

Albert Einstein y la fisicoquímica

Francisco J. Garza-Méndez, Eduardo M. Sánchez-Cervantes

Facultad de Ciencias Químicas, UANL

fjgarzamendez@gmail.com , eduardo.sanchezcv@uanl.edu.mx

RESUMEN

El nombre de Albert Einstein suele asociarse a la teoría de la relatividad; sin embargo, pocas veces nos detenemos a pensar cómo impactan las contribuciones de Einstein en la investigación de la física de la materia condensada y en la fisicoquímica; esto es, su papel en la descripción teórica y matemática del comportamiento de la materia. Sus investigaciones fueron pioneras en campos como las propiedades eléctricas y térmicas de la materia. Sus aportes van desde temas como el calor específico y la fotoluminiscencia, hasta espectroscopía y el condensado de Bose-Einstein. En este trabajo se describe el primer artículo científico de Einstein y se discute la enorme contribución que representó a la fisicoquímica, específicamente al concepto y descripción de la tensión superficial.

PALABRAS CLAVE

A. Einstein, fisicoquímica, tensión superficial, potencial interatómico.

ABSTRACT

Albert Einstein's name is usually associated with the theory of relativity, but we seldom stop to think about the effect of the contributions of A. Einstein in the investigation of Condensed Matter Physics and Physical-Chemistry that is to say, their role in the theoretical and mathematical description of the behavior of matter. His research is pioneering in fields like electrical and thermal properties of matter. His contributions goes from heat and photoluminescence, to spectroscopy and the Bose-Einstein condensate. In this work we briefly describe his first scientific paper and his enormous contribution to physical-chemistry, specifically in the concept and description of surface tension.

KEYWORDS

A. Einstein, Physical-Chemistry, surface tension, interatomic potential.

LOS INICIOS

Se podría decir que la carrera de Einstein como autor de escritos científicos inició el 13 diciembre de 1900, cuando sometió a arbitraje su artículo *Folgerungen aus den Capillaritätserscheinungen*, “Conclusiones extraídas del fenómeno de capilaridad”,¹ en la revista de física más antigua: *Annalen der Physik*, el cual fue publicado el año siguiente. En ese entonces Einstein tenía sólo 21 años de edad y en el artículo sólo aparece como autor “Albert Einstein”, sin ninguna filiación.²



Albert Einstein
[1879 - 1955]

5. *Folgerungen aus den Capillaritätsercheinungen;*
von Albert Einstein.

Bezeichnen wir mit γ diejenige Menge mechanischer Arbeit, welche wir der Flüssigkeit zuführen müssen, um die freie Oberfläche um die Einheit zu vergrössern, so ist γ nicht etwa die gesamte Energiezunahme des Systems, wie folgender Kreisprozess lehrt. Sei eine bestimmte Flüssigkeitsmenge vorliegend von der (absoluten) Temperatur T_1 und der Oberfläche O_1 . Wir vermehren nun isothermisch die Oberfläche O_1 auf O_2 , erhöhen die Temperatur auf T_2 (bei constanter Oberfläche), vermindern dann die Oberfläche auf O_1 und kühlen dann die Flüssigkeit wieder auf T_1 ab. Nimmt man nun an, dass dem Körper ausser der ihm vermöge seiner spezifischen Wärme zukommenden keine andere Wärmemenge zugeführt wird, so ist bei dem Kreisprozess die Summe der dem Körper zugeführten Wärme gleich der Summe der ihm entnommenen. Es muss also nach dem Princip von der Erhaltung der Energie auch die Summe der zugeführten mechanischen Arbeiten gleich Null sein.

Es gilt also die Gleichung:

$$(O_2 - O_1)\gamma_1 - (O_2 - O_1)\gamma_1 = 0 \quad \text{oder} \quad \gamma_1 = \gamma_2.$$

Dies widerspricht aber der Erfahrung.

