



HUMBERTO NETO
LUCIANO DE AZEVEDO

Desvendando a

HISTÓRIA

da

Termodinâmica:

Uma Jornada do Equilíbrio ao Caos

Desvendando a **HISTÓRIA** da **Termodinâmica:** Uma Jornada do Equilíbrio ao Caos

Este produto educacional integra a dissertação intitulada “História da Termodinâmica”, desenvolvida no âmbito do Programa de Pós-Graduação em Mestrado Profissional em Química em Rede Nacional (PROFQUI), pelo discente Humberto Gomes da Silva Neto, sob a orientação do professor Doutor Luciano de Azevedo Soares Neto.

Desvendando a HISTÓRIA da Termodinâmica: Uma Jornada do Equilíbrio ao Caos

S586d Silva Neto, Humberto Gomes da
Desvendando a história da termodinâmica: uma jornada do equilíbrio
ao caos / Humberto Gomes da Silva Neto, Luciano de Azevedo Soares
Neto. – 1. ed. - Recife: EDUFRPE, 2025. 71 p. : il.

Inclui bibliografia.

1. Termodinâmica – História 2. Prigogine I. (Ilya), 1917-2003
3. Termodinamica de sistemas em nao-equilibrio I. Soares Neto,
Luciano de Azevedo II. Título

CDD 536.7



Sobre o autor

Humberto Gomes, também conhecido como Humberto Neto, é professor de Química formado pela Universidade Federal de Pernambuco (2007). Com especializações em Metodologia no Ensino de Química e Química Ambiental, e atualmente cursando mestrado profissional em Química pela UFRPE, ele dedica sua carreira a tornar o ensino da Química mais envolvente. Humberto já trabalhou em outras áreas, mas descobriu que sua verdadeira vocação é ensinar. Atualmente é professor na rede pública do Estado de Pernambuco, leciona em instituições privadas e participa ativamente de programas como a Olimpíada de Química. Seu trabalho é movido pelo desejo de inspirar os alunos a compreender e se encantar pela Química. Este e-book reflete seu compromisso em apoiar professores com um conteúdo claro e aprofundado sobre a História da Termodinâmica.



Sobre o autor

Luciano Azevedo de Soares Neto é bacharel em Química pela Universidade Federal de Pernambuco (1981), mestre em Físico-Química pelo Instituto de Física e Química de São Carlos - USP (1990) e doutor pelo Instituto de Química de São Carlos - USP (1996). Possui ampla atuação na administração acadêmica, tendo sido Diretor do Depto. de Química da UFRPE (1998-1999), Pró-Reitor de Administração (2000-2004), e Coordenador Geral de Programas Estratégicos da CAPES/MEC (2008-2011). Entre 2012 e 2015, atuou como Assessor Técnico para o Ensino Superior e Pesquisa na Secretaria de Ciência e Tecnologia de Pernambuco. Atualmente é Professor Titular da Área de Físico-Química do Departamento de Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco. Desenvolve pesquisa em Química Quântica e Ensino de Química em temas de Termodinâmica e da Teoria Quântica.



Índice

Capítulo 1: Energia em Movimento	07
Capítulo 2: Da Máquina a Vapor à 1a Lei	15
Capítulo 3: A 2a Lei da termodinâmica	26
Capítulo 4: Boltzmann e o mistério da irreversibilidade	37
Capítulo 5: A Termodinâmica Fora do Equilíbrio	44
Capítulo 6: Ilya Prigogine	52
Capítulo 7: Estruturas Dissipativas	56
Capítulo 8: As Fascinantes Reações Oscilantes	60

Introdução

Olá!

Se você chegou até aqui, é porque quer entender como a Termodinâmica — esse nome complicado — está presente no nosso dia a dia. Neste material, quero te contar uma história que vai além das fórmulas: vamos descobrir como o ser humano aprendeu a entender o calor, o movimento e até o caos na natureza.

Sou professor de Química, apaixonado por ensinar e acredito que a ciência faz mais sentido quando a gente enxerga suas explicações no cotidiano. Sabe quando você sente o calor da panela ou vê a garrafa “suando” no calor? Isso é Termodinâmica!

Durante muito tempo, ela foi ensinada de forma limitada, focando apenas na Primeira Lei e em sistemas ideais. Mas e os sistemas vivos que estão em constante troca com o ambiente? É aí que entra a fascinante Termodinâmica fora do equilíbrio — um tema pouco explorado, mas essencial para entender desde uma célula até o planeta.

Neste e-book, vamos caminhar juntos desde o século XIX, quando se descobriu que o calor é uma forma de energia, até os estudos mais recentes que mostram como a vida existe em meio ao caos. Como disse Prigogine (1984): “a vida é sustentada pela desordem”.

Com exemplos simples e até divertidos e base sólida em autores como Chang e Overby (2002), Guedes (2006) e Santos & Mortimer (2000), espero te mostrar que a Termodinâmica está em tudo — do nosso corpo ao clima, das máquinas a vapor aos computadores.

Vamos nessa jornada?

1.1 O que é Termodinâmica afinal?

Quando escutamos essa palavra Termodinâmica pode parecer algo distante, só de cientista de jaleco. Mas ela está bem mais próxima do que a gente imagina. Termodinâmica é, basicamente, o estudo das transformações de energia, principalmente quando envolve calor e trabalho. Isso inclui desde uma xícara de café esfriando até uma estrela explodindo no espaço!



Café esfriando como exemplo de transformação de energia.

Fonte: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

Aliás, você já parou pra pensar de onde vem essa palavra tão complicada? Pois é, "Termodinâmica" vem do grego: *therme* significa calor e *dynamis*, poder. Ou seja, seria algo como o "poder do calor" ou até "poder do fogo", se a gente lembrar do contexto das máquinas a vapor — que, aliás, deram o pontapé inicial nessa área da Física.

O termo foi criado por ninguém menos que William Thomson, o famoso Lord Kelvin por volta de 1854 (Cavagnoli, 2025). Mais pra frente, a gente ainda vai falar dele — o cientista que criou a escala Kelvin, usada até hoje pra medir temperaturas absolutas e muito importante nos estudos da Termodinâmica (Lloyd, 2007).

Dá até pra imaginar os engenheiros da época comentando: "precisamos entender melhor o poder do fogo!"

Em Física, a palavra “dinâmica” costuma estar ligada ao estudo do movimento e suas causas. Por isso, algumas pessoas até brincam dizendo que existe pouca “dinâmica” na Termodinâmica, já que muita coisa nela parece acontecer em equilíbrio ou de forma lenta. Mas a verdade é que, por trás dessa aparente calmaria, estão ocorrendo transformações energéticas profundas — invisíveis aos olhos, mas fundamentais pra entender o mundo.

Segundo Chang e Overby (2002), a Termodinâmica trata das relações entre diferentes formas de energia e como elas podem ser convertidas. E não se trata apenas de calor e máquinas: ela também explica como o corpo humano funciona, como o clima muda e até como os alimentos são digeridos. Ou seja, ela está em tudo!

1.2 Uma Breve Viagem Histórica

A Termodinâmica não surgiu do nada. Ela apareceu aos poucos com a Revolução Industrial. Pense nas primeiras máquinas a vapor, como a de Watt — elas funcionavam com base no aquecimento da água, que virava vapor, empurrava pistões e fazia tudo girar. Era uma forma prática (e revolucionária) de transformar calor em movimento.

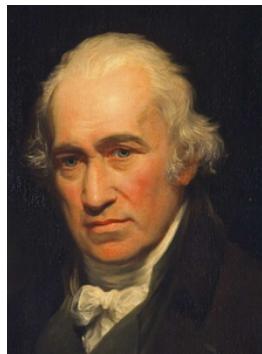
Antes mesmo de James Watt, em 1759, um certo Newcomen já tinha criado uma máquina que usava vapor para acionar um pistão. Mas essa engenhoca ainda era bem rudimentar: o vapor só empurrava o pistão em um sentido, e depois ele era levantado com a ajuda de um peso. É interessante como até os modelos mais simples já apontavam para o potencial da energia térmica! (Tavares, 2010).



Máquina a vapor de Newcomen: Considerada a primeira máquina a vapor prática.

Fonte: <https://pt.demotor.net/maquina-a-vapor/historia#a-maquina-a-vapor-na-industria>

James Watt, por sua vez, não inventou a máquina a vapor, mas a aprimorou de forma brilhante. Nascido na Escócia em 1736, Watt era engenheiro e inventou, em 1765, o condensador separado, que evitava o desperdício de calor e melhorava muito o rendimento das máquinas da época. O impacto foi tão grande que, em sua homenagem, o nome da unidade de potência no Sistema Internacional passou a ser o “watt” (Scorzato & Marandino, 2006). É por isso que até hoje falamos de watts quando ligamos um aparelho elétrico.



James Watt
(1736 – 1819)

Fonte: <https://pt.demotor.net/>



Nicolas Léonard Sadi Carnot
(1796-1832)

Fonte: <https://pt.demotor.net/>

Foi tentando melhorar essas máquinas que os cientistas começaram a estudar como o calor se comportava.

Um deles, Sadi Carnot, em 1824, queria entender qual era a máquina mais eficiente possível. Embora ele ainda achasse que o calor era uma “substância invisível” chamada calórico, suas ideias foram essenciais.

Como diz Guedes (2006), Carnot “abriu as portas para a ciência da energia”.

Aliás, deixa eu te contar um pouco sobre ele: Carnot nasceu na França em 1796 e desde jovem já mostrava ser inteligente, curioso e profundamente preocupado com o futuro de seu país. Foi ele quem lançou as bases do que viria a ser a Segunda Lei da Termodinâmica.

No seu famoso livro *Reflexões sobre a potência motriz do fogo*, ele descreveu um ciclo ideal — hoje conhecido como ciclo de Carnot — que serve até hoje como modelo teórico para entender a eficiência dos motores térmicos (Vasconcelos & Martins, 2008).

Depois veio James Prescott Joule que, em 1845, realizou experiências simples (mas geniais!) demonstrando que o calor é uma forma de energia. Ele girava pás dentro da água e media como a temperatura subia. Resultado? A energia mecânica se transformava em calor! Foi aí que nasceu a ideia de conservação de energia — a base da Primeira Lei da Termodinâmica.

Joule nasceu na Inglaterra em 1818. Era filho de um cervejeiro e, desde novo, se interessava por ciência. E olha que curioso: ele e seu irmão foram alunos particulares do famoso químico John Dalton, o mesmo que criou o primeiro modelo atômico moderno, o modelo da bola de bilhar! (Scorzato & Marandino, 2006).

Imagine só o privilégio de aprender ciência diretamente com alguém que ajudou a fundar a teoria atômica! Mesmo sem uma formação universitária tradicional, Joule deixou sua marca para sempre: hoje usamos seu nome na unidade de energia — o joule.

Seu trabalho mostrou que energia não se perde — ela apenas muda de forma. Isso virou um dos pilares da física moderna.



James Joule (1818 a 1889)

Fonte: <https://en.wikipedia.org/wiki/>



John Dalton (1766-1844)

Fonte: <https://monomousumi.com/wp-content/uploads/John-Dalton.jpeg>

Esse trio de cientistas — Watt, Carnot e Joule — foi como um time afinado, cada um trazendo uma parte crucial para a construção da Termodinâmica. Graças a eles, essa ciência evoluiu muito além das máquinas, ajudando a explicar desde o funcionamento do corpo humano até os mistérios do universo.

1.3 Calor, trabalho e energia: como tudo se conecta?

Vamos pensar juntos: quando você pedala uma bicicleta, você está fazendo trabalho — está transferindo energia para o sistema (no caso, a bicicleta). Se parar de pedalar, ela para. Se descer uma ladeira, ela acelera sozinha — graças à energia potencial virando energia cinética.

Se o freio esquenta, é porque parte dessa energia virou calor. Esse calor não se perde, se espalha. O que a Primeira Lei da Termodinâmica nos diz, de maneira simples, é isso: a energia não se perde nem se cria do nada, ela apenas se transforma (Chang & Overby, 2002).



Um ciclista descendo a ladeira exemplifica a Primeira Lei da Termodinâmica: a energia não se perde nem se cria, apenas se transforma. A energia potencial gravitacional se converte em energia cinética, e parte dela em calor nos freios.

Fonte: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

Matematicamente, essa lei aparece assim:

$$\Delta U = Q - W$$

Onde:

ΔU é a variação da energia interna do sistema;

Q é o calor trocado;

W é o trabalho realizado.

Essa equação tem cara de física, mas ela aparece todo dia na nossa vida. Quando cozinhamos, quando nos exercitamos, quando o celular esquenta — é tudo energia se transformando!

1.4 A Virada Científica: Calor não é Substância!

Antes do século XIX, como já dissemos, muitos cientistas achavam que o calor era algo material chamado calórico. Eles imaginavam que o calórico saía dos corpos quentes e entrava nos frios.

Mas as experiências de Joule, Clausius e outros mostraram que calor não é uma substância e sim uma forma de energia em trânsito — ela só aparece quando há diferença de temperatura entre dois corpos.

Essa nova visão transformou a ciência e foi o começo de uma das áreas mais importantes da Física e da Química: a Termodinâmica Clássica.

1.5 Um Exemplo do Cotidiano: E o Café, esfriando?

Imagina que você faz um café quente e deixa ele na mesa. Com o tempo, ele esfria. O que está acontecendo ali?

O calor está “saindo” do café e indo para o ambiente ao redor, que está mais frio. O café perde energia térmica e sua temperatura cai. Esse processo só acontece porque há diferença de temperatura. Quando tudo se iguala, o processo para. Isso é a Termodinâmica em ação.

O mesmo vale para uma garrafa térmica que mantém seu chá quente por horas — ela isola o sistema, impedindo a troca de energia com o ambiente. Ou seja: controlar o calor também é controlar o tempo em que as coisas acontecem!



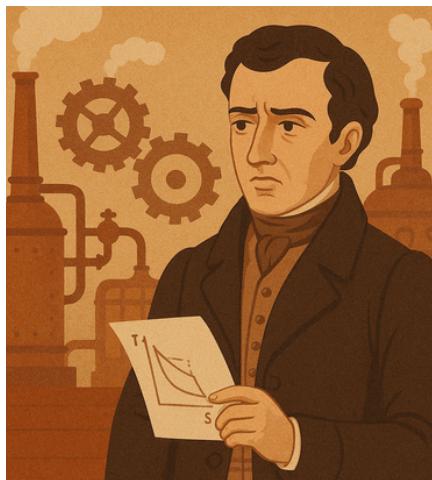
A garrafa térmica representa um sistema isolado, enquanto a xícara de café exemplifica um sistema aberto
Fonte: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

1.6 Uma Nova Visão: Calor em Movimento e a Busca por Eficiência

Ao longo do século XVIII, as experiências acumuladas com máquinas a vapor transformaram não apenas o mundo do trabalho, mas também a própria forma como os cientistas compreendiam o calor.

A ideia do "calórico" — um fluido invisível que se deslocava entre os corpos — começou a ser questionada à medida que se observava o papel do movimento e da transformação de energia nas máquinas térmicas. Esse movimento de revisão conceitual, inicialmente impulsionado pela prática da engenharia, preparou terreno para uma mudança profunda na forma de pensar a energia e suas transformações.

Foi nesse contexto de transição que surgiram questionamentos fundamentais: o que é calor afinal? Por que as máquinas térmicas perdem rendimento? Haveria uma maneira de maximizar o aproveitamento da energia? Essas perguntas seriam exploradas com mais profundidade por pensadores como Sadi Carnot, cujas reflexões marcariam o início da Termodinâmica como uma ciência estruturada.



