

El movimiento browniano

La observación del recorrido aleatorio de una partícula suspendida en un fluido condujo a la primera medición precisa de la masa del átomo. El movimiento browniano sirve de modelo matemático para los distintos procesos aleatorios

Bernard H. Lavenda

En determinadas ocasiones una gota de agua puede quedar atrapada en un fragmento de roca ígnea durante la solidificación de ésta. A principios del siglo XIX, el botánico escocés Robert Brown descubrió una gota de éstas en un trozo de cuarzo. El agua, pensó Brown, debía haber permanecido inaccesible durante siglos al polen y las esporas transportadas por el viento o la lluvia. Al enfocar dicha gota en un microscopio, observó trazas de minúsculas partículas suspendidas en la misma que oscilaban sin cesar con un movimiento completamente irregular. Este movimiento le resultaba familiar a Brown: había observado antes semejante tipo de oscilaciones en sus estudios de granos de polen en agua. El nuevo experimento, sin embargo, invalidaba la explicación que hasta entonces había propuesto: "la vitalidad se mantiene por [las "moléculas" de una planta] largo tiempo después de la muerte [de ésta]". Brown concluyó con razón que la agitación de las partículas atrapadas en el interior del cuarzo debía ser un fenómeno físico y no biológico, pero no pudo llegar a mayores precisiones.

La explicación del denominado movimiento browniano se encuentra hoy bien asentada. Un grano de polen o de polvo suspendido en un fluido se ve sometido al bombardeo continuo de las moléculas de éste. Una sola molécula difícilmente podría tener suficiente ímpetu para que su efecto sobre la partícula en suspensión lo recogiera el microscopio. Ahora bien, cuando muchas moléculas chocan con la partícula en la misma dirección, y simultáneamente, producen una deflexión observable de su trayectoria.

El movimiento browniano es, por consiguiente, un efecto doblemente aleatorio: la trayectoria de la partícula en suspensión deviene imprevisible en razón de las fluctuaciones arbitrarias de la velocidad de las moléculas circundantes. Por otro lado, como el micros-

copio es esencialmente un filtro que sólo pone de manifiesto los efectos de fluctuaciones de cierta magnitud en el entorno molecular local, el movimiento observado sólo insinúa la complejidad de la trayectoria real. Si el poder de resolución del microscopio se incrementara en un factor 10, 100 o 1000, se detectarían los efectos del bombardeo por grupos progresivamente menores de moléculas. A un mayor aumento, partes de la trayectoria de la partícula que inicialmente habían aparecido como rectas se observarían ahora dotadas de una estructura quebrada e irregular. La trayectoria de una partícula en el movimiento browniano fue uno de los primeros fenómenos naturales en los que se reconoció una auto-semejanza a cada grado de aumento, una propiedad clave de los objetos geométricos que Benoit B. Mandelbrot, del centro de investigación Thomas J. Watson de la IBM, ha denominado fractales.

Fenómenos probabilísticos

Desde principios de siglo, el estudio del movimiento browniano ha ejercido una poderosa influencia en física, química y matemática. En manos de Albert Einstein convirtióse en un método de observación concluyente para la confirmación de la teoría atómica de la materia. Einstein demostró, además, que la medición de ciertas propiedades del movimiento browniano de las partículas determinaban diversas constantes físicas de importancia: las masas de los átomos y las moléculas y el valor del número de Avogadro, que es el número de partículas elementales por mol, la unidad química estándar de cualquier sustancia. El movimiento browniano

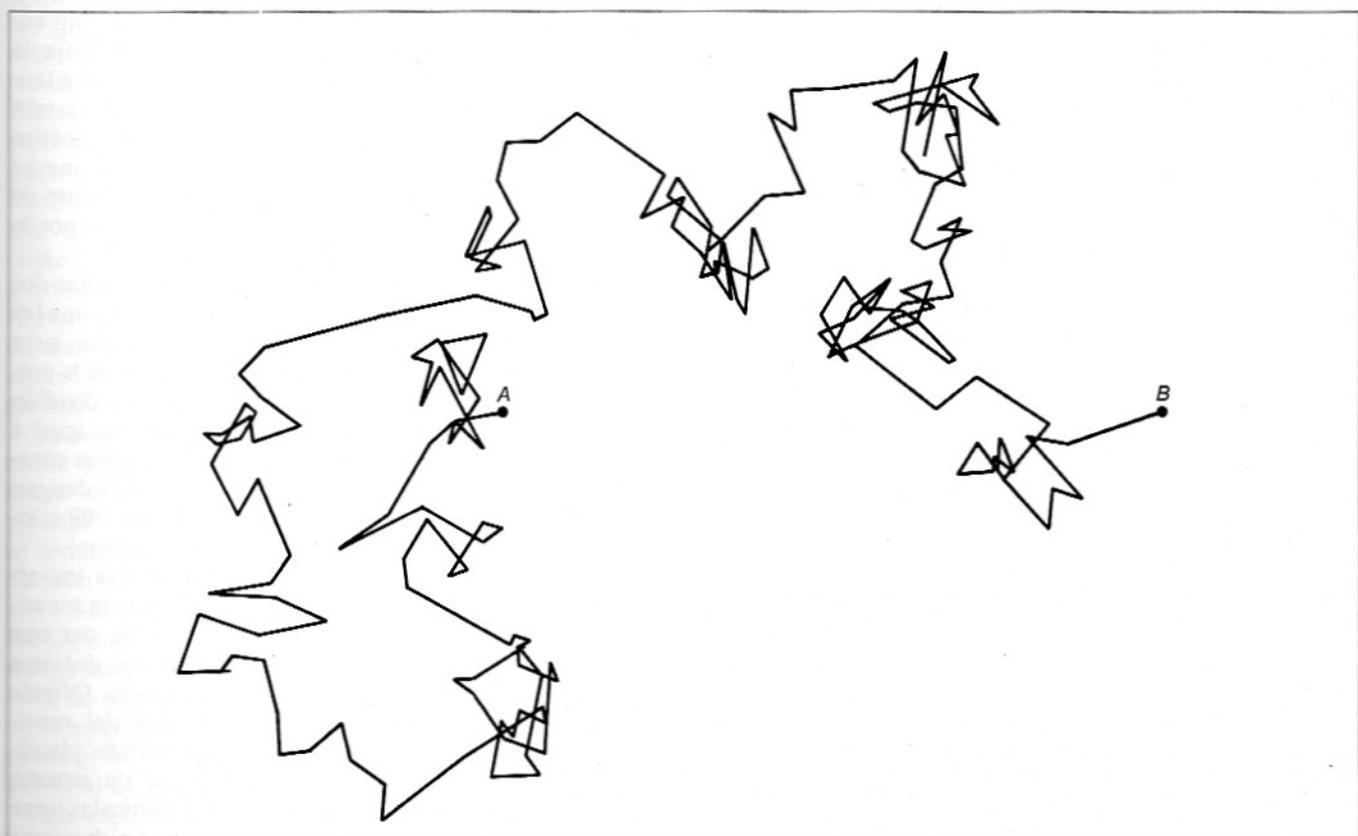
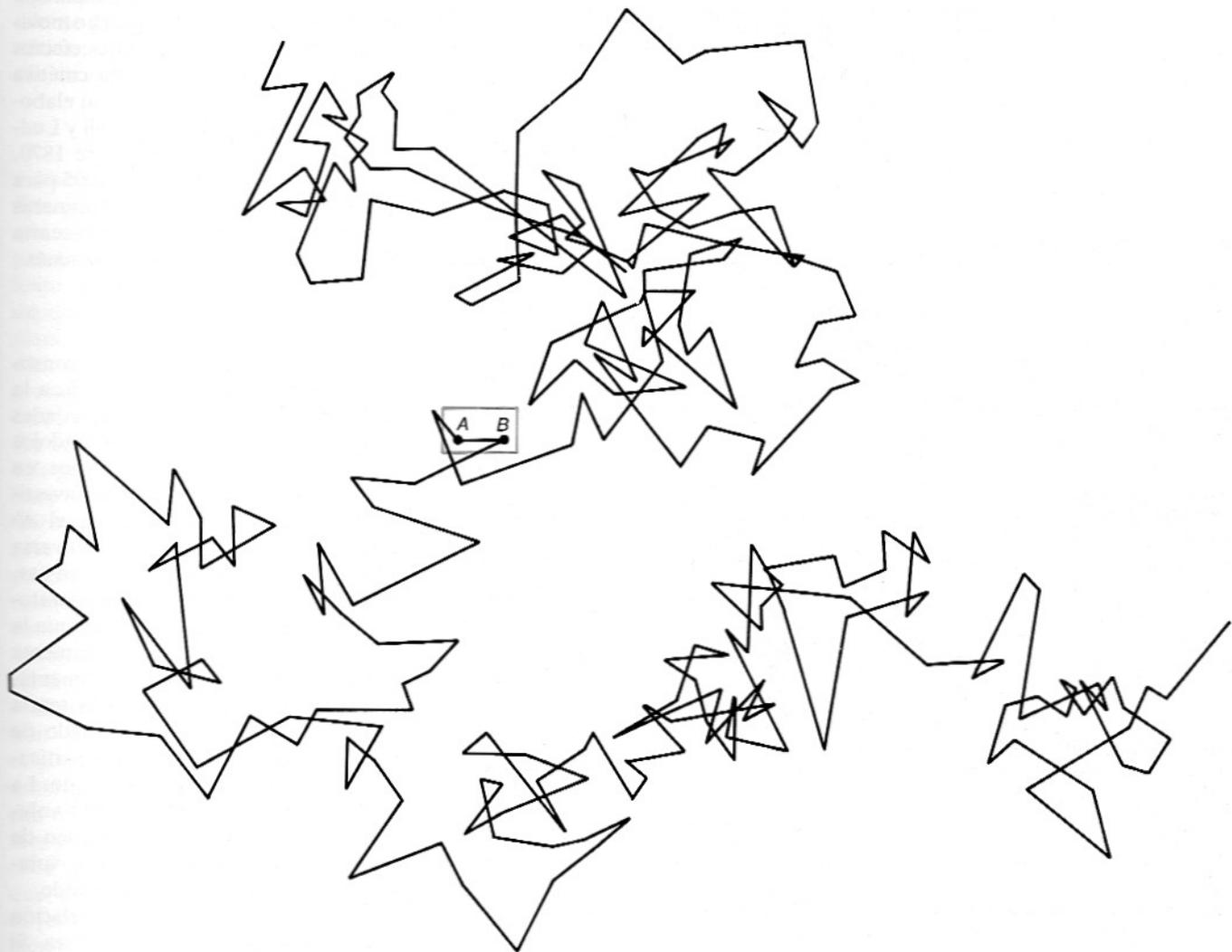
también ha contribuido a una comprensión teórica más honda de los principios de la termodinámica, formulados con anterioridad sobre lo que resultaron ser generalizaciones empíricas simplificadas en exceso.