Es bleibt also nichts anderes übrig als anzunehmen, dass mit der Aenderung der Oberfläche auch ein Austausch der Wärme verbunden sei, und dass der Oberfläche eine eigene spezifische Wärme zukomme. Bezeichnen wir also mit U die Energie, mit S die Entropie der Oberflächeneinheit der Flüssigkeit, mit s die spezifische Wärme der Oberfläche, mit w_0 die zur Bildung der Oberflächeneinheit erforderliche Wärme in mechanischem Maass, so sind die Grössen:

$$dU = s \cdot O \cdot dT + \{\gamma + w_0\} dO$$

und

$$dS = \frac{s \cdot O \cdot dT}{T} + \frac{w_0}{T} dO$$

vollständige Differentiale. Es gelten also die Gleichungen:

Contrario a la creencia popular, este artículo no trataba sobre la teoría de la relatividad, sino sobre tensión superficial. De hecho, este trabajo fue publicado cuatro años antes de que la serie de artículos sobre relatividad apareciera en la misma revista, producción que lo llevó a ser considerado el físico más famoso del mundo.

Pero, ¿por qué no aparece ninguna filiación en este artículo? En 1900 Einstein había completado sus estudios para obtener un diploma de enseñanza en el politecnico de Zürich (Instituto Federal Suizo de Tecnología: *Eidgenössische Technische Hochschule ETH*) con un modesto 5 de 6 en física teórica. Otros tres estudiantes se graduaron con él, obteniendo el mismo diploma, y todos fueron contratados como asistentes en el ETH, pero Einstein fracasó en su aplicación y se encontró desempleado. Seguramente fue por una discusión que tuvo con su profesor Heinrich Weber a quién acusó de haberle impartido un curso anticuado.³

De esta manera Einstein completó su primer artículo en diciembre de 1900, aún desempleado, y en 1901 escribió cartas a distintas universidades

para encontrar un puesto académico, inclusive existe una carta escrita por su padre al famoso químico W. Ostwald en la que le dice, “*Mi hijo es profundamente infeliz con su actual estado de desempleo, y cada día crece en él la idea de que ha fallado en su carrera*”.⁴ No se sabe qué ocurrió en las conversaciones entre Einstein y Ostwald, (fue hasta 1908, donde aparecieron juntos en la Universidad de Ginebra para recibir doctorados *Honoris Causa*).

Einstein obtuvo un trabajo temporal como profesor en una escuela preparatoria en Winterthur, desde donde escribió a su amigo Marcel Grossmann comentándole que estaba trabajando en la teoría cinética de los gases y tratando de relacionar el movimiento relativo de la materia con el éter. Durante ese mismo año, 1901, Einstein se cambió a una escuela privada en Schaffhausen, y permaneció ahí hasta que obtuvo su famoso trabajo en la oficina de patentes en Berna (1902).⁵

LA PRIMERA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE EINSTEIN

Siempre hubo dos factores comunes en las investigaciones de Einstein: La teoría y la simplicidad de ideas; plasmando sus resultados en ecuaciones algebraicas. El primer interés científico de Einstein fue la teoría atómica de la materia, que en esa época era más bien aceptada por los químicos y no por los físicos. La tesis doctoral de Einstein, la cual fue aceptada en 1905 por la Universidad de Zürich, se trató sobre cálculos de dimensiones moleculares y el número de Avogadro. Einstein estimó esas cantidades a partir de expresiones que derivó de la viscosidad y el coeficiente de difusión de una esfera rígida en un medio continuo y, con datos obtenidos de disoluciones de azúcar en agua, obtuvo un valor de $2.1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ para el número de Avogadro, y después de corregir una de las ecuaciones arrojó un valor de $6.6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, cuyo valor es más cercano al aceptado actualmente.⁴

