

Boltzmann, o Teorema-H e os fundamentos estatísticos da irreversibilidade

Boltzmann's H-Theorem and the statistical foundations of irreversibility

Cássio C. Laranjeiras^{*1}, Jojomar Lucena², J.R.N. Chiappin³

¹Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília, DF, Brasil.

²Universidade de São Paulo, Departamento de Filosofia, São Paulo, SP, Brasil.

³Universidade de São Paulo, Departamento de Filosofia, Departamento de Economia, São Paulo, SP, Brasil.

Recebido em 25 de fevereiro de 2026. Revisado em 21 de abril de 2026. Aceito em 30 de maio de 2026.

Boltzmann's H-theorem (1872) constituted one of the most ambitious attempts to ground the Second Law of Thermodynamics within classical mechanics. Objections based on microscopic reversibility and the Poincaré recurrence theorem, however, showed that no purely dynamical deduction of macroscopic irreversibility could be sustained. This article examines the H-theorem, the debate published in *Nature* between 1894 and 1895, and its subsequent reformulation in light of a threefold conceptual architecture, structured around three distinct forms of physical representation: the dynamical, associated with reversible microscopic laws; the kinetic-statistical, expressed in Boltzmann's equation; and the geometrical, grounded in notions of measure and typicality in phase space. We argue that the controversy surrounding the H-theorem did not concern a mathematical flaw, but rather the logical status of its conclusion and the form of representation in which it is established. By situating the debate within the broader development of statistical mechanics – including twentieth-century ergodic theory and contemporary developments in stochastic thermodynamics – the article clarifies the conceptual foundations of irreversibility and highlights their relevance for physics and physics education.

Palavras-chave: H-theorem, irreversibility, statistical mechanics, phase space, typicality, physics education.

O Teorema-H de Boltzmann (1872) constituiu uma das mais ambiciosas tentativas de fundamentar a Segunda Lei da Termodinâmica no interior da mecânica clássica. As objeções baseadas na reversibilidade microscópica e no teorema de recorrência de Poincaré mostraram, entretanto, que nenhuma dedução puramente dinâmica da irreversibilidade macroscópica poderia ser sustentada. Este artigo examina o Teorema-H, o debate publicado na *Nature* entre 1894 e 1895 e sua posterior reformulação à luz de uma arquitetura conceitual tripla, estruturada em três formas distintas de representação física: a dinâmica, associada às leis microscópicas reversíveis; a cinético-estatística, expressa na equação de Boltzmann; e a geométrica, fundada em noções de medida e tipicidade no espaço de fases. Argumentamos que a controvérsia em torno do Teorema-H não dizia respeito a uma falha matemática, mas ao estatuto lógico de sua conclusão e à forma de representação em que ela se estabelece. Ao situar o debate no desenvolvimento mais amplo da mecânica estatística, incluindo a teoria ergódica do século XX e desenvolvimentos contemporâneos da termodinâmica estocástica, o artigo esclarece os fundamentos conceituais da irreversibilidade e ressalta sua relevância para a Física e para o ensino de Física.

Keywords: Teorema-H, irreversibilidade, mecânica estatística, espaço de fases, tipicidade, ensino de Física.

1. Introdução

A Segunda Lei da Termodinâmica ocupa posição singular na física. Ao estabelecer que, em sistemas isolados, a entropia não diminui, ela introduz uma assimetria temporal na descrição macroscópica da natureza que está ausente das equações fundamentais da mecânica clássica, invariantes sob inversão temporal ($t \rightarrow -t$). A tensão entre reversibilidade microscópica e irreversibilidade macroscópica tornou-se, desde o final do século XIX, um dos eixos estruturantes da mecânica estatística em formação e permanece no centro das discussões

contemporâneas sobre fundamentos estatísticos da física [1–5]. A questão que impulsionou a consolidação dessa área pode ser formulada de modo direto: como pode, se é que pode, a Segunda Lei ser fundamentada na dinâmica molecular?