Carnot preocupado com a eficiência das máquinas térmicas.

Fonte: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

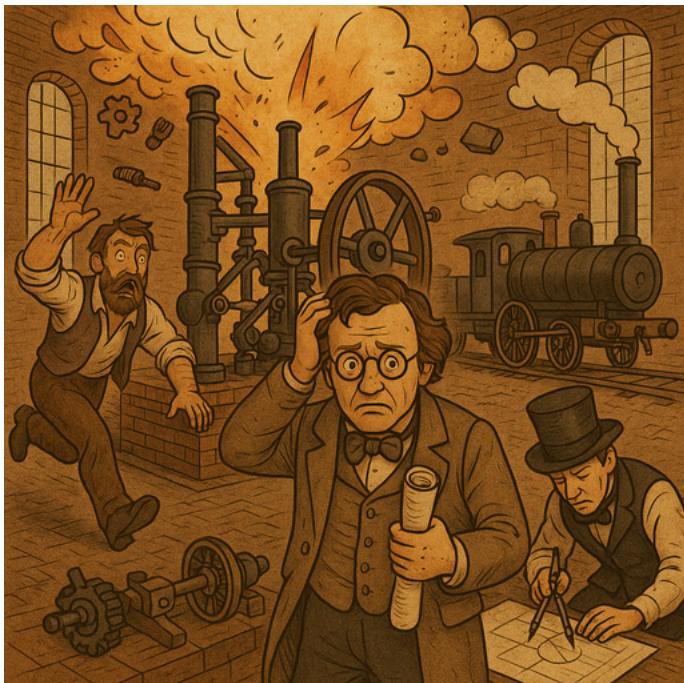
No próximo capítulo, conheceremos as ideias revolucionárias de Carnot sobre o funcionamento das máquinas térmicas, sua proposta de uma máquina ideal e o conceito de reversibilidade, além do impacto dessas ideias nos avanços posteriores da ciência e da engenharia.

Suas reflexões não apenas desafiaram o modelo do calórico, como também inauguraram uma nova fase na história da ciência: o estudo sistemático das transformações de energia e da busca por eficiência energética.

2.1 O Cenário da Revolução Industrial e as Máquinas a Vapor

Olha só, pessoal, quando falamos sobre o desenvolvimento das máquinas a vapor quase sempre lembramos da Inglaterra, não é? Lá foi onde a coisa realmente “explodiu” no sentido prático e tecnológico, com a indústria precisando de força para bombear água das minas, mover trens e máquinas de fábrica.

Mas o que talvez você não saiba é que, no começo, esses motores eram pura engenharia de “chute e correção”. Engenheiros e mecânicos construíam essas máquinas sem entender direito o que estava rolando com o calor e o trabalho. A ciência por trás veio depois, quase que na marra, na busca para melhorar o que já existia.

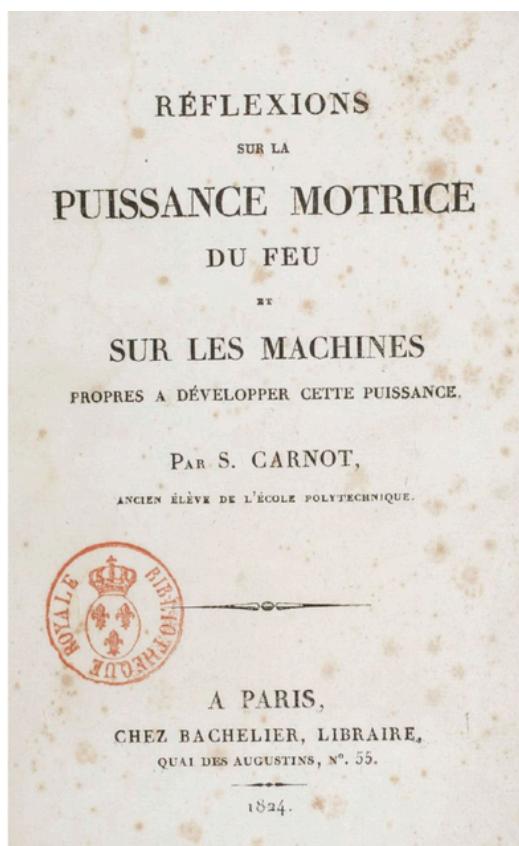


Construção de máquinas térmicas por engenheiros e mecânicos em uma época em que ainda não havia discernimento entre calor e trabalho.

Fonte: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

Costuma-se dizer que a termodinâmica deve mais à máquina térmica do que à máquina térmica “à termodinâmica”, ou seja, a necessidade prática foi o que fez nascer a teoria (SANDLER; WOODCOCK, 2010).

Foi nesse cenário que surgiu o jovem engenheiro francês Sadi Carnot (1796-1832). Em 1824, Carnot publicou um livro fundamental chamado *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* (*Reflexões sobre a Força Motriz do Fogo e sobre as Máquinas*), onde ele já discutia coisas que hoje são básicas na termodinâmica: calor, potência e eficiência dos motores (OLIVEIRA, 2024). Podemos dizer que ali começou a termodinâmica moderna. É impressionante pensar que, naquela época, nem mesmo o conceito de conservação de energia era totalmente reconhecido!



Página do livro “Réflexions sur la puissance motrice du feu” de Sadi Carnot (Edição de 1824)
Fonte: <https://www.scielo.br/j/rbef/a/JVcMmDRwZZ5WYSw95fVJgCn/>

Por isso, muitos chamam Carnot de o "pai da termodinâmica". Mas, na verdade, talvez seja mais justo dizer que ele foi o "antepassado da termodinâmica-a-tornar-se", como sugere o pesquisador Milivoje M. Kostic (2025). Isso porque, apesar da genialidade de suas ideias, foram cientistas como Clausius e Kelvin que, anos depois, desenvolveram a fundo os conceitos de temperatura, entropia e as leis da termodinâmica como conhecemos hoje.

Carnot, então, abriu o caminho com sua engenhosidade e raciocínio sobre os ciclos reversíveis das máquinas térmicas, mesmo em uma época em que a ciência ainda tentava entender o que era energia e como ela se transformava.

2.2 Por Que a Máquina a Vapor Não Evoluía na França?

Após a derrota da França na Batalha de Waterloo, em 1815, que marcou o fim do império de Napoleão Bonaparte, o país entrou em um período de instabilidade e reconstrução.

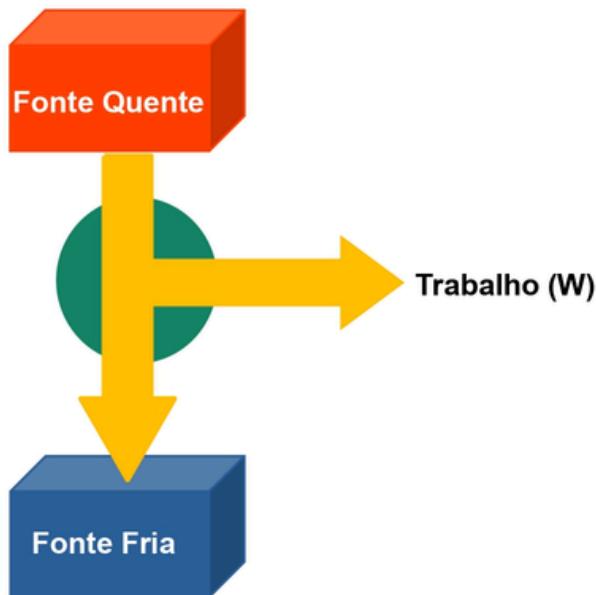
Nesse contexto de tentativa de recuperação econômica e social, o jovem engenheiro francês Sadi Carnot, formado pela renomada Escola Politécnica de Paris (École Polytechnique), ficou intrigado porque as máquinas a vapor na França não evoluíam como na Inglaterra.

Motivado por isso, ele estudou as máquinas térmicas da época, como a máquina de Newcomen e percebeu que todas tinham basicamente os mesmos componentes:

- I) **Fonte quente:** geralmente uma caldeira que gerava vapor.
- II) **Fonte fria:** algo que resfriava a máquina, como um reservatório de água fria.
- III) **Dispositivo mecânico:** um pistão ligado a engrenagens que fazia o trabalho.
- IV) **Substância funcional:** o vapor, que era o "motor" da máquina.

Carnot percebeu que o vapor recebia calor da fonte quente, empurrava o pistão (fazendo trabalho) e depois liberava o calor para a fonte fria. O segredo é que nunca se consegue converter todo o calor em trabalho: sempre uma parte é rejeitada para a fonte fria.

Isso está representado no esquema abaixo:



Esquema básico de uma máquina térmica: calor entra pela fonte quente (temperatura alta), parte é convertido em trabalho e o resto sai para o dissipador (temperatura baixa).

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Então, para qualquer máquina térmica funcionar, ela precisa de uma diferença de temperatura entre a fonte quente e a fonte fria. Quanto maior essa diferença, melhor o desempenho.

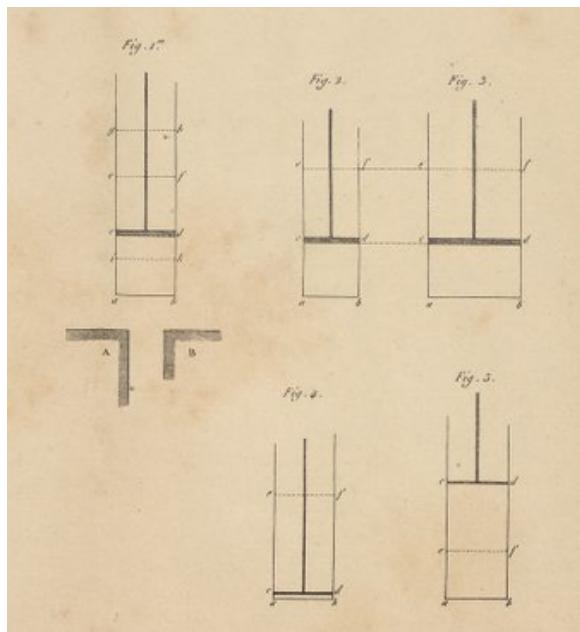
Carnot também imaginou uma máquina ideal, funcionando de modo reversível (ou seja, podendo voltar ao estado inicial sem perdas), que operasse em um ciclo de quatro etapas, hoje chamado de Ciclo de Carnot. Nesse ciclo, um fluido (como um gás) se expande e se contrai, transformando calor em trabalho da forma mais eficiente possível.

Ele mostrou que nenhuma máquina real pode ser mais eficiente do que essa máquina ideal, pois sempre há irreversibilidades (perdas). A eficiência máxima depende só das temperaturas da fonte quente TQ e da fonte fria TF e é dada pela fórmula:

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_Q}$$

onde as temperaturas devem estar em escala absoluta (Kelvin).

A seguir, um esboço original de Carnot da sua única obra “Réflexions sur la puissance motrice” para a operação de uma máquina térmica



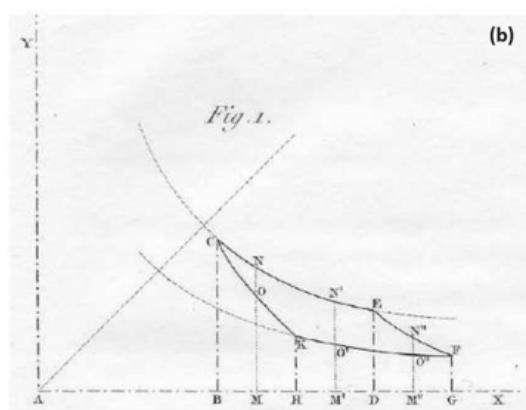
Esboço original de Carnot mostrando o funcionamento da máquina térmica.
Fonte: Firenze, Biblioteca del Museo Galileo.

Infelizmente o livro de Carnot não teve muito reconhecimento na época. Como Sandler e Woodcock (2010) comentam, suas ideias eram pouco matemáticas, o que dificultava a compreensão por outros cientistas.

2.3 Clapeyron: O Guardião da 2a Lei da Termodinâmica



(a)



(b)

Clapeyron teve um papel essencial no resgate da obra de Carnot. Foi ele quem deu um passo decisivo para valorizá-la, reinterpretando as ideias do jovem físico francês com uma linguagem mais matemática e acessível. E não parou por aí; Clapeyron também apresentou essas ideias de forma gráfica, utilizando o agora clássico diagrama de pressão versus volume (PV). Essa representação visual tornou o ciclo de Carnot muito mais compreensível para os cientistas da época e abriu caminho para o avanço da Termodinâmica como ciência.

Em 1843, Clapeyron formalizou a ideia de processo reversível e escreveu o que seria a primeira versão da Segunda Lei da Termodinâmica, que você já deve conhecer: o calor não pode espontaneamente passar de um corpo frio para um quente sem trabalho externo.

É curioso notar que esse avanço aconteceu antes mesmo da formulação completa da Primeira Lei, mostrando que o caminho da ciência nem sempre obedece a um padrão é linear.

2.4 O Médico e o Cervejeiro

Agora que já falamos sobre os fundamentos da Termodinâmica, é hora de conhecer duas figuras que ajudaram a colocar essa ciência de pé – e de uma forma bem curiosa! Afinal, quem diria que um médico e um cervejeiro estariam entre os grandes nomes por trás da famosa Primeira Lei da Termodinâmica, conhecida como a Lei da Conservação da Energia?

Essa lei nos diz algo poderoso: a energia total de um sistema isolado nunca se perde nem se cria do nada — ela apenas se transforma. Uma ideia tão simples na forma, contudo revolucionária em suas implicações!



Robert Mayer (1814–1878)

Fonte: https://geniuses.club/public/storage/197/159/046/043/360_360_607400630d727.jpg

Vamos começar com Julius Robert Mayer (1814–1878), médico alemão, foi um dos primeiros a perceber que a energia se transforma, porém não se cria nem se destrói. Observando que o corpo humano não poderia gerar energia do nada, concluiu que os alimentos consumidos se transformavam em calor e trabalho. Com base nisso, em 1842, Mayer propôs o que viria a ser uma das primeiras ideias sobre a conservação da energia — embora ainda de forma incompleta.

Ele foi também o primeiro a calcular um valor para o chamado equivalente mecânico do calor, ou seja, a quantidade de trabalho mecânico correspondente a uma determinada quantidade de calor. No entanto, é importante destacar que Mayer não chegou a formular a Primeira Lei da Termodinâmica como a conhecemos hoje. Seu trabalho apresentava apenas uma ideia qualitativa da transformação de energia (ou "força", como ele chamava) e um valor numérico, sem expressar a lei de forma matemática e generalizada (Girolami, 2020).

Mais tarde, em 1845, ele publicou por conta própria o artigo Movimento Orgânico em Conexão com a Nutrição, no qual aprofundou sua compreensão da física e considerou que o trabalho e o calor são formas diferentes de energia — ou "força" — que podem ser convertidas em outras formas, mas não destruídas (Girolami, 2020).

Apesar de suas contribuições notáveis, Mayer não teve uma vida nada fácil. Você já parou para pensar em como pode ser difícil ter uma grande ideia e ninguém levar a sério? Pois foi mais ou menos isso que aconteceu com ele. Como não era um físico de formação, escrevia de maneira muito rebuscada e tinha um comportamento considerado excêntrico para os padrões da época, Mayer teve suas ideias rejeitadas por boa parte da comunidade científica.

E isso teve consequências sérias. Ele enfrentou episódios de depressão, chegou a ser internado e, para piorar, perdeu o direito de exercer a medicina. Triste, né? Apesar de tudo isso, o reconhecimento veio — não de imediato, mas ainda em vida.