El primer artículo científico de Einstein inicia con un análisis termodinámico de las superficies de los líquidos. Utilizando una serie de datos reportados en la literatura referentes a la energía superficial de 41 líquidos orgánicos complejos que contienen: C, O, H, Cl, Br y I, como el cloruro de bencilo C_7H_5OCl ,⁶ Einstein propone que dado que



Fig. 1. El joven A. Einstein.

los experimentos sugieren que la tensión superficial (γ) varía linealmente con la temperatura, entonces la energía necesaria para construir una superficie es independiente de la temperatura; por lo tanto el calor específico en la superficie es cero. La energía en la superficie puede entonces considerarse como energía potencial, por lo que esta energía puede ser expresada por la función:

$$\gamma T(d\gamma / dT)$$

Él concluye que esta función es una unidad mejor que γ para analizar aspectos estequiométricos, la cual se había utilizado hasta ese momento. La estequiometría se basa en la ley de conservación de la masa, pero Einstein estaba más interesado en la posibilidad de que la energía superficial podía ser expresada por contribuciones de los átomos que constituyen las moléculas en la superficie. Esta idea ya había sido propuesta por R. Schiff,⁷ quien derivó las contribuciones atómicas como γ/M donde M es la masa molecular. Partington⁸ también llamó la atención sobre las regularidades en las tensiones superficiales de líquidos de moléculas relacionadas en una serie homóloga, por ejemplo las relacionadas por los grupos adicionales CH_2 .

Fuerzas intermoleculares

Del artículo de Einstein:

Empecé desde la simple idea de las fuerzas atractivas entre las moléculas, y probé sus efectos experimentalmente. Tomé las fuerzas

gravitacionales como analogía. Por consiguiente el potencial relativo de las dos moléculas es:

$$P = P_\infty - c_1 c_2 \phi(r) \tag{1}$$

En este caso, c_1 y c_2 son constantes características de la molécula, $\phi(r)$ sin embargo, es una función de la distancia entre las moléculas, la cual es independiente de la naturaleza de las moléculas.

Podemos notar inmediatamente las limitaciones de este modelo porque no hay variables angulares, por ejemplo para considerar las contribuciones electrostáticas del potencial. Sin embargo, ha habido muchos modelos posteriores que no hacen mejores predicciones, los cuales usan por ejemplo potenciales de Lennard-Jones. De hecho, los análisis de gases sólo consideran potenciales esféricos promedio, ignorando las variables angulares del sistema.

El potencial total es una suma de todas los pares de interacciones, y si todas las moléculas son iguales, Einstein pudo concluir que:

$$P = P_\infty - \frac{1}{2} c^2 \sum_a \sum_b \phi(r) \tag{2}$$

Einstein continúa:

También asumimos que el potencial de las fuerzas moleculares es el mismo si la materia estuviera uniformemente distribuida en el espacio. Esto, sin embargo, es una suposición que puede esperarse cierta sólo aproximadamente.

De esta forma, pudo reemplazar la doble suma en la ecuación (2) por una doble integral sobre todo el espacio, con un factor que es simplemente el número de moléculas por unidad de volumen. Esto es una aproximación muy pobre porque las moléculas se apartan cuando se aproximan unas a otras por un componente repulsivo del potencial interatómico, luego entonces, un modelo que supone que la materia está uniformemente distribuida en el espacio subestima las fuerzas de repulsión y sobreestima las de atracción, generando error en los cálculos.

Para introducir las propiedades estequiométricas, Einstein expresó la constante c como una suma de constantes c_a para cada a átomo en la molécula, pero pudo haberse acercado mucho a un potencial real si en vez de plantear el potencial para un par de moléculas como:

$$P = P_\infty - (\sum_\alpha c_{1\alpha})(\sum_\beta c_{1\beta})\phi_2(r) \tag{3}$$

él lo hubiera escrito como:

$$P = P_{\infty} - \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{1\alpha} c_{2\beta} \phi_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) \quad (4)$$

la cual es una suma de potenciales pero interatómicos. Este modelo introduce términos que no dependen del centro de la molécula. El artículo de Einstein contiene análisis dudosos de las integrales introducidas a partir de la suposición de la materia uniformemente distribuida, así como un comentario interesante:

Necesitamos estar conscientes de que no sabemos si el peso de la molécula del líquido exhibe n veces el peso de la molécula de gas.