A tentativa mais sistemática de enfrentar esse problema foi apresentada por Ludwig Boltzmann em 1872, por meio do chamado Teorema-H [6]. Ao introduzir uma funcional da distribuição de velocidades e demonstrar sua monotonicidade sob certas hipóteses estatísticas, Boltzmann buscou conectar a dinâmica microscópica de colisões à tendência macroscópica ao equilíbrio. A proposta, entretanto, não foi recebida sem resistência. Em 1876, Josef Loschmidt formulou a objeção da reversibilidade [7], destacando que a invariância temporal das

*Endereço de correspondência: cassio@unb.br

Editor-Chefe: Marcello Ferreira

equações de Newton permitiria construir evoluções nas quais a funcional de Boltzmann aumentaria. Em 1890, Henri Poincaré demonstrou o teorema de recorrência [8], mostrando que sistemas hamiltonianos confinados retornam arbitrariamente próximos do estado inicial após tempo suficientemente longo. Ernst Zermelo utilizou esse resultado para argumentar contra a possibilidade de uma dedução puramente mecânica da irreversibilidade [9].

Na década de 1890, essas dificuldades reapareceram publicamente no debate travado com alguns cientistas britânicos nas páginas da *Nature* entre 1894 e 1895. Em particular, Edward P. Culverwell perguntava, em 1894, “Will someone say exactly what the H-theorem proves?”, questão que gerou a controvérsia em torno do Teorema-H. Nesse contexto, Boltzmann respondeu a críticas de Culverwell, S. H. Burbury e G. H. Bryan, esclarecendo o alcance de seu teorema e o papel da hipótese estatística subjacente [10]. As cartas de Boltzmann publicadas nesse período não apenas respondem às objeções formuladas por seus interlocutores, mas tornam particularmente explícito o caráter probabilístico do Teorema-H, distinguindo entre impossibilidade dinâmica estrita e improbabilidade estatística.

A partir dessa questão formulada por Culverwell, a literatura historiográfica tem mostrado que a controvérsia em torno do Teorema-H não se refere à correção matemática do teorema, mas ao tipo de afirmação que ele efetivamente sustenta. O próprio questionamento de Culverwell foi retomado por Dias [11], que analisou detidamente o alcance lógico do teorema. Estudos posteriores destacaram que o argumento boltzmanniano opera em uma forma de representação distinta da dinâmica microscópica completa [4, 12]. Laranjeiras et al. [13] discutem, por sua vez, aspectos heurísticos e representacionais do programa boltzmanniano, contribuindo para a compreensão da equação de Boltzmann como instrumento teórico que modela comportamentos típicos de sistemas de muitas partículas. Reavaliações contemporâneas do teorema de recorrência mostram que sua compatibilidade com a irreversibilidade macroscópica (entendida estatisticamente) depende da distinção entre possibilidade dinâmica e comportamento típico no espaço de fases [14]. Nesse sentido, a controvérsia em torno do Teorema-H não se refere a uma falha matemática, mas ao estatuto lógico de sua conclusão e à forma de representação na qual ela se estabelece.

À luz dessas discussões, o problema da irreversibilidade pode ser compreendido em três formas distintas de representação física. Na representação dinâmica, as equações microscópicas da mecânica clássica são reversíveis. Na representação cinético-estatística, a equação de Boltzmann conduz à monotonicidade de uma funcional sob a hipótese de independência pré-colisional. Já na representação geométrica, a irreversibilidade é interpretada como predominância estatística de regiões de equilíbrio no espaço de fases, cuja medida domina o conjunto dos microestados acessíveis [5, 15, 16]. Nesse

quadro, a representação geométrica fornece o suporte formal comum às demais, na medida em que tanto as trajetórias dinâmicas quanto as distribuições cinético-estatísticas são definidas no espaço de fases, ou em suas projeções reduzidas. A dificuldade histórica residuiu na tendência a interpretar a monotonicidade de H como lei dinâmica absoluta, sem distinguir claramente essas formas de representação. Essa distinção define uma arquitetura conceitual tripla, central para a análise desenvolvida neste trabalho.

Essa articulação pode ainda ser compreendida, sob uma perspectiva representacional [13], como correspondendo a diferentes formas de representação teórica do mesmo domínio físico, cada qual dotada de estrutura matemática, hipóteses idealizadoras e alcance explanatório próprios. Nesse sentido, a tensão histórica em torno do Teorema-H pode ser vista não como conflito interno a uma única descrição, mas como resultado da passagem entre regimes representacionais distintos.

Essa arquitetura conceitual não pertence apenas ao século XIX. Desenvolvimentos contemporâneos em termodinâmica estocástica e teoria cinética mostram que a distinção entre dinâmica microscópica e comportamento estatístico típico permanece fundamental [17, 18].

