



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

WELLERSON FILLIPE SILVA DOS SANTOS

TERMODINÂMICA FORA DO EQUILÍBRIO:
considerações sobre os sistemas auto-organizados

Recife

2022

WELLERSON FILLIPE SILVA DOS SANTOS

**TERMODINÂMICA FORA DO EQUILÍBRIO:
considerações sobre os sistemas auto-organizados**

Monografia apresentada a coordenação do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado (a) em Química.

Orientador:
Prof. Dr. Luciano de A. Soares Neto

Recife

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S586t dos Santos, Wellerson Fillipe Silva
Termodinâmica fora do equilíbrio: Considerações sobre os sistemas auto-organizados / Wellerson Fillipe Silva dos Santos. - 2022.
53 f. : il.
- Orientador: Luciano de Azevedo Soares Neto.
Inclui referências.
- Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Licenciatura em Química, Recife, 2023.
1. Energia. 2. Entropia. 3. Ciclos. I. Neto, Luciano de Azevedo Soares, orient. II. Título

CDD 540

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

WELLERSON FILLIPE SILVA DOS SANTOS

TERMODINÂMICA FORA DO EQUILÍBRIO:
considerações sobre os sistemas auto-organizados

Aprovado em: 09 de junho de 2022.

Banca Examinadora

Prof^o Dr. Luciano de Azevedo

Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof^a Dr. Ivoneide Mendes

Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof^o Msc.. Marcos Barros
Instituto Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho aos meus pais. Que a senhora
encontre a cura, mamãe.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, e por me dar forças nessa longa jornada.

Aos meus familiares, especialmente os meus pais, Emerson e Rosali, e a minha avó materna, Tereza, por suas orações e ensinamentos. Obrigado por tudo.

Aos familiares mais distantes, pelas orações (também) e pela força.

À minha prima Evelly Sandy, que pra mim é “a irmã mais velha que eu nunca tive”. Obrigado pela amizade e pelo carinho.

Ao meu orientador, o profº dr. Luciano Azevedo pela orientação, feita com qualidade, profissionalismo e dedicação. Obrigado também por me ajudar na vida acadêmica.

Aos amigos do departamento de química que me ajudaram nessa jornada – Edinália Batista, Higo Henrique, Débora Paiva, Marília Cardoso, Karla Cristina e Rayane Gomes (os mais próximos). Obrigado por cada momento de conversa, atenção e companheirismo que vocês tiveram comigo. Não fazem ideia do bem que isso fez a mim. Deus abençoe!

Aos grandes amigos que cresceram comigo – Ronald Barbosa, Leonardo Carvalho, Lucas Felix e Carlos Alberto. Obrigado por cada conversa incrível que tivemos durante esses anos todos. Vocês são demais!

À minha grande amiga Aline Myrela. Obrigado por cada momento de conversa, “sustentado” por muita tapioca e momentos incríveis. Obrigado por cada conselho, encontro, refeição no RU, conversa descontraída, enfim, tudo (tudo mesmo – não são nove anos de companheirismo à toa). Você é incrível!

Aos professores que me auxiliaram bastante na graduação – Sandra Souza, Sueli Lima, Analice Lima, André Liesen, Bogdan Doboswelski, Kátia Freitas e Jandyson Santos. Obrigado pela ajuda, paciência e profissionalismo.

Ao meu grupo do estágio – Ana Maria (orientadora), Silvio Moura jr., Paulo Batista e Ackça Priscila, pela convivência e amizade. Obrigado também, Esther Lima. O(pouco) tempo de convívio já foi mais que suficiente para boas recordações.

RESUMO

Neste trabalho apresentamos um estudo sobre um tema muito pouco descrito nos livros de Química: A Termodinâmica Fora do Equilíbrio. Toda a Termodinâmica Clássica desenvolvida se baseia no “critério termodinâmico do equilíbrio”. Procuramos descrever os fundamentos da Termodinâmica Fora do Equilíbrio e realizamos em laboratório uma atividade experimental que só teve seu entendimento por conta do desenvolvimento dessa parte recente da Termodinâmica com o trabalho do Físico-Químico russo naturalizado belga Ilya Prigogine que inclusive lhe conferiu o Prêmio Nobel de Química de 1977.

Palavras-chave: Energia. Entropia. Ciclos.

ABSTRACT

In this work we present a study on a topic that is rarely described in Chemistry books: The Thermodynamics Out of Equilibrium. All the developed Classical Thermodynamics is based on the “thermodynamic criterion of equilibrium”. We sought to describe the fundamentals of Out-of-Equilibrium Thermodynamics and carried out an experimental activity in the laboratory that only had its understanding on account of the development of this recent part of Thermodynamics with the work of the Russian Physicist-Chemist, naturalized Belgian Ilya Prigogine, who awarded him the Nobel Prize in Chemistry. from 1977.

Keywords: Energy. Entropy. Cycles.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Guano no Equador.....	14
Figura 2. Benoit Paul Emile Clapeyron.....	20
Figura 3. Túmulo do Ludwig Boltzmann.....	25
Figura 4. A representação simplificada da entropia.....	27
Figura 5. Lars Osnager.....	30
Figura 6. Representação simplificada da reação oscilante BZ.....	35
Figura 7. Ilya Prigogine.....	38
Figura 8. Solução imediatamente após a formação.....	42
Figura 9. Solução após 3 minutos em contato com o ar.....	43
Figura 10. Solução após a adição de ácido malônico e 3 gotas de ferroína.....	44
Figura 11. Solção final após a adição de 6 gotas de ferroína.....	44
Figura 12. Solução final após a adição de 9 gotas de ferroína.....	45
Figura 13. Solução agitada mecanicamente.....	45
Figura 14. Solução final após a adição de 12 gotas de ferroína.....	46
Figura 15. Momento exato da oscilação.....	46

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1. Energia interna.....	17
Equação 2. Equação da entropia de Clausius.....	18
Equação 3. Entropia do universo.....	18
Equação 4. A relação do zero teórico (T).....	19
Equação 5. Relação entre o zero teórico e a entropia.....	19
Equação 6. Energia interna nula.....	19
Equação 7. Equação dos gases ideais (Clapeyron).....	20
Equação 8. Fator de compressão.....	21
Equação 9. Equação de van der Waals.....	21
Equação 10. Fator de compressão de van der Waals.	21
Equação 11. Equação de Redlick-Kwong.	21
Equação 12. Energia livre de Gibbs.....	22
Equação 13. Energia livre de Helmholtz.....	22
Equação 14. Relações do potencial químico.....	22
Equação 15. Equação do equilíbrio químico de gases (relação de C. Guldberg e P. Waage).....	23
Equação 16. Equação de Gibbs para o equilíbrio químico.....	24
Equação 17. Equação da constante de equilíbrio.....	24
Equação 18. Função velocidade média das partículas.....	24
Equação 19. Equação da entropia molecular.....	26

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	Objetivo geral.....	15
1.2	Objetivos específicos.....	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1	As leis da termodinâmica.....	16
2.1.1	A lei zero.....	16
2.1.2	A primeira lei.....	16
2.1.3	A segunda lei.....	17
2.1.4	A terceira lei.....	18
2.1.5	Outros tópicos importantes.....	19
2.1.5.1	Gás ideal.....	19
2.1.5.2	Gases reais.....	21
2.1.5.3	Energia livre.....	22
2.1.5.4	Potencial químico.....	22
2.1.5.5	Equilíbrio químico.....	23
2.2	Entropia estatística.....	24
2.2.1	A base teórica (mecânica estatística).....	24
2.2.2	A definição formal (Ludwig Boltzmann).....	25
2.3	Termodinâmica do não equilíbrio.....	27
2.3.1	Os primórdios (as primeiras noções de não linearidade).....	27
2.3.2	A teoria.....	28
2.3.3	Desdobramentos.....	30
2.4	Os sistemas auto-organizados.....	30
2.4.1	O pensamento sistêmico.....	30
2.4.1.1	Aplicação.....	32
2.4.2	Os padrões.....	33
2.4.2.1	Os hiperciclos e as reações químicas oscilantes.....	34
2.4.2.2	A contribuição de Alan Turing.....	35
2.4.3	Os seres vivos como estruturas dissipativas.....	37
3	METODOLOGIA.....	39
3.1	OBRAS PESQUISADAS.....	40

3.2 LIVROS DIDÁTICOS.....	40
3.3 EXPERIMENTO QUALITATIVO.	40
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.	48
i REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	50

1 INTRODUÇÃO

A revolução industrial do século XIX proporcionou o surgimento da Termodinâmica. Vários conceitos importantes foram formulados como a entalpia, a entropia, a energia interna e a energia livre. As inúmeras aplicações na química, física, biologia, engenharia, ciência dos materiais e até mesmo na medicina permitiram que a sociedade experimentasse uma evolução jamais vista na história. Tecnologias nas mais diversas áreas, produção de alimentos (naturais ou artificiais), meios de transporte de alta performance, produção de roupas cada vez mais leves, confortáveis e seguras para o meio ambiente, aparelhos eletrônicos cada vez mais tecnológicos e seguros, entre tantos exemplos.

Inicialmente, a termodinâmica visava estudar o comportamento das chamadas máquinas térmicas (PÁDUA, PÁDUA & SILVA, 2010). Os cientistas da época buscavam entender o funcionamento desses equipamentos, visando a melhoria da eficiência na conversão do calor em trabalho. A partir daí desenvolveu-se o que hoje chamamos de “Termodinâmica Clássica”, que se baseava no estudo do equilíbrio termodinâmico entre sistemas, daí o nome de “Termodinâmica do Equilíbrio”.

Definida pelo físico alemão Rudolf Clausius (PÁDUA, PÁDUA & SILVA, 2010), a entropia desempenha um papel central no estudo da espontaneidade dos processos. A Segunda Lei da Termodinâmica afirma que a entropia sempre aumenta nos processos espontâneos (CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013). Utilizando os trabalhos de Gibbs, Boltzmann relacionou a entropia com a desordem de um sistema, usando o gás perfeito (PÁDUA, PÁDUA & SILVA, 2010). No entanto, na natureza predominam os processos irreversíveis com a formação de estados extremamente ordenados. A célula de um ser vivo é extremamente organizada. A Termodinâmica do equilíbrio não tinha uma resposta para esse aspecto importante da natureza. Na natureza os processos acontecem preferencialmente em situações fora do equilíbrio termodinâmico.

A Termodinâmica Fora do Equilíbrio foi introduzida com a descoberta das “relações recíprocas” descobertas por Lars Onsager (Prêmio Nobel de Química de 1968) em 1931 (LUZZI, 2000), do Teorema da produção mínima de Entropia em 1945 e das Estruturas Dissipativas nos anos subsequentes. Prigogine aplicou com êxito a Termodinâmica fora do equilíbrio no estudo de diversos processos afastados do equilíbrio termodinâmico. Um desses casos envolve o conjunto de reações químicas extraordinárias, as reações oscilantes. Esse tipo

de reação não tinha explicação que fosse produzida com base na Termodinâmica do equilíbrio. Pensavam, inclusive, que situações como essas violavam a Segunda Lei da Termodinâmica (JESUS, 2013).

A Termodinâmica afastada do equilíbrio é, sem dúvida, o ponto primordial da explicação dos processos de auto-organização que, por sua vez, são fundamentais na compreensão do surgimento e desenvolvimento da vida como é conhecida (CAPRA, 2012). Isso foi verificado a partir da complexidade do universo, coisa que não poderia ser ignorada (muito menos calculada por métodos simplificados). A imensidão de partículas subatômicas permitiu aos cientistas descobertas extraordinárias em vários campos científicos, justamente por considerar a complexidade envolvida.