Esto nos muestra el irrefutable hecho de que Einstein al igual que los científicos de su época no estaban muy conscientes de la estructura de los gases y los líquidos. Él define una integral K' del potencial tomado sobre la capa superficial llegando a la fórmula:

$$K'(\sum_a c_a)^2 / v^2 = \gamma - T(d\gamma / dT) \quad (5)$$

Sobre el químico Ostwald

Einstein continúa con su disertación:

Ya que es posible calcular la temperatura de ebullición T para la mayoría de los materiales de acuerdo a las observaciones de R. Schiff,⁷ ahora tenemos muchas herramientas para determinar c_a . He recopilado información de un libro sobre química general escrito por W. Ostwald.⁹

No especifica con mayor detalle esta información, pero los resultados de Ostwald se sustituyen en la ecuación (5) que reescrita da:

$$\sum_a c_a = v \left[\frac{\gamma - T \frac{d\gamma}{dT}}{K'} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Estos valores son γ y el volumen molecular v . Ya que desconocía el valor de K' , los valores de c_a se escogieron arbitrariamente. Usó el método de mínimos cuadrados para determinar los parámetros de c_a , y para una serie de hidrocarburos obtuvo los siguientes valores:

$$C_H = -1.6, \quad C_C = 55.0, \quad C_O = 46.8$$

Einstein tomó datos de 17 compuestos en su análisis de mínimos cuadrados, la molécula más pequeña fue ácido fórmico, cuyo valor en el ajuste de $\sum_a c_a$ fue de 140 mientras que, el valor experimental

reportado fue de 145, la molécula más larga fue el carvol $C_{10}H_{14}O$ cuyos valores de ajuste y reportados fueron 587 y 574 respectivamente. Posteriormente Einstein examinó datos de veinticuatro compuestos halogenados, tales como el bromuro de etilo, obteniendo valores menos precisos para los parámetros:

$$C_{Cl} = 60, \quad C_{Br} = 152, \quad C_O = 198$$

Einstein continúa:

Tengo la impresión de que hay mayores desviaciones entre los valores experimentales y teóricos para las sustancias que tienen relativamente mayor masa molecular y aquellas que tienen menor volumen molecular.

Ya que su modelo se ajusta muy bien a datos reales, concluye que la ecuación (3) es un buen fundamento para entender los potenciales intermoleculares, luego, trata sin éxito de confirmarlo comparando $\sum_a c_a$ con el calor de evaporación.

Una segunda técnica

Einstein intenta una nueva técnica estadística para determinar c_a . Si el líquido se comprime a temperatura constante y su contenido de calor no cambia, entonces el calor resultante es igual a la suma del trabajo de compresión y el trabajo llevado a cabo por las fuerzas moleculares al repelerse.

Después de un análisis termodinámico él llega a la ecuación:

$$(T\alpha v^2 / \chi) = (\sum_a c_a)^2 \quad (7)$$

donde α es el coeficiente de expansión térmica y χ el coeficiente de compresibilidad. Los valores para estas dos cantidades fueron obtenidas de tablas de Landolt y Börnstein.¹ Einstein prosigue:

De esta manera obtenemos los siguientes valores de c_a en unidades de calor $\text{cal}^{1/2}$: Xileno 1.71×10^4 , alcohol etílico 1.70×10^4 , etc. [...] Es importante notar que ambos coeficientes obtenidos usando distintos métodos coinciden relativamente bien, aunque los dos métodos están basados en diferentes fenómenos.

Einstein encontró una variación en los valores para alcoholes con alto contenido de carbono.