Recorremos à chamada termodinâmica estocástica como uma forma de explicitar, em linguagem contemporânea, ideias que já se encontram, ainda que de modo implícito, na formulação estatística de Boltzmann. De modo geral, a termodinâmica estocástica pode ser entendida como uma extensão da mecânica estatística para sistemas fora do equilíbrio, na qual a evolução do sistema é descrita em termos de processos estocásticos e distribuições de probabilidade dependentes do tempo. Nesse contexto, grandezas termodinâmicas como trabalho, calor e entropia podem ser definidas ao longo de trajetórias individuais, permitindo tratar explicitamente o papel das flutuações e a natureza probabilística da irreversibilidade [19, 20]. Embora abordagens alternativas estejam disponíveis – como a teoria cinética baseada na equação de Boltzmann ou as formulações macroscópicas da termodinâmica irreversível –, a termodinâmica estocástica oferece um quadro conceitual particularmente adequado para tornar transparente a relação entre dinâmica microscópica, probabilidade e produção de entropia, em estreita continuidade com o programa boltzmanniano.

A análise do Teorema-H e de sua recepção histórica oferece, assim, uma perspectiva privilegiada para compreender a persistência e a transformação do problema da irreversibilidade na física dos séculos XX e XXI, além de fornecer subsídios conceituais importantes para o ensino de Física ao explicitar a relação entre descrição microscópica, modelos estatísticos e leis macroscópicas.

Da perspectiva do ensino de Física, a distinção entre as representações dinâmica, cinético-estatística e geométrica oferece um instrumento conceitual útil para evitar interpretações equivocadas da Segunda Lei da

Termodinâmica como uma consequência direta da mecânica clássica. Em particular, essa distinção permite explicitar para os estudantes que a irreversibilidade não decorre de uma quebra das leis microscópicas, mas da introdução de hipóteses probabilísticas e da consideração de comportamentos típicos em sistemas de muitas partículas. Tal abordagem pode ser explorada em sala de aula por meio de exemplos simples – como modelos de gases ideais ou processos de difusão – nos quais se evidencie a diferença entre trajetórias individuais reversíveis e comportamento coletivo irreversível.

Neste artigo, examinamos o Teorema-H de 1872, as objeções de reversibilidade e recorrência, e o debate britânico da década de 1890 à luz da distinção entre as representações dinâmica, cinético-estatística e geométrica. Nosso objetivo não é reiterar análises já estabelecidas acerca do alcance lógico do teorema, mas situá-lo no interior de uma arquitetura conceitual mais ampla, articulando sua estrutura matemática, sua recepção histórica e suas repercussões na consolidação da mecânica estatística e em desenvolvimentos posteriores.

Do ponto de vista da literatura existente, a contribuição deste trabalho não reside na introdução de novos resultados históricos isolados, mas na explicitação e articulação sistemática de uma arquitetura conceitual tripla – dinâmica, cinético-estatística e geométrica – que, embora implicitamente presente em diferentes abordagens, raramente é formulada de modo integrado no contexto do debate sobre o Teorema-H. Nesse sentido, o artigo busca oferecer uma reorganização conceitual que torna mais transparente o estatuto das diferentes formas de representação envolvidas na fundamentação estatística da irreversibilidade.

2. O Teorema-H e a Representação Cinético-estatística

2.1. A equação de Boltzmann e a hipótese estatística

O ponto de partida do Teorema-H é a equação cinética proposta por Boltzmann em 1872 para descrever a evolução temporal da função de distribuição $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, que representa a densidade de partículas no espaço de fases reduzido (posição e velocidade). Em notação moderna, sua forma pode ser escrita como

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}}, \quad (1)$$

onde $\mathbf{F}$ representa a força externa aplicada às partículas, m sua massa, e o termo do lado direito descreve a contribuição das colisões binárias.

O termo colisional expressa o balanço entre colisões que produzem partículas com velocidade $\mathbf{v}$ e aquelas que as removem dessa célula do espaço de velocidades. Em forma integral,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}} = \int d^3 v_1 \int d\Omega g \sigma(g, \Omega) [f' f'_1 - f f_1], \quad (2)$$

onde $g = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$ é a velocidade relativa, $\sigma(g, \Omega)$ a seção de choque diferencial, e as quantidades com linha referem-se às velocidades após colisão. As integrais estendem-se sobre todas as velocidades possíveis $\mathbf{v}_1$ e sobre o ângulo sólido Ω que caracteriza a direção de espalhamento.