En fechas recientes, el estudio del movimiento browniano ha conducido a la invención de importantes técnicas matemáticas para la investigación general de procesos probabilísticos. Dichas técnicas se han aplicado al control del "ruido" electromagnético y han contribuido a la comprensión de la dinámica de la agregación estelar, la evolución de ecosistemas y el comportamiento de los precios de mercado.

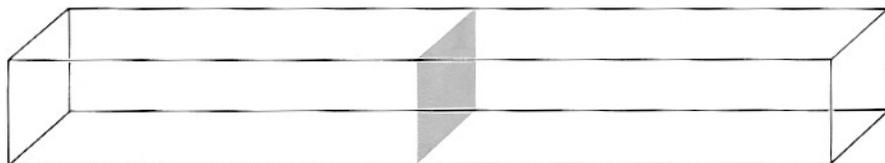
Por sorprendente que parezca, el movimiento browniano no despertó especial interés a lo largo del siglo XIX. Los científicos de entonces desearon el fenómeno en la creencia de que se trataba de un simple efecto de corrientes térmicas locales debidas a diminutas diferencias de temperatura en el fluido. Si el movimiento lo causaran tales corrientes, las partículas próximas sufrirían el arrastre de la corriente local, y, por tanto, sería de esperar que tales partículas se movieran aproximadamente en la misma dirección. La observación mediante el microscopio contradice de plano semejante expectativa. Las partículas en suspensión no inciden unas en otras, ni siquiera cuando se hallan a distancias menores que sus diámetros respectivos.

Hacia finales de siglo, diversos descubrimientos experimentales comenzaron a sacar a luz el origen molecular del movimiento browniano. Se sabía que cuanto menor era el tamaño de la partícula, más rápido se desarrollaba el movimiento browniano. Un aumento de la

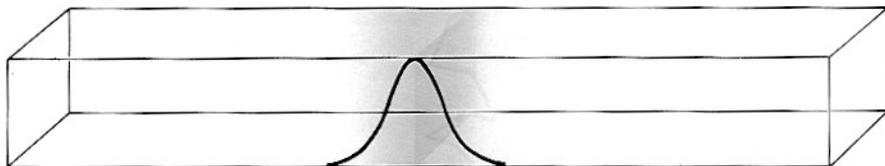
1. MOVIMIENTO ALEATORIO, BROWNIANO, de una partícula microscópica suspendida en agua. En la ilustración superior se muestra tal como fue representado en 1912 por Jean Baptiste Perrin. El diagrama de Perrin registra la posición de la partícula cada 30 segundos; tales diagramas, como él hizo observar, "sólo dan una idea muy pobre de la extraordinaria complejidad de la trayectoria real". Si se considerara con más detalle parte de la trayectoria y si la posición de la partícula se registrara con una frecuencia 100 veces mayor, pongamos por caso, se reproduciría la complejidad de la trayectoria inicial (*abajo*). El diagrama inferior se basa en una simulación numérica llevada a cabo por el autor.



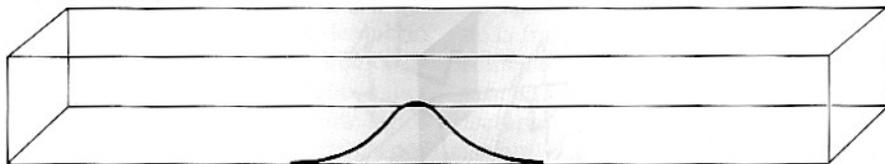
TIEMPO=0



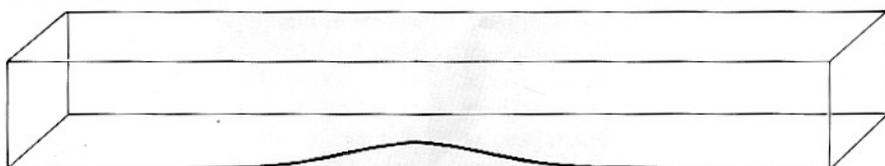
TIEMPO=0,3 SEGUNDOS



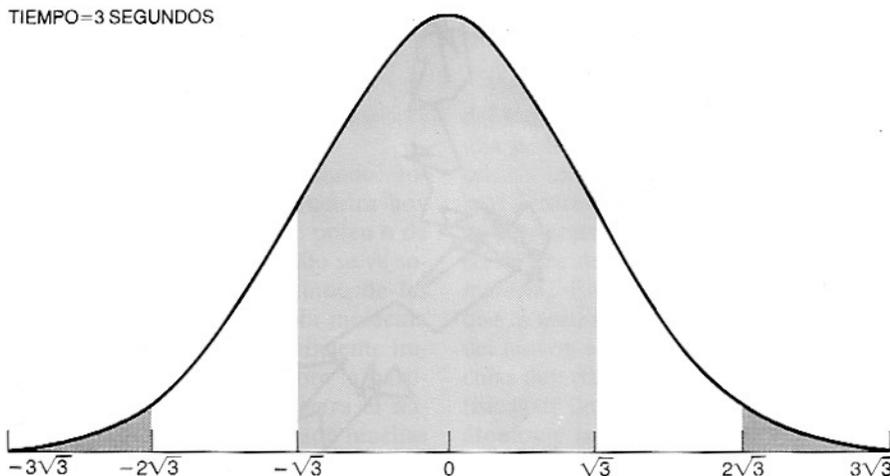
TIEMPO=1 SEGUNDO



TIEMPO=5 SEGUNDOS



TIEMPO=3 SEGUNDOS



2. DIFUSION de partículas brownianas (coloreadas) en un líquido transparente o en un gas, mostrada en instantes sucesivos. Las partículas parten de una membrana permeable colocada en el centro de la caja. La curva acampanada correspondiente representa la densidad relativa de partículas en cada punto a lo largo de la dimensión horizontal de la caja. El desplazamiento cuadrático medio de una partícula al cabo de un tiempo dado es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo transcurrido: se trata del desplazamiento más probable. La curva acampanada del pie de la ilustración muestra cómo se relaciona el desplazamiento cuadrático medio con la probabilidad de que una partícula ocupe cierta región de la caja al cabo de un tiempo. Por ejemplo, si el desplazamiento cuadrático medio al cabo de tres segundos es de $\sqrt{3}$ centímetros, la probabilidad de que una partícula se halle a menos de $\sqrt{3}$ centímetros de la membrana central es igual al área de la región coloreada comprendida bajo la curva, que viene a valer 0,68. La probabilidad de que se halle a más de $2\sqrt{3}$ centímetros de la membrana central es igual a la suma de las áreas de las dos regiones grises, que es menor que el 5 por ciento del área encerrada bajo la curva.

temperatura del fluido también parecía incrementar la agitación de dicho movimiento. Se reconoció que tales efectos eran coherentes con la teoría cinética de los gases, poco después de su elaboración por James Clerk Maxwell y Ludwig Boltzmann en la década de 1870. Pero hubo que esperar hasta 1905 para que Einstein estableciera las primeras implicaciones cuantitativas de la teoría cinética en el movimiento browniano.