O estudo da termodinâmica, como um todo, trouxe ao mundo caminhos e inovações totalmente inesperadas nas respectivas épocas. Alguns exemplos foram:

a) A otimização da síntese inorgânica catalítica. No final do século XIX e início do século XX, a importância do nitrogênio como fertilizante era amplamente conhecida. Todavia, a disponibilidade na natureza era extremamente escassa. Por isso, os fazendeiros tinham que exportar guano (FIGURA 1), ou fezes de animais em decomposição (RIBEIRO, 2013). Isso impedia a expansão da agricultura, até que os alemães F. Haber e C. Bosch descobrissem o método de síntese catalítica da amônia. Para isso, eles usaram nitrogênio e hidrogênio moleculares em alta pressão (175 atm) e alta temperatura (550 °C). Para fins de catálise (ele usou o princípio de Le Chatelier), Haber usou o metal de transição ósmio. Depois disso, ele participou do processo de produção a nível industrial, revolucionando a agricultura no mundo inteiro (a produção chegava a 1 tonelada de amônia por dia) (ATKINS & JONES, 2012; RIBEIRO, 2013).



Figura 1: Guano no Equador.

b) O desenvolvimento da indústria automobilística. A superação da ideia do calórico (calor como um fluido) fez com que o entendimento do que é o calor de fato evoluísse (ALVES VARELA, 2006). Sadi Carnot descobriu que o comportamento dos gases era cíclico (o chamado “ciclo de Carnot”) (CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013). Em 1783, Laplace e Lavoisier introduziram a ideia de “calor específico”, trazendo como consequência o surgimento da teorização do calor como forma de energia (ALVES VARELA, 2006). Vários cientistas participaram do processo de organização das leis da termodinâmica (Helmholtz e Clausius, por exemplo), e Kelvin mediu a equivalência entre o trabalho e o calor (ALVES VARELA, 2006). Esses eventos permitiram o desenvolvimento das primeiras máquinas de combustão interna, que tinham como base a impossibilidade da conversão de energia térmica em mecânica, sem o auxílio de dispositivos externos (ALVES VARELA, 2006). No século XIX, vários aparatos tecnológicos foram desenvolvidos, com destaque para o motor desenvolvido pelo inglês W. Cecil, que misturava ar e gás hidrogênio (ALVES VARELA, 2006). Daí veio a evolução dos aparatos de combustão interna, evoluindo assim para os atualmente difundidos automóveis, geladeiras e outras máquinas.

Este trabalho é justificado pela importância da discussão relacionada à organização da natureza e das construções como um todo, além da observação das reações químicas características dos sistemas de auto-organização.

1.1 OBJETIVO GERAL

Realizar um estudo sobre a Termodinâmica Fora do Equilíbrio.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Descrever os conceitos (e os autores), colocando informações relevantes sobre o tema;
- b) Discutir a termodinâmica envolvida nos sistemas afastados do equilíbrio;
- c) Realizar experimento que se fundamente na Termodinâmica Fora do Equilíbrio.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 AS LEIS DA TERMODINÂMICA

A natureza, assim como as relações humanas, está em constante processo de mudança. Essas transformações sempre implicam em fenômenos surpreendentes, que poucas pessoas conseguem verificar (ou ao menos mensurar). O estudo da termodinâmica serve justamente para observar essas ocorrências e como elas são afetadas pelo “mundo microscópico”. Sobre isso, Santos Filho (2021, p. 35) afirma que

“A Termodinâmica surge como o meio de identificar, mensurar e estudar de que maneira o grau de agitação molecular de um dado corpo (sistema) influencia na conservação de energia do universo analisado.”

Dessa forma surgiram as quatro leis da Termodinâmica, além da chamada “Termodinâmica Estatística”.

2.1.1 Lei zero

Uma singularidade apresentada no estudo da termodinâmica é justamente a existência de uma “lei zero”. O sentido está no fato desta ser a lei que lança as bases teóricas das outras leis, principalmente por tratar da definição correta de calor, que é extremamente importante na observação do comportamento das partículas subatômicas (SANTOS FILHO, 2021). Calor nada mais é do que “o fluxo de energia térmica associada à agitação molecular de um corpo” (SANTOS FILHO, 2021). Ou seja, toda movimentação de uma partícula – tanto macroscópica quanto microscópica – provoca uma agitação, que produz justamente o calor, a energia térmica em movimento (vale lembrar que toda transformação energética leva à energia térmica). A outra parte da explicação do calor é a direção da energia térmica após a transformação de energia. É aí que entra o conceito de equilíbrio térmico. Para Santos Filho (2021, p. 36), a Lei Zero da Termodinâmica pode ter o seguinte enunciado:

“[...]Dois corpos estão à mesma temperatura se, e somente se, ambos estiverem em equilíbrio térmico com um terceiro.”

É isso que explica a medição real da temperatura, onde o corpo (sistema), previamente aquecido, libera calor para o ambiente (vizinhança) até que os dois ficam em equilíbrio térmico. É essa observação que explica os demais conceitos relacionados ao estudo da termodinâmica.

2.1.2 A primeira lei

A primeira lei da termodinâmica é representada pela seguinte equação matemática:

$$\Delta U = q + w \quad (1)$$

Esse formalismo matemático fala justamente da conservação da energia dos sistemas reacionais. Em outras palavras, a quantidade de energia que entra precisa ser exatamente igual à da que sai (CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013). Essa conclusão foi alcançada graças ao esforço conjunto de vários cientistas (Benjamin Thomson – 1753-1814, James Prescott Joule – 1818-1889, Julius Robert Mayer – 1814-1878, etc.) do século XIX, que descobriram (e formularam) essa lei a partir da compreensão mecânica do calor (SANTOS FILHO, 2021). A equação representativa da primeira lei da termodinâmica é composta por dois termos: calor e trabalho. A soma dos dois (ou da variação infinitesimal destes) traz como resultado a variação (infinitesimal ou não) da energia interna. A equação explica o comportamento dos sistemas reacionais da seguinte forma:

- a) U é a energia interna. Pode ser acompanhado da letra delta (representando assim as variações mensuráveis da energia do sistema) ou da letra sigma (representando assim as variações infinitesimais de energia).
- b) Q é o calor trocado, ou seja, a energia térmica em movimento (energia essa que pode ser captada da vizinhança (que pode ser chamado também de “universo”).
- c) W é o trabalho exercido pelo sistema reacional. Em outras palavras, é a atividade exercida pelas partículas constituintes do sistema quando o calor (o fluxo de energia térmica) é absorvido por elas (SANTOS FILHO, 2021).

Sendo assim,

- O trabalho efetivamente realizado pelo sistema é positivo ($W < 0$);
- O trabalho por ele consumido é negativo ($W < 0$);
- O calor é positivo quando é recebido pelo sistema ($Q > 0$);
- O calor é negativo quando cedido pelo mesmo ($Q < 0$) (SANTOS FILHO, 2021).

2.1.3 A segunda lei

O físico inglês William Thomson “lorde” Kelvin (1824-1907) descreveu a segunda lei dessa forma: “não há nenhum processo no qual calor é extraído de uma fonte quente e convertido inteiramente em trabalho útil, sem nenhuma outra consequência para o resto do universo.” (SANTOS FILHO, 2021). Ou seja, esta lei trata, basicamente, da espontaneidade de um processo natural (não apenas químico). Em outras palavras, ela dá as bases do conceito de “fluxo do tempo”, que é extremamente importante para entender como funciona a entropia

(além das suas implicações no universo e no meio ambiente). É aí também que entram as definições de “processo reversível” e “irreversível”. Segundo Santos Filho (2020, p. 38),

“Chama-se processo reversível àquele que acontece num universo que se encontra em harmonia com suas variações de energia, ou seja, num universo em equilíbrio. Já um processo irreversível ocorre em um dado universo no qual se verifica uma degradação nos valores da energia resultante, com o passar do tempo.”

Esses conceitos mostram que, em outras palavras, a desordem (ou entropia) não é a mesma nas diferentes regiões do universo, por causa da dependência da variação da temperatura – a variação de entropia ocorre com mais intensidade na região do universo que está com a temperatura mais baixa (SANTOS FILHO, 2021; CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013).

Em 1824, Carnot (1796-1832) tentou idealizar uma máquina “perfeita” – um aparato tecnológico que converteria energia térmica em mecânica, e que deveria ser operada com eficiência máxima (SANTOS FILHO, 2021). Todavia, isso foi considerado “impossível”, contrariando inclusive o que está no enunciado da lei proposta por Kelvin. Foi daí que veio a seguinte equação matemática:

$$T \cdot dS \geq q \quad (2)$$

Essa é a representação “generalista” da entropia, onde as variações (que são infinitesimais) ocorrem em “ida e volta” entre o sistema e a vizinhança. Para os processos reversíveis, a equação da entropia é:

$$dS_{\text{universo}} \geq 0 \quad (3)$$

Essa equação afirma, de forma simples, que a variação total da entropia é nula (considerando apenas o sistema – ou “universo”).

2.1.4 A terceira lei

A terceira lei da termodinâmica traz luz sobre o chamado “zero teórico” da temperatura absoluta (ou zero absoluto, 0K/-273,15°C). Em outras palavras, o “zero absoluto teórico” é a temperatura em que todos os movimentos das partículas subatômicas cessariam. Sendo assim, nenhum fenômeno químico aconteceria nessas situações (e com isso, as transformações que acontecem no ambiente também cessariam). Esse tipo de situação só aconteceria num caso especial de ordem total das partículas microscópicas (entropia igual a zero), prevista na definição formal de W. H. Nernst (1864-1941) (SANTOS FILHO, 2021):

“A entropia absoluta se aproxima de zero, à medida que a temperatura absoluta se aproxima de zero”

Essa definição é traduzida nas seguintes equações matemáticas (SANTOS FILHO, 2021; CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013):

$$T(K) > 0 \quad (4)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0 \quad (5)$$

Esse formulismo (teórico e matemático) contradiz a definição corrente de entropia, que afirma que esta é exclusivamente um grau de desordem do universo (sendo a temperatura inversamente proporcional à entropia, o universo tenderia sempre ao caos no caso de um resfriamento – OBS: a dependência da função $S(T)$ é de T^3). No caso da definição da entropia baseada no zero absoluto, nenhum movimento subatômico aconteceria (logo, as transformações que acontecem na natureza também seriam interrompidas, impedindo assim o desenvolvimento da vida terrestre). Sendo assim, a variação da energia interna seria nula. Assim:

$$\Delta U = 0 \therefore Q = W \quad (6)$$

Essas informações foram extremamente relevantes na projeção (e construção) de várias máquinas (geladeiras, motores automotivos, etc.). Também foram fundamentais no estudo das transformações químicas que acontecem todos os dias nos seres vivos em geral.

2.1.5 Outros tópicos importantes

2.1.5.1 Gás ideal

Um gás (definição corrente) nada mais é do que um dos estados da matéria, caracterizado pela baixa interação entre as partículas presentes no meio. Ou seja, não possuem forma e volume definidos. No caso do “gás ideal”, algumas características foram consideradas para fins de definição (CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013):

- a) Suas partículas não interagem entre si (e nem contra as paredes do sistema), somente em choques perfeitamente elásticos;
- b) As partículas constituintes não guardam correlações entre si, ou seja, a velocidade e a posição da partícula independem da velocidade e posição das demais; e

c) As partículas constituintes não possuem volume, ou seja, podem ser representadas por pontos materiais.

