

## SOBRE EL MOVIMIENTO DE PARTÍCULAS PEQUEÑAS SUSPENDIDAS EN UN LÍQUIDO ESTACIONARIO, TAL COMO LO REQUIERE LA TEORÍA CINÉTICO-MOLECULAR DEL CALOR <sup>1</sup>

Albert Einstein

Berna, 11 de Mayo de 1905

En este artículo se mostrará que, de acuerdo a la teoría cinético-molecular del calor, cuerpos visibles de tamaño microscópico suspendidos en un líquido, ejecutarán movimientos de tal magnitud que pueden ser observados fácilmente bajo un microscopio, ello como consecuencia de los movimientos moleculares del calor. Es posible que los movimientos que trataremos aquí sean idénticos al —así llamado— “movimiento browniano molecular”; sin embargo, la información de la que dispongo a este respecto es tan imprecisa que no puedo emitir algún juicio sobre la materia.

Si el movimiento en cuestión se puede realmente observar (junto a las leyes relacionadas que se esperaría encontrar), entonces la termodinámica clásica ya no puede verse como una teoría aplicable con precisión, aun a los cuerpos distinguibles al microscopio. Así pues, sería posible lograr una determinación exacta de las dimensiones atómicas reales. Por otra parte, si la predicción de dicho movimiento probara ser incorrecta, se tendría un argumento de peso contra la concepción cinético-molecular del calor.

### 1. SOBRE LA PRESIÓN OSMÓTICA QUE DEBE ATRIBUIRSE A LAS PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN

Sean  $z$  moléculas-gramo de un líquido no-electrolítico disueltas en un volumen  $V^*$  formando parte de una cantidad de líquido de volumen total  $V$ . Si el volumen  $V^*$  se separa del solvente por una membrana permeable al solvente pero impermeable al soluto, entonces aparece una “presión osmótica”  $p$  sobre esta pared, cuyo valor satisface la ecuación

$$pV^* = RTz,$$

siempre que  $V^*/z$  sea suficientemente grande.

Por otra parte, si en el volumen fraccional  $V^*$  se encuentran suspendidas pequeñas partículas en lugar de la

sustancia disuelta (donde tales partículas tampoco pueden atravesar la membrana permeable al solvente), entonces, de acuerdo a la teoría clásica de la termodinámica —y en tanto se ignore la fuerza de gravedad (que no nos interesa aquí)— no esperaríamos encontrar fuerza alguna actuando sobre la membrana ya que, según los conceptos usuales, la “energía libre” del sistema parece ser independiente de las posiciones de las partículas suspendidas y de la membrana, y en su lugar depende solamente de la masa total y de las cualidades del material en suspensión (líquido y membrana), así como de la presión y de la temperatura. De hecho, para calcular la energía libre se debe considerar además la energía y la entropía de la superficie fronteriza, lo que comprende fuerzas de tensión superficial. Pero estas fuerzas se pueden excluir si el tamaño y condición de las superficies de contacto no se alteran con los cambios de posición de la membrana permeable y de las partículas suspendidas en consideración.

Sin embargo, desde el punto de vista de la teoría cinético-molecular del calor, se llega a un concepto diferente. De acuerdo a esta teoría, una molécula disuelta se diferencia de un cuerpo en suspensión *solamente* por sus dimensiones, así que no se ve cómo un número de partículas suspendidas no producirían la misma presión osmótica que el mismo número de moléculas. Debemos suponer que las partículas suspendidas ejecutan, como un resultado del movimiento molecular del líquido, un movimiento irregular —aun si éste es muy lento— en el seno del líquido. Si estas partículas están impedidas de abandonar el volumen  $V^*$  debido a la membrana permeable, entonces éstas ejercerán una presión sobre la membrana tal como lo hacen las moléculas en la solución. Luego, si en el volumen  $V^*$  hay  $n$  partículas suspendidas de tal forma que  $n/V^* = v$  en una unidad de volumen, y si las partículas vecinas están suficientemente alejadas, entonces habrá una presión osmótica  $p$  dada por

$$p = \frac{RTn}{V^*N} = \frac{RTv}{N},$$

donde  $N$  es el número de moléculas contenidas en una molécula-gramo de sustancia. En el siguiente párrafo se mostrará que la teoría cinético-molecular del calor conduce a esta concepción más amplia sobre la presión osmótica.