Teoría cinética

La teoría cinética de los gases constituyó el primer intento afortunado a la hora de explicar algunas propiedades conocidas de los gases, considerándolos efectos macroscópicos de átomos en movimiento. Se sabía desde las investigaciones de Robert Boyle en el siglo XVII que existía una relación inversa entre la presión y el volumen de un gas. Manteniendo constante la temperatura, si el volumen disminuye aumenta la presión en una cantidad inversamente proporcional. Si el volumen aumenta, la presión disminuye. Según la teoría cinética, la presión es el resultado de un bombardeo constante de las partículas contra las paredes del recipiente. La presión aumenta al disminuir el volumen porque la tasa de bombardeo de las partículas es mayor para un volumen pequeño que para otro grande.

Análogamente, existe una relación directa entre presión y temperatura. Si la temperatura de un gas aumenta sin que su volumen cambie, la presión aumenta proporcionalmente. Si baja la temperatura, remite la presión. La teoría cinética interpreta la temperatura como una medida de la energía cinética media de las partículas. Una mayor temperatura equivale a un aumento de la energía media de bombardeo, por lo que sube la presión del gas.

Para el gas llamado ideal, estas dos relaciones quedan resumidas en una ley sencilla. Dicha ley establece que, para un mol de un gas, el producto de la presión por el volumen del gas dividido por su temperatura absoluta es igual a una constante. Esta se denomina constante universal de los gases y se designa mediante la letra R , que vale 1,99 calorías por mol y por grado Celsius.

El progreso conceptual más importante de la teoría cinética fue la renuncia a cualquier pretensión de dar una descripción detallada de los distintos movimientos de las partículas. Ofrecía una descripción estadística del movimiento ocurrido, que resultaba plausible por el hecho de que un sistema constituido por muchas partículas tiene muy poca probabilidad de desviarse

significativamente de su comportamiento promedio. Por ello, la teoría cinética se denomina muchas veces mecánica estadística.

Einstein

Visto con perspectiva histórica, podría parecer intuitivamente obvio que una partícula de polvo o un grano de polen sumergido en el entorno turbulento atómico de un gas o un líquido experimentar un movimiento browniano. Sin embargo, para valorar la contribución de Einstein debe tenerse presente que la realidad física del átomo y sus constituyentes, que hoy en día se da totalmente por descontado, sólo gozaban de un estatuto provisional hace 80 años. El físico alemán Wilhelm Ostwald consideraba todavía los átomos "meras nociones hipotéticas que proporcionan una imagen muy conveniente" de la materia. Ernst Mach mantenía que todas las entidades teóricas, incluidos átomos y moléculas, debían ser tratados como ficciones útiles.

Einstein era un realista en esta cuestión. En 1905 escribía que el propósito original de sus investigaciones en teoría atómica "era hallar hechos que garanticen en lo posible la existencia de átomos de tamaño definido. Entre esos hechos", continuaba Einstein, "descubrí que, de acuerdo con la teoría atomística [es decir, la teoría cinética], debería haber un movimiento de las partículas suspendidas susceptible de contemplarse, ignorante de que las observaciones sobre el movimiento browniano eran ya habituales desde hacía largo tiempo". Einstein tuvo, pues, visión física para reconocer que los átomos revelarían su existencia en el movimiento de las partículas suspendidas en un fluido. Aunque desconocía el movimiento browniano, arguyó que la detección de tales partículas constituiría una potente confirmación de la teoría cinética. Entre las conclusiones de su trabajo hay una ecuación que posibilitó la medición precisa de la masa del átomo.

La investigación de Einstein sobre la teoría atómica del movimiento browniano se descompone en dos partes principales. La primera es matemática: se deduce una ecuación que describe la difusión de una partícula browniana en suspensión a través de un medio fluido. La segunda parte constituye un argumento físico y relaciona la tasa mensurable de la difusión de la partícula con otras magnitudes físicas, tales como el número de Avogadro y la constante universal de los gases.

Para expresar la difusión de una partícula en el lenguaje matemático de la

mecánica clásica hay que conocer dos cosas de antemano: la velocidad inicial de la partícula y el valor y dirección de los impulsos que la partícula recibe en un instante dado. Como una partícula browniana experimenta unas 10^{21} colisiones por segundo, cualquier efecto que su velocidad inicial ejerza sobre el movimiento subsiguiente se perderá entre los efectos de las colisiones moleculares en un tiempo despreciable por brevísimo. Resulta inviable, asimismo, describir los impulsos uno a uno. De ahí que Einstein abandonara la descripción mecánica directa de la difusión de la partícula browniana e introdujera en su lugar una descripción probabilística.

Para deducir el resultado de Einstein nos servirá imaginar un pequeño volumen, de forma arbitraria, en la región accesible a las partículas difusoras. La tasa con que la concentración de estas partículas varía con el tiempo es igual al caudal entrante menos el caudal saliente de dicha región. Cada caudal depende del flujo de partículas, del caudal por unidad de área. El flujo de partículas entre dos puntos de un fluido es directamente proporcional a la diferencia de concentraciones de partículas en ambos puntos. El coeficiente de proporcionalidad se denomina coeficiente de difusión, o D ; su valor se determina experimentalmente. La relación entre el flujo y la tasa de cambio de la concentración se conoce como ley de Fick.

La formulación matemática de esta situación física conduce a una ecuación diferencial denominada ecuación de difusión. Esta puede resolverse si se especifican las posiciones iniciales de la sustancia que se difunde y los límites del espacio accesible a la misma. La solución es una expresión matemática que da la concentración de sustancia en cada punto del espacio para cada instante. Verbigracia, si la sustancia difusora está inicialmente concentrada sobre la superficie de una membrana permeable que divide una caja en dos partes iguales, la solución de la ecuación de difusión será una familia de curvas acampanadas. El centro de cada curva coincidirá con el centro de la caja; a medida que transcurra el tiempo, la curva adquirirá una anchura mayor y una forma más achatada.

Desplazamiento de la partícula

Existe otra manera de interpretar las curvas acampanadas. Sea cada punto de la curva la densidad de probabilidad para la difusión de una sola partícula browniana a partir la membrana central de la caja. La elección del término metafórico de densidad de probabilidad

resulta apropiado porque la densidad de una sustancia multiplicada por su volumen es igual a la masa de dicha sustancia. Análogamente, la densidad de probabilidad multiplicada por una medida apropiada da origen a una probabilidad. La medida apropiada para las curvas acampanadas es la longitud, no el volumen: se trata de la distancia entre dos puntos a lo largo del eje horizontal de la gráfica. El producto de dicha distancia por la altura media de la curva en el intervalo entre ambos puntos es una probabilidad.

El área encerrada bajo una de las curvas acampanadas entre las dos líneas verticales representa la probabilidad de que la partícula browniana se halle en una región dada de la caja en un determinado instante. Cada línea vertical pasa por uno de los dos puntos del eje horizontal que corresponden a los límites de la región considerada. Según esta interpretación, la solución de la ecuación de difusión no es una expresión de la distribución de concentraciones de partículas, sino una distribución de probabilidad.

Una medida probabilística conveniente para una partícula browniana es el desplazamiento cuadrático medio. Para entender qué significa dicha magnitud atendamos a la difusión de un gran número de partículas brownianas. Se miden los desplazamientos de todas las partículas en un cierto instante t ; se elevan al cuadrado. La raíz cuadrada de la media de los cuadrados de los desplazamientos constituye el desplazamiento cuadrático medio en el instante t . La probabilidad de que una partícula browniana se difunda como máximo una distancia igual al desplazamiento cuadrático medio a partir de la membrana central de la caja es 0,68; la probabilidad de que recorra más del doble de dicho desplazamiento cuadrático medio es menor de 0,05.