Hoje, Mayer é lembrado como um dos pioneiros da termodinâmica e sua história nos ensina que a ciência nem sempre é um caminho reto, mas que vale a pena insistir quando se acredita numa ideia (Santos, 2009).

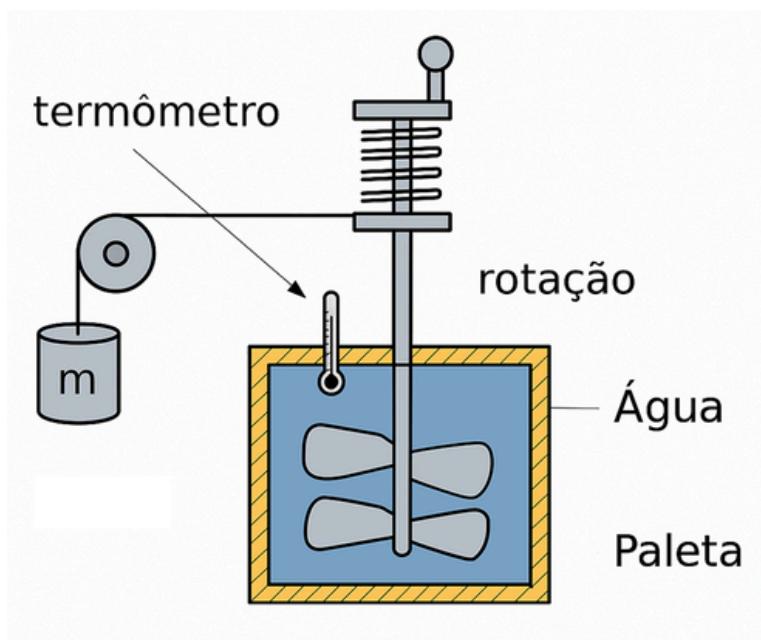
A figura ao lado representa sua obra publicada em 1851, na cidade de Heilbronn, com o título Bemerkungen über das mechanische Äquivalent der Wärme (Observações sobre o Equivalente Mecânico do Calor).



Figura – Capa de sua obra publicada em 1851.
Fonte: <https://fisicamente.blog>

Agora, trocando de cenário, vamos para a Inglaterra. Lá encontramos James Prescott Joule (1818–1899), um físico autodidata que também gerenciava a cervejaria da família. Sim, isso mesmo — um cientista que produzia ciência e cerveja!

Joule ficou obcecado por uma pergunta: seria possível transformar energia mecânica em calor? Para responder, ele conduziu experimentos meticulosos. Um dos mais famosos envolvia um peso caindo e fazendo pás girarem dentro de um recipiente com água. Esse movimento agitava a água, e... adivinha? A temperatura aumentava — o atrito aquecia a água!



Experimento de Joule

Fonte: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

Com isso, ele provava, de forma prática, que o trabalho mecânico podia ser convertido em calor.

Em 1847, Joule apresentou sua conclusão de forma clara e direta:

$$Q = W$$

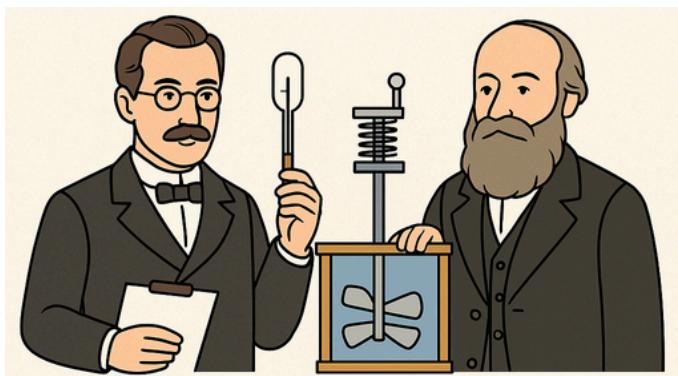
(onde Q é o calor produzido e W é o trabalho realizado).

Ou seja, ele demonstrou experimentalmente a equivalência entre calor e trabalho, algo fundamental para a formulação da Primeira Lei da Termodinâmica. E ele foi além: contribuiu para a teoria cinética dos gases, relacionando a energia térmica ao movimento das partículas — uma conexão entre o invisível (microscópico) e o visível (nossa rotina).

Pode parecer improvável, entretanto esta dupla — Julius Robert Mayer e James Prescott Joule — ajudou a construir um dos pilares da Termodinâmica!

Enquanto Mayer foi o primeiro a intuir que calor e energia eram formas intercambiáveis, Joule trouxe as provas experimentais que faltavam. Juntos, mesmo que sem contato direto, construíram as bases para o que hoje chamamos de Primeira Lei da Termodinâmica.

E veja que curioso: um médico, observando o corpo humano e um cervejeiro, testando com engrenagens e calorímetros, chegaram a conclusões que mudaram a ciência para sempre. Isso mostra como o conhecimento pode vir de diferentes lugares — basta curiosidade, observação e coragem para investigar!



Mayer (a esquerda) e Joule (a direita).
Fonte:: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

2.5 Helmholtz e a formalização da 1a Lei

Por fim, não podemos deixar de falar do físico alemão Hermann von Helmholtz (1821-1894). Helmholtz foi o cara que organizou as ideias dispersas de Mayer, Joule e outros, criando um quadro coerente e claro para a comunidade científica. Em 1847, ele publicou um livro que apresentou a Primeira Lei da Termodinâmica de forma abrangente e acessível.

Ele mostrou que todas as formas de energia — calor, luz, eletricidade, fenômenos químicos — são apenas diferentes modos da mesma coisa e que a energia total é sempre conservada.



Hermann von Helmholtz (1821-1894).

Fonte: <https://upload.wikimedia.org/>

Como podemos perceber, a Primeira Lei da Termodinâmica foi construída por muitos cientistas ao longo do tempo. Mayer, Joule, Helmholtz e outros ajudaram a formular o Princípio da Conservação da Energia, mostrando que a ciência é um trabalho coletivo marcado por contextos históricos e culturais. A ideia de que "a energia se transforma, mas não se perde" levou tempo para ser aceita — e até hoje é essencial para a ciência e a tecnologia.

Vamos retomar nossa jornada pela história da Termodinâmica voltando a 1834, quando o engenheiro francês Émile Clapeyron trouxe à tona os estudos de Sadi Carnot sobre o funcionamento das máquinas térmicas. Foi graças a ele que as ideias de Carnot ganharam notório reconhecimento para entendermos os limites da eficiência dos motores a vapor. Carnot descreveu direitinho como a máquina a vapor funcionava — algo que revolucionou a época! Mas o que ele trouxe foram as primeiras pistas para entender por que as máquinas não são 100% eficientes, ou seja, por que sempre tem uma parte da energia que “se perde” ou não vira trabalho útil.

Mas as coisas não pararam por aí. No meio do século XIX, dois grandes nomes entraram em cena: Rudolf Clausius, da Alemanha, e William Thomson, o famoso Lord Kelvin, da Irlanda. Trabalhando de forma independente, eles ajudaram a moldar o que hoje conhecemos como a Segunda Lei da Termodinâmica.

3.1 Clausius e Kelvin: Reformulando as Ideias do Calor

Você lembrar que o Carnot tinha uma ideia interessante sobre calor?

Ele dizia que o calor podia passar de um lugar quente para um lugar frio e que essa movimentação gerava trabalho. Isso estava certo em parte. No entanto, ele achava que todo o calor saía de um lugar e ia direto para o outro. Foi aí que, em 1850, entrou em cena Rudolf Clausius, um físico alemão nascido em 1822, conhecido por ser um dos pais da termodinâmica moderna. Clausius publicou trabalhos fundamentais que reformularam completamente o entendimento do calor.



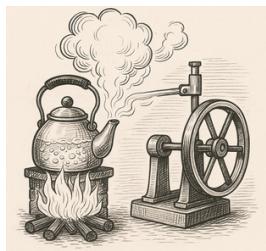
Rudolf Clausius (1822-1888).

Fonte: <https://www.timewisetraveller.co.uk>

Ele explicou que parte do calor se transforma em trabalho, como o Joule já tinha sugerido, e só o que sobra é que segue para o lugar mais frio (Sandler e Woodcock, 2010).

Capítulo 3 A 2a Lei da Termodinâmica e a Entropia de Clausius

Vamos imaginar juntos: você coloca uma chaleira no fogo e o calor do fogo faz a água esquentar. Parte desse calor faz a água ferver e virar vapor. Esse vapor pode empurrar um pistão e fazer uma máquina funcionar, ou seja, gerar trabalho. O calor, então, não é só um "mensageiro" que vai de um lugar para outro, ele é transformado no caminho. Interessante, né?

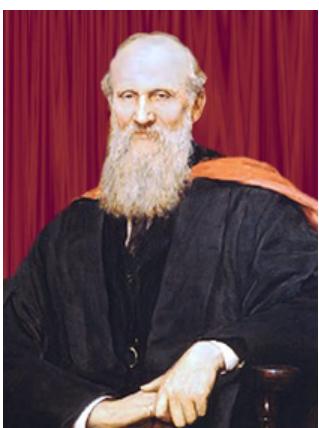


O vapor que sai da chaleira faz com que a máquina realize trabalho.

Fonte: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

No mesmo ano, quem também estava reformulando ideias sobre o calor era William Thomson mais conhecido como Lord Kelvin.

Nascido em 1824 na Irlanda, Kelvin foi um físico e engenheiro brilhante, que desde jovem já dava sinais de genialidade; aos dez anos já frequentava aulas na Universidade de Glasgow! Ele se destacou por suas contribuições à eletricidade, à engenharia e, claro, à termodinâmica. Kelvin propôs uma nova forma de pensar a temperatura, criando a escala absoluta de temperatura e também ajudou a consolidar a ideia de que o calor só flui de forma espontânea do mais quente para o mais frio.



Lord Kelvin (1824-1907).

Fonte:<https://todayinsci.com/K/Kelvin>

Kelvin teve um papel curioso nessa história. Em 1845, após concluir sua graduação, foi estagiar no laboratório de Henri Regnault, na França, e começou a trocar cartas com seu irmão sobre como o fogo pode gerar movimento. Em 1847, em uma conferência em Oxford, ele ficou fascinado com a apresentação de J. Joule, que defendia que calor e trabalho são formas intercambiáveis de energia. Aquilo mexeu com a cabeça de Kelvin, que passou a repensar as ideias de Carnot, até então baseadas na antiga noção de que o calor era uma "substância".

3.2 Tempo e Irreversibilidade: Os Caminhos da Segunda Lei

Vimos na seção anterior que o Lord Kelvin mostrou que, em processos naturais, o calor flui espontaneamente do corpo mais quente para o mais frio e que não é possível extrair trabalho útil apenas resfriando um sistema abaixo da temperatura ambiente, ou seja, os processos têm uma direção preferencial e não podem ser revertidos sem intervenção externa.

Essa ideia já aponta para a existência de uma “seta do tempo” nos fenômenos termodinâmicos: certas transformações só acontecem em um sentido, como o café esfriando na mesa.



A irreversibilidade e a seta do tempo

Fonte: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)



Em 1850, Clausius publicou um trabalho decisivo em que descartou a ideia do calórico e afirmou que o calor é, na verdade, movimento das menores partes dos corpos — ou seja, energia em trânsito. Concordou com Carnot sobre a necessidade de uma fonte quente e uma fria para produzir trabalho, porém corrigiu um ponto essencial: nem todo o calor é transferido; parte dele vira trabalho, como já dizia Joule. Foi nessa obra que Clausius, pela primeira vez, apresentou a Primeira Lei da Termodinâmica (conservação da energia) e formulou, também, a Segunda Lei: “o calor não pode, por si só, passar de um corpo frio para um mais quente.”

No mesmo ano, Kelvin apresentou uma formulação equivalente: “é impossível extrair trabalho resfriando um sistema abaixo da temperatura do ambiente sem gasto de energia externa.” Em 1851, Kelvin publicou seu próprio artigo, “Teoria Dinâmica do Calor”, onde reafirma que o calor não é uma substância, mas sim uma forma de movimento. Ele também introduz o conceito de irreversibilidade, ou seja, nem todo calor pode ser reaproveitado. Parte dele se perde, espalha-se de forma desorganizada — e isso tem tudo a ver com o próximo conceito que revolucionaria a física: a entropia.

3.3 Entropia: O que é e Como Podemos pensar Nisso?

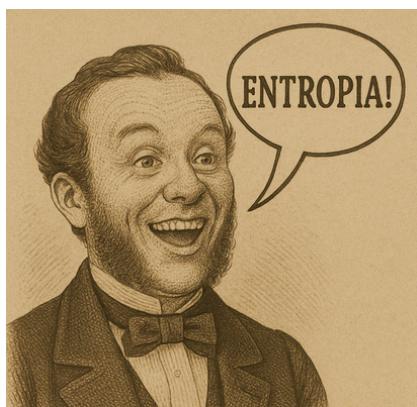
Imagina só um cientista super atento daqueles que não deixam passar nenhum detalhe. Esse era Rudolf Clausius, que lá pelo século XIX, teve uma sacada que mudaria a ciência para sempre. Enquanto estudava como o calor se comporta numa máquina térmica (tipo aquelas que transformam calor em trabalho), ele percebeu algo curioso:

“A razão entre o calor que entra e o calor que sai numa máquina era igual à razão entre a temperatura da fonte quente e da fria.”

Pode parecer só uma proporção matemática, mas era muito mais do que isso. Era uma pista valiosa sobre como o calor se transforma! Com essa observação, Clausius pegou carona em uma ideia já lançada por Carnot, que já suspeitava que havia uma “propriedade especial” por trás desses processos térmicos. A diferença? Clausius deu um nome a essa propriedade e a colocou no centro da discussão:

Ele a chamou de **ENTROPIA!**

A palavra “entropia” pode parecer estranha, mas Clausius escolheu com cuidado. Ele queria um nome que lembrasse energia, já que ambas lidam com transformações. A inspiração veio do grego “ $\eta\tau\pi\eta$ ”, que significa transformação (Souza et al, 2013). E faz todo o sentido, né? Afinal, a entropia fala justamente sobre como a energia se espalha e se reorganiza no universo.



Rudolf Clausius

Fonte: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

Capítulo 3 A 2a Lei da Termodinâmica e a Entropia de Clausius

No começo, Clausius usava termos como “valor de equivalência” ou “conteúdo transformacional” para explicar a ideia. Contudo, em 1865, ele deu oficialmente o nome entropia a essa nova grandeza.

E qual foi a grande sacada? Ele percebeu que a razão entre o calor trocado e a temperatura absoluta envolvida numa transformação permanecia constante num ciclo completo. Mesmo que o sistema passasse por várias etapas e voltasse ao ponto inicial, esse valor continuava o mesmo. Ou seja, era uma propriedade do sistema, uma espécie de “marca registrada” da transformação térmica.

É aqui que entra a expressão matemática da entropia proposta por Clausius, para medir essa transformação:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Onde:

ΔS é a variação de entropia.

Q é o calor trocado,

T é a temperatura absoluta (em kelvin).

Essa fórmula vale para processos reversíveis, onde tudo acontece de forma bem controlada sem perdas.

No fim de seu trabalho, Clausius resumiu tudo com duas frases históricas, que se tornaram pilares da termodinâmica:

“A energia do universo é constante.” (Primeira Lei)

“A entropia do universo tende ao máximo.” (Segunda Lei)

Essas duas ideias mudaram a forma de como enxergamos o funcionamento do universo. E o impacto não parou por aí. Anos depois, o cientista Josiah Willard Gibbs usou o conceito de entropia para desenvolver leis universais válidas para qualquer processo físico, químico ou até eletroquímico.