<sup>1</sup>Traducción realizada por Diego Sanjinés C. a partir de “On the Movement of Small Particles Suspended in a Stationary Liquid Demanded by the Molecular-Kinetic Theory of Heat”, A. Einstein, en *Investigations on the Theory of the Brownian Movement* (Dover, 1956), p. 1.

## 2. LA PRESIÓN OSMÓTICA DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA TEORÍA CINÉTICO-MOLECULAR DEL CALOR <sup>(2)</sup>

Si  $p_1, p_2, \dots, p_l$  son las variables de estado de un sistema físico que definen completamente la condición instantánea del sistema (e.g., las coordenadas y componentes de las velocidades de todos los átomos del sistema), y si el sistema completo de ecuaciones que describen el cambio de dichas variables de estado está dado por

$$\frac{\partial p_\nu}{\partial t} = \phi_\nu(p_1, p_2, \dots, p_l), \quad (\nu = 1, 2, \dots, l)$$

de donde

$$\sum \frac{\partial \phi_\nu}{\partial p_\nu} = 0,$$

entonces la entropía del sistema está dada por la expresión

$$S = \frac{\langle E \rangle}{T} + 2x \ln \int e^{-E/2xT} dp_1 \dots dp_l,$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta,  $\langle E \rangle$  es la energía del sistema y  $E$  es la energía como función de  $p_\nu$ . La integral se extiende sobre todos los valores posibles de  $p_\nu$  que son consistentes con las condiciones del problema. La variable  $x$  se relaciona con la constante  $N$  ya referida a través de la relación  $2xN = R$ . Se obtiene así para la energía libre  $F$ :

$$F = -\frac{RT}{N} \ln \int e^{-EN/RT} dp_1 \dots dp_l = -\frac{RT}{N} \ln B.$$

Consideremos a continuación una cantidad de líquido de volumen  $V$ . Sean  $n$  moléculas de soluto (o partículas suspendidas) en la porción  $V^*$  del volumen total  $V$ , que permanecen en  $V^*$  por una membrana semipermeable. Así, los límites de integración de la integral  $B$  que aparece en las expresiones para  $S$  y  $F$  se modificarán correspondientemente. El volumen combinado de las moléculas de soluto se supone pequeño comparado con  $V^*$ . Este sistema estará completamente determinado de acuerdo a la teoría en cuestión a través de las variables  $p_1, \dots, p_l$ .

Si el esquema molecular se extendiera para tratar a cada unidad elemental, el cálculo de la integral  $B$  sería tan complicado que el cálculo exacto de  $F$  sería apenas posible. Así pues, sólo necesitamos saber cómo depende  $F$  de la magnitud del volumen  $V^*$  en el que están contenidas las moléculas del soluto (denominadas por brevedad "partículas").

Denominaremos  $x_1, y_1, z_1$  a las coordenadas del centro de masa de la primera partícula,  $x_2, y_2, z_2$  para la

segunda partícula, etc., hasta  $x_n, y_n, z_n$  para la última partícula; coloquemos cada centro de masa dentro de un paralelepípedo infinitesimal de dimensiones  $dx_1 \times dy_1 \times dz_1, dx_2 \times dy_2 \times dz_2, \dots$  y  $dx_n \times dy_n \times dz_n$  respectivamente, encontrándose todos estos paralelepípedos dentro de un volumen  $V^*$ . Se buscará el valor de la integral que aparece en la expresión para  $F$ , con la limitación de que los centros de masa de las partículas se encuentren dentro del dominio definido previamente. Así, la referida integral da lugar a