El desplazamiento cuadrático medio de una partícula browniana que se difunde a partir de la membrana de la caja es $\sqrt{2Dt}$, donde D simboliza el coeficiente de difusión y t designa el tiempo. Así pues, si una partícula se difunde, en promedio, un centímetro en un segundo, se necesitarán cuatro segundos para difundirse dos centímetros y nueve segundos para difundirse tres centímetros. Otras condiciones iniciales diferentes en la ecuación diferencial para la difusión dan origen a soluciones semejantes. Einstein llegó a predecir que el desplazamiento radial de una partícula que se difunda en cualquier dirección a partir de un punto central "no era proporcional al tiempo sino a la raíz cuadrada del tiempo". Este resul-

tado se sigue”, afirmaba, “de los caminos recorridos durante dos intervalos consecutivos de tiempo, que no siempre deben sumarse, sino que con casi igual frecuencia se deben restar”.

Medidas de difusión

Gracias a esta predicción llegó la primera comprobación adecuada de la expresión de Einstein para la distribución de probabilidades de los desplazamientos de una partícula browniana. El físico francés Jean Perrin y sus colaboradores siguieron el movimiento de una partícula browniana casi esférica y registraron su posición a intervalos iguales de tiempo. Tras repetir el experimento muchas veces, representaron el promedio del cuadrado del desplazamiento en función del tiempo. La gráfica así obtenida era una línea recta, cuya pendiente se deslizaba proporcional a D , el coeficiente de difusión.

El valor experimental de D es una de las nuevas magnitudes introducidas en la teoría de Einstein que permite medir el tamaño del átomo. Imaginemos que se han suspendido gránulos microscópicos o partículas brownianas en una columna vertical de aire en reposo [véase la figura 4]. Como los gránulos están sometidos a la fuerza de la gravedad, tienden a caer hacia el fondo de la co-

lumna. Sin embargo, a medida que su concentración cerca del fondo va aumentando, la diferencia de concentración entre éste y la superficie tiende a llevar los gránulos hacia esta última, donde su concentración es relativamente menor. Cuando se establece el equilibrio, la distribución de gránulos refleja un equilibrio entre el impulso hacia abajo de la gravedad y el impulso ascendente de la difusión.

La viscosidad del aire impide que los gránulos reciban una aceleración continua por parte de la gravedad. Adquieren una cierta velocidad terminal y se desplazan luego hacia abajo con esta velocidad constante, que es igual a la fuerza de la gravedad sobre cada partícula dividida por la viscosidad. Como ésta cambia con el aumento de densidad del aire, la velocidad terminal varía con la altura, pero dicha complicación puede eliminarse si se consideran sólo las velocidades de las partículas a cierta altura, determinada de manera arbitraria. En el equilibrio, el número de gránulos que pasan hacia abajo a este nivel debe compensarse con el número de partículas que lo atraviesan en sentido ascendente. Por tanto, a una altura dada la velocidad media de un gránulo que se mueva hacia arriba debe ser igual a la velocidad terminal de los gránulos descendentes.

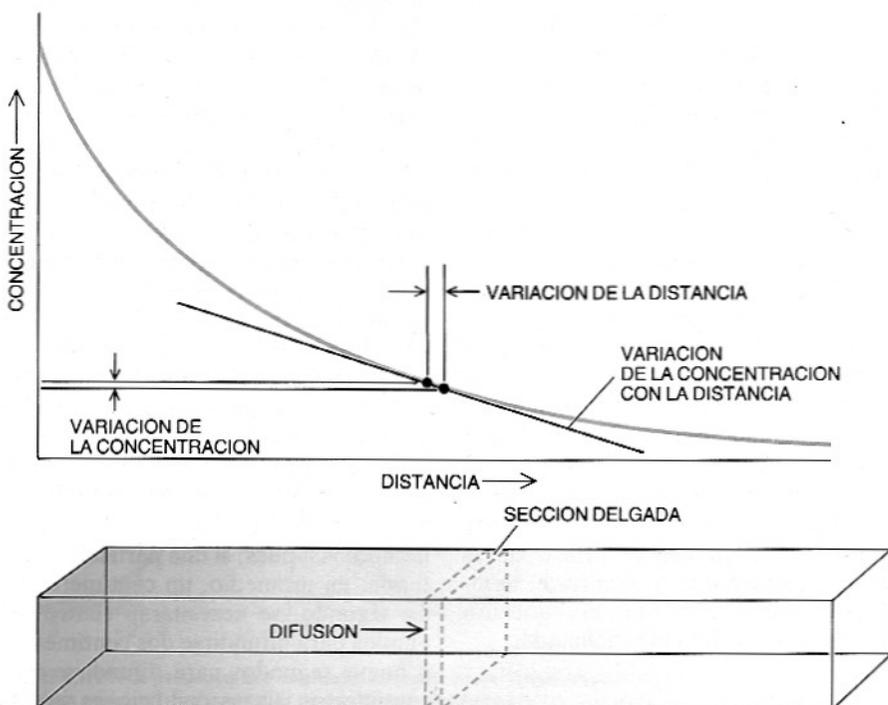
El flujo de los gránulos que se difunden es igual a su velocidad media dividida por el volumen de la pequeña nube que atraviesa el nivel considerado de la columna en un breve intervalo. Así pues, el flujo equivale al producto de la velocidad de los gránulos por su concentración C al nivel considerado. Y por ser el flujo también igual al producto de D , el coeficiente de difusión, por la tasa de variación de la concentración de gránulos con la altura, la velocidad media con que los gránulos se difunden hacia arriba equivaldrá a D/C multiplicado por la tasa de cambio de concentración con la altura.

Masa del átomo

La tasa de cambio de la concentración es proporcional a la tasa de variación de la presión de los gránulos con la altura; la constante de proporcionalidad se deduce de la ley de los gases ideales: ésta resulta ser igual a N_0/RT , donde N_0 representa el número de Avogadro, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta del gas. La aparición en este punto del número de Avogadro se sigue de la propia ley de los gases ideales, pero cuando Einstein propuso este argumento se conocía dicha magnitud experimentalmente y con mucha imprecisión. Su introducción en este contexto permitió relacionar dos propiedades de los fluidos que hasta entonces habían parecido independientes: el movimiento de una partícula en el seno de un fluido viscoso y la denominada presión osmótica que ejerce una sustancia disuelta confinada por una fuerza exterior en una pequeña región de un fluido.

La tasa de variación de la presión con la altura en una posición determinada se expresa a través de la concentración de gránulos en una fina capa por encima mismo de la posición considerada multiplicada por la fuerza que la gravedad ejerce sobre cada gránulo. Al igualar la velocidad de difusión de un gránulo con la velocidad terminal de éste bajo la acción de la gravedad, una sencilla manipulación algebraica da la ecuación de Einstein para el coeficiente de difusión: $D = RT/fN_0$, donde f representa la viscosidad del aire. En virtud de esa expresión, el valor del número de Avogadro es RT/Df ; vale decir: el producto de la constante universal de los gases por la temperatura absoluta, dividido por el coeficiente de difusión y la viscosidad.

La determinación del valor del número de Avogadro equivale a la medida de las dimensiones atómicas. En este sentido explotó Perrin el resultado



3. UNA CONCENTRACION NO UNIFORME de partículas brownianas en una caja (en color) da lugar a una fuerza de difusión que impulsa las partículas hacia zonas de menor concentración. Arriba: concentración de partículas en un instante dado en función de la posición. La tasa de cambio de la concentración entre dos puntos de la caja viene determinada por la pendiente de la recta que une los puntos de la gráfica correspondientes a ambos puntos de la caja. El flujo medio de partículas a través de una sección de la caja es proporcional a la tasa de variación de la concentración de partículas con la distancia; es, pues, el flujo proporcional a la pendiente de la recta que une los dos puntos de la curva de concentraciones correspondientes a los límites de la sección considerada. El flujo es igual a la concentración media de las partículas en el interior de la fina sección recortada en el centro, multiplicada por su velocidad media.