El último párrafo de su primer artículo dice:

Finalmente, es destacable que las constantes c_a en general aumentan conforme aumenta la masa atómica, pero no siempre de manera proporcional. La pregunta si las fuerzas de cohesión atómica están relacionadas a las fuerzas gravitatorias y de qué manera no puede ser contestada aún. Además, en la introducción de la función $\phi(r)$, la cual es independiente de la naturaleza de los átomos, y la sustitución de sumas por integrales son ambas aproximaciones. De hecho, nuestra teoría no aplica para sustancias que exhiben bajo peso molecular, por ejemplo el agua. Futuras investigaciones deben ser cuidadosas respecto a la resolución de estas cuestiones.

RELACIÓN CON EL PARACORO Y LENNARD-JONES

Aunque es un artículo muy difícil de entender, pues tiene un nivel muy alto para un recién graduado, dentro de sus méritos se encuentra el haber escrutado datos experimentales y tratar de describir fenomenológicamente las observaciones, si bien el análisis estequiométrico de la tensión superficial fue idea original de Schiff^{6,7} y posteriormente discutida en el libro de química de Oswald,⁹ la idea de obtener a partir de esas mediciones valores de los potenciales moleculares e interatómicos es una idea original de Einstein. Este tipo de análisis dio lugar a un concepto muy popular en la década de 1920: El paracoro.

El paracoro de un líquido es una cantidad escalar que indica el volumen ocupado por un mol de una sustancia en estado líquido, el cual se relaciona con la fuerza de cohesión de sus moléculas mediante la tensión superficial. En 1924, S. Sugden¹⁰ dedujo una ecuación semiempírica definiendo el paracoro como:

$$P = \frac{M\gamma^{1/4}}{r} \quad (8)$$

es decir, el paracoro es igual a la raíz cuarta de la tensión superficial multiplicada por el peso molecular M del líquido y dividida por su densidad ρ .

Esta función es importante porque es independiente de la temperatura, que era lo que Einstein buscaba.¹¹ Si se conocen estas relaciones, entonces se puede ser capaz de deducir la estructura molecular de una sustancia, al menos si es lineal o ramificada. De hecho, una aplicación

importante del paracoro es la de asignar de acuerdo a valores experimentales determinada estructura a un compuesto químico en estado líquido, por ejemplo el paraldehído, al cual se le ha asignado una estructura cíclica en base a mediciones de P y su cálculo experimental. Estos conceptos fisicoquímicos fueron introducidos por primera vez por Einstein.

En 1929 John Lennard-Jones,¹² el padre de la química computacional moderna, propuso unos potenciales empíricos que ayudaron a deducir la estructura y comportamiento viscoso de los gases, Lennard-Jones trabajó arduamente en el estudio de la estructura molecular, la valencia y la tensión superficial. Hasta ese entonces aún se manejaba la idea de que la estructura molecular de un gas o un líquido podía depender de la temperatura, sin embargo, las fuerzas interatómicas son independientes de la temperatura:

$$F(r) = -\nabla V(r) \quad (9)$$

$$\text{donde: } V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

es el potencial de Lenard-Jones, ϵ es la profundidad del potencial y una medida de la rigidez a la tensión del compuesto, σ es la distancia de equilibrio (cuando no hay ni atracción ni repulsión entre átomos) y r es la distancia de separación entre los átomos.

COMENTARIOS FINALES

Como se ha discutido, las aportaciones de Albert Einstein van más allá de la teoría de la relatividad y de hecho puede decirse que sus trabajos se enfocaron a temas propios de la fisicoquímica y la física de la materia condensada. Son reconocidos sus estudios y aportaciones en el cálculo de dimensiones moleculares, la tensión superficial y las fuerzas entre átomos y moléculas; temas en los cuáles desplegó su genio y la originalidad de sus propuestas.