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

donde  $J$  es independiente de  $dx_1, dy_1, \dots$ , como también de  $V^*$ , i.e., de la posición de la membrana semipermeable. Pero también  $J$  es independiente de cualquier elección especial de las posiciones de los dominios de los centros de masa y del valor de  $V^*$ , como se mostrará a continuación. Si se diera un segundo sistema de partículas con dominios infinitesimales de dimensiones  $dx'_1 \times dy'_1 \times dz'_1, dx'_2 \times dy'_2 \times dz'_2, \dots$  y  $dx'_n \times dy'_n \times dz'_n$ , de tal forma que éstos difieran de los dominios originales en su posición pero no en su tamaño, y se encuentren igualmente contenidos en  $V^*$ , entonces se cumple una relación análoga

$$dB' = dx'_1 dy'_1 \dots dz'_n J',$$

de donde  $dx_1 dy_1 \dots dz_n = dx'_1 dy'_1 \dots dz'_n$ . Por lo tanto

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

Pero de la teoría cinético molecular publicada anteriormente <sup>(3)</sup> se deduce fácilmente que  $dB/B$  (o bien  $dB'/B'$ ) es igual a la probabilidad de que en un instante arbitrario los centros de masa de las partículas estén incluidos en los dominios  $dx_1 \dots dz_n$  o  $dx'_1 \dots dz'_n$  respectivamente. Luego, si los movimientos de las partículas individuales son aproximadamente independientes entre sí, y si el líquido es homogéneo y no ejerce fuerzas sobre las partículas, entonces para dominios del mismo tamaño las probabilidades de cada sistema serán iguales, de forma que se cumple

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

De esta ecuación y de la precedente sigue que  $J = J'$ . Demostramos así que  $J$  es independiente de  $V^*$  y de  $x_1, y_1, \dots, z_n$ . Integrando se obtiene

$$B = \int J dx_1 \dots dz_n = J V^* n;$$

por lo tanto

$$F = -\frac{RT}{N} (\ln J + n \ln V^*),$$

y

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

<sup>2</sup>En esta sección se supondrá que los artículos del autor sobre "Los Fundamentos de la Termodinámica" son conocidos por el lector (Ann. d. Phys. **9**, p. 417, 1902; **11**, p. 170, 1903.) Sin embargo, el entendimiento de las conclusiones a las que se llega en este artículo no depende del conocimiento de los artículos mencionados o de esta sección.

<sup>3</sup>A. Einstein, Ann. d. Phys. **11**, p. 170, 1903.

Se ha mostrado pues que la existencia de una presión osmótica puede deducirse de la teoría cinético-molecular del calor, y —hasta donde concierne al fenómeno de la presión osmótica— las moléculas del soluto y las partículas suspendidas son, de acuerdo a esta teoría, idénticas en su comportamiento cuando están muy diluidas.

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

Supóngase un conjunto de partículas suspendidas dispersadas de manera irregular en el seno de un líquido. Consideraremos su estado de equilibrio dinámico bajo la suposición que sobre cada partícula actúa una fuerza  $K$  que depende de la posición pero no del tiempo. Se supondrá por simplicidad que dicha fuerza se ejerce en todo lugar a lo largo del eje  $X$ .

Sea  $\nu$  el número de partículas suspendidas por unidad de volumen; así, bajo la condición de equilibrio dinámico,  $\nu$  es una función de la coordenada  $x$  de tal forma que la variación de energía libre se anula para un desplazamiento virtual arbitrario  $\delta x$  de la sustancia en suspensión. Por lo tanto,

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

Se supondrá que el líquido tiene una sección transversal de área unitaria perpendicular al eje  $X$  y limitada por los planos  $x = 0$  y  $x = l$ . Así, tenemos que

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

y

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

Luego, la condición de equilibrio requerida es

$$-K\nu + \frac{RT}{N} \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0, \quad (1)$$

o bien,

$$K\nu - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

Esta última ecuación significa que el equilibrio con la fuerza  $K$  se logra a través de las fuerzas derivadas de la presión osmótica.

La ecuación (1) se puede usar para encontrar el coeficiente de difusión de la sustancia en suspensión. Podemos buscar la condición de equilibrio dinámico como una superposición de dos procesos provenientes de dos direcciones opuestas:

1. Un movimiento de la sustancia en suspensión bajo la influencia de la fuerza  $K$  que actúa sobre cada partícula en suspensión.