A estrutura desse termo evidencia o elemento decisivo do argumento boltzmanniano: assume-se que, antes da colisão, as velocidades das partículas são estatisticamente independentes, de modo que a probabilidade conjunta fatoriza como produto $f f_1$. Essa hipótese – posteriormente denominada *Stosszahlansatz* por Paul e Tatiana Ehrenfest [21] – não é consequência direta da dinâmica microscópica completa, mas uma condição estatística adicional. Como mostraram análises historiográficas posteriores [2, 4, 11, 12], é precisamente a introdução dessa hipótese estatística – não derivável da dinâmica microscópica completa – que determina o estatuto lógico do Teorema-H. O teorema não decorre apenas das equações de Newton, mas da combinação entre dinâmica mecânica e uma suposição probabilística adicional acerca da distribuição das velocidades antes das colisões.

2.2. A funcional H e o alcance lógico do teorema

A partir da equação (1), Boltzmann introduziu a funcional

$$H(t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3 r d^3 v, \quad (3)$$

e demonstrou que, sob a hipótese estatística mencionada,

$$\frac{dH}{dt} \leq 0, \quad (4)$$

com igualdade apenas quando a distribuição atinge a forma de Maxwell-Boltzmann, correspondente ao estado cinético de equilíbrio. Embora essa forma integral não apareça explicitamente na formulação original de 1872, ela exprime a interpretação que se consolidou na literatura posterior [2]. A relação entre H e a entropia termodinâmica é dada, em notação moderna, por

$$S = -k_B H, \quad (5)$$

identificação que foi formalizada de modo sistemático por Planck no início do século XX, especialmente em suas *Vorlesungen über Thermodynamik* [22], ao consagrar a expressão $S = k_B \ln W$ e atribuir à constante k_B (posteriormente conhecida como constante de Boltzmann) o caráter de constante universal ¹.

¹ A denominação “constante de Boltzmann” consolida-se apenas nos primeiros anos do século XX, no contexto da afirmação da mecânica estatística e da teoria quântica nascente. Trabalhos de Albert Einstein – em particular sobre o movimento browniano [23] e sobre flutuações [24] empregam sistematicamente a constante k como fator fundamental que relaciona temperatura e energia

O resultado (4) não afirma que evoluções com aumento de H sejam dinamicamente impossíveis. Pelo contrário, a objeção de Loschmidt mostra que a inversão temporal ($t \rightarrow -t$) conduz, formalmente, a uma solução na qual H cresce. Essa possibilidade foi posteriormente caracterizada pelos Ehrenfest como *Umkehrungssatz* [21]. O que o Teorema-H estabelece é que, sob a hipótese de independência estatística, o comportamento típico descrito pela equação de Boltzmann conduz à diminuição monotônica de H até o equilíbrio.

A pergunta formulada por Culverwell – “Will someone say exactly what the H-theorem proves?” – encontra aqui sua formulação precisa. Como analisa Dias [11], o teorema estabelece uma propriedade das soluções da equação cinética sob hipóteses estatísticas específicas, não uma impossibilidade mecânica absoluta. Seu alcance deve, portanto, ser compreendido no âmbito da representação cinético-estatística, sem se confundir com uma propriedade geral da dinâmica microscópica.

Essa distinção é crucial para compreender a arquitetura conceitual delineada na Introdução. O Teorema-H não resolve o problema da irreversibilidade no nível dinâmico; ele estabelece uma tendência estatística no interior de um modelo cinético que descreve o comportamento médio de sistemas de muitas partículas. É nesse sentido que a equação de Boltzmann deve ser entendida como instrumento teórico capaz de captar propriedades típicas, e não como descrição microscópica exaustiva do sistema.

A distinção entre dinâmica microscópica completa e descrição cinético-estatística torna-se, assim, decisiva. O Teorema-H estabelece uma propriedade monotônica no interior de um modelo que incorpora uma hipótese probabilística adicional. Quando se retorna ao nível dinâmico completo – governado pelas equações hamiltonianas reversíveis – surgem imediatamente as objeções de reversibilidade e recorrência. É precisamente nessa tensão entre diferentes formas de representação que se insere o debate da década de 1890, ao qual nos voltamos na próxima seção.