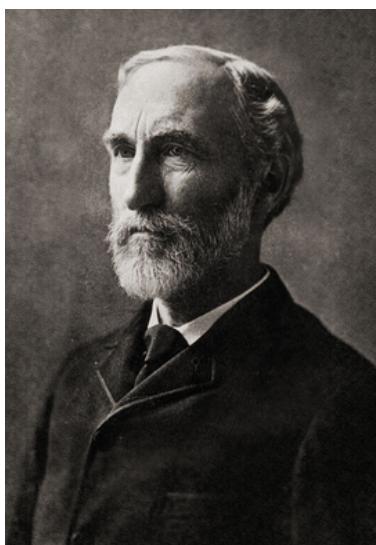
3.4 Willard Gibbs: O Mestre da Entropia e o Equilíbrio Invisível do Universo

Imagine que você está tentando entender como o universo funciona; não só em relação às estrelas ou aos átomos, mas às regras escondidas por trás de todas as transformações físicas e químicas do mundo. Bem, um cientista chamado Josiah Willard Gibbs (1839–1903) se dedicou exatamente a isso!

Mas calma, antes de entrar na história desse gênio, vale lembrar: foi Clausius, lá no século XIX, quem cunhou a palavra “entropia”. Ele definiu entropia como a razão entre o calor e a temperatura absoluta — algo que parecia só mais um conceito técnico, entretanto virou a chave mestra da termodinâmica.

E aí entra em cena o nosso protagonista Willard Gibbs. Ele foi um cientista americano tão genial que até outros gênios ficaram de boca aberta com ele. Wilhelm Ostwald (aquele da famosa Lei da Diluição) chegou a dizer que Gibbs foi, “sem dúvida, o maior gênio científico que os Estados Unidos já produziram”.

Mas pasme: mesmo sendo tão brilhante, Gibbs era praticamente um desconhecido nos EUA, enquanto estava vivo. Seu reconhecimento veio primeiro da Europa, França, Inglaterra, Alemanha, Noruega, dentre outros, todos viram sua genialidade antes do próprio país natal.



Josiah Willard Gibbs (1839–1903)

Fonte: <https://en.wikipedia.org>

Em 1873, Gibbs publicou um artigo com um título que parece difícil, mas é revolucionário: “Um Método de Representação Geométrica das Propriedades Termodinâmicas de Substâncias por Meio de Superfícies”.

Uau! Complicado? Sim. Importante? MUITO! Foi aí que ele apresentou a famosa energia de Gibbs!

Capítulo 3 A 2a Lei da Termodinâmica e a Entropia de Clausius

Ele mostrou que, se quisermos saber se um sistema está em equilíbrio, basta observar uma equação: $U - TS + PV$

$$U - TS + PV$$

Onde:

U é a energia interna

T é a temperatura

S é a entropia

P é a pressão

V é o volume

Se essa combinação atinge o valor mínimo... pronto! Temos equilíbrio. Simples assim (ou quase). E mais: Gibbs usou diagramas tridimensionais para mostrar como sólidos, líquidos e gases se comportam em diferentes condições. Foi um verdadeiro mapa 3D da matéria!

Em 1876, Gibbs resolveu lançar uma verdadeira bomba científica: a primeira parte de um artigo histórico com nada menos que 320 páginas! O título era imponente: "Sobre o Equilíbrio de Substâncias Heterogêneas". Alguns chegaram até a comparar essa obra com os famosos Princípios Matemáticos de Newton publicados lá em 1687. Sim, o negócio era sério.

Apesar da grande relevância do texto, ele foi publicado num periódico de circulação limitada chamado *Transactions of the Connecticut Academy of Sciences*. A natureza reservada e introspectiva de Josiah Willard Gibbs ajuda a explicar sua decisão de publicar suas descobertas em periódicos de circulação restrita — o que não diminuiu em nada o impacto de suas contribuições.

Nesse artigo, Gibbs apresentou uma ferramenta que virou clássica na Físico-Química: a regra das fases, que explica como diferentes estados da matéria — como sólido, líquido e gás — podem coexistir em equilíbrio. A obra é uma das mais importantes da termodinâmica, mas também é conhecida por ser bem difícil de entender. Por isso, estamos aqui pra traduzir essas ideias num papo claro e direto, sem perder a essência científica!

Capítulo 3 A 2a Lei da Termodinâmica e a Entropia de Clausius

A seguir, uma página das provas tipográficas da segunda parte do grande artigo de Gibbs sobre termodinâmica (1876–1878), contendo correções feitas a próprio punho.

J. W. Gibbs—*Equilibrium of Heterogeneous Substances.* 359

$$\frac{dt}{dp} = \frac{\eta_p - \eta}{\eta_p - \eta} = \frac{e^{\eta_p} - e^{\eta}}{Q}, \quad (407)$$

where Q denotes the heat which would be absorbed if the solid body should pass into the fluid state without change of temperature or pressure. This equation is similar to (131), which applies to bodies subject to hydrostatic pressure. But the value of $\frac{dt}{dp}$ will not generally be the same as if the solid were subject on all sides to the uniform normal pressure p ; for the quantities η and η (and therefore Q) will in general have different values. But when the pressures on all sides are normal and equal, the value of $\frac{dt}{dp}$ will be the same, whether we consider the pressure when varied as still normal and equal on all sides, or consider the quantities $\frac{dx}{dp}, \frac{dy}{dp}, \frac{dz}{dp}$ as constant.

But if we wish to know how the temperature is affected if the pressure between the solid and fluid remains constant, but the strain of the solid is varied in any way consistent with this supposition, the differential coefficients of t with respect to the quantities which express the strain are indicated by equation (408). These differential coefficients all vanish, when the pressures on all sides are normal and equal, but the differential coefficient $\frac{dt}{dp}$, when $\frac{dx}{dp}, \frac{dy}{dp}, \frac{dz}{dp}$ are constant, vanishes only when the density of the fluid is equal to that of the solid.

The case is nearly the same when the fluid is not identical in substance with the solid, if we suppose the composition of the fluid to remain unchanged. We have necessarily with respect to the fluid

$$\frac{d\mu_i}{dt} = \left(\frac{d\mu_i}{dt} \right)_{p, m}^{(1)} dt + \left(\frac{d\mu_i}{dp} \right)_{t, m}^{(2)} dp, \quad (408)$$

where the index (1) is used to indicate that the expression to which it is affixed relates to the fluid. But by equation (92)

$$\left(\frac{d\mu_i}{dt} \right)_{p, m}^{(1)} = - \left(\frac{d\eta}{dm_1} \right)_{t, p, m}^{(1)} \text{ and } \left(\frac{d\mu_i}{dp} \right)_{t, m}^{(2)} = \left(\frac{dx}{dm_1} \right)_{p, t, m}^{(2)}. \quad (409)$$

Substituting these values in the preceding equation, transposing terms, and multiplying by m , we obtain

* A suffixed m stands here, as elsewhere in this paper, for all the symbols m_1, m_2, \dots , except such as may occur in the differential coefficient.

or when the pressures on all sides
are normal & equal,

Página das provas iniciais do artigo de Gibbs (1876–1878), com anotações feitas por ele mesmo.

Fonte: <https://girolami-group.chemistry.illinois.edu/>

Em 1875, Gibbs formulou sua teoria para acrescentar aos sistemas as interações atômico-moleculares. Ele determinou uma nova função de estado, que passou a se chamar “Energia de Gibbs” em sua homenagem.

Capítulo 3 A 2a Lei da Termodinâmica e a Entropia de Clausius

Quando falamos em Energia Livre de Gibbs, é importante lembrar que estamos lidando com uma função potencial, ou seja, o que realmente conseguimos medir em laboratório é a variação dessa energia e não seu valor absoluto. E por que isso importa? Porque essa variação, representada por ΔG , é justamente o que nos revela a quantidade máxima de energia disponível para realizar trabalho útil, desde que a pressão se mantenha constante.

Esse detalhe é essencial para entendermos processos que vão desde reações em células vivas até transformações em escala industrial, sempre sob controle de temperatura e pressão.

A variação da Energia de Gibbs é expressa pela seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Onde:

ΔG é a variação da energia livre de Gibbs,

ΔH é a variação da entalpia,

T é a temperatura absoluta (em Kelvin),

ΔS é a variação da entropia.

Segundo Atkins e Paula (2012), a entalpia (H) é uma função de estado que representa a quantidade de calor trocado a pressão constante. Durante uma reação química, a variação da entalpia (ΔH) é simplesmente a diferença entre a entalpia dos produtos e a dos reagentes:

- Se ΔH for positivo, os produtos possuem mais entalpia que os reagentes → temos uma reação endotérmica, que absorve calor do meio.
- Se ΔH for negativo, os reagentes têm mais entalpia que os produtos → ocorre uma reação exotérmica, que libera calor para o ambiente.

Em outras palavras, entender a variação de Gibbs é como ler o “mapa energético” de uma reação: ele nos mostra se a reação é energeticamente favorável e quanta energia pode ser aproveitada para realizar trabalho — algo fundamental para a Química, a Bioquímica e a Engenharia Química.

Capítulo 3 A 2a Lei da Termodinâmica e a Entropia de Clausius

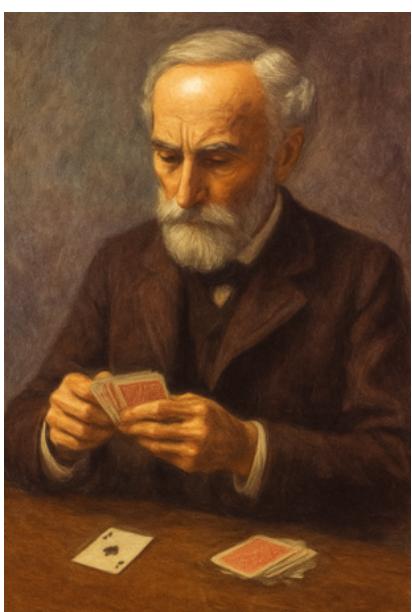
Com uma abordagem ousada e inovadora para a época, Gibbs ampliou os horizontes da termodinâmica. Na época, o conceito de entropia ainda gerava dúvidas. A Segunda Lei, formulada por Clausius, introduziu a entropia como medida da irreversibilidade dos processos naturais, explicando por que certos fenômenos, como o fluxo de calor do quente para o frio, ocorrem em uma única direção. Nessa visão, parte da energia se torna inutilizável, o que foi associado ao aumento da desordem no sistema.

Mas o que realmente significa “desordem”? A explicação ainda era vaga... até que Gibbs entrou em cena.

Ao aplicar as ferramentas da mecânica estatística, Gibbs deu um salto conceitual ao interpretar a entropia como uma medida da probabilidade de um estado microscópico. Em vez de observar apenas o comportamento macroscópico (o que conseguimos ver e medir), ele pensou: e se olhássemos todos os estados possíveis que as partículas de um sistema podem assumir?

Foi aí que surgiu o conceito de ensemble. Imagine um baralho de cartas totalmente embaralhado. Cada vez que você tira uma carta, está vendo uma configuração possível daquele sistema. Agora, imagine várias mesas jogando com esse mesmo baralho, cada uma com uma combinação diferente de cartas. Juntas, essas mesas representam um ensemble: um conjunto de todas as possíveis configurações do sistema.

No mundo da física, um ensemble é exatamente isso: um grupo teórico de sistemas idênticos, cada um em um estado microscópico possível, mas todos obedecendo às mesmas condições (como temperatura, volume, número de partículas, etc.). Gibbs usou esse conceito para entender o comportamento médio de um sistema, o que nos ajuda a prever como ele tende a evoluir — sempre em direção ao estado mais provável, ou seja, com maior entropia. Assim, Gibbs consolidou a interpretação da entropia como uma medida de desordem estatística.



J. Willard Gibbs

Fonte:: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

Capítulo 3 A 2a Lei da Termodinâmica e a Entropia de Clausius

Sua abordagem conectou a termodinâmica clássica à mecânica estatística e fortaleceu a compreensão moderna da Segunda Lei da Termodinâmica.

Josiah Willard Gibbs foi um daqueles raros cientistas cuja genialidade ultrapassou os limites de seu tempo — embora, por muitos anos, seu nome tenha permanecido desconhecido e fora de círculos acadêmicos restritos. Apelidado pela Revista Superinteressante como “o João Ninguém mais brilhante da história” (Oppermann e Vaiano, 2006), Gibbs teve uma influência profunda e duradoura na físico-química, apesar do limitado reconhecimento que recebeu em vida, especialmente nos Estados Unidos.

Além disso, criou o cálculo vetorial — ferramenta hoje indispensável nas ciências exatas — e apresentou ideias pioneiras sobre o comportamento de partículas atômicas. Ainda assim, preferiu manter-se longe dos holofotes, levando uma vida simples e dedicada ao estudo. Sua lápide modesta no cemitério de New Haven, assim como os poucos móveis e documentos preservados na Universidade de Yale, revelam seu estilo de vida reservado. Apesar dessa discrição, sua genialidade foi amplamente reconhecida por grandes nomes da ciência. Lord Kelvin chegou a afirmar que teria atravessado o oceano apenas para conversar com ele. Cientistas como Ostwald, Planck, Ramsay, Maxwell e Boltzmann foram unâmines em destacar a importância de sua obra. (Oesper, 1955).

O editor da edição de 1906 dos *Scientific Papers*, H. A. Bumstead, ressaltou que Gibbs trabalhou de forma solitária, sem assistentes ou rivais e concentrou praticamente todas as suas ideias em um único e extenso artigo. Mesmo com poucos dados experimentais disponíveis à época, seus resultados revelaram-se corretos, de grande relevância teórica e com ampla aplicabilidade científica (Oesper, 1955).

Com o tempo, ele foi reconhecido com várias honrarias científicas em renomadas academias e sociedades. Manteve correspondência com os principais físicos-matemáticos de sua época, como Kelvin, Maxwell e Boltzmann, entre outros expoentes do cenário europeu (Johnston, 1928).

Josiah Gibbs faleceu em 28 de abril de 1903, em New Haven, vítima de uma forte gripe. Permaneceu na Universidade de Yale até o fim de seus dias. Seu legado, no entanto, é tudo menos silencioso: é uma base sólida que sustenta grande parte da ciência que ensinamos, estudamos e aplicamos até hoje.

Sabe aquela sensação de que algumas coisas na vida não têm volta? Tipo quando você mistura café com leite — não dá pra separar depois, né? Pois é, esse tipo de fenômeno irreversível também existe na natureza e a termodinâmica dá conta de explicar isso. Mas tem um detalhe: a explicação só fica realmente completa quando a gente olha para o mundo microscópico. E é aí que entra o nosso protagonista deste capítulo: Ludwig Boltzmann, um gênio da física, que ajudou a entender por que certos processos simplesmente não se desenrolam ao contrário.

4.1 Quem foi Boltzmann?

Imagine um aluno brilhante, curioso, apaixonado por ciência, mas que vivia questionando tudo e todos. Esse era Boltzmann! Nasceu em 1844, na Áustria, e se destacou desde jovem nos estudos de matemática e física. Todavia, sua grande paixão era entender como a matéria se organiza, especialmente do ponto de vista estatístico, ou seja, considerando os números grandes e as possibilidades.