2. Un proceso de difusión que debe verse como el resultado del movimiento irregular de las partículas que se produce por la agitación molecular térmica.

Si las partículas suspendidas tienen forma esférica (con  $P$  designando el radio de las esferas) y si el líquido tiene coeficiente de viscosidad  $k$ , entonces la fuerza  $K$  imparte a cada partícula una velocidad <sup>(4)</sup>

$$\frac{K}{6\pi k P},$$

así que pasarán

$$\frac{\nu K}{6\pi k P}$$

partículas por unidad de área y unidad de tiempo. Si, además,  $D$  es el coeficiente de difusión de la sustancia suspendida y  $\mu$  es la masa de la partícula, entonces, como resultado de la difusión, pasarán

$$-D \frac{\partial(\mu\nu)}{\partial x}$$

gramos, o bien,

$$-D \frac{\partial \nu}{\partial x}$$

partículas por unidad de área y unidad de tiempo.

Ya que debe haber equilibrio dinámico, entonces se debe tener

$$\frac{\nu K}{6\pi k P} - D \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0. \quad (2)$$

Podemos calcular el coeficiente de difusión de las condiciones dadas por (1) y (2) halladas para el equilibrio dinámico. Así, tenemos que

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi k P}.$$

Luego, el coeficiente de difusión de la sustancia en suspensión depende solamente (salvo por las constantes universales y la temperatura absoluta) del coeficiente de viscosidad del líquido y del tamaño de las partículas suspendidas.

### 4. ACERCA DEL MOVIMIENTO IRREGULAR DE LAS PARTÍCULAS SUSPENDIDAS EN UN LÍQUIDO Y SU RELACIÓN CON LA DIFUSIÓN

A continuación realizaremos una consideración más profunda de los movimientos irregulares que ocurren como consecuencia del movimiento térmico molecular, dando lugar este último al proceso de difusión referido en el párrafo anterior.

Evidentemente, se debe suponer que cada partícula individual ejecuta un movimiento que es independiente del de las demás partículas; los movimientos de una misma partícula en diferentes intervalos de tiempo se deben considerar como procesos independientes mientras dichos intervalos no sean muy pequeños.

<sup>4</sup>Cf. e.g., G. Kirchhoff, "Lectures on Mechanics", Lect. 26, §4.

Introduciremos en nuestra discusión el intervalo temporal  $\tau$  que se considera muy pequeño comparado con el intervalo temporal observado experimentalmente, pero también se considera que  $\tau$  es lo suficientemente grande como para que los movimientos de la partícula en dos intervalos consecutivos se puedan tomar como fenómenos independientes.

Supongamos que existe un total de  $n$  partículas suspendidas en el líquido. En el intervalo  $\tau$  las coordenadas  $x$  de las partículas individuales se incrementarán en una cantidad  $\Delta$  (positiva o negativa) que será diferente para cada partícula. Luego, para cada valor correspondiente de  $\Delta$  será válida una ley probabilística. El número  $dn$  de partículas que experimentan durante  $\tau$  un desplazamiento entre  $\Delta$  y  $\Delta + d\Delta$  estará expresado por

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

donde

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

con  $\phi$  diferente de cero para valores muy pequeños de  $\Delta$  y con la condición  $\phi(\Delta) = \phi(-\Delta)$ .

A continuación investigaremos cómo el coeficiente de difusión depende de  $\phi$ , restringiéndonos de nuevo al caso en el que  $\nu$ , el número de partículas por unidad de volumen, depende sólo de  $x$  y  $t$ .