3. A Representação Dinâmica e o Debate na *Nature*

3.1. Reversibilidade microscópica e recorrência

A equação de Boltzmann descreve a evolução de uma função de distribuição sob determinadas hipóteses

microscópica, contribuindo para sua difusão como constante universal. De modo semelhante, Paul Ehrenfest e outros autores passam a utilizá-la em formulações estatísticas da termodinâmica, frequentemente referindo-se a ela como Boltzmann’s constant [21]. Estudos historiográficos mostram que a nomenclatura “constante de Boltzmann” surge nesse período como um reconhecimento retrospectivo: embora a constante tenha sido introduzida explicitamente por Planck, ela expressa quantitativamente o princípio estatístico formulado por Boltzmann [1, 25, 26]. Assim, a adoção do nome marca a consolidação da interpretação probabilística da entropia e a integração entre termodinâmica, teoria cinética e teoria quântica nascente.

estatísticas. Entretanto, o sistema mecânico subjacente – composto por um grande número de partículas interagindo segundo as equações de Newton – é governado por uma dinâmica hamiltoniana reversível no tempo. Se $\Gamma(t)$ denota um ponto no espaço de fases de dimensão $6N$, a transformação $\mathbf{p}_i \rightarrow -\mathbf{p}_i$ (para todas as partículas i) conduz a uma trajetória igualmente admissível pelas equações do movimento. Essa invariância formal está na base da objeção formulada por Loschmidt em 1876 [7]: se uma evolução conduz à diminuição de H , a inversão temporal ($t \rightarrow -t$) produz uma evolução igualmente compatível com a mecânica na qual H aumenta.

A objeção não consiste em negar o cálculo de Boltzmann, mas em questionar seu alcance. Se as equações fundamentais são reversíveis, como pode emergir uma tendência monotônica irreversível? Essa tensão revela que o Teorema-H não pode ser entendido como consequência direta da dinâmica microscópica completa. Como enfatizado posteriormente pelos Ehrenfest [21], a hipótese de independência pré-colisional não é invariável sob reversão temporal: ao inverter todas as velocidades após uma evolução típica, obtém-se um estado altamente correlacionado, que viola precisamente a suposição estatística necessária à demonstração da monotonicidade de H .

A dificuldade é aprofundada pelo teorema de recorrência demonstrado por Poincaré em 1890 [8]. Para sistemas hamiltonianos confinados em uma região finita do espaço de fases e sujeitos à conservação de energia, quase todas as trajetórias retornam arbitrariamente próximas do estado inicial após tempo suficientemente longo. Zermelo utilizou esse resultado para argumentar que uma tendência irreversível universal seria incompatível com a estrutura da mecânica [9]. O ponto essencial, contudo, não é que a recorrência contradiga o Teorema-H, mas que ela evidencie a distinção entre possibilidade dinâmica e comportamento típico.

Como ressaltam análises modernas [5, 14, 15], o teorema de recorrência não implica que sistemas macroscópicos retornem espontaneamente a estados de baixa entropia em escalas observáveis; ele estabelece apenas que tais trajetórias existem no espaço de fases. A questão passa então a ser geométrica e estatística: qual é a medida relativa dos conjuntos de microestados associados a estados macroscópicos de alta e baixa entropia? A tensão entre reversibilidade microscópica e irreversibilidade macroscópica emerge, assim, da comparação entre duas formas de representação distintas.

3.2. O debate na *Nature* (1894–1895)

As dificuldades associadas à reversibilidade microscópica e à recorrência reapareceram de modo particularmente explícito no debate travado na revista *Nature* entre 1894 e 1895. Em 1894, Edward P. Culverwell perguntava publicamente “Will someone say exactly what the H-theorem proves?” [27], colocando em dúvida se o resultado de Boltzmann estabelecia uma lei dinâmica ou

apenas uma propriedade condicionada a hipóteses adicionais. A pergunta, formulada de maneira aparentemente simples, atingia o cerne do problema: qual é o alcance lógico do Teorema-H?

S. H. Burbury aprofundou a questão ao introduzir explicitamente o que denominou “Condition A” [28], ressaltando que a demonstração da monotonicidade de H depende da suposição de independência estatística das velocidades antes das colisões. G. H. Bryan também participou da controvérsia [29], enfatizando que a reversibilidade das equações do movimento parecia incompatível com uma tendência irreversível universal. O debate não se limitava, portanto, a um detalhe técnico, mas dizia respeito à própria possibilidade de deduzir a Segunda Lei a partir da mecânica clássica.

A centralidade dessa hipótese é explicitada pelo próprio Boltzmann em sua resposta a Burbury, como indicado explicitamente em suas cartas de 1895, ao afirmar que “Condition (A) is simply this: the laws of probability are applicable for finding the number of collisions” [30]. Com isso, Boltzmann deixa claro que a validade do Teorema-H depende da aplicabilidade de hipóteses probabilísticas específicas, e não de uma necessidade mecânica estrita. O resultado deve, portanto, ser entendido como uma afirmação sobre o comportamento mais provável do sistema, e não sobre todas as evoluções dinamicamente possíveis.