Ludwig Boltzmann (1844–1906)

Fonte: <https://en.wikipedia.org>

Capítulo 4 Boltzmann e o mistério da irreversibilidade: um olhar estatístico

Ao olhar para a história de Ludwig Boltzmann, dá pra perceber logo de cara que ele não era um cientista comum. Ele resolveu encarar a Segunda Lei da Termodinâmica de um jeito diferente; independente de Josiah Willard Gibbs, aplicando a teoria das probabilidades e as leis da mecânica clássica ao comportamento de um grande número de partículas. Pode parecer óbvio hoje, mas na época essa ideia era revolucionária.

E, como acontece com quem ousa inovar, ele bateu de frente com os gigantes da ciência. Um deles foi Wilhelm Ostwald, químico renomado que defendia outra forma de pensar, mais baseada na energia do que nas partículas. Mesmo assim, ambos conseguiam manter relações amistosas fora do campo científico.

Boltzmann era conhecido por sua gentileza e sensibilidade, além da aparência robusta e cabelos cacheados (O'Connor; Robertson, 1998). Porém, por trás desse perfil afetuoso, ele enfrentava fortes oscilações de humor, alternando entre fases de intensa euforia e episódios de depressão profunda.

Em 1900, buscando se afastar de outro rival, Ernst Mach (1838-1916), Boltzmann transferiu-se para Leipzig. Ironia do destino, ali tornou-se colega justamente de Ostwald, seu mais ferrenho oponente científico. As discussões, embora cordiais fora da academia, intensificaram seu sofrimento emocional, culminando em uma tentativa frustrada de suicídio durante sua estadia na cidade.

Ludwig Boltzmann foi um cientista brilhante, admirado por sua inteligência, sensibilidade e paixão pela ciência. Reconhecido como excelente teórico e habilidoso experimentalista, também se destacava por sua clareza ao ensinar e abertura ao diálogo. Suas obras revelam um pensador profundo e humano, que enfrentava com honestidade suas próprias contradições. Seu legado vai além da física — é também filosófico e inspirador.



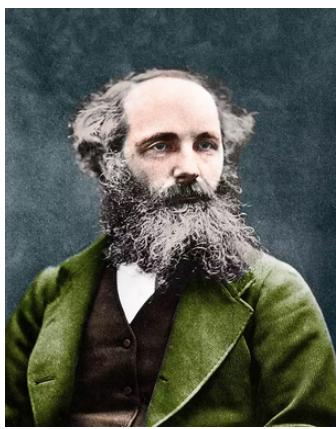
Wilhelm Ostwald (1853-1932)
Fonte: <https://minio.scielo.br>

4.2 Teorema H e o Mundo das Probabilidades

A termodinâmica clássica, que você já conhece bem, descreve como energia e calor se comportam em sistemas em equilíbrio. A segunda lei, por exemplo, nos diz que certos processos acontecem de maneira irreversível — como a expansão de um gás ou a fusão de gelo. Mas por que isso acontece? O que impede as moléculas de simplesmente "voltarem atrás"?

Lá no século XIX, essa pergunta incomodava muito os cientistas. E foi justamente tentando respondê-la que surgiu a mecânica estatística, uma ponte entre o mundo macroscópico (que a gente vê) e o mundo microscópico (das moléculas e átomos).

Antes mesmo de Boltzmann, James Clerk Maxwell — um dos maiores cientistas da história e considerado o pai da Física Moderna, devido às suas contribuições fundamentais para a teoria do eletromagnetismo — já havia dado o pontapé inicial na abordagem mais estatística da termodinâmica.



James Clerk Maxwell (1831-1879)

Fonte: <https://www.thoughtco.com>

Em 1860, Maxwell descreveu como as velocidades das moléculas de um gás se distribuem. A ideia era mostrar que, embora as moléculas se movimentem aleatoriamente, existe uma regularidade estatística nesse comportamento.

Boltzmann, então, pegou essa ideia e foi além. Em 1872, ele desenvolveu o famoso teorema H e, de maneira bem simplificada, descreveu como as velocidades das moléculas de um gás ideal se distribuem e relaciona essa distribuição à entropia.

Pense nos alunos sentados organizadamente em suas carteiras antes do sinal tocar. Cada um no seu lugar, tudo certinho. Dá pra contar nos dedos as formas diferentes de organizar isso — é um estado de baixa entropia, poucos microestados.

Agora, toca o sinal e começa o recreio. Os alunos se espalham por todo lado: corredores, cantina, pátio, quadra. As possibilidades de onde cada um pode estar são enormes! Esse é um estado de alta entropia com muitos microestados possíveis.

Capítulo 4 Boltzmann e o mistério da irreversibilidade: um olhar estatístico

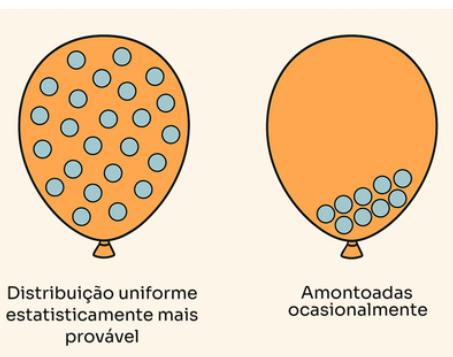
A imagem a seguir apresenta uma analogia visual dividida em duas partes, contrastando dois níveis de organização que ilustram o conceito de entropia.



À esquerda: Estado de baixa entropia – organização e poucas possibilidades. À direita: Estado de alta entropia – desorganização e muitas possibilidades.

Fonte: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

Com as moléculas de um gás acontece algo bem parecido. Num balão, por exemplo, elas se movem livremente, colidindo e se espalhando de forma aleatória. A chance de todas as moléculas se amontoarem num cantinho do balão é tão pequena que, na prática, isso nunca acontece. A distribuição uniforme é estatisticamente muito mais provável como ilustra a imagem abaixo.



A distribuição das moléculas de um gás em um balão tende a ser uniforme (esquerda), pois esse é o estado mais provável. A chance de todas as moléculas se aglomerarem em um único canto (direita) é extremamente pequena, embora teoricamente possível.

Fonte: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

Capítulo 4 Boltzmann e o mistério da irreversibilidade: um olhar estatístico

Boltzmann mostrou que a entropia está ligada ao número de microestados, ou seja, quantas maneiras diferentes as partículas podem se organizar para resultar no mesmo estado visível.

Foi em 1877 que Boltzmann deu um passo genial: ele ligou diretamente a entropia (S) ao número de microestados (ω) com a fórmula:

$$S = k \cdot \ln \omega$$

Onde k é a constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K).

Você sabia que a famosa equação de Boltzmann está gravada em sua lápide? Pois é! Essa fórmula resume de forma brilhante a ligação entre a entropia que observamos no mundo macroscópico e o comportamento das partículas em nível microscópico (Yin, 2016). Mas ela também traz à tona um paradoxo intrigante: embora tenha sido deduzida a partir das leis da mecânica clássica — que são reversíveis no tempo, como já vimos — a equação leva justamente à ideia de que os processos em larga escala são irreversíveis.

Como pode algo reversível gerar algo irreversível? É aí que a beleza (e a complexidade) da ciência se revela.

4.3 As Críticas e o Brilhantismo das Respostas de Boltzmann

Nem todo mundo gostou dessa ideia na época. Dois cientistas levantaram críticas importantes.

A primeira veio de Johann Josef Loschmidt, um químico e físico, que apontou o chamado paradoxo da reversibilidade. Ele dizia: "se as leis da mecânica são reversíveis, por que os processos naturais não são?".

A resposta de Boltzmann foi elegante: reverter a direção do movimento de todas as moléculas de um gás ao mesmo tempo é teoricamente possível, mas na prática, impossível, devido ao número absurdo de partículas envolvidas.



Johann J. Loschmidt (1821-1895)
Fonte: <https://pt.wikipedia.org>

Capítulo 4 Boltzmann e o mistério da irreversibilidade: um olhar estatístico

Só para saber, Loschmidt foi pioneiro ao representar claramente ligações duplas e triplas entre átomos e apresentou uma estrutura inicial para compostos aromáticos, incluindo uma representação precoce do anel da 1,3,5-triazina, contribuindo para o entendimento da estrutura do benzeno (Lewis, 2010).



Ernest Zermelo (1871-1953)

Fonte: <https://pt.wikipedia.org>.

A segunda crítica, do matemático Ernest Zermelo, é conhecida como o paradoxo da recorrência. Ele dizia que, segundo o teorema de Poincaré, qualquer sistema físico fechado acabaria voltando a um estado bem próximo ao inicial mais cedo ou mais tarde.

E Boltzmann? Respondeu que o tempo necessário pra isso acontecer é maior do que a idade do universo!

Então, tudo certo: a irreversibilidade continua valendo como uma regra estatística extremamente confiável.

Com respostas afiadas e fundamentadas em seus princípios, Boltzmann triunfou brilhantemente sobre as críticas, consolidando a ideia de que a segunda lei da termodinâmica deve ser compreendida como uma lei estatística.

4.4 E Depois de Boltzmann?

Aprendemos com Boltzmann que a famosa desigualdade $\Delta S \geq 0$ (variação da entropia maior ou igual a zero) não significa que a entropia nunca possa diminuir, mas que, na prática, ela quase sempre aumenta — afinal, os estados mais prováveis são também os mais desordenados.

Essa discussão nos leva a um ponto crucial: a seta do tempo. Quando afirmamos que a entropia tende a aumentar ($\Delta S \geq 0$), estamos, implicitamente, dizendo que o tempo possui uma direção. É como afirmar que a história só caminha para frente mesmo que, em algumas equações físicas, o tempo nem sempre apareça de forma explícita.

Capítulo 4 Boltzmann e o mistério da irreversibilidade: um olhar estatístico

Vale lembrar que as ideias de Boltzmann não foram amplamente aceitas em sua época. Foi apenas com o advento da mecânica quântica, por meio dos trabalhos de Max Planck e Einstein, que a comunidade científica passou a reconhecer o valor da abordagem estatística.

Curiosamente, foi o próprio Boltzmann quem incentivou Planck a analisar o problema da radiação do corpo negro com um olhar estatístico. Embora Planck tenha resistido inicialmente, mais tarde seguiu o conselho — e esse passo foi decisivo para o surgimento da ideia de quantização da energia.

Décadas depois, o cientista Ilya Prigogine aprofundou essa ideia, argumentando que a irreversibilidade não é apenas um fenômeno estatístico, mas uma característica essencial dos sistemas naturais. Ele demonstrou que até moléculas individuais apresentam instabilidade, sugerindo que a flecha do tempo é uma propriedade intrínseca da matéria, mesmo em escala microscópica.

Com isso, a visão de Prigogine amplia e aprofunda o legado deixado por Boltzmann. Ao considerar a irreversibilidade como parte fundamental da natureza, ele reforça a importância de entender os processos de transformação não apenas em termos de equilíbrio, mas como manifestações da própria evolução da matéria e da vida.



Túmulo de Boltzmann em Viena
Fonte: <https://pt.wikipedia.org>.

No dia 5 de setembro de 1906, o mundo perdeu Ludwig Boltzmann, um dos maiores físicos teóricos da história. Segundo Dahmen (2006), os últimos anos de Boltzmann foram difíceis. Sua saúde física e mental estava fragilizada, em parte pelo ritmo intenso de trabalho e pelas exaustivas viagens aos Estados Unidos. Mais do que isso, ele carregava o peso de uma comunidade científica ainda dividida em relação às suas ideias. Muitos ainda resistiam à ideia de aplicar estatística à física — algo hoje considerado fundamental.

A lápide de Boltzmann traz gravada sua famosa equação da entropia, $S = k \cdot \log W$, símbolo eterno de seu legado. A morte de Boltzmann por suicídio não apagou sua obra; pelo contrário, suas ideias se tornaram pilares da física moderna, demonstrando que a ciência também é feita de coragem, persistência e humanidade.

Até aqui, falamos muito sobre Termodinâmica! Pois saiba que ela é uma das teorias mais sólidas e confiáveis da Física (Kapral, 2008). Graças às suas leis, conseguimos entender com precisão como funcionam vários sistemas ao nosso redor — de motores a panelas de pressão —, sempre partindo da ideia de que tudo está em equilíbrio.

Mas... e os sistemas vivos? Como explicar algo tão dinâmico quanto um organismo que respira, se alimenta, se move e se adapta o tempo todo? Aí a história muda.

Ao contrário dos sistemas fechados e previsíveis, os seres vivos dependem de trocas constantes de energia e matéria com o ambiente. Eles vivem em movimento e esse movimento não tem volta, ou seja, é irreversível. Por isso, para entender a vida, precisamos olhar além da termodinâmica tradicional: precisamos entender o que acontece fora do equilíbrio.

5.1 A Transição do Equilíbrio para os Processos Irreversíveis

Mas para entender os sistemas vivos — que vivem em movimento, trocando energia o tempo todo — foi preciso dar um passo além da Termodinâmica Clássica. Foi daí que surgiu a chamada Termodinâmica dos Processos Irreversíveis. Essa nova abordagem veio justamente pra investigar sistemas fora do equilíbrio, usando modelos mais realistas que dão conta da complexidade da natureza (Wei, 1966).

O ponto de partida dessa transição é estudar sistemas que ainda estão perto do equilíbrio, onde dá pra usar a chamada termodinâmica linear. Nela, a gente consegue relacionar as forças que "empurram" os processos (como gradientes de temperatura ou concentração) com os fluxos que eles causam (como calor, matéria ou carga elétrica), tudo de forma proporcional (Yin, 2016).

E é aí que entra um conceito bem interessante: o balanço da entropia. Inspirado na hidrodinâmica, ele divide a variação total da entropia (dS) em duas partes:

$dS = diS + deS$

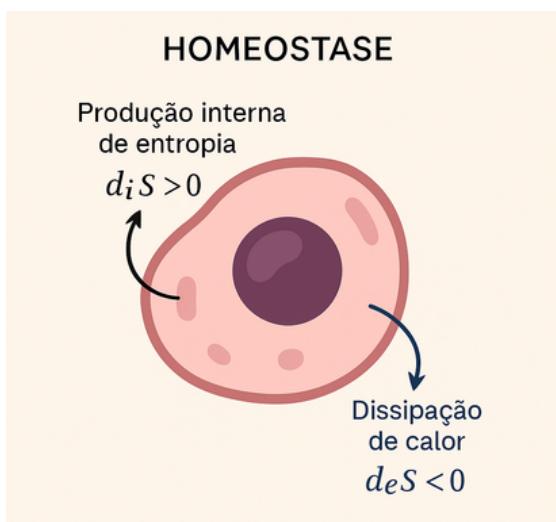
Onde:

diS é a entropia gerada dentro do sistema por processos irreversíveis como atrito, reações químicas ou dissipação de energia;
 deS é o fluxo de entropia trocado com o ambiente — pode ser entrada ou saída de calor, por exemplo.

A Segunda Lei da Termodinâmica nos lembra que a entropia interna sempre aumenta ($diS > 0$). Já o fluxo com o ambiente (deS), pode ser tanto positivo quanto negativo — depende se o sistema está ganhando ou perdendo calor. Mas o total (dS) nunca pode ser negativo, ou seja, o processo não anda "pra trás".

Um exemplo super claro disso é o de uma célula viva em homeostase:

- I) Ela produz entropia internamente por causa do metabolismo ($diS > 0$);
- II) Ao mesmo tempo, dissipava calor para o ambiente ($deS < 0$);
- III) Mas no final das contas, dS continua maior ou igual a zero, respeitando a Segunda Lei.