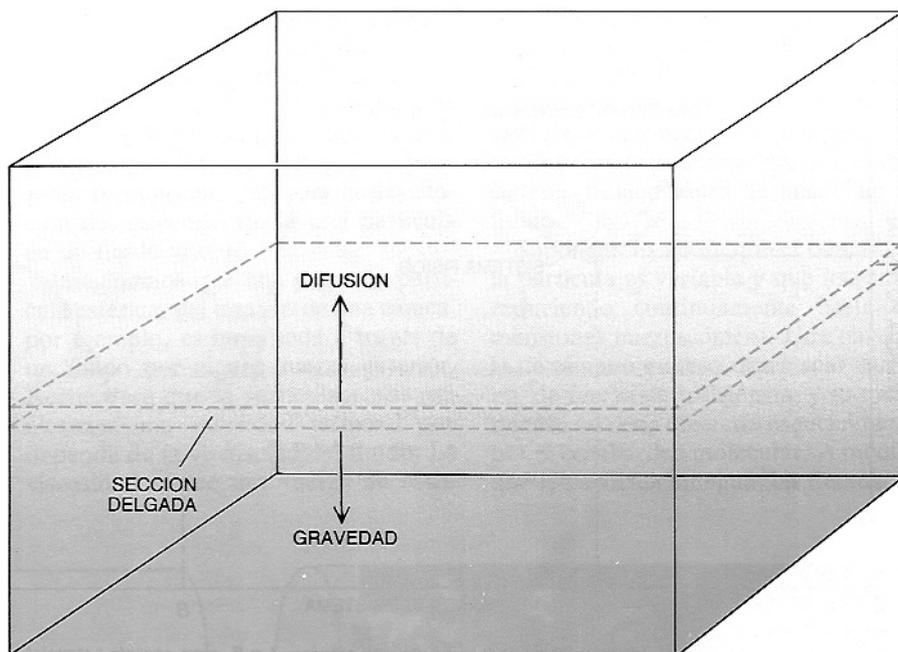
de Einstein, por cuya razón se le atribuyó el mérito de ser el primero que pesó el átomo. La viscosidad f puede medirse de varias maneras; una de ellas, a partir de la velocidad con que una partícula se sedimenta en el seno de un fluido. La constante universal de los gases R se determina a partir de la temperatura y la presión de una cantidad conocida de gas confinada en un volumen considerado. Puesto que Perrin había ya medido D , y T viene dada por un termómetro, cabe calcular el número de Avogadro, cuyo valor se aproxima a 6×10^{23} .

Ante las múltiples hipótesis imaginadas por Einstein, llama la atención que el valor de Perrin para el número de Avogadro sólo difiera en un 19 por ciento de su valor aceptado hoy en día. El valor del número de Avogadro conduce directamente a la masa del átomo y la molécula. Por definición, la masa de una partícula elemental es la masa de un mol de la sustancia compuesta por dichas partículas, dividida por el número de Avogadro. Por ejemplo, un mol de oxígeno pesa 16 gramos. El peso de una molécula de oxígeno es por consiguiente $16/(6 \times 10^{23})$, o sea $2,7 \times 10^{-23}$ gramos. El puntilloso esfuerzo que condujo a este cálculo y a otros similares fue el golpe de gracia para los que aún permanecían escépticos con respecto a la teoría atómica. Perrin obtuvo el premio Nobel de física en 1926.

Termodinámica

Lo que he dicho hasta ahora sobre la teoría de Einstein del movimiento browniano no le hace aún justicia. No sólo verificó la existencia física de los átomos, sino que, además, su éxito espectacular estableció la mecánica estadística como la base sobre la cual deben hallar soporte o refutación las leyes de la termodinámica.

Dado el valor del número de Avogadro y lo diminuto del átomo, se explica por qué fue posible establecer leyes termodinámicas fenomenológicas, o macroscópicas, aproximadamente correctas antes incluso del desarrollo de la mecánica estadística. Según la ley de los grandes números, las fluctuaciones o desviaciones espectaculares del comportamiento medio han de constituir la excepción en un sistema macroscópico de 10^{23} partículas. Otras fluctuaciones, menores y más comunes, predichas para tales sistemas se hurtaban a los instrumentos de medida poco sensibles del siglo XIX. Sin embargo, la visión estadística de la termodinámica exigió la revisión de sus leyes fenomenológicas.



4. DISTRIBUCION DE EQUILIBRIO de partículas brownianas en un campo gravitatorio que resulta de un balance dinámico entre la gravedad y la fuerza de difusión, que impulsa las partículas desde las zonas de mayor concentración del fondo de la columna hasta las de menor concentración de la parte superior. En cualquier sección transversal de la columna, la velocidad media descendente de las partículas debida a la gravedad iguala la velocidad media ascendente con que se difunden las partículas. La velocidad ascendente es proporcional a la variación de la concentración de partículas con la altura (véase la figura 3). Si se supone que las partículas forman un gas ideal, resulta entonces fácil deducir una expresión algebraica para el peso de un átomo o de una molécula en función de magnitudes mensurables experimentalmente.

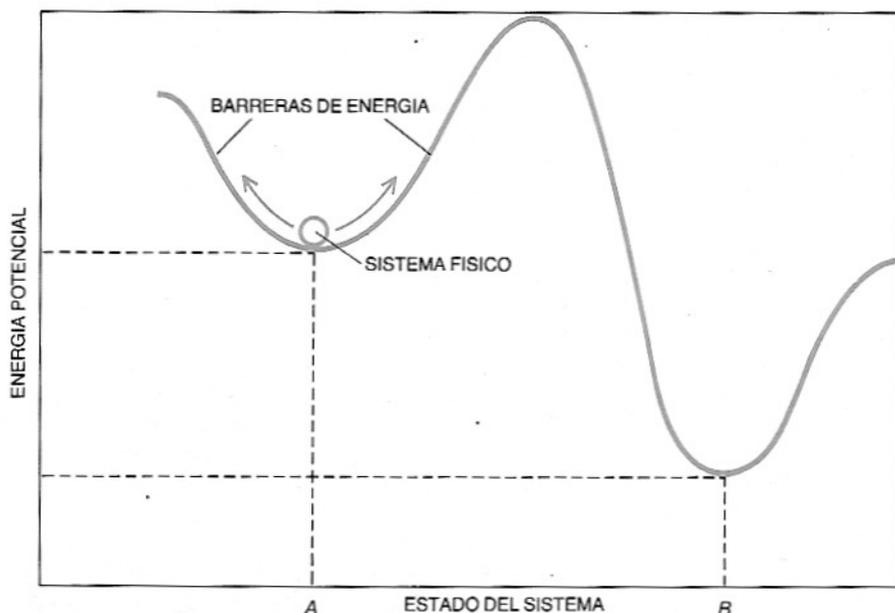
Por ejemplo, el movimiento perpetuo de una partícula en el movimiento browniano contradice la versión fenomenológica primitiva de la segunda ley de la termodinámica. Según el enunciado fenomenológico de la segunda ley, en un sistema cerrado la temperatura de todos los puntos tiende al mismo valor; cuando se alcanza el equilibrio, no hay manera de transformar la energía térmica en energía útil, o trabajo, en dicho sistema.

Ahora bien, la temperatura de una partícula browniana suspendida en agua es la misma que la del agua, pero la energía cinética de su constante agitación ha de provenir de la energía cinética de las moléculas del agua. Como la temperatura es una forma de expresar la energía cinética translacional de las moléculas, la breve transferencia de energía cinética a la partícula browniana sólo puede conseguirse con un enfriamiento local del agua. Así pues, el movimiento browniano muestra que el estado de temperatura completamente uniforme que presupone la segunda ley no se satisface nunca de un modo cabal en la naturaleza. La definición de equilibrio termodinámico ha de tener en cuenta fluctuaciones aleatorias, pequeñas aunque persistentes, en la temperatura del sistema.

De la importancia de dichas fluctuaciones en los sistemas físicos habló ya

Einstein en 1910. A este respecto desarrolló una teoría de las fluctuaciones mediante la introducción de conceptos estadísticos en la termodinámica. La termodinámica fenomenológica se limitaba a codificar las repetidas observaciones experimentales según las cuales la energía siempre se degrada, en el sentido de que cada vez cuesta más extraerla para efectuar un trabajo útil. En la termodinámica fenomenológica, la medida de esta degradación de la energía fue denominada entropía, de la raíz griega que significa cambio. Según el enunciado fenomenológico de la segunda ley, la entropía de un sistema aislado siempre tiende hacia un máximo con el transcurso del tiempo.

En termodinámica estadística, la definición de entropía recibe una modificación sutil. Según la teoría atómica, todos los macroestados de un sistema, o estados observables macroscópicamente, incluido el equilibrio, manifiestan las diversas configuraciones de átomos y moléculas. Dichas configuraciones se denominan microestados. En todo sistema aislado, cada microestado compatible con un macroestado dado es igualmente probable. De donde resulta razonable suponer que el estado de equilibrio identificado por la segunda ley en su versión fenomenológica es el macroestado para el cual existe un mayor número de microestados.