Reconstruções historiográficas detalhadas do episódio podem ser encontradas em Brown [10], que analisa as intervenções sucessivas e o modo como o debate evoluiu ao longo de 1894 e 1895. Entretanto, mais do que um confronto pontual, o episódio revelou uma tensão estrutural entre duas formas de representação: a dinâmica, governada pelas equações reversíveis da mecânica, e a cinético-estatístico, no qual a hipótese de independência pré-colisional desempenha papel decisivo.

Nas respostas publicadas nesse período [30–32], Boltzmann não negou a reversibilidade microscópica nem contestou a validade do teorema de recorrência. Pelo contrário, reconheceu explicitamente que evoluções com diminuição de entropia são dinamicamente possíveis. Seu argumento consistiu em afirmar que tais evoluções correspondem a situações estatisticamente excepcionais, associadas a regiões extremamente pequenas do espaço de fases – interpretação já esboçada em seus trabalhos anteriores sobre a relação entre entropia e probabilidade [33]. A irreversibilidade não é, assim, uma propriedade das equações do movimento consideradas isoladamente, mas do modo como os estados microscópicos se distribuem no espaço de fases.

A pergunta formulada por Culverwell foi retomada analiticamente por Dias [11], que examinou detidamente o alcance do Teorema-H. Sua análise evidencia que o resultado exprime uma propriedade das soluções da equação cinética sob hipóteses estatísticas específicas, não uma restrição geral imposta pela mecânica clássica. O debate da *Nature* torna claro, assim, que a questão central diz respeito às condições de validade do teorema

e ao domínio em que sua interpretação é apropriada, isto é, ao âmbito da representação cinético-estatística.

Sob essa perspectiva, o episódio de 1894–1895 pode ser compreendido como momento decisivo na consolidação da leitura estatística da Segunda Lei. O confronto com as objeções de reversibilidade e recorrência forçou a explicitação da distinção entre possibilidade dinâmica e comportamento estatisticamente típico. Essa clarificação conceitual preparou o terreno para a interpretação geométrica da irreversibilidade, desenvolvida ao longo do século XX, na qual a predominância estatística (em medida de Liouville) de estados de equilíbrio no espaço de fases assume papel central.

4. A Representação Geométrica: Ergodicidade, Medida e Tipicidade

O debate em torno do Teorema-H deixou claro que a irreversibilidade macroscópica não poderia ser fundamentada como consequência direta da dinâmica microscópica reversível. A consolidação da mecânica estatística ao longo do século XX deslocou progressivamente o foco da discussão: em vez de buscar uma dedução dinâmica estrita da Segunda Lei, passou-se a investigar a estrutura geométrica do espaço de fases e a medida relativa dos conjuntos de microestados compatíveis com diferentes estados macroscópicos.

Em um sistema com N partículas, o estado microscópico é representado por um ponto Γ em um espaço de fases de dimensão $6N$. Para uma energia total fixa, a dinâmica hamiltoniana preserva a medida de Liouville. A questão fundamental torna-se então estatística: qual é a fração da superfície de energia correspondente a estados macroscópicos de baixa entropia? A resposta, desenvolvida em diferentes formulações ao longo do século XX, é que regiões (ou conjuntos) de equilíbrio ocupam, em geral, a esmagadora maioria do volume acessível do espaço de fases.

Nessa perspectiva, a irreversibilidade não é entendida como exclusão dinâmica de trajetórias, mas como expressão da tipicidade estatística. Aqui, ‘tipicidade’ significa que a propriedade vale para a vasta maioria dos microestados segundo a medida invariante relevante. Como enfatiza Lebowitz [5, 15], a vasta maioria dos microestados compatíveis com uma condição macroscópica inicial evolui para regiões de maior entropia simplesmente porque tais regiões dominam geometricamente o espaço de fases. A reversibilidade microscópica permanece intacta; o que muda é a probabilidade relativa de diferentes comportamentos macroscópicos.

A teoria ergódica desempenhou papel importante nessa reformulação conceitual. Trabalhos como o de Lebowitz e Penrose [16] mostraram que a conexão entre dinâmica e estatística deve ser compreendida em termos de propriedades de medida e de comportamento típico, e não como identificação simples entre trajetória individual e média temporal. Embora a ergodicidade estrita

não seja condição necessária para a validade prática da mecânica estatística, a discussão ergódica contribuiu para esclarecer a relação entre invariância de medida e previsões macroscópicas.