Balanço de entropia em uma célula viva.
Fonte: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

Capítulo 5 A Termodinâmica Fora do Equilíbrio

Esse equilíbrio entre produzir entropia e dissipá-la é justamente o que permite que sistemas complexos se mantenham organizados, mesmo sendo irreversíveis. E é aí que a Termodinâmica dos processos Irreversíveis começa a nos mostrar que o caos, às vezes, também pode sustentar a ordem.

5.2 Dissipação, Negentropia e a Flecha do Tempo

Agora que a gente já entendeu que nem tudo na natureza fica em equilíbrio, vamos dar mais um passo e olhar para onde as coisas realmente acontecem: os processos irreversíveis. Sabe aquele momento em que o tempo parece andar só pra frente e o calor vai se espalhando sem volta? Pois é, estamos falando disso.

Quando o sistema não está em equilíbrio, aquela história de entropia constante (o famoso $dS = 0$) não vale mais. Nesse cenário, o tempo entra em cena com força total e a gente começa a olhar para a taxa de produção de entropia – que é só um nome mais técnico para como a desordem vai aumentando ao longo do tempo. Essa taxa é representada por σ (sigma). E tem mais: se a gente multiplica essa taxa pela temperatura, temos a função de dissipação representada por Φ (f_i). Ela mostra quanta energia está sendo perdida em formas que não conseguimos mais aproveitar, como o calor gerado por atrito ou por uma resistência elétrica. Ou seja, se o sistema é irreversível, a entropia aumenta lá dentro mesmo e não tem escapatória – a dissipação é parte do pacote. Pensa em um motor: ele transforma energia em trabalho útil, mas uma parte vira calor e vai embora. Aumenta a entropia e pronto – nada de voltar ao que era antes.

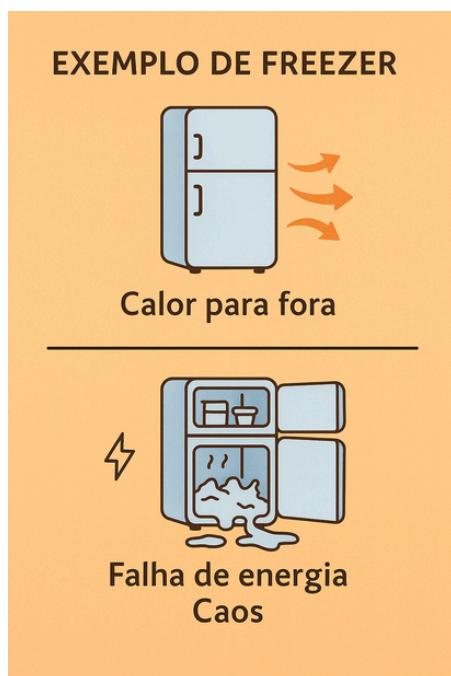
Mas aí vem um ponto superinteressante. O físico Erwin Schrödinger, sim, o do gato famoso, falou de um conceito chamado negentropia. Parece o contrário da entropia, né? E de certa forma, é mesmo. Ele observou que os seres vivos, como eu e você, conseguem manter a ordem dentro de si (nossa corpo funcionando direitinho) ao custo de jogar desordem (calor, resíduos, CO_2) pro ambiente. Nós importamos energia organizada (alimentos, luz solar, etc.) e exportamos bagunça.



Erwin Schrödinger (1887-1961)
Fonte: <https://universoracionalista>

Capítulo 5 A Termodinâmica Fora do Equilíbrio

Quer um exemplo que tá aí na sua casa? Um freezer. Ele mantém tudo geladinho e organizadinho dentro dele, mas precisa de energia elétrica pra isso. E o que ele faz? Joga o calor pra fora! Quando falta energia, o freezer para e a ordem interna vai embora rapidinho – tudo derrete e o caos toma conta.



Parte superior: Freezer funcionando – energia elétrica mantém tudo organizado ao expulsar o calor para fora. Parte inferior: Falta de energia – o sistema entra em colapso, os alimentos derretem e o caos (alta entropia) se instala.

Fonte: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

Esse tipo de sistema, que se mantém organizado mesmo fora do equilíbrio, é chamado de estado estacionário fora do equilíbrio. Parece complicado, mas não é: mesmo gerando entropia internamente ($dS > 0$), o sistema consegue manter sua entropia total constante ($dS/dt = 0$), desde que a energia continue entrando e saindo numa boa. Isso aparece em vários fenômenos do nosso dia a dia, como:

- Quando tem calor passando de um corpo quente pra um frio;
- Quando uma substância vai se espalhando num líquido ou gás;
- Ou quando há umidade se movimentando de um lugar pra outro.

Capítulo 5 A Termodinâmica Fora do Equilíbrio



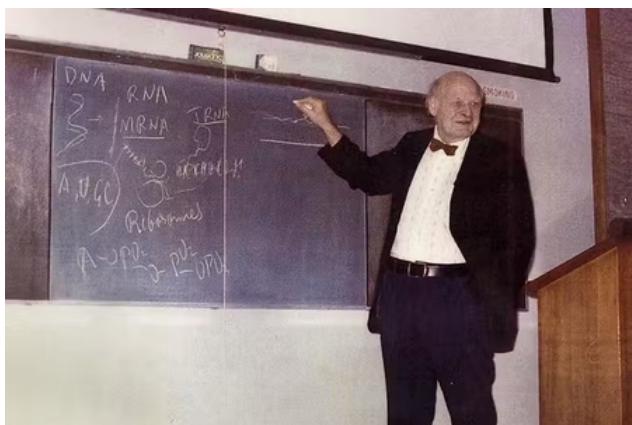
Lars Onsager (1903-1976)
Fonte: <https://pt.wikipedia.org>

O físico e químico norueguês Lars Onsager fez descobertas importantes sobre os sistemas fora do equilíbrio. Em 1931, ele formulou relações matemáticas que conectam os parâmetros entre as partes internas e externas de um sistema, conhecidas como relações recíprocas.

As relações recíprocas de Onsager são fundamentais para os princípios da termodinâmica dos processos irreversíveis.

Agora, segura essa: em 1931, Lars Onsager publicou essa descoberta incrível, mas que só ganhou o devido reconhecimento depois da Segunda Guerra Mundial. Resultado? Em 1968, veio o merecido Prêmio Nobel de Química. E o mais curioso? Ele já tinha colocado isso no papel quase 40 anos antes!

Essa igualdade ficou conhecida como as relações recíprocas de Onsager, um marco fundamental na compreensão dos processos termodinâmicos fora do equilíbrio. Ela mostra que, se uma força gera um fluxo de outro tipo, o inverso também pode ocorrer com a mesma intensidade — uma simetria elegante e profunda da natureza!



Lars Onsager em sala de aula, compartilhando conhecimentos com entusiasmo e simplicidade.
Fonte: <https://observervoice.com/wp-content/uploads/2023/10/Lars-Onsager.jpg>

Capítulo 5 A Termodinâmica Fora do Equilíbrio

Depois disso, vários cientistas como Meixner, Casimir, De Groot e o brilhante Ilya Prigogine pegaram essa ideia e levaram muito mais longe. Eles perceberam que entender essa irreversibilidade era chave pra explicar como funcionam sistemas reais, especialmente os biológicos e abertos (aqueles que trocam energia e matéria com o meio).

E é aqui que a gente se encontra com um dos conceitos mais profundos da física moderna: a flecha do tempo. Prigogine mostrou que a irreversibilidade não é um erro, não é uma exceção. Ela é parte da essência do universo.

Graças à irreversibilidade, os sistemas podem:

- Evoluir,
- Mudar,
- Se organizar sozinhos,
- E até surgir vida – desde que tenham acesso a energia e matéria.

E isso nos leva ao conceito da Flecha do Tempo: O tempo tem direção. Ele anda pra frente junto com o aumento da entropia. E essa "flecha" que aponta o rumo da desordem também aponta o caminho da organização, da vida e da evolução.



Seta do tempo – representação visual da passagem irreversível do tempo, destacando a direção natural dos processos físicos e o aumento da entropia.

Fonte: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

Deixar o equilíbrio de lado não foi perder o rumo. Foi justamente descobrir um novo caminho – onde a termodinâmica se conecta com a vida, com a evolução e com o próprio tempo.

5.3 Fora do Equilíbrio, porém, Presente em Quase Tudo

A essa altura, talvez você já tenha notado uma coisa curiosa: os sistemas em equilíbrio são a exceção, não a regra. A verdade é que a maior parte do que acontece ao nosso redor – e dentro da gente também – está fora do equilíbrio. E isso não é ruim. Muito pelo contrário: é justamente essa distância do equilíbrio que permite que a vida aconteça, que as coisas mudem, evoluam, se movimentem.

Na realidade, a maioria dos fenômenos naturais e tecnológicos ocorre em condições que estão longe desse estado idealizado.

Estar fora do equilíbrio significa que o sistema está em constante transformação, com fluxos contínuos de energia e matéria entrando e saindo. Pense, por exemplo, no sangue circulando pelo corpo humano, no vento soprando sobre uma paisagem ou nas reações químicas que ocorrem no interior de um motor. Esses sistemas não estão parados; eles se mantêm dinamicamente ativos, e é justamente isso que caracteriza o domínio da termodinâmica fora do equilíbrio.



Figura 5.2 — Esquema de um rio, com setas indicando o fluxo da água, e um gráfico ao lado mostrando que o volume de água em um ponto permanece constante no tempo.

Fonte: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

Na termodinâmica clássica, processos são muitas vezes tratados como reversíveis, isto é, idealmente poderiam ocorrer nos dois sentidos sem perdas.

Capítulo 5 A Termodinâmica Fora do Equilíbrio

Na prática, entretanto, os processos reais são irreversíveis. Isso significa que há dissipação de energia, como ocorre no atrito, na transferência de calor entre corpos com temperaturas diferentes ou em reações químicas que liberam calor. Nesse contexto, o retorno ao estado anterior nunca é completo e sempre há perda de energia útil.

Essa irreversibilidade é uma marca dos sistemas não equilibrados e está relacionada a fenômenos fundamentais como a flecha do tempo, o envelhecimento dos sistemas, o funcionamento de motores e os processos bioquímicos em células vivas.

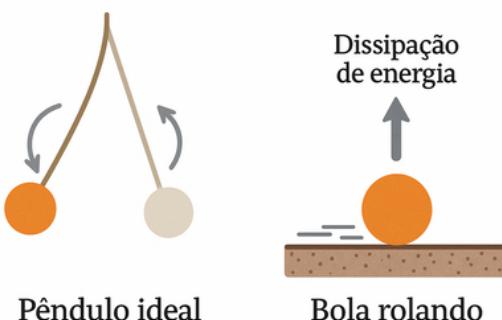


Figura — Comparação entre um pêndulo ideal (movimento reversível) e uma bola rolando sobre superfície áspera (movimento irreversível, com dissipação de energia).

Fonte: Imagem criada por IA (Gemini, 2025)

Entender essa perspectiva é aproximar-se de uma ciência mais fiel à realidade: complexa, dinâmica e em constante transformação. Nessa abordagem, o comportamento dos sistemas não é sempre previsível ou linear. Pequenas variações podem levar à grandes mudanças — e é aí que entra o conceito de caos, não como desordem completa, mas como uma forma sensível e complexa de organização típica de sistemas que operam longe do equilíbrio.

A termodinâmica fora do equilíbrio nos convida a reconhecer que a vida, o clima, os fluxos químicos e até a evolução das estrelas seguem trajetórias irreversíveis, mas estruturadas, muitas vezes descritas por padrões emergentes. É nesse cenário, entre a ordem e o caos, que os sistemas naturais encontram sua forma de existir e persistir.

Assim, ao nos afastarmos do ideal de equilíbrio estático, abrimos espaço para compreender o mundo como ele realmente é: vivo, pulsante e surpreendente — sustentado por fluxos, transformações e pela inevitável passagem do tempo.

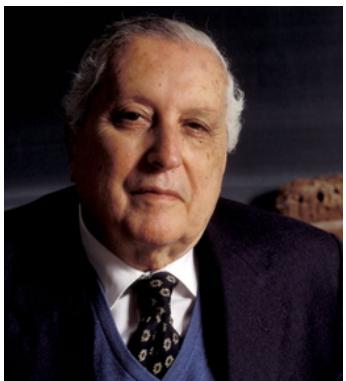
Capítulo 6

Ilya Prigogine: O Cientista que Entendeu a Ordem no Caos

Você já se perguntou como a vida segue em frente mesmo quando tudo parece estar em completa desordem? Como é que, no meio do caos, uma célula continua funcionando, uma planta cresce ou uma ideia nova surge? Pois é, esse capítulo vai te apresentar um cientista que mudou a forma como pensamos sobre tudo isso. O nome dele é Ilya Prigogine, um pensador que ousou afirmar que a desordem também pode ser criativa e que o caos, longe de ser um problema, é muitas vezes o ponto de partida para a vida acontecer.

6.1 Um Começo em Meio ao Caos

Ilya Prigogine nasceu em 1917, em um período nada tranquilo: a Revolução Russa estava pegando fogo. Por causa disso, sua família teve que deixar o país e foi parar primeiro na Alemanha e depois na Bélgica, onde ele cresceu e estudou. Já dá pra ver que ele começou a vida no meio da turbulência, né?



Ilya Prigogine (1917-2003)

Fonte: <https://images.lecho.be/view>.

O pai dele era engenheiro químico — ou seja, a ciência estava presente em casa. Mas, ao contrário do que se espera, Prigogine não se encantou de cara por esse caminho. Na verdade, o que brilhava os olhos dele eram outras áreas: história, arqueologia... e até música! Ele tocava piano e tinha um olhar curioso pra tudo. Isso fez dele um cientista diferente: alguém que enxergava conexões entre assuntos muito distintos.

Na adolescência, um filósofo francês chamado Henri Bergson entrou no seu radar. Foi por causa da ideia de “Evolução Criativa”, que defendia um tempo fluido, cheio de possibilidades e não algo fixo e mecânico, como a ciência clássica acreditava.

Capítulo 6 Ilya Prigogine: O Cientista que Entendeu a Ordem no Caos

Essa influência mexeu com Prigogine de verdade. Ele começou a questionar a ideia de que o mundo era uma engrenagem previsível, como na física de Newton. E aí nasceu uma das grandes paixões da vida dele: o tempo.

Com apenas 20 anos, ele já publicava artigos sobre temas cabeludos, como causalidade, determinismo e mecânica quântica. E adivinha? O tempo estava sempre no meio das discussões.

Depois, no doutorado, Prigogine decidiu encarar uma área que muita gente evitava: a termodinâmica dos fenômenos irreversíveis. Em vez de estudar sistemas em equilíbrio (aqueles que não mudam), ele focou nos que estão sempre mudando — como quando a gente mistura café com leite. O resultado não volta atrás, certo? Esse tipo de transformação era visto com desconfiança por muitos cientistas da época.

Mas Prigogine apostou que ali havia algo essencial para entender a vida e a complexidade do mundo. E ele estava certíssimo.

6.2 O Dia em que a Ciência Aplaudiu o Caos

Padrões que surgem do nada, redemoinhos na pia, formas que aparecem em líquidos e cristais... Essas “organizações espontâneas” sempre encantaram Prigogine. Lá nos anos 1960, trabalhando entre os Estados Unidos e a Europa, ele começou a desenvolver modelos matemáticos que explicavam como isso era possível. A resposta? Estava no comportamento de sistemas abertos, longe do equilíbrio e ele chamou esse fenômeno de estruturas dissipativas.