Indicando por  $\nu = f(x, t)$  el número de partículas por unidad de volumen, calcularemos la distribución de partículas en el instante  $t + \tau$  a partir de la distribución en el instante  $t$ . De la definición de  $\phi(\Delta)$  se obtiene fácilmente el número de partículas en el instante  $t + \tau$  que están localizadas entre dos planos perpendiculares al eje X que lo cortan en  $x$  y  $x + dx$ . Así, tenemos que

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

Ya que  $\tau$  es muy pequeño, podemos escribir

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

Podemos aun expandir  $f(x + \Delta, t)$  en potencias de  $\Delta$ :

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

Sustituyendo esta expresión en la integral dentro del paréntesis (ya que sólo los valores pequeños de  $\Delta$  contribuyen a la misma) se obtiene

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

Ya que  $\phi(x) = \phi(-x)$ , los términos segundo, cuarto, etc., del lado derecho se anulan, y sólo quedan los términos primero, tercero, etc., donde cada término consecutivo es muy pequeño comparado con el anterior. Recordemos que

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

y escribamos

$$\frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2} \phi(\Delta)d\Delta = D;$$

considerando como términos más significativos el primero y el tercero en el lado derecho, se obtiene:

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

Ésta es la bien conocida ecuación diferencial de difusión, donde  $D$  se reconoce como el coeficiente de difusión.

Aún se puede hacer otra consideración importante relacionada con los métodos utilizados en este trabajo. Hemos supuesto que las partículas individuales están referidas todas al mismo sistema de coordenadas. Pero no debe ser necesariamente así, ya que los movimientos de las partículas son mutuamente independientes. Así que ahora referiremos el movimiento de cada partícula a un sistema de coordenadas cuyo origen concide en  $t = 0$  con el centro de masa de la partícula en cuestión; con esta diferencia,  $f(x, t)dx$  corresponde ahora al número de partículas cuya coordenada  $x$  se incrementó entre los instantes  $t = 0$  y  $t = t$  por una cantidad que se encuentra entre  $x$  y  $x + dx$ . En este caso la función  $f$  y sus cambios deben satisfacer la condición (1).

Luego, para  $x \neq 0$  y  $t = 0$  es evidente que se debe cumplir

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

Así, el problema en cuestión —que está de acuerdo con el problema de difusión a partir de un punto (ignorando las posibilidades de intercambio entre las partículas difundidas)— está matemáticamente definido de manera completa. Su solución es

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

Esto significa que la distribución probable de los desplazamientos resultantes en un instante dado  $t$ , es la misma que la distribución del error aleatorio, lo que era de esperar. Es importante notar cómo las constantes de la función exponencial están relacionadas con el coeficiente de difusión.

Con ayuda de esta última ecuación calcularemos el desplazamiento  $\lambda_x$  en la dirección de X que experimenta en promedio una partícula o, expresado con mayor

precisión, la raíz cuadrada de la media aritmética de los cuadrados de los desplazamientos a lo largo del eje X:

$$\lambda_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2Dt}.$$

Así, el desplazamiento promedio es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. Se puede mostrar fácilmente que la raíz cuadrada de la media de los cuadrados de los desplazamientos totales tiene valor  $\sqrt{3} \lambda_x$ .

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

En la sección 3 encontramos la fórmula para el coeficiente de difusión  $D$  de un material suspendido en un líquido en la forma de esferas pequeñas de radio  $P$ :

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

Luego, en la sección 4 hallamos el valor medio del desplazamiento de las partículas en la dirección X durante un tiempo  $t$ :

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

Eliminando  $D$  de las ecuaciones anteriores, se obtiene

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

Esta ecuación muestra cómo  $\lambda_x$  depende de  $T$ ,  $k$  y  $P$ .

A continuación calcularemos la magnitud de  $\lambda_x$  después de un segundo si  $N$  se toma como  $6 \times 10^{23}$  de acuerdo con la teoría cinética de los gases. Como líquido se supondrá agua a  $17^\circ\text{C}$  ( $k = 1,35 \times 10^{-2}$ ) y el diámetro de las partículas será 0.001 mm. Así, se tiene que

$$\lambda_x = 8 \times 10^{-5} \text{ cm} = 0,8 \text{ micras}.$$

Al cabo de un minuto tendremos pues un desplazamiento medio aproximado de 6 micras.

Por otra parte, la relación hallada puede utilizarse para determinar  $N$ :

$$N = \frac{t}{\lambda_x^2} \frac{RT}{3\pi kP}.$$

Espero que algún investigador pueda pronto tener éxito en resolver el problema propuesto en este trabajo, ya que es muy importante en conexión con la teoría del calor.