Todas essas características implicam na tendência da pressão (obrigatoriamente, a pressão tenderá a zero, por causa da ausência de choques mecânicos). A equação que representa essa hipótese foi formulada pelo francês Benoit Emile Clapeyron (FIGURA 2) (1799-1864), e possui o seguinte formato (CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013; LIMA, 2015):

$$PV = nRT \quad (7)$$

Essa equação leva em conta a pressão, a temperatura e o número de mols, e foi concebida a partir das seguintes leis (LIMA, 2015):

- a) Boyle, que leva em conta a relação (inversamente proporcional) entre a pressão e o volume (processo isotérmico – $P = c/V$);
- b) Charles, que considera a relação (diretamente proporcional) entre o volume e a temperatura (processo isobárico – $V/T = c$);
- c) Gay-Lussac, que considera a relação (diretamente proporcional) entre a pressão e a temperatura (processo isovolumétrico – $P/T = c$); e
- d) Avogadro, que considera a relação (diretamente proporcional) entre o volume e o número de mols (processo isotérmico e isobárico ao mesmo tempo – $V/n = c$).

Essas foram as considerações para a elaboração desta teoria hipotética. Na realidade, os gases não se comportam dessa maneira, porque os choques entre as partículas constituintes são constantes, sendo objeto de vários estudos visando a obtenção de correções – os gases reais (CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013).



Figura 2: Benoit Paul Emile Clapeyron.

2.1.5.2 Gases reais

Uma observação importante sobre a lei dos gases ideais é a tendência do limite em relação à pressão (lei-limite – devido à ausência de colisões, $P \rightarrow 0$) (ATKINS & JONES, 2012). Em outras palavras, um gás real, diferentemente do que foi proposto na teoria dos gases ideais, as partículas subatômicas estão sujeitas a constantes choques mecânicos (entre si e contra as paredes do recipiente) e forças repulsivas a curta distância. Para que isso ocorra, essas moléculas são dotadas de massa $m > 0$, volume $V > 0$ e força de interação $\neq 0$ (COSTA, 2006). Uma das formas mais eficientes de demonstrar quantitativamente a definição de um gás real (a partir do efeito das forças intermoleculares – desvio de idealidade) é calculando o fator de compressão, Z (ATKINS & JONES, 2012):

$$Z = \frac{Vm}{Vmideal} \quad (8)$$

Algumas observações importantes decorrentes dessa equação são (ATKINS & JONES, 2012):

- a) Para um gás ideal, $Z = 1$, em qualquer pressão. Ou seja, as moléculas não interagem entre si;
- b) Para um gás real com forças de atração dominantes (e pressão baixa), $Z < 1$;
- c) Para um gás real com domínio das forças repulsivas (e alta pressão), $Z > 1$.

Todas essas observações se fazem presentes também na descrição completa dos gases reais, representada por equações que trazem correções à equação do gás ideal – considerando justamente o efeito da atração e da repulsão. A mais famosa delas é a de van der Waals (1837-1923). Possui essa forma:

$$(P + a.n^2/V^2)(V-nb) = nRT \quad (9)$$

Essa equação possui dois parâmetros: o a , que representa o papel das atrações (grande em moléculas que se atraem fortemente), e o b , que representa o papel das repulsões (esse parâmetro mostra o tamanho real da molécula). A partir desta relação matemática, o valor de Z passa a ser (ATKINS & JONES, 2012):

$$Z = V/(V-nb) - an/(RTV) \quad (10)$$

Outro exemplo de relação matemática representativa dos gases reais (ainda mais exata que a de van der Waals, por trazer resultados ainda mais próximos da realidade) é a equação de Redlich-Kwong (LEVINE, 2013), que é apresentada assim:

$$P = RT/(V_m-b) - a/V_m(V_m+b)T^{1/2} \quad (11)$$

2.1.5.3 Energia livre

Outro conceito fundamental na construção da termodinâmica é o da energia livre, que é representada matematicamente por duas equações (ATKINS & JONES, 2012; LEVINE, 2013):

$$G = H - TS \text{ (Gibbs)} \quad (12)$$

$$A = U - TS \text{ (Helmholtz)} \quad (13)$$

Em comum, estas duas equações possuem o termo “TS”, ou a entropia da vizinhança. Daí vem a definição formal da energia livre, ou seja, uma simplificação dos cálculos da entropia total de um sistema (ATKINS & JONES, 2012). As principais diferenças entre as duas equações estão na condição para o equilíbrio material de um sistema (LEVINE, 2013).

- a) No caso da relação de Helmholtz, a condição de equilíbrio (e consequente minimização da energia livre) é atingida mediante trabalho exclusivo em P-V, com T e V constantes;
- b) No caso da relação de Gibbs, a condição de equilíbrio é atingida mediante trabalho exclusivo em P-V, com T e P constantes.

Essas noções são extremamente importantes para que sejam compreendidas, entre outras coisas:

- a) A espontaneidade das reações químicas a partir das variações da entalpia e da energia interna, respectivamente;
- b) A predição da energia disponível para realizar o trabalho (trabalho de não expansão); e
- c) A direção da energia em si (a chamada “flecha do tempo”).

2.1.5.4 Potencial químico

O potencial químico de uma substância é representado matematicamente da seguinte maneira (LEVINE, 2013):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n}, \text{ para sistemas com uma única fase, e}$$

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n(\alpha)}, \text{ para sistemas multifásicos.} \quad (14)$$

O potencial é considerado nas relações termodinâmicas de Gibbs, onde o sistema está em equilíbrio químico (no caso de um sistema multifásico, o equilíbrio ocorre com todos os componentes do sistema). Levar em conta o potencial é importante, por considerar as variações de estado totais presentes no sistema termodinâmico (LEVINE, 2013).

2.1.5.5 Equilíbrio químico

Nas reações que ocorrem dentro do equilíbrio, uma característica marcante é que o tipo de equilíbrio adotado é o dinâmico. Ou seja, as reações direta e inversa ocorrem na mesma velocidade (a produção de produtos e a recuperação dos reagentes) (ATKINS & JONES, 2012). É essa noção que governa todos os fenômenos do tipo, onde o estado de energia mais baixo é atingido posteriormente.

Os primeiros pesquisadores que descreveram matematicamente o equilíbrio químico foram os noruegueses C. Guldberg (1836 – 1902) e P. Waage (1833 – 1900). A relação matemática descoberta por eles foi a seguinte:

$$K = \frac{(PC)^c(PD)^d}{(PA)^a(PB)^b} \quad (15)$$

Eles formularam essa lei quando observaram a reação e produção do SO₃ a partir de dióxido de enxofre e oxigênio (reação entre gases). Os resultados eram, inicialmente, erráticos. Todavia, os dois pesquisadores notaram algo espetacular: os valores de K, independente do erro experimental, eram os mesmos em qualquer formato de composição inicial (ATKINS & JONES, 2012). Foi aí que eles descobriram a chamada “constante de equilíbrio”, trazendo em seguida a “lei da ação de massas, que possui o mesmo enunciado:

“no equilíbrio, a composição da mistura de reação pode ser expressa em termos de uma constante de equilíbrio”

Essa relação matemática facilitou o estudo de todas as formas de reação, estabelecendo assim inúmeras equações derivadas (como o equilíbrio de precipitação, por exemplo – o K_{ps}) (ATKINS & JONES, 2012).

Os cientistas também descobriram a relação entre o equilíbrio químico e a termodinâmica, baseada no formato de K, que vem justamente de considerações relacionadas à entropia de mistura dos reagentes e produtos que se formam (ATKINS & JONES, 2012). Algumas observações importantes são (ATKINS & JONES, 2012):

- a) Nos casos em que a mistura de reação ainda não formou produtos em quantidade suficiente, a direção espontânea das mudanças é no sentido da formação dos produtos (princípio de Le Chatelier), e a variação da energia de Gibbs é $\Delta G < 0$ para a reação direta;
- b) Em ocorrências de formação de produtos em excesso, a variação da energia de Gibbs é $\Delta G > 0$ para a reação direta;
- c) Já nas situações de equilíbrio, não existe tendência de espontaneidade em nenhuma das direções, e $\Delta G = 0$.

A equação matemática que mostra a relação entre o equilíbrio e a termodinâmica (representada, no caso, pela energia livre de Gibbs), é:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q, \quad Q = (a_C)^c (a_D)^d / (a_A)^a (a_B)^b \quad (16)$$

Partindo dessa relação, surge a equação da constante de equilíbrio, K_c , que é estruturada assim:

$$K_c = ([C]^c [D]^d) / [A]^a [B]^b, \quad [J] = n_J / V \quad (17)$$

Esse aparato matemático leva em conta o equilíbrio dinâmico dos gases em termos de concentrações molares. A partir dessa relação, surgiram diversas equações representativas de equilíbrio, como a de precipitação, de complexação, etc. (ATKINS & JONES, 2012). Isso norteou também experimentos revolucionários, como o da síntese da amônia por meio da catálise metálica (RIBEIRO, 2013; ATKINS & JONES, 2012).

2.2 ENTROPIA ESTATÍSTICA

2.2.1 A base teórica (mecânica estatística)

No século XIX, o entendimento da comunidade científica sobre a constituição e movimentação dos átomos e moléculas ainda era bastante rudimentar. Foi por isso que algumas dificuldades surgiram (PÁDUA, PÁDUA & SILVA, 2010). Essa situação atrasou o processo de compreensão do movimento das partículas subatômicas, que só foi plenamente desvendado com o ressurgimento da teoria cinética dos gases, feito por Clausius (PÁDUA, PÁDUA & SILVA, 2010). É aí que entra a brilhante contribuição de J. C. Maxwell (1831-1879).

James Clerk Maxwell foi um proeminente físico inglês, famoso por lançar as bases da moderna mecânica estatística, um formalismo matemático que estabelece a relação entre a termodinâmica e a mecânica. Em outras palavras, ele colocou um elo entre os eventos macroscópicos (visíveis) e os fenômenos microscópicos, confirmando assim a Teoria Cinética dos Gases e a desigualdade de Clausius (uma das descrições assumidas da Segunda Lei da Termodinâmica) (PÁDUA, PÁDUA & SILVA, 2010). A equação que Maxwell utilizou como base para o estudo da mecânica estatística foi (ATKINS & JONES, 2012):

$$\Delta N = N f(v) \Delta v, \quad f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} \quad (18)$$

Foi com essa relação que ele conseguiu demonstrar que as partículas sofrem sequenciais choques mecânicos entre si (e contra as paredes do recipiente), confirmado depois nas

equações dos gases reais desenvolvidas posteriormente. Alguns fatores foram cruciais para a consolidação da mecânica estatística (PÁDUA, PÁDUA & SILVA, 2010). São eles:

- a) O surgimento da mecânica quântica. A formulação e desenvolvimento dessa teoria foram importantes, porque mostraram que os métodos estatísticos também poderiam ser utilizados em sistemas diferentes dos gases; e
- b) O desenvolvimento do método da dinâmica aleatória. Esse método foi primordial para a expansão da chamada mecânica estatística fora do equilíbrio.