5. DIAGRAMA DE ENERGIA para un sistema físico con dos estados, A y B, cuya energía potencial es mínima con respecto a los estados de sus distintos entornos. En ausencia de fluctuaciones térmicas, si el sistema ocupara uno de estos estados, A o B, permanecería indefinidamente en él. En presencia de fluctuaciones aleatorias, sin embargo, acontece una probabilidad finita de que el sistema no permanezca en ninguno de dichos estados con un mínimo local de energía. Un sistema en un estado A puede atravesar la barrera de energía y llegar al estado B y un sistema en el estado B puede alcanzar el A. La estabilidad relativa de ambos estados A y B se infiere de las probabilidades respectivas de ambas transiciones.

Hay muchísimos más microestados esencialmente indistinguibles y asociados con un macroestado desordenado que microestados asociados a otro ordenado. Por tanto, si en termodinámica estadística el estado de equilibrio había de seguir siendo el de máxima entropía, debíase redefinir la entropía: sería la medida del desorden de un sistema físico, no la medida de la degradación de su energía. Cuanto mayor es el desorden del sistema, más microestados se hacen compatibles con el macroestado correspondiente y mayor es la entropía del macroestado.

La relación precisa entre la entropía de un macroestado y el número de microestados asociados fue formulada por Boltzmann en 1896. La entropía es proporcional al logaritmo del número de microestados; la constante de proporcionalidad, denominada constante de Boltzmann, es la constante universal de los gases R por átomo, que equivale, pues, a $3,3 \times 10^{-24}$ calorías por grado Celsius.

El cambio clave estriba en que, en termodinámica estadística, la segunda ley no puede tomarse ya como una verdad absoluta. Por ser igualmente probables todos los microestados del sistema, hay probabilidad, pequeña, aunque no nula, de fluctuaciones que lleven a un macroestado muy ordenado. Dicho de forma más precisa, la probabilidad de que una fluctuación espontánea produzca una disminución de entropía es proporcional a e , la base de

los logaritmos naturales, elevada a un exponente igual a dicha variación de entropía cambiada de signo y dividida por la constante de Boltzmann. Por ejemplo, la probabilidad de un descenso espontáneo de entropía de un mol de helio a cero grados Celsius es del orden de 10^{-19} . Es posible, aunque extraordinariamente improbable, que todas las moléculas de aire de una habitación se congreguen de forma espontánea en un rincón, dejando el vacío en el resto de la habitación.

La validez de la termodinámica fenomenológica refleja, pues, el hecho siguiente: con respecto a los patrones ordinarios, la constante de Boltzmann es un número extraordinariamente pequeño. ¿Podríamos sobrevivir en un mundo donde la constante de Boltzmann alcanzara un valor superior, de lejos, a la cifra actual? Probablemente no. En ese mundo el incremento de energía cinética de cada átomo para un aumento dado de temperatura sería mucho mayor que en nuestro universo. Crecería la probabilidad de fluctuaciones que disminuyeran la entropía; la aparición espontánea de sistemas físicos ordenados sería, también, mucho más frecuente a escala macroscópica.

Tal mundo sería semejante al que experimentaríamos si pudiéramos reducirnos a las dimensiones de una partícula browniana. A dicha escala, la temperatura, la presión y el volumen de la materia circundante fluctúan incesantemente. Por si esto fuera poco, en las

proximidades de un punto crítico de una transición de fase, verbigracia, la correspondiente al paso de vapor a líquido, las fluctuaciones aleatorias crecen de un modo espectacular. Para expresar la interpretación probabilística de las leyes de la termodinámica fenomenológica, María Goeppert-Mayer y Joseph Edward Mayer tomaron esta frase de Gilbert y Sullivan: "¿Nunca? No, ¡nunca! ¿Nunca? Bueno, casi nunca".

Termodinámica fuera de equilibrio

La constatación de que el movimiento browniano es una manifestación de las fluctuaciones estadísticas entre los microestados de un sistema termodinámico tuvo para el estudio de los sistemas fuera de equilibrio consecuencias de mayor alcance que para el de los sistemas que se mantenían dentro. En el equilibrio, el orden con que los sucesos se producen es irrelevante: las fluctuaciones entre microestados difícilmente dan lugar a un macroestado observable. Para sistemas fuera de equilibrio, sin embargo, el orden temporal de los acontecimientos resulta de suma importancia.

Ya he comentado que una versión estadística de la segunda ley de la termodinámica fenomenológica debe explicar cómo evolucionan los sistemas hasta el estado de equilibrio. En otras palabras, la segunda ley debe explicar por qué razón los macroestados ordenados originan espontáneamente macroestados desordenados. Batir un huevo y otros procesos afines son irreversibles en el tiempo; determinan por tanto una dirección temporal. En la termodinámica fenomenológica se ha desarrollado un conjunto de leyes a partir de estudios empíricos que describen la evolución de diversos procesos irreversibles desde ciertos estados especiales de no equilibrio.

Por ejemplo, si una barra metálica se calienta por un extremo y la diferencia de temperaturas entre sus dos extremos no es demasiado elevada, la tasa con que la energía calorífica tiende a fluir desde el extremo caliente hasta el frío es directamente proporcional a la diferencia de temperaturas. Así pues, a medida que la barra se aproxima al equilibrio térmico, la "fuerza" debida a la diferencia de temperaturas disminuye y decrece el "flujo" o tasa de transferencia de calor. Análogamente, según se vio antes, la ley de Fick establece que el flujo de un gas que se difunde desde regiones de gran concentración hacia otras de baja concentración es directamente proporcional a la

“fuerza” descrita por la diferencia de concentraciones entre ambas regiones. Una y otra ley son relaciones lineales, porque el flujo es siempre proporcional a la fuerza, a pesar de que se hallen en cambio incesante.

En principio, la termodinámica de no equilibrio no está restringida a relaciones lineales entre flujos y fuerzas. Cuanto más se aleja un sistema del equilibrio, mayor interés adquieren los efectos no lineales. No existe un método general de formular leyes que describan tales efectos, sólo hay aproximaciones por ensayos sucesivos. Sin embargo, la comprensión estadística de sistemas de no equilibrio que obedez-

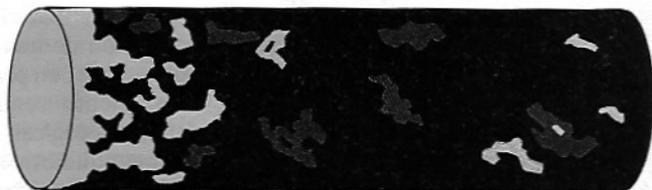
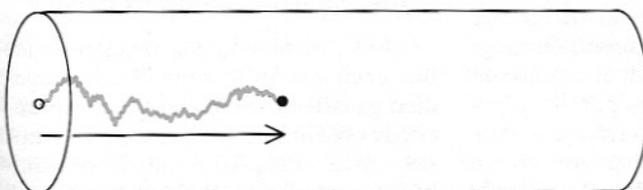
can leyes fenomenológicas lineales puede llevar a un mejor conocimiento de los efectos no lineales. El tratamiento matemático de la termodinámica de no equilibrio puede retrotraerse a una ecuación que el físico francés Paul Langevin formuló en 1908 para la descripción del movimiento de una partícula en un fluido viscoso.

Imaginemos que una pequeña partícula esférica, del tamaño de una canica, por ejemplo, es impulsada a través de un fluido por alguna fuerza exterior. Recuérdese que la partícula acaba por alcanzar una velocidad terminal que depende de la viscosidad del fluido. La viscosidad opone una fuerza de resis-

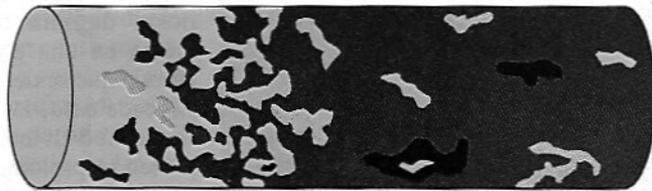
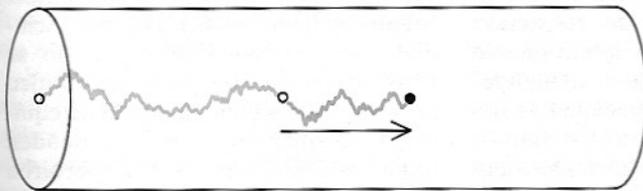
tencia, proporcional a la velocidad de la partícula, que actúa en la misma dirección y sentido opuesto que dicha velocidad; tiende, pues, a frenarla. La energía del movimiento hacia adelante se disipa en forma de calor, que desencadena fluctuaciones térmicas en el fluido.