Sob essa ótica, a objeção de recorrência de Poincaré adquire novo significado. A existência de trajetórias recorrentes não contradiz a irreversibilidade macroscópica observada; ela apenas indica que o espaço de fases contém regiões de baixa entropia, cuja medida, entretanto, é extremamente pequena. A irreversibilidade emerge como propriedade estatística de conjuntos de estados, e não como propriedade dinâmica de trajetórias individuais.

Essa reformulação geométrica prepara o terreno para desenvolvimentos contemporâneos. Na termodinâmica estocástica, por exemplo, a irreversibilidade é quantificada por meio de relações de flutuação e produção média de entropia ao longo de trajetórias probabilísticas. Trabalhos recentes mostram que muitos aspectos do programa boltzmanniano podem ser reinterpretados nesse contexto [17, 18]. A distinção entre dinâmica microscópica e comportamento estatisticamente típico permanece central, ainda que formulada em linguagem probabilística moderna.

Visto retrospectivamente, o debate da *Nature* (1894–1895) aparece como momento de transição conceitual. Ao reconhecer que a diminuição de entropia não é dinamicamente impossível, mas estatisticamente improvável, Boltzmann antecipava a interpretação geométrica que se consolidaria no século XX. A arquitetura tripla delineada neste artigo – representação dinâmica, cinético-estatístico e geométrica – permite compreender a continuidade entre o Teorema-H de 1872, as controvérsias da década de 1890 e as formulações modernas da mecânica estatística.

Para o ensino de Física, essa leitura oferece uma vantagem conceitual decisiva. Ao distinguir explicitamente entre o nível dinâmico das equações microscópicas, o nível cinético-estatístico dos modelos de distribuição e o nível geométrico baseado em medida no espaço de fases, torna-se possível apresentar a entropia não apenas como grandeza termodinâmica formal, mas como grandeza estatística associada à predominância, em medida, de regiões de equilíbrio. A irreversibilidade deixa então de ser interpretada como violação da reversibilidade microscópica e passa a ser compreendida como manifestação de tipicidade: para a vasta maioria dos microestados compatíveis com uma condição macroscópica inicial, a evolução conduz a estados de maior entropia simplesmente porque tais regiões dominam geometricamente o espaço de fases.

5. Conclusão

O Teorema-H de Boltzmann constituiu uma das mais ambiciosas tentativas de fundamentar a Segunda Lei da Termodinâmica no interior da mecânica clássica.

As objeções de reversibilidade e recorrência mostraram, entretanto, que nenhuma dedução puramente dinâmica poderia estabelecer uma irreversibilidade absoluta. O debate travado na *Nature* entre 1894 e 1895 tornou explícito que o significado do resultado de Boltzmann depende do quadro em que é formulado, evidenciando a necessidade de distinguir entre diferentes formas de representação na análise da irreversibilidade.

A análise desenvolvida neste artigo procurou situar o Teorema-H no interior de uma arquitetura conceitual tripla. Na representação dinâmica, a mecânica hamiltoniana permanece reversível. Na representação cinético-estatística, a equação de Boltzmann estabelece uma tendência monotônica sob uma hipótese probabilística adicional. Na representação geométrica, consolidada ao longo do século XX, a irreversibilidade é compreendida como manifestação da predominância estatística de regiões de equilíbrio no espaço de fases. A tensão histórica emerge precisamente da confusão entre essas diferentes formas de representação.

Sob essa perspectiva, o debate da década de 1890 aparece não como refutação do programa boltzmanniano, mas como momento de clarificação conceitual. Ao reconhecer que a diminuição de entropia é dinamicamente possível, mas estatisticamente excepcional, Boltzmann antecipava uma interpretação que se tornaria central na mecânica estatística moderna. A irreversibilidade não se impõe como propriedade das equações do movimento isoladamente, mas como característica típica de sistemas macroscópicos descritos estatisticamente.