Todavia, além da falta de compreensão sobre o movimento dos átomos e moléculas, esse formalismo também esbarrou num questionamento importante: a explicação dos fenômenos irreversíveis (dissipação do calor) baseada numa teoria mecânica reversível. Essa dúvida surgiu no século XIX, e até hoje não foi plenamente resolvida, nem mesmo utilizando a mecânica estatística (PÁDUA, PÁDUA & SILVA, 2010). Apesar disso, os avanços continuam acontecendo (teoria do caos, auto-organização, etc.) (PÁDUA, PÁDUA & SILVA, 2010).

2.2.2 A definição formal (Ludwig Boltzmann)

Ludwig Boltzmann (FIGURA 3) (1844-1906) nasceu em 1844, na capital da Áustria (império austríaco na época). Ele dedicou parte da sua vida ao estudo da desigualdade de Clausius (no que já existia em relação à termodinâmica no geral), buscando estabelecer sentido nos eventos de ordem microscópica (ROVELLI, 2018). Apesar de ter passado por algumas tribulações durante a sua vida, ele acabou entrando na história da ciência por conseguir impor um elo entre os fenômenos macroscópicos e os eventos microscópicos (interpretação molecular da terceira lei da termodinâmica).



Figura 3: Túmulo do Ludwig Boltzmann. Acima, a representação da sua equação da entropia.

As descobertas de Bernoulli, Maxwell e Clausius (posteriores ao entendimento da estrutura atômica) foram importantes para o desenvolvimento da termodinâmica. Boltzmann, por si só, não apenas solidificou a termodinâmica ao trazer o conceito subatômico, como também abriu várias possibilidades no processo de conceituação formal da entropia, ao trazer a medição probabilística de um estado (CAVALCANTI, FERREIRA, ABRANTES & CAVALCANTI, 2018). Em outras palavras, mesmo sendo uma medida de desordem (aparentemente), é possível imaginar um agrupamento de partículas teoricamente perfeito, onde a desordem simplesmente não existiria (e a $T = 0$, não teria desordem térmica). Sendo assim, Atkins & Jones (2012, p. 298) afirmam que a terceira lei da termodinâmica é resumida assim:

“A entropia de todos os cristais perfeitos se aproxima de zero quando a temperatura absoluta se aproxima de zero.”

Ou seja, no chamado “zero absoluto”, a entropia tenderá a zero quando a temperatura (em Kelvin) tender a zero (ATKINS & JONES, 2012).

Um exemplo prático de como ocorre o arranjo (ou desarranjo, no caso) das partículas em microestados é o aquecimento. São os átomos e as moléculas quentes que aquecem as frias, e não o contrário, porque as primeiras estão em agitação, ou seja, na teoria, estão assumindo maiores quantidades de arranjos no espaço, devido ao movimento constante das moléculas, que conduzem ao aquecimento. Essas partículas, por si só, quando entram em contato com outras mais frias, acabam induzindo-as ao mesmo processo de desordem, e assim sucessivamente, causando dessa forma a “desorganização” da natureza (ROVELLI, 2018). Boltzmann percebeu isso, e concluiu, de forma brilhante, que a diferença entre o passado, o presente e o futuro só existe para quem observa o mundo de maneira fragmentada. Quem enxerga e compreende os aspectos microscópicos relacionados ao arranjo das partículas subatômicas (calor, energia, etc.) chega à conclusão de que a quebra da linha do tempo, ou seja, a distinção entre “o ontem, o hoje e o amanhã” simplesmente desaparece, sendo tudo a mesma coisa (ROVELLI, 2018). Esse entendimento também afeta a forma de observar a energia. Se há uma quantidade enorme de estados que as partículas podem assumir (“cópias de um sistema químico”, os “ensembles”), a distribuição energética é a mesma (a energia é dispersada) – considerando que a distribuição das moléculas nos níveis de energias disponíveis é diferente (CAVALCANTI, FERREIRA, ABRANTES & CAVALCANTI, 2018; ATKINS & JONES, 2012). Esse é o significado teórico da interpretação molecular da entropia (FIGURA 4), resumida na seguinte relação matemática (ATKINS & JONES, 2012):

$$S = k \cdot \ln W \quad (19)$$

onde k é a constante de Boltzmann ($k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K) e W é o número de arranjos (ou microestados) que as partículas assumem no sistema químico. Essa noção de entropia é uma amostra de que defini-la como “um grau de desordem” por si só não explica tudo, sendo necessária a observação de fatores como a temperatura, o fluxo de energia e a quantidade de arranjos que o sistema assume.

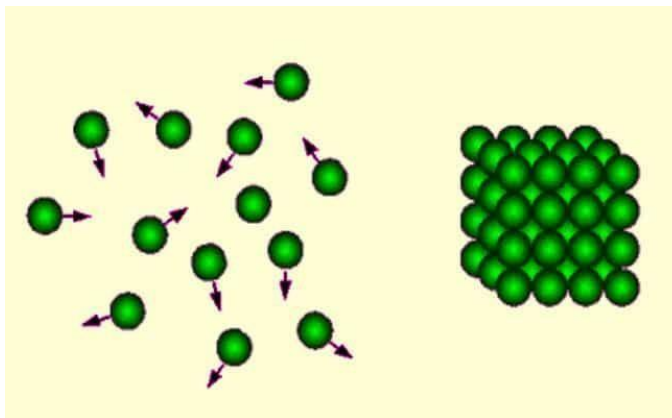


Figura 4: representação simplificada da entropia.

2.3 TERMODINÂMICA DO NÃO EQUILÍBRIO

A Termodinâmica fora do equilíbrio é a parte mais recente da termodinâmica e que veio ocupar uma lacuna até então vazia no entendimento dos fenômenos naturais. Ninguém duvida dos fundamentos da Termodinâmica dos sistemas microscópicos introduzidos por Boltzmann e Gibbs, mas eles não explicavam a tendência que os seres vivos, por exemplo, apresentam na direção da ordem.

2.3.1 Os primórdios (as primeiras noções de não-linearidade)

A não-linearidade, ou seja, a descrição matemática da natureza utilizando equações que possuem resultado final sem o comportamento linear das relações “correntes”, é algo extremamente chocante para os cientistas. Atkins, certa vez, falou o seguinte (CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013):

“[...]eu não toquei no ainda inseguro mundo da termodinâmica de não-equilíbrio, em que se tenta derivar leis relacionadas à taxa na qual um processo produz entropia à medida que ocorre.”

É extremamente inquietante para os cientistas conceber a ideia de que relações matemáticas com o comportamento não-linear podem descrever situações de equilíbrio. D. Kondepudi (1952 –) e I. Prigogine (1917-2003) explicam o motivo (PÁDUA, PÁDUA & SILVA, 2010):

“[...]o mundo do equilíbrio é, também, um mundo estável[...].”

A partir do desenvolvimento de importantes ferramentas matemáticas, como o cálculo diferencial e integral, foi possível descrever os estados de equilíbrio natural (as leis da termodinâmica, o equilíbrio químico, etc.), inclusive colocando noções mensuráveis, como a ideia de função de estado (o sistema que sempre tem um começo, meio e fim, sendo a parte final o estado posterior) (CAPRA, 2012; PÁDUA, PÁDUA & SILVA, 2010). Os estudiosos também passaram a observar as equações utilizando métodos lineares, inclusive as relações que não tinham esse comportamento. Isso trouxe algumas complicações. Para a descrição de fenômenos “limitados” (um sistema reacional fechado, por exemplo), dava para chegar a resultados satisfatórios utilizando as relações lineares sem maiores problemas. Todavia, quando o objeto de discussão era muito maior, a situação mudava completamente, porque era impossível atingir resultados satisfatórios utilizando sistemas equacionais limitados (CAPRA, 2012). O que os cientistas da época não compreendiam era a extrema complexidade do universo, que exigia ferramentas de cálculo igualmente complexas, algo difícil com as relações lineares usadas na época.

2.3.2 A teoria

A termodinâmica do equilíbrio é chamada dessa forma porque se baseia na condição conhecida como “critério termodinâmico do equilíbrio”, segundo o qual o equilíbrio termodinâmico é atingido quando os potenciais químicos (a energia de Gibbs por mol) dos componentes são iguais. Todavia, algo extraordinário e intrigante começou a chamar a atenção dos estudiosos: as reações oscilantes, ou “reações do não equilíbrio” (CAPRA, 2012; CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013). Um exemplo é a reação de Belousov-Zhabotinskii. Esse conjunto de reações tem como característica marcante a repetição de padrões, algo que nunca antes foi observado. Então, várias perguntas surgiram, sendo a principal delas “como isso acontece?” (CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013; CAPRA, 2012).

Para que a compreensão dos pesquisadores fosse completa (ou ao menos satisfatória), algumas noções tiveram que ser acrescentadas (causadas por ocorrências não previstas inicialmente). Uma delas é a ideia de “geração de entropia”, obtida a partir da entropia total numa dissociação linear entre a entropia originada de processos reversíveis e irreversíveis (em outras palavras, trata-se de uma associação entre o fluxo de entropia entorno-sistema e um

termo interno) (CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013). Foi daí que surgiram algumas expressões que dizem a mesma coisa (e que são importantes para a compreensão):

- a) Trabalho útil perdido;
- b) Geração de entropia; e
- c) Destruição de energia.

Com essas ideias, vieram questionamentos, por causa da aparente confusão que elas causavam no estudo (CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013). Um exemplo é:

- A primeira lei garante que a energia sempre é conservada. No entanto, a ideia de “perda de energia” surge em algumas situações. Por que isso acontece? Afinal de contas, isso não é previsto na primeira lei.

Alguns pesquisadores não conseguiam entender que, de fato, não ocorria perda de energia (a quantidade é sempre a mesma, do início ao fim), e sim a transformação de parte dela – mudança da qualidade, em outras palavras. É por isso que, quando determinada quantidade energética é utilizada, parte dela é de fato aproveitada pelo sistema reacional, e uma outra parte é transformada em energia térmica (calor como fluxo de energia térmica), sendo liberada para a parte vizinha do sistema. É daí que vem a ideia de “processos dissipativos”, ou seja, processos naturais que envolvem transferências irreversíveis de energia (CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013). No entanto, a dúvida ainda permanece, por causa do entendimento da cinética envolvida (CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013).

a) Quando o assunto é “trabalho” (a concepção tradicional), a ideia é de uma transmissão de energia cinética completamente ordenada, ou seja, a direção e o sentido são especificados. Um exemplo é a expansão de um volume.

b) Porém, quando o calor é abordado, a situação muda completamente. O de energia térmica ocorre de forma desordenada, “embaralhando” totalmente o sistema reacional.

Essa é a grande diferença entre as diferentes formas de concepção da energia cinética (inclusive, os processos dissipativos são chamados de “processos irreversíveis” também porque agem nas três dimensões da matéria, levando as partículas subatômicas a formações – estados – diferentes da inicial, sem a possibilidade de retorno ao estado inicial)(CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013). É a partir disso que surge a noção de “geração de entropia” como força motriz dos processos longe do equilíbrio (PÁDUA, PÁDUA & SILVA, 2010).

2.3.3 Desdobramentos

O desenvolvimento dos estudos da termodinâmica do não-equilíbrio trouxe várias descobertas no campo da ciência. Alguns exemplos são:

- a) Estudo da Estabilidade e das Flutuações (dentro do campo da termodinâmica);
- b) As relações de reciprocidade do norueguês Lars Onsager (FIGURA 5);
- c) A fixação dos aspectos relacionados à chamada “flecha do tempo”;
- d) Aplicações nas diversas ciências, inclusive as humanas (biologia, cosmologia, engenharias, inteligência artificial, economia, estudos sociais etc.) (PÁDUA, PÁDUA & SILVA, 2010).