Einstein reconoce por primera vez algo que se aceptó hasta la década de los 1930's, y es el hecho de que existen fuerzas de repulsión entre los átomos, no sólo de atracción, y estas fuerzas deben ser consideradas en los modelos teóricos.

Indirectamente se obtienen a partir de las tensiones superficiales y las masas moleculares, la existencia física del tamaño de los átomos y las

moléculas mismas. Es definitivamente un avance enorme en la fisicoquímica, porque relaciona variables y parámetros mesoscópicos con la escala atómica.

Llamó la atención sobre la definición de la tensión superficial y por qué debe ser una función independiente de la temperatura, tal como lo propuso Sudgen, 22 años después, con la introducción del paracoro.

También por primera vez se reconoce, sin decirlo explícitamente, que tanto la temperatura como la tensión superficial dependen del efecto colectivo de potenciales interatómicos y a sus fuerzas de cohesión pero también de repulsión, esto último reconoce que la materia no está homogéneamente distribuida en el espacio y, que es necesario considerar ambos componentes al sumarlos.

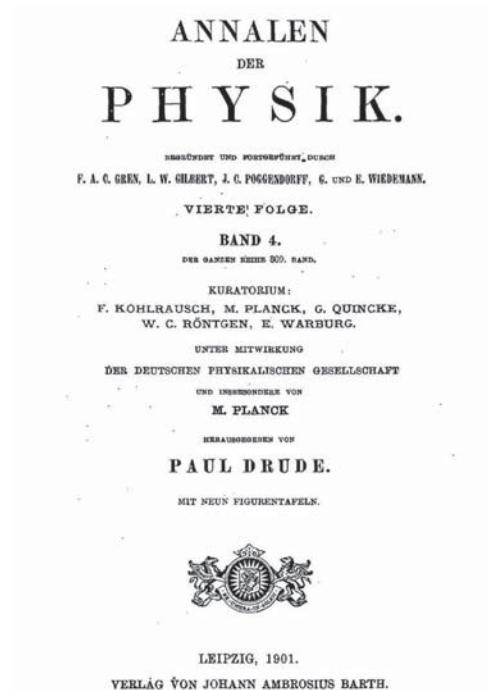
Es importante observar cómo a partir de esa publicación surgió un interés por encontrar un potencial interatómico teórico y una función dependiente de la distancia e independiente de la temperatura.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al programa PROMEP por su apoyo para la adquisición de bibliografía a través del proyecto: 103.5/08/4417.

REFERENCIAS

1. A. Einstein, Folgerungen aus der Capillaritätserscheinungen, *Annalen der Physik* 4 (3): 513-523, 1901.
2. Cardona, Manuel, Albert Einstein as the father of solid state physics, arXiv.org > physics > arXiv: physics/0508237 [physics.hist-ph] 2005.
3. A. Pais, *Subtle is the Lord*, Oxford University Press, 1982.
4. M. White and J. R. Gribben, *Einstein, a life in science*, Dutton, N.Y. 1994.



5. Walter Isaacson, *Einstein: His Life and Universe*, Simon and Schuster, 2008.
6. R. Schiff, Ueber die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt, *Annalen Chim.* 223, 47-106, 1884.
7. R. Schiff, Über einige physikalische Eigenschaften des Thiophenes, *Berichte* 18, 1601-1606, 1885.
8. J. R. Partington, *An Advanced Treatise of Physical Chemistry*, vol. 2., Longmans Green & Co., London, 1951.
9. W. Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, vol. 1: Stöchiometrie, Engelmann, Leipzig, 1891.
10. S. Sugden, The Variable of Surface Tension with Temperature and Some Related Functions, *J. Chem. Soc.* 125, 32-41, 1924.
11. S. Sugden, *The Parachor and valence*, Rutledge, London, 1930.
12. J. E. Lennard-Jones, *Theory of Molecular Structure*, *Transf. Faraday Soc.* 25, 668, 1929.