As repercussões dessa reformulação ultrapassam o contexto histórico. Desenvolvimentos posteriores em teoria ergódica, fundamentos estatísticos e termodinâmica estocástica mostram que a distinção entre dinâmica microscópica e comportamento típico continua a moldar a física contemporânea. As implicações dessa análise para o ensino de Física tornam-se mais claras quando se considera a distinção entre as diferentes formas de representação discutidas ao longo do trabalho. Em termos pedagógicos, essa abordagem pode ser explorada por meio de situações simples – como a expansão de um gás em um recipiente ou processos de difusão – nas quais se contraste explicitamente a reversibilidade das trajetórias microscópicas com a irreversibilidade observada em nível macroscópico. Tal estratégia permite evidenciar o papel das hipóteses probabilísticas e da noção de comportamento típico, favorecendo uma compreensão da entropia como conceito emergente, vinculado à estrutura do espaço de fases, e não como paradoxo insolúvel entre reversibilidade microscópica e irreversibilidade macroscópica.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto de Física da Universidade de Brasília e aos Departamentos de Filosofia e de Economia da Universidade de São Paulo pelo apoio.

Agradecemos também aos revisores, cujas observações e sugestões contribuíram para o aprimoramento deste trabalho.

Disponibilidade de dados

Todo o conjunto de dados que apoia os resultados deste estudo está publicado no próprio artigo.

Referências

- [1] S.G. Brush, *The Kind of Motion We Call Heat: A History of the Kinetic Theory of Gases in the 19th Century* (North-Holland, Amsterdam, 1976).
- [2] M.J. Klein, em: *The Boltzmann Equation and the Statistical Ideas* (Springer-Verlag, Vienna, 1973).
- [3] O. Darrigol, *Atoms, Mechanics, and Probability: Ludwig Boltzmann's Statistical Physics* (Oxford University Press, Oxford, 2018).
- [4] J. Uffink, em: *Compendium of the Foundations of Classical Statistical Physics, Part B* (Elsevier, Amsterdam, 2007).
- [5] J.L. Lebowitz, *Physics Today* **46**, 32 (1993).
- [6] L. Boltzmann, *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Wien* **66**, 275 (1872).
- [7] J. Loschmidt, *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Wien* **73**, 128 (1876).
- [8] H. Poincaré, *Acta Mathematica* **13**, 1 (1890).
- [9] E. Zermelo, *Annalen der Physik* **293**, 485 (1896).
- [10] H.R. Brown, *Studies in History and Philosophy of Modern Physics* **40**, 174 (2009).
- [11] P.M.C. Dias, *Archive for History of Exact Sciences* **46**, 341 (1994).
- [12] M. Badino, *European Physical Journal H* **36**, 353 (2011).
- [13] C.C.L. Laranjeiras, J. Lucena e J.R.N. Chiappin, *Transversal: International Journal for the Historiography of Science* **8**, 72 (2020).
- [14] C.G. Weaver, *Poincaré, Poincaré recurrence, and the H-theorem*, disponível em <https://philarchive.org/archive/WEAPPR>.
- [15] J.L. Lebowitz, *Reviews of Modern Physics* **71**, S346 (1999).
- [16] J.L. Lebowitz e O. Penrose, *Physics Today* **26**, 23 (1973).
- [17] M.J. Oliveira, *Physical Review E* **99**, 052138 (2019).
- [18] M.J. Oliveira, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **46**, e20230322 (2024).
- [19] C. Jarzynski, *Physical Review Letters* **78**, 2690 (1997).
- [20] U. Seifert, *Reports on Progress in Physics* **75**, 126001 (2012).
- [21] P. Ehrenfest e T. Ehrenfest, em: *Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik* (Cornell University Press, Ithaca, 1959).
- [22] M. Planck, *Vorlesungen über Thermodynamik* (Veit & Comp., Leipzig, 1905).
- [23] A. Einstein, *Annalen der Physik* **17**, 549 (1905).
- [24] A. Einstein, *Physikalische Zeitschrift* **10**, 185 (1909).
- [25] M.J. Klein, *Science* **157**, 509 (1967).
- [26] T.S. Kuhn, *Black-Body Theory and the Quantum Discontinuity, 1894-1912* (University of Chicago Press, Chicago, 1978).
- [27] E.P. Culverwell, *Nature* **51**, 78 (1894).
- [28] S.H. Burbury, *Nature* **51**, 320 (1894).
- [29] G.H. Bryan, *Nature* **51**, 152 (1894).
- [30] L. Boltzmann, *Nature* **51**, 413 (1895).
- [31] L. Boltzmann, *Nature* **52**, 3 (1895).
- [32] L. Boltzmann, *Nature* **51**, 581 (1895).
- [33] L. Boltzmann, *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Wien* **76**, 373 (1877).