Figura 5: Lars Onsager.

2.4 OS SISTEMAS AUTO-ORGANIZADOS

Sistemas de auto-organização são organizações reacionais que se regulam. Em outras palavras, são sistemas que atingem o equilíbrio, mas de formas diferentes, sem obedecer às regras das mudanças de estado (CAPRA, 2012). Os padrões existentes na natureza contrariam totalmente a noção de linearidade, além de travarem a mente dos pesquisadores, devido ao conceito de equilíbrio químico.

2.4.1 O pensamento sistêmico

A construção dos conceitos da termodinâmica clássica levou os cientistas do século XIX a adotarem uma postura mecanicista, pelo fato das funções termodinâmicas terem “comportamento” de estado. Ou seja, os estudiosos tentavam entender a vastidão do universo a partir do conceito de equilíbrio corrente, que levava em conta apenas os aspectos macroscópicos da matéria. O problema estava justamente nisso, porque eles não compreendiam que a natureza como um todo era composta por uma gigantesca quantidade de

partículas subatômicas, que se organizam no espaço a todo momento, devido ao fluxo energético (CHAUI-BERLINCK & MARTINS, 2013). Com isso, os estudiosos acabavam entendendo o meio ambiente de forma atomizada, sem considerar as relações entre os diferentes tipos de seres vivos (CAPRA, 2012).

Essas concepções mudaram, e passaram a tomar uma nova forma no início do século XX (particularmente a partir da década de 1930) (CAPRA, 2012). Os pesquisadores das diferentes áreas do conhecimento passaram a enxergar diversas formas de relação entre os seres vivos. Isso foi possível devido ao desenvolvimento da mecânica estatística, da mecânica quântica e da Termodinâmica fora do equilíbrio, que levaram à compreensão sobre as complexas conexões recorrentes na natureza (CAPRA, 2012).

O entendimento sistêmico da natureza pode ser resumido em duas características. São elas (CAPRA, 2012):

- a) Mudança das partes para o todo. Em outras palavras, os componentes da natureza passam a ser entendidos como “órgãos de um corpo”, que sobrevivem apenas se relacionarem com as outras frações existentes no sistema;
- b) Deslocamento da própria atenção de um lado para o outro em níveis sistêmicos. Ou seja, compreender a ideia de que os sistemas podem existir dentro de outros sistemas, e que cada um deles possui o seu nível de complexidade.

Assimilar essas ideias era fundamental para superar a ideia de um mundo composto por partes isoladas, que não se comunicam entre si (na verdade, até tinha o entendimento da interligação, mas de forma secundária e rudimentar, onde a quebra das relações não era considerada importante) (CAPRA, 2012).

Com isso, tudo aquilo que existe (sendo natural ou não) é enxergado como um grande conjunto de redes interconexas. Alguns exemplos disso são (além da natureza) CAPRA, 2012):

- a) As ciências naturais como um todo (uma fração da química explica outra, de biologia – exemplo);
- b) As ciências humanas, sociais e aplicadas, que também possuem essa relação de interligação;
- c) As engenharias, que buscam conhecimento justamente das ciências naturais para que ocorra a construção de aparatos tecnológicos;
- d) Etc.

Na Rússia, existe até um nome para tal fenômeno. Chama-se “Tectologia”, ou “a ciência das estruturas”. O russo Alexander Bogdanov, criador dessa teoria, afirma que (CAPRA, 2012):

“A tectologia lida com experiências organizacionais não deste ou daquele campo especializado, mas de todos esses campos conjuntamente. Em outras palavras, a tectologia abrange os assuntos de todas as outras ciências.”

É a partir desta ideia que o filósofo e médico russo busca entender e explicar o mundo por meio do estabelecimento de conexões entre as diferentes formas de conhecimento, trazendo assim uma lógica organizacional de unidade, em detrimento da atomização (Ele entendeu que os seres vivos são sistemas que funcionam distantes do equilíbrio, e buscou estudar cuidadosamente os mecanismos de regulação. Previu também a existência de um “simbolismo abstrato” da tectologia, equações matemáticas que descrevem esses novos padrões. De fato, isso ocorreu.) (CAPRA, 2012).

2.4.1.1 Aplicação

Foi a partir da ideia de interligação entre os seres vivos (e a noção de que a natureza é composta por um conjunto de sistemas menores que “conversam” entre si) que estudos foram feitos em diferentes áreas do conhecimento, buscando também a aplicação desses conceitos nas suas respectivas áreas. Alguns exemplos marcantes foram (CAPRA, 2012):

- a) Análise de sistemas cibernéticos;
- b) Operações militares;
- c) Estudo da biologia (biologia molecular);
- d) Organizações industriais;
- e) Administração de empresas; e
- f) Ciências humanas aplicadas (psicologia, por exemplo).

Em todas essas áreas (e outras também), noções de auto-organização foram fundamentadas na Termodinâmica fora do equilíbrio. Tudo isso foi extremamente importante para a aplicação dessas ciências, inclusive como forma de simplificar a execução de atividades inerentes a esses campos de conhecimento.

No entanto, a aplicação também gerou críticas, por causa da sua abordagem generalista. Para o britânico Robert Lilienfeld, a execução das atividades partindo da ideia de auto-organização não traz evidências de soluções de problemas substanciais a longo prazo (nos campos em que foi aplicado). De fato, isso nunca aconteceu, mas acabou representando um grande avanço na forma de enxergar o mundo (e otimizar as atividades, inclusive) (CAPRA, 2012).

2.4.2 Os padrões

A natureza (o universo como um todo), com o desenvolvimento da não-linearidade, passa a ser entendida como um grande sistema dividido em partes que se comunicam entre si. Isso norteia o pensamento de pesquisas em diversas áreas, inclusive as ciências humanas. Foi daí que surgiu o interesse na compreensão do funcionamento desses mecanismos – os padrões, ou configurações de relações características de um sistema particular (CAPRA, 2012). Com isso, surgiu a ideia de entender no cerne a dinâmica dos seres vivos.

No caso dos sistemas reacionais, a existência de repetições incomuns, que oscilam e se repetem, espantaram totalmente os cientistas, porque eles tinham a certeza de que a natureza poderia ser descrita por meio de equações e enunciados lineares, como sistemas limitados (reações químicas “diminutas”, por exemplo). Como viram que era impossível, passaram a estudar a fundo essas reações, a fim de desvendar o mecanismo de funcionamento que os cercam (NAGAO & MORI, 2020).

As reações químicas oscilantes ocorrem como um pêndulo, dispositivo que oscila quando perturbado, e que atinge o equilíbrio quando entra em repouso (o estado de energia mínima). As semelhanças, no entanto, param por aí. Num sistema químico, o afastamento do equilíbrio pede uma força restauradora que deve minimizar a energia do sistema (atrelada à segunda lei da termodinâmica, ou seja, à geração de entropia) (NAGAO & MORI, 2020). Isso mostra que, assim como o universo, um sistema químico também pode ter um comportamento sistêmico, ou seja, apresentar padrões (no caso, repetições da reatividade das espécies químicas até que o equilíbrio seja atingido). Por isso, um sistema reacional desse tipo pode também ser utilizado para explicar fenômenos ainda mais complexos (NAGAO & MORI, 2020; CAPRA, 2012).

Nesse contexto, surgiu a emergência da construção do conceito de "auto-organização" como forma de explicar que, além das interconexões, a natureza (e as relações humanas como um todo) também pode ser desvendada a partir da explanação dos padrões internos que constituem esses sistemas. Isso possibilitou, inclusive, o refinamento do conceito de auto-organização (o conceito inicial foi “retirado” do trabalho em cibernética), baseado em três características cruciais (CAPRA, 2012):

- a) A inclusão dos novos modos de comportamento no processo auto-organizador;
- b) O fato desses sistemas operarem afastados do equilíbrio; e
- c) A interconexão não-linear de todos os componentes do sistema.

2.4.2.1 Os hiperciclos e as reações químicas oscilantes

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação química sem que a sua composição interna seja alterada. Esse conjunto de compostos está presente em inúmeros processos reacionais (inclusive os naturais), inclusive sendo o principal fator de controle e regulação. É aí que entra a noção de hiperciclos, ou laços entre os sistemas reacionais de auto-organização, onde cada ligação do tipo é um ciclo catalítico (CAPRA, 2012). Essas relações foram estudadas no campo da física, por H. Haken (1927 -) e I. Prigogine (1917 – 2003) para fins de compreensão sobre os sistemas químicos e suas formas de obtenção da ordem a partir de pontos de instabilidade. Também foram observadas na química, pelo bioquímico M. Eigen (1927 – 2019). No caso do cientista alemão, a sacada foi verificar que a auto-organização poderia ser utilizada para tentar desvendar o “quebra-cabeça” da origem da vida, usando como justificativa a ideia de que a origem da vida na terra pode ter sido resultado de um processo de auto-organização progressiva em sistemas afastados do equilíbrio, envolvendo os denominados “hiperciclos de laços de retroalimentação múltiplos” (CAPRA, 2012). Estudando as reações catalíticas enzimáticas, o bioquímico alemão observou a formação dos hiperciclos a partir das reações catalíticas que se unem em sistemas fechados (CAPRA, 2012).

As descobertas do alemão são importantes, por trazerem esclarecimentos importantes sobre a dinâmica da organização dos seres vivos (a partir da replicação e da auto-replicação, demonstrada em reações químicas). Inclusive, os hiperciclos catalíticos podem mostrar que os seres vivos se estruturam em sistemas organizados a partir de situações de instabilidade e desordem (de origem molecular), atingindo assim níveis altos de complexidade e organização. Dessa forma, o bioquímico alemão contribuiu imensamente para a construção do conceito de auto-organização. Ele também foi visionário ao fazer correlação com a teoria darwiniana da evolução (CAPRA, 2012).

Um exemplo de fenômeno que mostra como ocorre a auto-organização catalítica (o hiperciclo) é a reação de Belousov-Zhabotinski (FIGURA 6), descoberta e difundida no século XX pelos cientistas russos Boris Belousov (1893 – 1970) e Anatol Zhabotinski (1938 – 2008). Essa reação foi descoberta quando Belousov estava estudando o ciclo de Krebs, exatamente em 1951 (NAGAO & MORI, 2020). Ele utilizou o bromato de potássio (KBrO_3) para oxidar o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), utilizando o cátion cério $3+$ como catalisador (NAGAO & MORI, 2020; SEPULVEDA, 2014). Depois de efetuar a mistura dos reagentes, ele verificou que a solução alternava periodicamente entre as cores transparente e amarela (NAGAO & MORI, 2020). Belousov escreveu um artigo, e tentou publicar. Porém, foi

rejeitado, porque os cientistas acreditavam que a reação era implausível, por aparentemente violar a segunda lei da termodinâmica (só foi publicado em uma revista médica) (NAGAO & MORI, 2020). Foi aí que entrou em ação o biofísico A. Zhabotinski. Ele sugeriu que Belousov (ele orientava o Belousov) trocasse o ácido cítrico pelo ácido malônico (CH_2COOH) para fins de melhora dos contrastes de cores. Na reação, ele observou que (NAGAO & MORI, 2020; SEPULVEDA, 2014):

- As cores eram resultantes da variação do estado de oxidação do cátion cério ($3+/4+$);
- O HBrO_2 passava a existir no meio reacional, e tinha a função de ser o ativador (como etapa autocatalítica);
- O Br^- existia no sistema químico como inibidor da catálise (era produzido junto com a redução do cátion cério, e funcionava como inibidor da catálise por reagir com o autocatalista - algum ácido de bromo ou radical livre de óxido de bromo); e
- Padrões eram formados ao longo do recipiente (placa de Petri) – ondas espiraladas e propagadas (como se os componentes se separassem espontaneamente).