Supongamos ahora que el tamaño de la partícula es variable y que lo vamos reduciendo continuamente hasta dimensiones microscópicas. Una partícula de tamaño macroscópico sólo “notaría” la fuerza de resistencia, y su movimiento no sería afectado esencialmente por el bombardeo molecular. A medida que la partícula mengua, las fluctuacio-

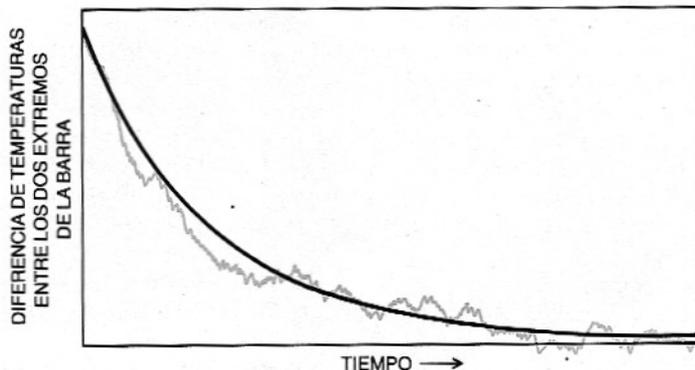
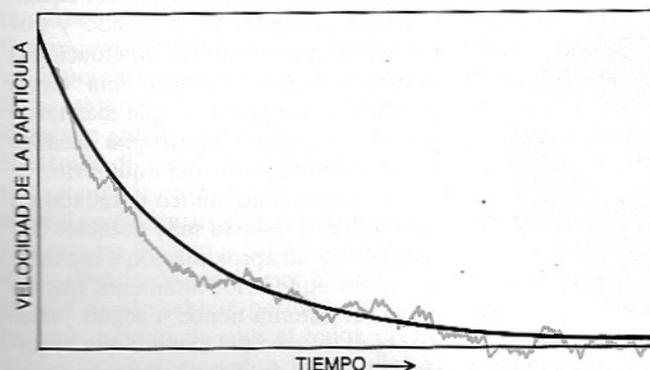
TIEMPO=1 SEGUNDO



TIEMPO=2 SEGUNDOS



TIEMPO=3 SEGUNDOS



6. LA TENDENCIA A LA TEMPERATURA de equilibrio de una barra calentada por un extremo (*serie esquemática de la derecha*) es matemáticamente análoga al movimiento de un grano de arena en un líquido (*esquemas de la izquierda*). La fuerza de resistencia que se ejerce sobre el grano por parte de la viscosidad del líquido es análoga a la “fuerza” que tiende a restablecer una temperatura uniforme en la barra calentada. La fuerza de resistencia es proporcional a la velocidad del grano, por lo cual va disminuyendo a medida que el grano se detiene. Análogamente, la fuerza que tiende a restablecer el equilibrio en la barra calentada es proporcional a la diferencia de temperaturas que se registra entre sus dos extremos; a medida que dicha diferencia disminuye, la fuerza restauradora se reduce. Ambos procesos se representan gráficamente

te en las curvas negras continuas (*abajo*). Superpuesta sobre cada uno de estos procesos, hay una rápida fuerza fluctuante debida a la agitación molecular aleatoria. La fuerza fluctuante que actúa sobre el grano hace que éste describa un movimiento browniano alrededor de la trayectoria rectilínea en el seno del líquido. En la barra, las fuerzas fluctuantes presentan la forma de fluctuaciones de temperatura en pequeñas regiones; las regiones relativamente más calientes se han coloreado; y las regiones más frías se indican mediante una gradación descendente de la intensidad del color y tonalidades grises cada vez más oscuras. Las fluctuaciones se representan mediante líneas quebradas de color que oscilan en torno a las curvas negras suaves; dichas fluctuaciones se han exagerado en los diagramas para poder ofrecer mayor claridad.

nes se hacen cada vez más ostensibles hasta que la partícula termina por comportarse como si no le afectara la fuerza macroscópica de resistencia; presenta entonces movimiento browniano. La ecuación de Langevin combina ambos efectos y los aplica a partículas de tamaño intermedio.

Ecuación de Langevin

La ecuación de Langevin se ve así enraizada en dos mundos: el macroscópico, representado por la fuerza de resistencia, y el mundo microscópico, manifestado por la fuerza fluctuante o browniana. Según dicha ecuación, la fuerza total que actúa sobre una partícula es la suma de ambas fuerzas, que pueden interpretarse como las componentes de la fuerza total en escalas temporales diferentes. En tiempos cortos, la fuerza que domina es la fluctuante; ésta varía con rapidez. En intervalos más largos, empiezan a predominar los efectos de la fuerza de resistencia. La fuerza total equivale a la masa de la partícula multiplicada por la aceleración producida por ambas componentes, que es la tasa de cambio de la velocidad de la partícula con el tiempo.

El físico noruego Lars Onsager observó agudamente que, con un simple cambio de notación, la ecuación de Langevin podía suministrar una descripción estadística de los procesos irreversibles. Así, sugirió sustituir la velocidad de la partícula descrita por la ecuación de Langevin por la desviación de una magnitud termodinámica con respecto a su valor de equilibrio. Por ejemplo, si una barra se calienta por un

extremo, su desviación del equilibrio se asimila a la velocidad de una partícula. Además, Onsager propuso remplazar la fuerza de resistencia sobre la partícula por la tendencia del sistema termodinámico hacia su estado de equilibrio. Así pues, la "fuerza" termodinámica que lleva la barra desigualmente calentada hacia el equilibrio se compara con la resistencia viscosa que frena la partícula en movimiento. La ecuación resultante sirve entonces para estudiar la influencia de las fluctuaciones térmicas sobre los procesos irreversibles.

El truco matemático de Onsager pone de manifiesto una profunda analogía entre el movimiento de la partícula y el relajamiento de un estado de no equilibrio. En intervalos temporales largos, comparados con el tiempo de relajación de una fluctuación, Onsager supuso que, en promedio, el proceso de decaimiento venía dado por las leyes fenomenológicas de la termodinámica de no equilibrio. La aparición de un flujo de calor de variación suave, desde el extremo caliente al extremo frío de la barra, resulta muy parecida a la aparición de una fuerza de resistencia media en una partícula relativamente grande que se desplazara en un líquido. En cada caso, las observaciones se llevan a cabo en intervalos cortos, finitos; si bien se prolongan lo suficiente como para que las fluctuaciones aleatorias se cancelen entre sí. Sólo en intervalos cortos se detectan las fluctuaciones erráticas superpuestas sobre el flujo medio y suave que se observa.

La hipótesis de Onsager sobre la evolución promedio de un sistema hacia el equilibrio parece razonable. ¿Cómo, si

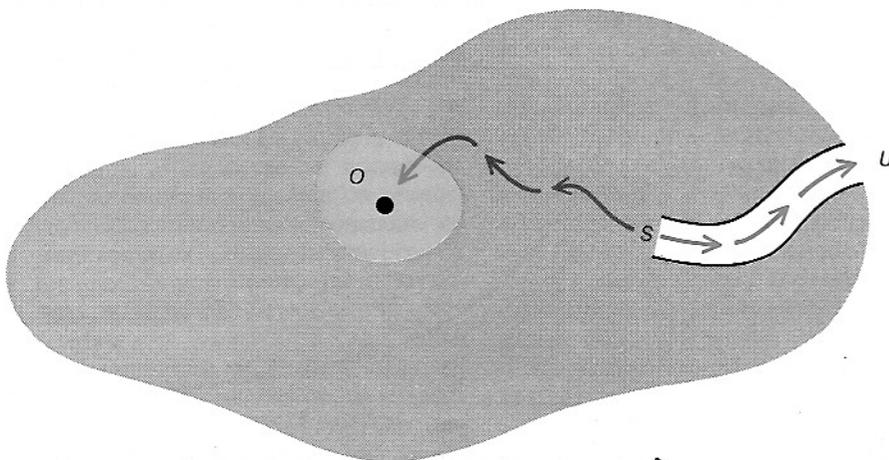
no, iban a emerger las relaciones lineales de la termodinámica de no equilibrio? ¿Hay acaso una descripción estadística mejor? A pesar de lo cual peca de restrictiva, pues limita su teoría al estudio de sistemas cuyas fluctuaciones quedan descritas mediante una campana de Gauss. En otras palabras, las pequeñas fluctuaciones de temperatura de la barra con respecto a los valores medios dados por las leyes fenomenológicas del transporte de calor han de distribuirse de la misma manera que los desplazamientos de un gran número de partículas brownianas con respecto a un punto y en un instante determinados.