Mas calma! Ainda não vamos mergulhar fundo nesse conceito (isso fica para o próximo capítulo). Por enquanto, o que importa é entender o impacto dessa ideia.

O que Prigogine provou é que sistemas que trocam energia e matéria com o ambiente — como o nosso corpo, por exemplo — podem manter sua organização e até se tornar mais complexos, mesmo fora do equilíbrio. Ele mostrou que o caos não era desordem pura, mas um campo fértil para o surgimento de novas formas, padrões e vida.

Esse pensamento desafiava a física clássica, que acreditava que tudo caminhava, inevitavelmente, para o equilíbrio e a desordem (a famosa entropia). A teoria dele virou um divisor de águas.

Capítulo 6 Ilya Prigogine: O Cientista que Entendeu a Ordem no Caos

Pra entender a base do que ele propôs, imagine que temos uma variável x que representa o estado do sistema e o tempo t . A mudança ao longo do tempo pode ser descrita por:

$$f(x) = \frac{dx}{dt}$$

Parece simples, né? Mas a beleza está justamente aí. A função $f(x)$ representa as forças que mudam o sistema e o que Prigogine mostrou é que, em certas condições, o sistema encontra uma forma de se reorganizar sozinho — criando estrutura, complexidade e até comportamento ordenado, quando o esperado seria a bagunça total.

A comunidade científica demorou um pouco para aceitar essas ideias tão fora da curva. Mas o reconhecimento veio e veio em grande estilo. Em 1977, Prigogine recebeu o Prêmio Nobel de Química — um marco histórico. Não era apenas um prêmio pessoal. Era como se a ciência dissesse: “Sim, o caos também tem valor. A vida não é só ordem; ela é transformação, instabilidade, criação.”



Ilya Prigogine recebendo o Prêmio Nobel de Química em 1977 das mãos do Rei Karl XVI Gustav.
Fonte: <https://www.researchgate.net/publication>

Capítulo 6 Ilya Prigogine: O Cientista que Entendeu a Ordem no Caos

O Nobel de Prigogine foi uma vitória da ousadia. Foi o momento em que a Termodinâmica se abriu para o mundo real — o mundo das florestas que crescem, dos corpos que vivem, dos rios que correm. Um mundo onde a ordem nasce da instabilidade e onde a vida se alimenta justamente do movimento.



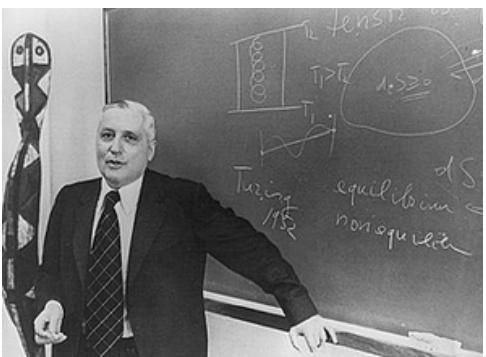
A recepção para a qual o Rei Balduíno e a Rainha Fabíola convidaram três vencedores do Prêmio Nobel belga (na época, em 1977): Albert Claude, Christian de Duve e Ilya Prigogine.

Fonte: <https://www.lecho.be/culture/general/ilya-prigogine>

Depois disso, Prigogine publicou livros ao lado de cientistas como Paul Glansdorff, fundou centros de pesquisa e expandiu sua teoria para áreas como a biologia, cosmologia e até as ciências sociais.

Em 1989, foi nomeado visconde da Bélgica, um título de honra raríssimo reservado a mentes que transformam a forma como enxergamos a realidade.

Ele faleceu em 2003, mas seu legado continua vivo toda vez que estudamos sistemas complexos, toda vez que olhamos para o caos e conseguimos enxergar nele um sopro de ordem.



Professor Ilya Prigogine em aula na Universidade Livre de Bruxelas, explicando conceitos ao quadro.

Fonte: <https://pt.wikipedia.org/>

Capítulo 7

Estruturas Dissipativas: Como a Ordem Surge do Caos

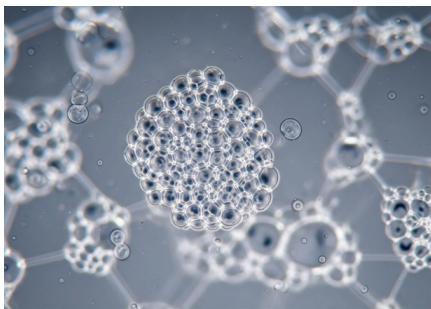
Prepare-se, porque agora a gente entra numa parte surpreendente da termodinâmica! Sabe quando tudo parece uma bagunça, mas de repente surge um padrão, uma organização inesperada? Pois, é disso que trata a teoria das estruturas dissipativas, criada por Ilya Prigogine entre as décadas de 1960 e 70. Ele mostrou que, mesmo em sistemas abertos e longe do equilíbrio, pode surgir uma ordem espontânea.

7.1 Quando o Caos se Organiza

A ideia é a seguinte: quando um sistema está trocando energia e matéria com o ambiente, ele pode passar de um estado aparentemente caótico para um padrão organizado. Prigogine chamou isso de "estrutura dissipativa".

Imagine um sistema aberto — como uma panela no fogo, que troca calor e matéria com o ambiente — e que está longe do equilíbrio, ou seja, não está “calmo” e estável. Segundo Prigogine, esses sistemas podem se organizar sozinhos, criando estruturas ordenadas no meio do que parecia ser uma bagunça. Por isso o nome “dissipativas”: eles dissipam energia, produzem entropia (uma medida de desordem), mas ainda assim conseguem manter uma organização por um tempo.

Ou imagine a água com sabão, onde as moléculas de sabão se juntam espontaneamente para formar pequenas “bolinhas” chamadas micelas.



A dinâmica das micelas em água com sabão é um exemplo de estrutura dissipativa: em um fluxo constante, elas se auto-organizam e se desorganizam continuamente.

Antes, as moléculas estão todas espalhadas, bagunçadas. Quando a concentração de sabão atinge um valor crítico, elas se organizam em micelas — estruturas que só existem porque há um fluxo constante de moléculas entrando e saindo. Isso é uma estrutura dissipativa em ação!

7.2 A Dança das Bifurcações

Vimos que as flutuações, a auto-organização e o caos atuam juntos para permitir que a natureza crie ordem a partir do caos — especialmente em sistemas abertos e longe do equilíbrio. Mas, quando essas flutuações crescem demais, o sistema pode atingir um ponto decisivo em que até pequenas perturbações são capazes de mudar completamente seu comportamento.

É aí que entra um conceito fascinante: a bifurcação. Ela ocorre quando o sistema atinge um ponto crítico de instabilidade e, a partir daí, pode seguir por caminhos diferentes, dependendo das flutuações que o influenciem. Esses caminhos podem levar tanto a um estado mais ordenado quanto a uma configuração ainda mais caótica.

A Figura 1 (abaixo) ilustra um esquema de bifurcação em um sistema químico não linear, mostrando como a instabilidade pode abrir portas para novas possibilidades de organização.

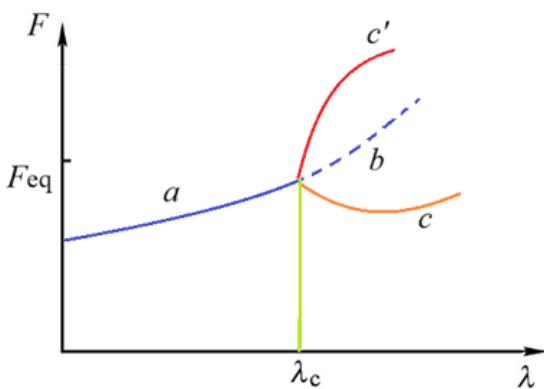


Figura 1. Diagrama esquemático de bifurcação de um sistema químico não linear.

Fonte do autor

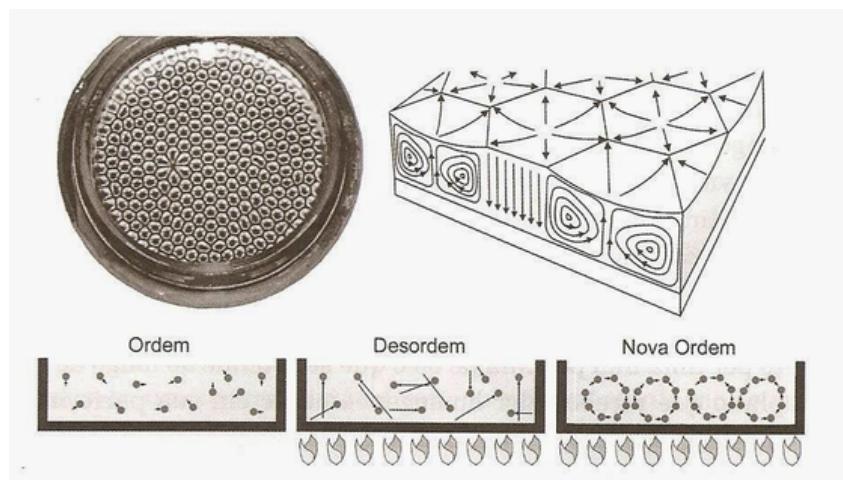
Neste gráfico, a ordenada F representa uma função de estado do sistema e a abscissa λ representa um parâmetro que servisse para acompanhar o desdobramento da reação, o tempo, por exemplo.

O ponto crítico $\lambda = \lambda_c$ é o marco da transição. Esse ponto representa o que Prigogine descobriu o que seriam as bifurcações, ou seja, dependendo das condições de energia do meio e do processo o sistema teria duas possibilidades, cujo caminho seguido seria determinado pelas flutuações da energia do sistema juntamente com a entropia. É o que acontece como veremos adiante em processos químicos oscilantes.

Capítulo 7 Estruturas Dissipativas: Como a Ordem Surge do Caos

Esse comportamento — quando um sistema pode seguir por diferentes trajetórias a partir do mesmo ponto — é o que chamamos de fenômeno de bifurcação. E o mais interessante? Ele pode ocorrer em vários níveis e contextos: de reações químicas à processos biológicos, sociais e até ecológicos.

Antes da bifurcação, o sistema costuma exibir alta simetria: tudo se comporta de forma homogênea e previsível. Mas, ao passar pelo ponto crítico, essa simetria é quebrada e é justamente essa quebra que permite o surgimento de uma nova ordem.



Células de Bénard que se formam em uma camada de óleo de silicone aquecida.
Fonte: <https://instabilidadesveladas.blogspot.com/2014/04/celulas-de-rayleigh-benard.html>

Um exemplo clássico e visualmente marcante desse tipo de comportamento é o das células de Bénard — estruturas hexagonais que surgem numa camada de líquido aquecida entre duas placas. Em vez de uma mistura caótica de moléculas, o que se observa, acima de certo ponto crítico de temperatura, é um padrão ordenado que só se forma devido à flutuações amplificadas fora do equilíbrio térmico. Esse ponto de transição é uma bifurcação a partir da qual o sistema pode evoluir para diferentes formas organizadas ou não (Luisi, 2013).

7.3 A Reação que Mudou Tudo

Agora que entendemos como um sistema pode mudar de rumo por causa de pequenas perturbações, fica mais fácil compreender o próximo passo dessa jornada: o surgimento de padrões oscilatórios surpreendentes que desafiaram até os cientistas mais experientes. E é aí que entra uma das descobertas mais intrigantes da química moderna: a famosa reação de Belousov-Zhabotinsky, nomeada em homenagem aos seus dois descobridores.



Boris P. Belousov (1893–1976)
Fonte: <https://upload.wikimedia.org>



Anatol Zhabotinsky (1938–2008)
Fonte: <https://media.springernature.com>

Durante muito tempo, ela foi vista como uma anomalia. Afinal, como uma reação química poderia oscilar ou formar padrões visuais? Foi com Prigogine que entendemos que esse comportamento era, na verdade, característico de um sistema longe do equilíbrio se organizando por conta própria. A famosa "ordem no caos".

Esses exemplos nos mostram algo fundamental: os sistemas vivos, as cidades, o clima e até o universo, funcionam muitas vezes longe do equilíbrio. E é exatamente aí, nesse jogo entre energia, flutuação e instabilidade que a vida encontra espaço para emergir. Prigogine não apenas explicou isso cientificamente, mas abriu uma nova janela para pensarmos o mundo com mais complexidade e esperança.

No próximo capítulo, vamos ver mais de perto os detalhes das estruturas dissipativas: como se formam, como funcionam e por que são tão importantes para entender a vida e o universo em constante transformação.

Capítulo 8

As Fascinantes Reações Oscilantes

Chegou a hora de explorarmos um tema que virou a cabeça de muita gente na comunidade científica e que continua fascinando até hoje: as reações oscilantes.

Essas reações químicas são tudo, menos convencionais. Por muito tempo, foram recebidas com ceticismo. Afinal, como poderia uma reação química "pulsar", mudar de cor sozinha, se repetir em ciclos quase como se estivesse "viva"? Isso parecia contrariar a lógica da química clássica, acostumada com processos que vão de um ponto A a um ponto B — e pronto.

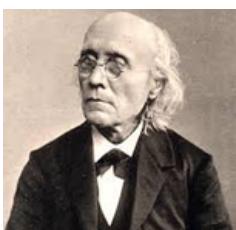
Mas as reações oscilantes não seguem esse roteiro. Elas fogem do equilíbrio, geram padrões temporais e espaciais e se comportam de maneira surpreendente, como se tivessem um ritmo próprio. Por isso, são um dos exemplos mais marcantes da termodinâmica fora do equilíbrio — aquele mundo que vimos nos capítulos anteriores, onde flutuações, auto-organização e até o caos determinístico entram em cena.

Neste capítulo, vamos entender como essas reações funcionam, qual sua história e por que elas se tornaram um marco na ciência moderna. Prepare-se para mergulhar num universo onde a química dança literalmente.

8.1 História e Primeiros Desafios das Reações Oscilantes

A história das reações oscilantes é mais antiga do que se imaginava! Embora os primeiros trabalhos publicados que ganharam mais visibilidade datem por volta de 1900, a pesquisa moderna revela precursores ainda mais remotos.

Imagine a surpresa ao descobrir que, já em 1828, Gustav T. Fechner (1801-1887) forneceu o primeiro relato sobre sistemas químicos oscilantes através de uma fascinante célula eletroquímica (Kiprijanov, 2016). Um pioneiro esquecido!



Gustav T. Fechner (1801-1887)
Fonte: <https://www.google.com/url>

Capítulo 8 As Fascinantes Reações Oscilantes

No final do século XIX e início do século XX, outros cientistas começaram a notar fenômenos que desafiavam a linearidade esperada:

1896

Raphael E. Liesegang descreveu os chamados "Anéis de Liesegang", padrões rítmicos que se formam em géis, um precursor visual de oscilações espaciais.

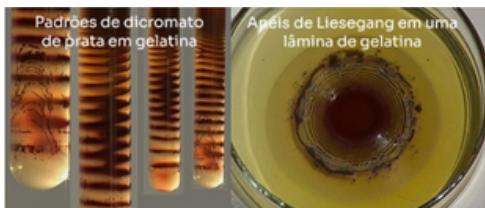


Figura: Padrões de precipitação periódica: bandas de $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (esquerda) e anéis de Liesegang (direita) formados em gelatina, ilustrando auto-organização química em sistemas fora do equilíbrio
Fonte: <https://malagabay.wordpress.com/wp-content/uploads>

1899

Wilhelm Ostwald relatou que a taxa de dissolução do cromo em ácidos apresentava oscilações periódicas, antecipando a formalização dessas ocorrências.