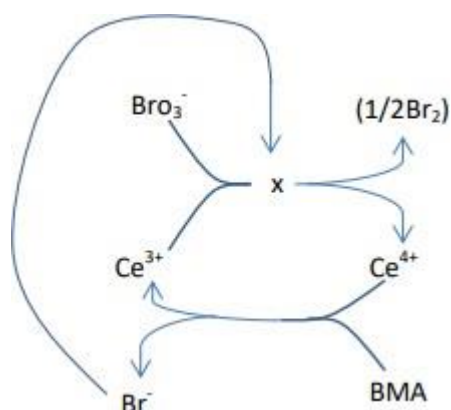


Figura 6: representação simplificada da reação oscilante BZ. Retirado de Sepulveda (2014). Zhabotinski reproduziu a mesma condição em várias situações diferentes, utilizando reagentes diferentes, com razões estequiométricas variadas. No entanto, ele notou os mesmos padrões de oscilação. Surgiram também trabalhos semelhantes com leveduras, chegando assim à era dos estudos de reações oscilantes em sistemas bioquímicos. As conclusões dos cientistas russos só passaram a ser levadas mais a sério na academia quando modelos cinéticos foram feitos (NAGAO & MORI, 2020; SEPULVEDA, 2014).

2.4.2.2 A contribuição de Alan Turing

Alan Turing (1912 – 1954) foi um matemático inglês. Ele também trabalhou em diversas áreas do conhecimento, como a ciência da computação, a filosofia, a biologia e a

criptoanálise. Turing ficou mundialmente famoso pelo seu trabalho de decodificação da posição exata das tropas nazistas no dia D da segunda guerra mundial.

As principais contribuições do Turing estão no campo da informática (ele é considerado um dos precursores da computação como é conhecida hoje) e da matemática, mas uma das descobertas mais impactantes do estudioso britânico concilia a química, a matemática e a biologia numa pesquisa surpreendente para a época, descrita no artigo *The Chemical basis of morphogenesis*, de 1952 (NAGAO & MORI, 2020). Nesse artigo, Turing descreveu fundamentos químico-matemáticos para descrever a morfogênese, mecanismo celular baseado na divisão de tecidos para fins de diferenciação em funções específicas (NAGAO & MORI, 2020). O cientista, a partir disso, propôs a formação de padrões pelo acoplamento de uma cinética de reação não linear com o transporte de massas das espécies químicas no meio reacional (NAGAO & MORI, 2020). Isso é característico de reações como a de Belousov-Zhabotinski (outro exemplo é a reação de Briggs-Rauscher) (NAGAO & MORI, 2020).

O cientista inglês previu seis formas de formação e padrões. Um deles, PT (ou Padrões do Turing) fala da estruturação baseada em oscilações (espaço), e é feita de forma estacionária (tempo). O estudo da auto-organização na natureza é feito mediante a aplicação dos parâmetros observados nos padrões de Turing, por causa das semelhanças com os pigmentos encontrados nos animais (NAGAO & MORI, 2020). Sem dúvida, isso foi um monumental avanço na observação dos mecanismos de relação entre os componentes do sistema natural. Um requisito importante é o da relação entre os coeficientes de difusão das atividades inibidoras e ativadoras. Segundo o que foi determinado nos PT's, a razão deve ser de 8 a 10 vezes para 1 (NAGAO & MORI, 2020). As descobertas do Turing levaram os cientistas a perceber que reações químicas simples podem governar sistemas biológicos de auto-organização complexos.

Um acréscimo importante no conceito dos padrões do Turing foi feito pelo físico alemão E. Schrödinger (1887 – 1961). Para ele, a ordem poderia ser alcançada por meio da chamada “entropia negativa”, ou neguentropia (*negentropy*), que é feita mediante o consumo de alimentos neguentrópicos organizados, como carboidratos, por exemplo. Esse consumo, por sua vez, provoca a geração de energia mediante queima (liberação de calor e gás carbônico). Para que o corpo não entre em processo de degradação, ele entra em processo termodinâmico afastado do equilíbrio (irreversível e não-linear), liberando assim a entropia resultante, que não vai ser aproveitada no processo (NAGAO & MORI, 2020). Isso mostra que todas as ciências (ou a maioria, pelo menos) podem ser aproveitadas na explicação da

construção e disposição do universo, ainda que de forma rudimentar (NAGAO & MORI, 2020).

2.4.3 Os seres vivos como estruturas dissipativas

I. Prigogine, um dos maiores especialistas sobre o assunto, falou o seguinte sobre os achados de Schrödinger (NAGAO & MORI, 2020):

“podemos afirmar, hoje, que é graças aos processos irreversíveis associados à flecha do tempo que a natureza realiza suas estruturas mais delicadas e mais complexas”

Em resumo, a natureza só existe porque ela se auto-organiza mediante processos irreversíveis (NAGAO & MORI, 2020). Outra definição interessante, dada por Prigogine, é a de que um sistema vivo é, ao mesmo tempo, aberto e fechado. Ou seja, é estruturalmente aberto (entrada e saída de energia) e organizacionalmente fechado (auto-organização) (CAPRA, 2012). Os seres vivos, em situações do tipo, são comparados a redemoinhos, por dependerem de um fluxo constante de matéria no interior, e a chamas, por transformarem os materiais que os nutrem para manter a sua atividade e crescer; todavia, os seres vivos, ao contrário dos redemoinhos e das chamas, se desenvolvem e evoluem (CAPRA, 2012).

Na década de 40, o biólogo alemão L. von Bertalanffy (1901 – 1972) introduziu o termo *Fliessgleichgewicht* (“equilíbrio fluente”). Esse termo traz como significado a coexistência do equilíbrio e do fluxo, de estrutura e de mudança, em todas as formas de vida (CAPRA, 2012). Foi daí que os ecossistemas terrestres passaram a ser explicados por meio de fluxogramas, para representar as ligações existentes entre os componentes (o resíduo energético produzido por uma fração é aproveitado por outra, funcionando assim como uma gigantesca engrenagem de motor, que depende das peças para ter vida útil) (CAPRA, 2012).

Uma forma de descrever a natureza como um grande sistema de auto-organização é a partir da observação do papel das plantas verdes no fluxo energético. As plantas realizam fotossíntese mediante o aproveitamento de água, sais minerais e gás carbônico, onde utilizam a luz solar para finalizar o processo sintetizante de açúcares e outros compostos orgânicos. No final, a energia solar é confinada no interior das folhas, e o oxigênio é liberado para a atmosfera, onde é aproveitado pelos outros seres vivos no processo de respiração (CAPRA, 2012). Isso é uma amostra de como a natureza funciona, mediante ciclos de auto regulação que mantém a quantidade total de energia, ao mesmo tempo que a sua qualidade é diferente a todo momento (confirmando assim a segunda lei da termodinâmica (CAPRA, 2012).

A descrição da natureza como um grande sistema auto-organizador foi uma grande sacada científica, por levar em conta o fato dos seres vivos serem dependentes entre si para realizar os seus processos reguladores também (todos os sistemas conectados por meio do

fluxo entrópico); também foi importante por considerar o sistema como um grande quebra-cabeças que pode ser montado mediante a liberação e aproveitamento posterior de energia (e a aplicação de frações dessa energia nas respectivas composições internas). Todavia, a falta de uma descrição matemática minimamente confiável colocava “buracos” na descrição de um sistema auto-organizado. Quem começou a resolver esse problema foi Prigogine (FIGURA 7), com a sua teoria das estruturas dissipativas, baseada em equações não-lineares (CAPRA, 2012).



Figura 7: Ilya Prigogine

3 METODOLOGIA

O presente trabalho de monografia foi elaborado por meio da revisão bibliográfica - descrição de um determinado assunto por meio da análise de dados e conceitos preparados por autores especializados no assunto.

A metodologia aplicada na elaboração deste trabalho foi executada nas seguintes etapas:

1. Pesquisa bibliográfica sobre os principais fundamentos da Termodinâmica fora do equilíbrio em livros e artigos científicos. Esta etapa consistiu na verificação dos conceitos relacionados ao tema, por meio da observação e descrição da literatura corrente sobre o assunto. Dessa forma, foi possibilitado entender como os estudiosos do assunto expuseram os conceitos, dando margem à compreensão do tema. Para isso, foram feitas algumas atividades:

- a) Observação de fatos relevantes;
- b) Discussão de temas relacionados a definições formais (incluindo equações matemáticas). Nesse caso, foi feita uma relação entre essas leis, os eventos científicos que partiram delas e a construção da definição a termodinâmica fora do equilíbrio;
- c) Descrição de eventos científicos que foram considerados extraordinários na época em que foram descobertos;
- d) Verificação da contribuição de estudiosos sobre o assunto.

2. Busca em livros didáticos de Química e Biologia imagens que ilustram exemplos de auto-organização que seriam justificados pela Termodinâmica fora do equilíbrio. Esta etapa é a parte da demonstração da auto-organização na natureza, por meio da observação de padrões formados em seres vivos.

3. Execução do experimento qualitativo “reação oscilante espacial”, para fins de observação da formação dos padrões formados (exemplo de auto-organização).

É importante levar em consideração que as reações ainda são objeto de estudos, de vez em quando se descobre algumas novas etapas que elas percorrem durante seu desenvolvimento. Nenhuma reação oscilante acontece em poucas etapas, o que dificulta seu entendimento principalmente quando se considera toda a energética envolvida e sua espontaneidade.

3.1 OBRAS PESQUISADAS (LIVROS E ARTIGOS)

Foram dois tipos de obras pesquisadas nesta revisão bibliográfica: livros e artigos científicos. Os livros usados foram:

1. Show de Química: aprendendo química de forma lúdica e experimental, de Honerio de Jesus;
2. As Duas Primeiras Leis: uma introdução à termodinâmica, de José Guilherme Chaui-Berlinck e Ricardo Alves Martins;
3. A Teia da Vida, de Fritjof Capra;
4. A Ordem do Tempo, de Carlo Rovelli; e
5. A História da Termodinâmica Clássica: uma ciência fundamental, de Antonio Braz de Pádua, Cléia Guiotti de Pádua e João Lucas Correia Silva.
6. Termodinâmica Prática e Sem Mistérios, de Mário Celso Neves de Andrade et.

al. Os critérios aplicados na seleção das obras utilizadas foram:

- a) O tempo de publicação (todos os livros possuem o que há de mais atual na descrição do conteúdo relacionado ao tema);
- b) A sequência narrativa (todos os livros selecionados respeitam a lógica da construção do conhecimento aplicado ao tema).

3.2 LIVROS DIDÁTICOS

Para descrever leis e equações matemáticas (a construção do conhecimento a partir delas), foram feitas pesquisas em livros importantes e conhecidos da comunidade acadêmica, respeitando a periodicidade e a validade dos conceitos de química relacionados ao tema. Os livros didáticos utilizados foram:

1. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente, de Peter Atkins e Loretta Jones; e
2. Físico-Química (volume 1), de Ira Levine.

O processo de pesquisa (de todos os livros e artigos científicos) foi feito baseado em análise histórica, de construção dos princípios matemáticos, de experimentos comprobatórios dos fenômenos e aplicações em outras áreas da ciência e do conhecimento em geral.

