la teoría. Entre 1908 y 1911 aparecen los trabajos experimentales de Jean Perrin. Junto con sus estudiantes, Perrin construye una montaña de datos experimentales (Haw, 2002) utilizando partículas de gutagamba (o gomaguta). El gran mérito de Perrin radica en el esmero por conseguir distribuciones muy estrechas de tamaño de las partículas y dosis muy grandes de paciencia para llevar a cabo, de forma repetida, experimentos que involucraban contar

varios miles de partículas. Su trabajo se encuentra resumido en su libro sobre los átomos (Perrin, 1916). Perrin logra con gran habilidad reconstruir el perfil exponencial de sedimentación en equilibrio de las partículas bajo gravedad, que permitieron una determinación mucho más precisa del número de Avogadro, y sus mediciones de los desplazamientos cuadráticos medios de las partículas resultaron en completo acuerdo con las predicciones de Einstein. Estos trabajos le valieron luego a Perrin el premio Nobel de física en 1926, pero a poco de publicados, incluso escépticos como Ostwald, concedieron que la teoría de Einstein, combinado con los experimentos de Perrin, confirmaban que los átomos son *reales* (Haw, 2005).

A partir de la validación experimental de la naturaleza molecular de la materia, la física de comienzos de siglo XX profundizó aceleradamente el estudio de los átomos y moléculas, y los experimentos de Ernest Rutherford, en la segunda década del siglo XX, llevarían a la conclusión que los átomos también pueden ser divididos.

Por su parte el movimiento Browniano se formalizó matemáticamente con los trabajos de Norbert Wiener y fue generalizado por Paul Lévy y hoy es una herramienta conceptual de uso difundido en todas las aplicaciones donde están presentes los efectos de la aleatoriedad. En particular, en aquellos fenómenos donde las fuerzas aplicadas sean comparables con $k_B T$. El movimiento Browniano, incluso, tiene conexiones con temas de la física aparentemente ajenos, como la teoría del potencial (Hersh y Griego, 1969).

REFERENCIAS

- Bachelier, L. (1900). Théorie de la speculation. *Ann. Ecole Normale Supérieure*, 17 pp. 21–86.
- Brown, R. (1828). A brief account of microscopical observations on the particles contained in the pollen of plants and the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Edinburgh New Philosophical Journal*, Jul-Sep pp. 358–371.
- Einstein, A. (1905a). Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Physik*, 17 pp. 132–148.
- Einstein, A. (1905b). Zur Elektrodynamik bewegter Körper. *Ann. Physik*, 17 pp. 891–921.
- Einstein, A. (1905c). Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig? *Ann. Physik*, 18 pp. 639–641.
- Einstein, A. (1905d). Über die von der molekularkinetischen theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Physik*, 17 pp. 549–560.
- Einstein, A. (1906a). Zur theorie der Brownschen bewegung. *Ann. Physik*, 19 pp. 371–381.
- Einstein, A. (1906b). Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Ann. Physik*, 19 pp. 289–306. Errata: *Ann. Physik*, 591–592 (1911).
- Einstein, A. (1907). Theoretische bemerkungen über die Brownsche Bewegung. *Z. Elektrochem.*, 13 pp. 41–42.
- Einstein, A. (1908). Elementare Theorie der Brownschen Bewegung. *Z. Elektrochem.*, 14 pp. 235–239.
- Fick, J. (1855). Ueber diffusion. *Ann. Physik*, 170 pp. 59–86.
- Haw, M.D. (2002). Colloidal suspensions, brownian motion, molecular reality: a short history. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14 pp. 7769–7769.
- Haw, M. D. (2005). Einstein's random walk. *Physics World*, 18 pp. 19–22.
- Hersh, R. y Griego, R.J. (1969). Brownian motion and potential theory. *Sci. Am.*, March pp. 67–74.
- Jarrow, R. y Proter, P. (2004). A short history of stochastic integration and mathematical finance: The early years, 1880–1970. In Anirban DasGupta, editor, *A Festschrift for Herman Rubin*, volume 45 of

Lecture Notes - Monograph Series, pp. 75–91. Institute of Mathematical Statistics, Beachwood, Ohio, USA.

Langevin, P. (1908). Sur la théorie du mouvement brownien. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 146 pp. 530–533.

Lord Rayleigh (1890). Measurements of the amount of oil necessary in order to check the motions of camphor upon water. *Proc. Roy. Soc. London*, 47 pp. 364–367.

Mahan, B. (1977). *Química: Curso Universitario*. Fondo Educativo Interamericano, 2da edición. Cap. 1.

Maxwell, J.C. (1873). On the final state of a system of molecules in motion subject to forces of any kind. *Nature*, 8 pp. 537–538.

Perrin, J. (1916). *Atoms*. D. van Nostrand, New York. Authorised translation by D. Ll. Hammick.

Reynolds, O. (1853). An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 174 pp. 935–982.

Stokes, G.G. (1951). On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. *Trans. Cambr. Phil. Soc.*, 9 pp. 8–106.

Svedberg, T. (1906). Über die Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lösungen. *Z. Elektrochem.*, 12 pp. 853–860.

van der PAS, P. W. (1971). The discovery of the brownian motion. *Scientiarum Historia*, 13 pp. 27–35.

von Smoluchowski, M. (1906). Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Ann. Phys.*, 21 pp. 757–779.