Inversión temporal y evolución

¿Qué ocurre si la distribución de las fluctuaciones no se supone acampanada o gaussiana? Se puede partir entonces de otra hipótesis razonable y menos restrictiva: cualquier estado de no equilibrio de un sistema físico ha de tender hacia un estado de equilibrio caracterizado por la anulación de los flujos. Según esta condición, no es imprescindible que el estado de equilibrio se mantenga estable en el sentido estático habitual. Antes bien, el estado de equilibrio es aquel hacia el que tienden todos los demás estados. Si se perturba el sistema fuera de equilibrio, éste responde disminuyendo la magnitud de la perturbación, para así restablecerse el estado inicial de equilibrio.

Esta definición de equilibrio reconoce que las fluctuaciones térmicas, por minúsculas que sean, alteran la evolución de un sistema termodinámico. Siempre habrá alguna probabilidad no nula de que el sistema evolucione contra corriente. Por muy lejos del equilibrio que se halle cierto estado y por pequeñas que sean las fluctuaciones aleatorias, existe siempre una cierta probabilidad no nula de que más tarde o más temprano el sistema alcance dicho estado a partir del equilibrio.

Un análisis matemático detallado da un resultado todavía más notable. Sucede que en su aproximación a ese estado de no equilibrio, altamente improbable, el sistema tiende a seguir justamente el inverso del camino que seguiría si, a partir de dicho estado, se aproximara al de equilibrio, suponiendo que no haya interferencias exteriores al sistema. Esta evolución antitermodinámica, descrita por la inversión temporal, no es lenta y continua, sino que se desarrolla con brusquedad y a saltos. En un tiempo virtualmente ilimitado, el crecimiento y decaimiento de las fluctuaciones térmicas manifiestan una si-



7. SIMETRÍA ENTRE PASADO Y FUTURO, esquematizada mediante el recorrido temporal de un sistema a lo largo de una serie de estados físicos. Cada punto del interior de la región gris representa un estado del sistema. El estado de equilibrio es el punto O . Si se desplaza el sistema hasta cierto estado de no equilibrio U , correspondiente al máximo de entropía del sistema sobre la frontera, éste evolucionará casi con toda seguridad según las leyes macroscópicas de la termodinámica. Dichas leyes predicen que pasará por algún estado de no equilibrio S , de entropía no menor que la de U , y que llegará, por último, hasta las proximidades de O (en color). Una vez allí, el sistema fluctuará sin cesar alrededor de O . Por muy pequeñas que sean las fluctuaciones, es posible que su efecto acumulativo conduzca el sistema de nuevo al punto U de la frontera. Si no se interviene sobre el sistema, la última parte del recorrido desde S hasta U seguirá casi siempre un camino infinitesimalmente próximo al que antes había recorrido desde U hasta S .

metría entre pasado y futuro opuesta a la asimetría temporal asociada más comúnmente a la termodinámica mediante la segunda ley.

Analogías matemáticas

El aparato matemático desarrollado para abordar las fluctuaciones reflejadas en el movimiento browniano puede aplicarse, en líneas generales, a cualquier disciplina en que se pretenda evaluar los efectos de una variable aleatoria. Estas magnitudes suelen presentarse en la descripción de muchos fenómenos naturales; por una razón principal: los valores de sus variables no se conocen o son difíciles de determinar. Una de las primeras aplicaciones fue el filtrado del ruido electromagnético, aleatorio y estático, de las señales de radar o de emisoras de radio. Por analogía, muchas técnicas matemáticas semejantes resultan útiles cuando puede identificarse algún tipo de "ruido" en un sistema cuya evolución pueda determinarse en ausencia de dicho ruido. El problema consiste en este caso en evaluar la influencia de la variable aleatoria sobre el resultado final.

Por ejemplo, en el estudio de la dinámica de cúmulos estelares, la fuerza sobre una estrella puede desglosarse en dos componentes: la influencia gravitatoria global del cúmulo, considerado como un todo, y la influencia gravitatoria del entorno estelar. La influencia global del cúmulo varía lentamente con el tiempo y con la posición de la estrella; puede aproximarse mediante una expresión sencilla para la energía potencial gravitatoria, ya que el número de estrellas que engendran dicha fuerza es muy grande.

La influencia de la distribución de materia en el entorno estelar introduce fluctuaciones de variación muy rápida en el potencial gravitatorio de la estrella considerada. Tales fluctuaciones determinan que la fuerza que actúa sobre la estrella difiera de la fuerza que resultaría de tener en cuenta tan sólo el potencial gravitatorio global del cúmulo. Un estudio llevado a cabo a principios de la década de los 40 por Subrahmanyan Chandrasekhar permite calcular la probabilidad de que el valor de la fuerza gravitatoria sobre la estrella se encuentre entre dos valores dados.

En los ecosistemas se presentan muchos casos donde variables que fluctúan al azar pueden influir en la evolución a largo plazo. La previsión del número de individuos de las poblaciones se basa en recuentos de muestras de diversas poblaciones rivales, efectuados a lo largo de muchos años. Los resultados

de tales recuentos varían con los métodos empleados para la elaboración del censo; los propios puntos exactos de variación resulta, a menudo, difíciles de cifrar. Puede llevarse a cabo una previsión más fiable si tales variaciones se tratan matemáticamente como variables fluctuantes aleatorias. De modo semejante, las fluctuaciones impredecibles de frecuencias genéticas en una población animal pueden conducir a la fijación de un solo genotipo; la mejor manera de abordar el proceso correspondiente es a través de un planteamiento de las fluctuaciones cual si fueran sucesos aleatorios.

Economía y navegación

Más reciente es la aplicación de análisis probabilísticos, basados en las matemáticas del movimiento browniano, a la economía. Los profesionales de esta rama han utilizado tales técnicas para justificar el comportamiento de precios de mercado, las tasas de inflación, las de interés y otras variables financieras. En este contexto, el precio de una partida es controlada en parte por opciones de comercio, que son contratos que dan derecho a comprar o vender la partida en un período especificado. Se espera que el precio de la partida fluctúe según el número y el precio de las opciones negociadas; dicha fluctuación se superpone al precio que presumiblemente determinarían las puras fuerzas de mercado en ausencia de opciones. El objetivo es, como siempre, la predicción del precio futuro de la partida con la mayor fiabilidad posible.

Una vez estimados los efectos de una fluctuación aleatoria, lo que se pretendería a continuación sería la posibilidad de controlarlos. De nuevo, las técnicas matemáticas desarrolladas en una disciplina han experimentado una rápida generalización. Un método de control estadístico, semejante al desarrollado para mejorar la recepción de las señales de radar durante la segunda guerra mundial, lo explotan hoy muchos sistemas que recogen entradas continuas de datos; por ejemplo, los sistemas de radionavegación. También se ha aplicado al control de calidad de las mercancías fabricadas en serie.

Aunque se ha desentrañado la naturaleza del movimiento browniano que dio origen a la teoría, queda mucho camino por andar en lo concerniente al desarrollo de sus analogías matemáticas. Si nos atenemos a la historia, el movimiento browniano seguirá reapareciendo, en formas cada vez más abstractas, para iluminar las disciplinas más dispares, durante muchos años.

ECONOMÍA PARA HISTORIADORES

G.R.Hawke

ECONOMÍA
PARA
HISTORIADORES



G. R. Hawke

Un volumen de 14 x 22 cm y 256 pp., con numerosos gráficos. Labor Universitaria, Manuales

Hoy día se reconoce cada vez más, que entre los conocimientos básicos de los estudiantes de Historia debe encontrarse la Economía. Este libro está pensado para proporcionar una forma de comprender la Economía, especialmente adaptada a quienes centran su interés en la Historia. Esta manera de presentar la Economía, seguramente encontrará adeptos entre aquellos para quienes son preferibles las demostraciones de importancia histórica y un estilo más literario a la precisa contemporaneidad y abstracción de las habituales introducciones a la Economía.

La Economía que se utiliza en los análisis históricos no se encuentra de forma organizada en el contexto de las introducciones ortodoxas a la Economía. En vez de escribir de la forma habitual y hacer alguna referencia a los acontecimientos del pasado, el profesor Hawke ha ordenado esta presentación de principios económicos de una manera más útil para el estudiante de Historia. Después de una introducción a algunas ideas fundamentales de Economía, el libro se refiere, en capítulos sucesivos, a la renta, factores de producción, capital, determinación de la renta, dinero, precios relativos, economía internacional, crecimiento o desarrollo, y el papel del gobierno en la Economía. El último capítulo sirve para centrar los problemas generales de las relaciones entre Economía e Historia.



LABOR