3.3 EXPERIMENTO QUALITATIVO (oscilador espacial de Zaikin-Belousov-Zhabotinski)

Os fenômenos oscilatórios estão por toda parte: árvores, peles de animais, troncos de árvores, estruturas celulares, fungos, bactérias, entre outros. Também podem ser observados na estruturação interligada da natureza (até mesmo nas relações humanas isso pode ser

observado. A física, a astronomia e a biologia, por exemplo, estudam isso com mais afinco e profundidade, tendo assim uma vasta quantidade de relatos documentados e registrados (JESUS, 2013; NAGAO & MORI, 2020). Todavia, isso é mais difícil de acontecer em sistemas químicos, e até pouco tempo atrás (20 anos, mais ou menos), os estudiosos consideravam a oscilação em sistemas homogêneos fechados impossível (JESUS, 2013). As primeiras reações químicas oscilantes foram descobertas no século XIX (um exemplo foi a oscilação eletroquímica). Os pesquisadores da época não conseguiam entender porque tais padrões eram formados (envolviam gradientes de difusão – transporte de espécies químicas pelo meio reacional). Isso levou os estudiosos a concluir que tais ocorrências violavam a segunda lei da termodinâmica porque, segundo a concepção da época, tais fenômenos não deveriam acontecer, já que o sistema deve, obrigatoriamente, estar próximo de um estado de equilíbrio para acontecer (JESUS, 2013).

O estabelecimento da relação entre a química e esses fenômenos foi feita por I. Prigogine. Ele concluiu que, para que as repetições acontecessem, o sistema deveria estar longe do equilíbrio (mediado pelas espécies intermediárias). No entanto, os reagentes iniciais e os produtos formados não são afetados pelo processo oscilatório. A oscilação ocorre juntamente com a diminuição da energia livre de Gibbs disponível no meio reacional, mostrando justamente essa “nova” forma de atingir o relaxamento do sistema químico (JESUS, 2013).

3.3.1 O oscilador espacial de Zaikin-Belousov-Zhabotinski (modificação do sistema BZ – Belousov-Zhabotinski)

Os primeiros osciladores, que foram feitos por Belousov e Zhabotinski, eram baseados num meio reacional que continha sal de bromato, sal de brometo, ácido forte (ácido sulfúrico, no caso) e ácido cítrico, além de cátion cério como catalisador. A utilização do ácido malônico em detrimento do ácido cítrico foi sugerida pelo orientador do Zhabotinski (JESUS, 2013; NAGAO & MORI, 2020). O próprio Zhabotinski, assim como Zaikin, percebeu que essa mesma reação poderia acontecer apenas com sal de bromato, sal de brometo, ácido forte fracamente diluído, ácido orgânico (no caso o malônico) e o indicador de ferroína, sem a necessidade de um catalisador metálico (JESUS, 2013). Para reproduzir esta reação, o procedimento foi feito da seguinte maneira:

MATERIAIS E MÉTODO

- Vidrarias:
 - 1 copo de Bequer de 50 mL;
 - 1 placa de Petri;

1 pinça metálica;
1 proveta de 50 mL;
1 pipeta de Pasteur; e
1 balança de precisão.

• Reagentes:

0,40 g de NaBrO_3 ;
0,08 g de NaBr (duas gotas de solução aquosa);
8 gotas de H_2SO_4 6M;
0,15 g de ácido malônico;
7 mL de água (solvente); e
Ferroína.

ETAPA 01: Foi pesado no copo de Bequer a massa de bromato de sódio na balança de precisão. Depois disso, a massa de brometo de sódio foi adicionada (as duas gotas da solução aquosa). Na proveta de 50 mL, foram adicionados 7 mL de água, que depois foram colocados no bequer. Em seguida, 8 gotas da solução de ácido foram adicionadas. A solução foi transferida do bequer para a placa de Petri, agitada e levada ao exaustor, devido à formação do bromo. Ficou assim (FIGURAS 8 E 9):

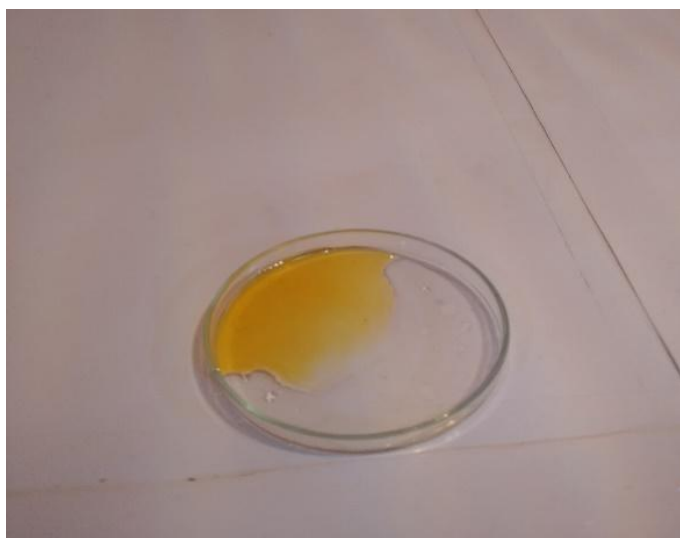


Figura 8: Solução imediatamente após a formação.



Figura 9: a solução após 3 minutos em contato com o ar.

ETAPA 02: Após a solução ficar completamente incolor (após agitação mecânica), 0,15 g de ácido malônico foram pesados, e adicionados em seguida à placa de Petri. Em seguida, gotas de ferroína foram adicionadas ao sistema (foram 12 gotas no total, em quatro sequências de três gotas cada). Foi observado o seguinte (FIGURAS 10-13):

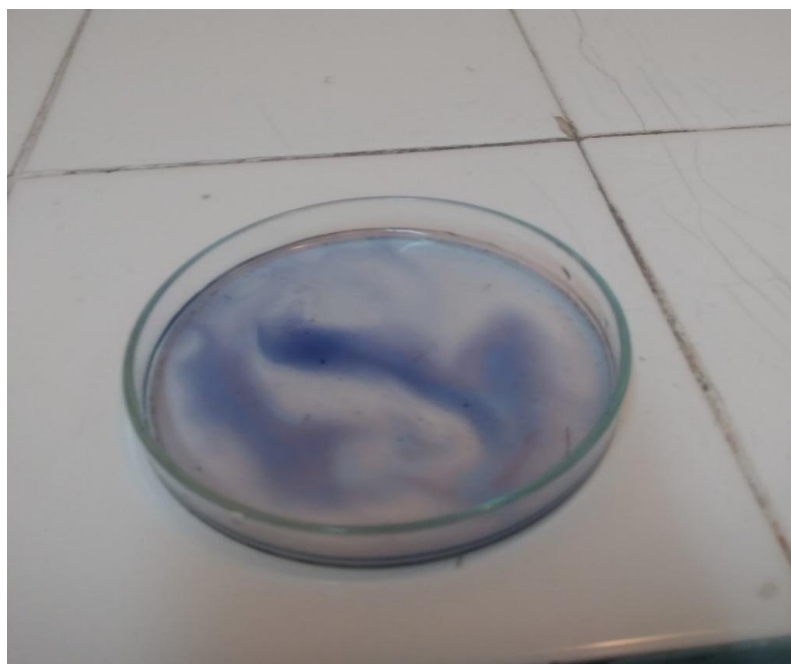


Figura 10: Solução após a adição de ácido malônico e 3 gotas de ferroína.

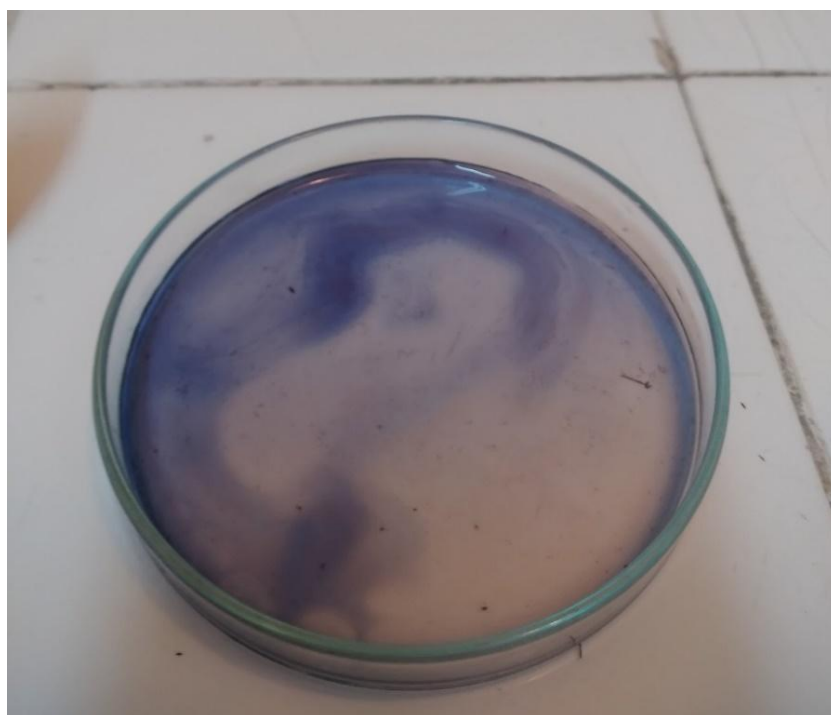


Figura 11: Solução final após a adição de 6 gotas de ferroína.

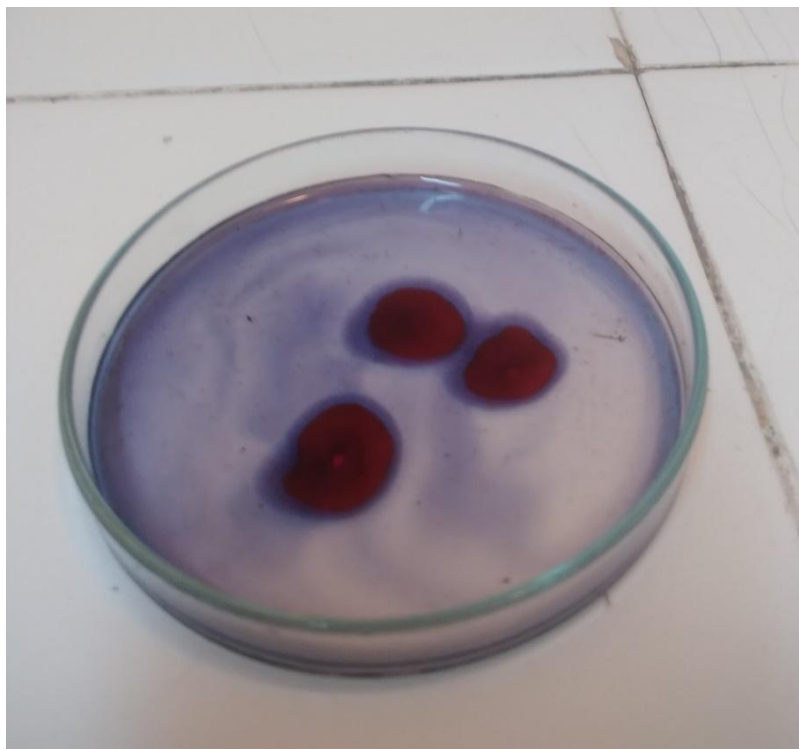


Figura 12: Solução após a adição de 9 gotas de ferroína (antes da agitação mecânica).