1903

Georg Bredig publicou observações sobre a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, que também apresentava comportamentos não lineares.

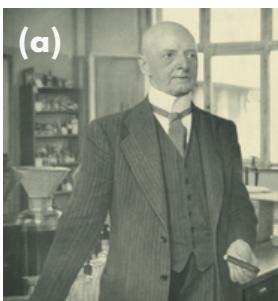


Figura: (a) Raphael E. Liesegang (1869-1947), (b) W. Ostwald (1853-1932) e (c) Georg Bredig.
Fonte: <https://wikipedia>

Capítulo 8 As Fascinantes Reações Oscilantes

Inicialmente, a crença dominante era que essas oscilações só poderiam ocorrer em sistemas heterogêneos (com diferentes fases, como sólido-líquido). A ideia de que poderiam acontecer em meios homogêneos (onde tudo está na mesma fase, como uma solução líquida) parecia impossível, quase uma heresia científica.



Alfred J. Lotka (1880-1949)

Fonte: <https://wikipedia>

Foi só em 1910 que Alfred J. Lotka desafiou essa visão. Com a sua perspicácia, observou e modelou oscilações em espécies intermediárias em sistemas homogêneos, resultantes da complexa cinética dessas reações (Martins, 2013). Suas propostas de modelos cinéticos foram importantes para compreender que a oscilação era inerente à própria dinâmica das reações. A ousadia de Lotka abriu caminho para a primeira confirmação experimental.

Em 1921, William C. Bray fez uma descoberta monumental: a primeira reação química oscilante homogênea documentada! Era uma reação catalítica de iodato na decomposição da água oxigenada (De Jesus, 2018). Contudo, a interpretação de Bray foi contestada por muitos de seus contemporâneos e o impacto dessa descoberta foi limitado na época.



William C. Bray (1879-1946)

Fonte: <https://wikipedia>

Ainda assim, o legado de Bray continuou. Em 1931, H. Liebhafsky, aluno de Bray, aprofundou os estudos nesse oscilador. Ele descobriu que o sistema Bray-Liebhafsky (BL) consistia em duas reações autocatalíticas acopladas e uma decomposição unimolecular, gerando oscilações sustentáveis (De Jesus, 2018). Esse sistema forneceu uma base experimental para entender como uma substância pode catalisar sua própria formação, um mecanismo chave para a oscilação.

Capítulo 8 As Fascinantes Reações Oscilantes

Apesar desses avanços, as ideias não foram imediatamente aceitas. Muitos cientistas da época questionavam as descobertas, duvidando da possibilidade dessas oscilações e das explicações dadas para elas. Esse cenário mostra como novas ideias científicas muitas vezes enfrentam ceticismo, especialmente quando parecem desafiar leis estabelecidas, como a Segunda Lei da Termodinâmica.

8.2 A Revolução Belousov-Zhabotinsky e o Reconhecimento Científico

Um marco fundamental para o estudo das reações oscilantes aconteceu no início da década de 1950 com Boris Belousov, um químico que, ao investigar os processos do ciclo do ácido cítrico, observou algo inesperado: uma solução contendo ácido cítrico, bromato de potássio e cério apresentava mudanças periódicas de cor, alternando entre o amarelo e o incolor por quase uma hora. Essa reação parecia violar a Segunda Lei da Termodinâmica, o que gerou forte resistência quando ele tentou publicar seus resultados.



Boris Pavlovich Belousov tirada em sua mesa

Fonte: <https://woosterdigital.org/BZ-history/items/show/147>

A rejeição inicial da comunidade científica não foi o fim da história. O trabalho de Belousov só ganhou o devido reconhecimento alguns anos depois, especialmente graças ao seu aluno Anatol Zhabotinsky.

Capítulo 8 As fascinantes Reações Oscilantes

Entre 1961 e 1964, Zhabotinsky focou em decifrar o complexo mecanismo da reação. Ele não só conseguiu esclarecer o esquema do primeiro ciclo oscilatório, como também aprimorou a receita original de Belousov, substituindo o ácido cítrico pelo ácido malônico. O mais notável: Zhabotinsky não enfrentou as mesmas dificuldades para publicar seus resultados preliminares em 1964! Uma possível explicação, segundo historiadores, é que ele optou por revistas biológicas, menos presas aos dogmas termodinâmicos da química e física da época.

A descoberta de Zhabotinsky, uma variação da reação de Belousov, rapidamente ganhou fama como a Reação de Oscilação Belousov-Zhabotinsky (BZ), tornando-se uma experiência de laboratório fascinante e um modelo para o estudo da auto-organização (Mazalla Jr., 1978).



Reação B-Z

Fonte: <https://prismcientifico.wordpress.com>

No passado, a falta de espaço para as oscilações na comunidade científica (que se baseava em leis determinísticas) dificultava a acessibilidade de muitos trabalhos. No entanto, a partir dos anos 60, as reações oscilantes ganharam notoriedade. Pesquisas comprovaram que a termodinâmica precisaria passar por um processo de transformação, incorporando em seu contexto a capacidade de organização da natureza em meio à desordem (Dos Santos, 2021).

Capítulo 8 As Fascinantes Reações Oscilantes

A Reação de Belousov-Zhabotinsky, em retrospectiva, é um marco. Ela não apenas confirmou experimentalmente as hipóteses da termodinâmica fora do equilíbrio de Ilya Prigogine, mas também abriu as portas para uma compreensão mais profunda da auto-organização em sistemas biológicos, sociológicos e econômicos, que permanecem como temas importantes de pesquisa até hoje.

8.3 A Termodinâmica de Prigogine e a Reação B-Z: Quando a Química Cria Ordem no Meio do Caos

Agora que entendemos como a Reação de Belousov-Zhabotinsky foi descoberta, testada e reconhecida, é hora de olhar para o que ela nos ensina sobre o funcionamento profundo da natureza. Afinal, como pode uma simples mistura química — em vez de ir direto ao equilíbrio — começar a oscilar, formar padrões, criar ciclos de cor e comportamento?

A resposta não está apenas na química tradicional. Está na Termodinâmica fora do Equilíbrio, desenvolvida por Ilya Prigogine, um dos pensadores mais inovadores do século XX. Ele nos mostrou que a desordem, em vez de ser o fim inevitável de tudo, pode ser a condição para a emergência da ordem.

Como já falamos, a chave para compreender essas reações está no conceito de sistemas abertos — sistemas que trocam energia e matéria com o ambiente. Ao contrário de um sistema fechado (como um copo tampado), que tende ao equilíbrio e ao aumento da entropia até o fim do processo, os sistemas abertos podem manter-se em dinâmica constante. E mais: podem se organizar.

A Reação B-Z é um exemplo perfeito. Ela não se acomoda num fim calmo, mas entra em ciclos de transformação num tipo de “pulsação química”. Essas pulsações não surgem por acaso. Elas são resultado direto da energia sendo dissipada — como calor, como movimento molecular — enquanto o sistema continua alimentado. É essa dissipação contínua que dá origem às chamadas estruturas dissipativas.

Capítulo 8 As Fascinantes Reações Oscilantes

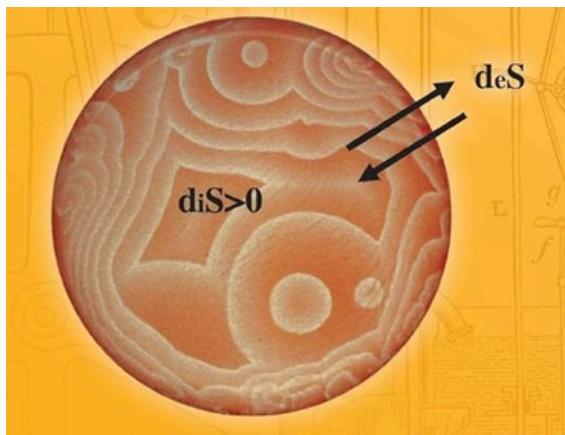


Figura 8.4.1 — Representação da Reação B-Z e os fluxos de entropia em um sistema aberto. A seta “ $diS > 0$ ” indica a produção de entropia dentro do sistema. Já a seta “ dS ” aponta para o fluxo total de entropia gerado pelo sistema mais o ambiente. Essa imagem, retirada da obra Modern Thermodynamics, simboliza visualmente os princípios que sustentam as ideias de Prigogine sobre ordem e dissipação.

Olhando para essa imagem, fica mais fácil entender a genialidade do modelo: em vez de a entropia ser apenas um “indicador de bagunça”, ela passa a ser o motor por trás da organização. A reação B-Z, como mostra a figura, está longe do equilíbrio. Ela gera entropia internamente ($diS > 0$), mas como o sistema continua interagindo com o ambiente, ele consegue manter um estado organizado. É a desordem interna que alimenta a ordem visível — uma inversão instigante e profundamente reveladora.

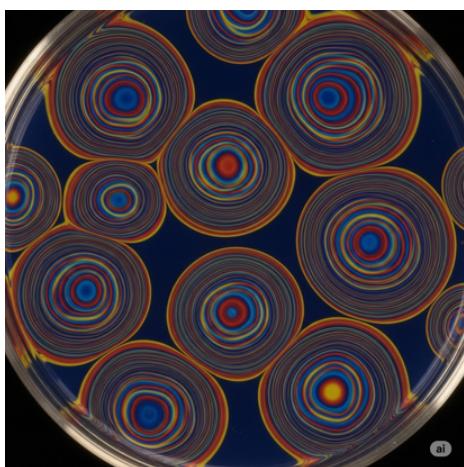
O interessante é que nada disso viola a Segunda Lei. Ao contrário, a entropia total do sistema e do ambiente ainda aumenta ($dS \geq 0$). A novidade trazida por Prigogine é que, dentro do sistema, há produção interna de entropia ($diS > 0$), mas isso não impede a organização — aliás, permite!

Esse equilíbrio entre desordem e ordem é o que torna essas reações tão fascinantes: quanto mais o sistema “dissipa” energia, mais ele pode gerar padrões organizados.

Capítulo 8 As Fascinantes Reações Oscilantes

O impacto disso vai muito além do laboratório. A Reação B-Z se tornou um modelo experimental para compreender auto-organização em biologia, formação de padrões em ecossistemas, ciclos econômicos e até redes sociais. Tudo que envolve sistemas complexos, abertos e dinâmicos pode, em algum nível, se beneficiar dessa visão.

Prigogine não nos deu apenas uma nova teoria científica. Ele nos deu uma nova maneira de olhar para a vida: não como algo que resiste à entropia, mas como algo que se constrói com ela. A Reação B-Z não é apenas uma curiosidade química. É uma metáfora viva do universo em movimento.



Reação de Belousov-Zhabotinsky (B-Z): Padrões oscilantes em uma ilustração gerada por inteligência artificial. Este exemplo clássico da química fora do equilíbrio revela a auto-organização dinâmica da matéria.

Finalizamos este capítulo (e este livro!) com uma ideia que ecoa na fronteira da ciência:

“É no longe do equilíbrio que a vida se faz possível.” — Ilya Prigogine

As reações oscilantes nos mostraram que a natureza não busca apenas a ordem estática, mas sim a harmonia dinâmica. A Reação B-Z não é o fim de uma história — é o começo de uma nova forma de entender a ciência: mais fluida, mais complexa, mais viva.

E você, professor, estudante ou curioso está convidado a continuar essa dança — onde cada oscilação é um passo em direção ao desconhecido e à descoberta.

Referências Bibliográficas

- CAVAGNOLI, Rafael. Breve História da Termodinâmica (I): Máquinas Térmicas e a Revolução Industrial. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 47, e20240367, 2025.
- CHANG, R.; OVERBY, J. Química. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- DE JESUS, C. H. Show de Química: aprendendo Química de forma lúdica experimental. 3. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2018.
- GIROLAMI, G. S. A Brief History of Thermoynamics, As illustrated by Books and People. *Journal Chemical Education*, 2020, 65, p. 298-311.
- GUEDES, I. F. Ciência e calor: considerações sobre a história da termodinâmica. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 1, 2006.
- J. O'CONNOR; EF ROBERTSON, 1998. Disponível: <https://mathshistory.st-andrews.ac.uk/Biographies/Boltzmann/> acessado em 21/06/2025
- KIPRIJANOV, Konstantin S. Chaos and beauty in a beaker: The early history of the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Ann. Phys. (Berlin)*, v. 528, n. 3–4, p. 233–237, 2016.
- ROSTIC, Milivoje M. 'Reflexões Principais' sobre 'Réflexions' de Sadi Carnot de 1824 e o Legado de 200 Anos. *Entropia*, vol. 27 (5), p. 502, 2025.
- LLOYD, J. T. Lorde Kelvin demonstrado. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 29, n. 4, p. 499–508, 2007. Disponível em: www.sbfisica.org.br
- LUISI, Pier Luigi. A emergência da vida: das origens químicas à biologia sintética. Tradução de Aurora Bernardini. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.
- MAZALLA JR., W. Reações Oscilantes: Revisão e Demonstração Experimental. Química Nova, 1978, p. 9-15.
- OESPER, R. E. (1955).Josiah Willard Gibbs. *Journal of Chemical Education*, 32(5), 267.doi:10.1021/ed032p267
- OLIVEIRA, Mário J. de. Reflexões de Sadi Carnot. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 46, e20240103, 2024.
- OPPERMAN, Álvaro. Conheça J. Willard Gibbs: o mais brilhante joão-ninguém. Superinteressante, [S. l.], [ano]. Disponível em: <https://super.abril.com.br/ciencia/josiah-willard-gibbs-o-mais-brilhante-joao-ninguem/>. Acesso em: 26 jun. 2025.

- PAIXÃO, C. M.; BARBOSA, J. L. James Prescott Joule e a equivalência entre trabalho e calor: experiências com o aparelho de Joule. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 31, n. 3, 2009.
- PRIGOGINE, I. *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures*. 1984
- RAMIREZ, A. C. La Máquina de Vapor y la Termodinámica. *Educación Química*, 1992, v. 3, p. 222-225.
- SANDLER, S. I., & WOODCOCK, T. G. *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. 2010.
- SCORZATO, M. A.; MARANDINO, M. A concepção de energia nos livros didáticos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 4, 2006.
- SOUZA, R. da S., SILVA A. P. B. da, ARAÚJO, T. S. James Prescott Joule e o equivalente mecânico do calor: Reproduzindo as dificuldades do laboratório. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 36, n. 3, 3309, 2014.
- STANLEY, H., & WOODCOCK, T. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2010.
- TAVARES, L. A. A. História da energia e sua importância para o ensino de Ciências. *Dissertação (Mestrado em Educação)* – PUC-SP, 2010..
- VASCONCELOS, S. M. R.; MARTINS, L. A. M. Sadi Carnot e a teoria do calórico: uma releitura de seu trabalho de 1824. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 30, n. 4, 2008.
- WEI, J. *IRREVERSIBLE THERMODYNAMICS IN ENGINEERING*. Industrial & Engineering Chemistry, 1966, 58(10), p. 55-60.
- WISNIAK, Jaime. Conservação de Energia: Leituras sobre as Origens da Primeira Lei da Termodinâmica. Parte I. Educ. quím., Cidade do México, v. 2, pág. 159-171, 2008. Disponível em <http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-893X2008000200013&lng=es&nrm=iso>. acesso em 23 jul. 2025.
- YIN, R. *Concept and Theory of Dynamic Operation of the Manufacturing Process. Theory and Methods of Metallurgical Process Integration*, 13–53, 2016.

A large, intense flame against a black background, serving as a dramatic backdrop for the text.

HUMBERTO NETO

@profhumbertoneto

