

A equação de Sackur-Tetrode ou como a entropia se encontrou com a mecânica quântica

$$S = Nk \left\{ \ln M^{3/2} T^{5/2} / P + \ln \left[(2\pi / N_A v h^2)^{3/2} k^{5/2} \right] + 5/2 \right\}$$

No início do século XX, cientistas ilustres lutavam para entender mais profundamente o conceito de entropia. Esse era o conceito central da toda poderosa “segunda lei da termodinâmica”, que já tinha sido utilizada para estabelecer uma escala absoluta de temperaturas, mas que ainda demandava boa dose de esclarecimento.

Uma questão inquietante permanecia sem resposta. Será que o valor absoluto da entropia poderia ser determinado? Ou será que a entropia somente poderia ser determinada a menos de uma constante aditiva?

Os cientistas daquela época passaram a prestar maior atenção às ideias de Ludwig Boltzmann. O extenso trabalho de Boltzmann nesse problema pode ser resumido pela inscrição no seu túmulo, no cemitério central de Viena,

$$S = k \ln W.$$

Essa equação expressa a entropia S em termos do logaritmo do número W de estados disponíveis para o movimento, multiplicado pelo constante k , batizada mais tarde em homenagem a Boltzmann. No entanto, de acordo com a física clássica, não há limite para a proximidade dos estados mecânicos no espaço de fase. Portanto, não há limite para o número de estados, e nem seria possível enumerá-los. Como é então que seria possível obter um valor de W bem definido? Como é que obteríamos a constante aditiva da entropia?

A resposta a essas questões foi dada em dois artigos separados, que apareceram nos *Annalen der Physik*, principal revista alemã de física. O primeiro artigo foi publicado em setembro de 1911, e o segundo alguns meses depois. Um dos autores era Otto Sackur, de 31 anos, jovem físico-químico da Universidade de Breslau. O autor do artigo seguinte era Hugo Tetrode, de apenas 17 anos, filho precoce de um banqueiro holandês. Os dois artigos eram focalizados na contagem do número de possíveis arranjos microscópicos dos átomos de um gás monoatômico. Utilizando uma análise semelhante, mas

não idêntica, esses artigos propunham que, dado certo intervalo de valores da energia, o número de arranjos possíveis dependia de quanto esses arranjos poderiam se aproximar em termos dos momentos e das posições das partículas. Eles consideraram pares de coordenadas para definir as posições dos átomos; por exemplo, momento e posição espacial, ou energia e tempo. Se existisse um limite inferior para os tamanhos admissíveis dos elementos do espaço representando o par de coordenadas, esse valor forneceria um limite superior de W , permitindo dessa forma o estabelecimento de uma contagem bem definida.

Tetrode partiu das equações da mecânica estatística clássica de J. Willard Gibbs. Ele supunha que os produtos dos elementos, momento-posição, fossem maiores do que um valor mínimo, definido pela constante de Planck.

Sackur seguia o estilo da escola termodinâmica de Max Planck. Através de um raciocínio semelhante, ele limitou o espaçamento dos estados permitidos, em termos de coordenadas de energia e tempo. Inserindo essa restrição na equação de Boltzmann, Sackur obteve uma expressão para o valor absoluto da entropia, que é conhecida como “equação de Sackur-Tetrode”.

Essa equação de Sackur-Tetrode pode ser usada atualmente, sem modificações, para calcular a entropia padrão de gases ideais monoatômicos. Conhecendo apenas a temperatura, a pressão e o peso atômico das partículas, é muito simples fazer o cálculo da entropia. O valor obtido é tão preciso, que tem sido utilizado pelas tabelas internacionais de dados termodinâmicos ao invés dos resultados experimentais!

Depois de completar esse trabalho, Tetrode escreveu mais alguns artigos teóricos, mas que nunca alcançaram o mesmo nível de reconhecimento. Ele acabou caindo numa certa obscuridade, mesmo no interior da comunidade científica holandesa. Conta-se que na década de trinta Wolfgang Pauli brincou com o seu assistente H.G.B. Casimir, de origem holandesa: "você holandeses são gente estranha. Têm o exemplo de Tetrode: ele fez um trabalho extraordinário, mas parece que vocês nem o conhecem". Casimir ficou tão impressionado que decidiu se informar sobre Tetrode, e acabou escrevendo uma biografia sobre esse “gênio esquecido”. A educação superior de Tetrode, até os 17 anos, foi certamente breve. Ele passou o ano de 1912 na Universidade de Leipzig, mas aparentemente não prestou nenhum exame. Tetrode se correspondia com todos os grandes físicos holandeses da época, mas não estabeleceu relações duradouras com ninguém. Paul Ehrenfest, sucessor de Lorentz em Leiden, acompanhado do amigo Albert Einstein, tentaram procurá-lo,

mas o encontro acabou não acontecendo. Finalmente Tetrode morreu de tuberculose em 1931.

Sackur percorreu uma carreira normal para um cientista alemão. Depois do seu doutoramento na Universidade de Breslau, trabalhou com Rudolph Ladenburg, esteve em Londres, com William Ramsay, mas voltou para a Alemanha, para trabalhar com Walter Nernst, cujo teorema do calor era um dos elementos para resolver a questão do conceito de entropia absoluta, que depois conduziria à formulação da “terceira lei da termodinâmica”. Sackur escreveu alguns livros sobre termodinâmica, que foram muito bem recebidos. Em 1914, transferiu-se para o prestigiosíssimo instituto de Fritz Haber em Berlin, que havia ganho notoriedade com a síntese da amônia, e que talvez fosse o químico alemão de maior prestígio na época. A reputação de Haber foi de certa forma arranhada quando o seu laboratório passou a liderar o projeto do gás venenoso alemão para uso nas operações de guerra. No final de 1914, Sackur foi atingido por uma explosão no laboratório e faleceu ...

Otto Sackur e Hugo Martin Tetrode morreram cedo demais, vítimas de duas pragas do início do século: a tuberculose e a guerra ... Apesar das diferenças de formação, e dos poucos anos de vida, eles deixaram uma equação, que é um legado permanente ...

Tradução adaptada de um artigo que apareceu em *This Month in Physics History*, APS News, Boletim da American Physical Society, setembro de 2009, *The Sackur-Tetrode Equation: How Entropy Met Quantum Mechanics*, texto escrito por Richard Williams.

Referências originais:

1. O. Sackur, "Die Anwendung der kinetischen Theorie der Gase auf chemische Probleme" (The application of the kinetic theory of gases to chemical problems), *Annalen der Physik*, 36: 958–980 (1911).
2. H. Tetrode, "Die chemische Konstante der Gase und das elementare Wirkungsquantum" (The chemical constant of gases and the elementary quantum of action), *Annalen der Physik* 38: 434–442 (1912).

Comentário histórico:

W. Grimus, "On the 100th anniversary of the Sackur–Tetrode equation", arxiv: 1112.3748v2 [physics.hist-ph] 23 Jan 2013.