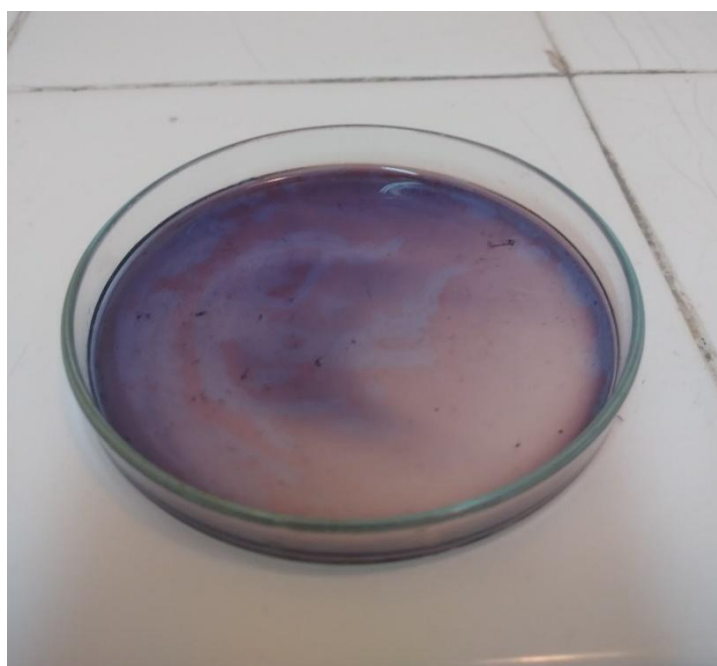


Figura 13: Solução agitada mecanicamente.

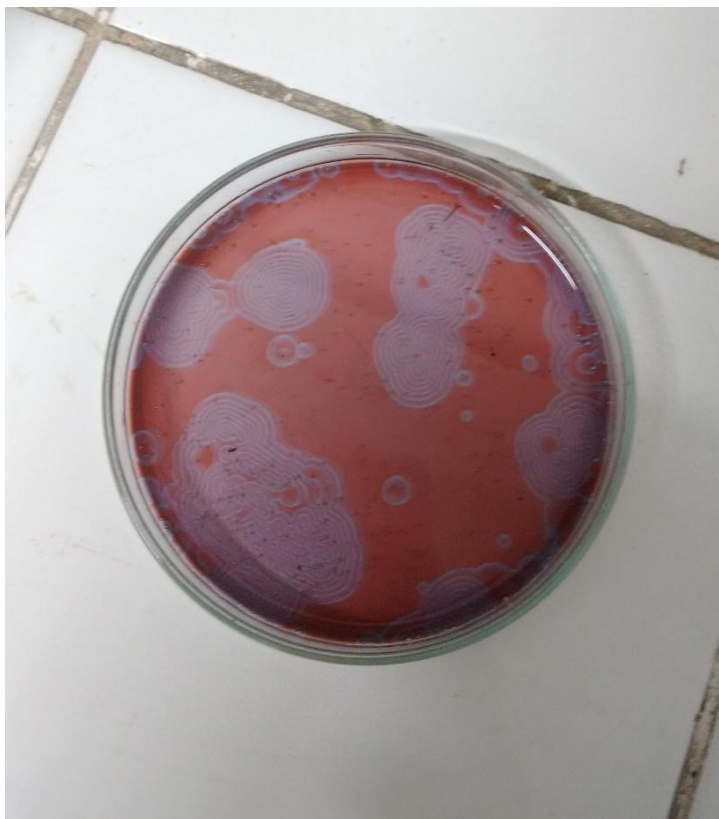


Figura 14: Solução final após a adição de 12 gotas de ferroína.



Figura 15: Momento exato da oscilação.

O mecanismo deste equilíbrio é baseado na seguinte sequência de reações químicas:





Esse é, de fato, o mesmo equilíbrio do oscilador BZ original (FIGURAS 14 E 15), com a diferença marcante da ausência do cátion catalisador (JESUS, 2013). O sistema reacional oscilatório baseado no uso do bromato pode também ser utilizado com ácidos orgânicos aromáticos, produzindo assim outros tipos de padrões. Alguns exemplos são:

- a) Faixas;
- b) Ondas; e
- c) Mosaicos.

A descoberta das reações oscilantes é um dos fatos científicos mais espetaculares da história, onde, inicialmente, não foi compreendido (pensava-se que violava as leis naturais, inclusive). Hoje em dia, é o ponto de partida de estudos de diferentes áreas do conhecimento (física, biologia, engenharia, geologia, entre outros). Quando o assunto é auto-organização, até mesmo as ciências humanas são afetadas. Isso mostra o tamanho do impacto desses eventos, que influenciaram (e influenciam até hoje) o andamento do universo como um todo. Quanto aos sistemas naturais de auto-organização, é plenamente plausível concluir que muitas ocorrências naturais que envolvem transformações oscilatórias ainda não foram observadas (JESUS, 2013).

Esses experimentos podem ser aplicados em aulas como:

- Equilíbrio químico (apenas para fins de observação)
- Oxirredução (mostrar como uma reação redox ocorre)
- Soluções
- Cinética química

Também podem ser aplicados em aulas de biologia (demonstrar como é, na prática, o funcionamento de um ecossistema, por exemplo).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A evolução do estudo do funcionamento do universo passou, primeiramente, pela superação de ideias que eram dominantes no meio acadêmico, como o flogístico e o calórico (o éter também entra nessa relação. Porém, os pesquisadores viram que a realidade era muito mais complexa do que eles imaginavam. Inclusive, alguns fenômenos reacionais eram tão intrigantes (e aparentemente tão dissonantes da noção de equilíbrio químico), que passaram a ser vistos como violações das leis da termodinâmica. Foi por esse motivo que o estudo das reações oscilantes do ponto de vista da química foi descartado por mais de 50 anos mesmo com a verificação de padrões na natureza sendo largamente estudada pelos pesquisadores de áreas como a física, a biologia e a geologia. Isso fez com que o entendimento do comportamento químico das reações oscilantes, essencial para a compreensão da natureza, fosse colocado como algo “dissonante do conhecimento científico”.

A mudança foi lenta e gradual, porém irreversível, justamente porque os cientistas compreenderam que os fenômenos relacionados ao fluxo energético passavam pelas movimentações subatômicas (entrando, por exemplo, na noção de entropia de Boltzmann, que levava em conta as diferentes formas de arranjo que as moléculas assumem no espaço via calor). Ainda assim, a ideia de reações acontecendo por meio de padrões oscilatórios era marginalizada, vista até mesmo como uma “heresia científica”.

A sistematização teórica das reações oscilantes, feita por I. Prigogine, mudou completamente o panorama. Antes disso, os russos Belousov e Zhabotinski mostraram, quimicamente, a formação de padrões oscilatórios. Belousov tentou publicar um artigo que continha os resultados, mas foi prontamente rejeitado, por aparentemente violar o conceito de conservação de energia. No entanto, foi apenas com a descrição teórica do Prigogine que essas reações passaram a ter credibilidade no meio acadêmico. Lars Onsager, no início do século XX, publicou as “relações recíprocas”, uma das primeiras tentativas de descrever as reações oscilantes usando a matemática. Apesar dos avanços nesse aspecto, até hoje não foram encontradas equações que descrevem os padrões oscilatórios de forma unânime no meio científico.

Mesmo assim, os cientistas conseguiram descobrir inúmeros padrões na natureza, além de conceituar a auto-organização observando o comportamento dos componentes naturais, chegando assim a descobertas extraordinárias. Matematicamente falando, conceitos de álgebra

linear e cinética química (mecanismos de reação) também são utilizados na descrição das reações oscilantes.

Mostrar a auto-organização em padrões como o oscilador espacial é crucial para o entendimento da natureza em padrões. É importante também porque mostra, na prática, que sistemas restritos também podem se organizar a partir de sequências regulares. De qualquer forma, isso impactou a ciência de tal forma, que não há mais como voltar atrás. Foi possível verificar, por meio deste estudo bibliográfico, a complexidade da estruturação do universo.

REFERÊNCIAS

- CHAUI-BERLINCK, J.G.; MARTINS, R.A. **As duas primeiras leis – uma introdução à termodinâmica**. 1. ed. São Paulo: Editora Unesp, 2013.
- CAPRA, F. **Teia da vida – uma nova compreensão científica dos sistemas vivos**. Tradução de Newton Roberval Eicheberg. 1. ed. São Paulo: Editora Cultrix, 2012.
- LUZZI, R. **Tópicos em termodinâmica estatística de processos dissipativos**. 1. ed. São Paulo: Editora Unicamp, 2000.
- LEVINE, I.N. **Físico-química volume 1**. Tradução de Edilson Clemente da Silva e Oswaldo Esteves Barcia. 6. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2012.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química – questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro. 5. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2012.
- PÁDUA, A.B.; PÁDUA, C.G.; SILVA, J.L.C. **A história da termodinâmica clássica: uma ciência fundamental**. 1. ed. Londrina: Editora Eduel, 2010.
- JESUS, H.C. **Show de química – aprendendo química de forma lúdica e experimental**. 1.ed. São Paulo: LF Editorial, 2013.
- ROVELLI, Carlo. **A ordem do tempo**. Tradução de Silvana Cobucci. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Objetiva, 2018.
- NAGAO, Raphael; MORI, Rafael C. **Do caos à ordem: oscilações químicas, padrões e auto-organização**. Química Nova na Escola. São Paulo. v. 43. Nº 3. p. 254-260. 08/2020. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc43_3/05-AQ-8-20.pdf. Acesso em 04/2022.
- CAVALCANTI, Higo L.B.; FERREIRA, Edvan A.; ABRANTES, Paloma G; CAVALCANTI, Gláucia N. **As Muitas Interpretações da Entropia e a Criação de Um Material Didático Para o Ensino da Interpretação Probabilística da Entropia**. Química Nova na Escola. São Paulo. v. 40. Nº 3. p. 169-177. 03/2018. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/artigos/06-CCD-71-17.pdf>. Acesso em 04/2022.
- SEPULVEDA, Anderson Ferreira. **Reações oscilantes na Biofísica**. Instituto de Física, Universidade de São Paulo. 2014. Disponível em: [SSRN-id3007203%20.pdf](https://arxiv.org/abs/1407.2032). Acesso em 04/2022.
- FILHO, Jailton dos Santos. **Termodinâmica Prática e Sem Mistérios**. 1. ed. Guarujá: Editora Científica, 2021.

LIMA, Luis Spencer. **Lei dos gases ideais**. Revista de Ciência Elementar. v. 03. Nº 1. 03/2015. Disponível em: [download%20\(2\).pdf](#). Acesso em 04/2022.

RIBEIRO, Daniel. **O processo de Haber-Bosch**. Revista de Ciência Elementar. v. 03. Nº 1. 04/2012. Disponível em: [download%20\(3\).pdf](#). Acesso em 04/2022.

COSTA, Djerson M.A. **Análise do Desvio de Comportamento Entre Gás Ideal e Gás Real**. UFRN. 10/2006. Disponível em: [cousteau,+004-010%20\(1\).pdf](#). Acesso em 04/2022.

VARELLA, Carlos Alberto Alves. **Histórico e Desenvolvimento dos Motores de Combustão Interna**. UFRRJ – IT (Departamento de Engenharia). 2006. Disponível em: [historico_e_desenvolvimento_dos_motores-with-cover-page-v2%20\(1\).pdf](#). Acesso em 04/2022.