

Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica

Uma formulação alternativa da segunda lei da termodinâmica, sem fazer menção a máquinas térmicas, foi feita por Clausius em 1865. Essa formulação foi feita em termos de um novo conceito físico introduzido por ele, denominado de entropia, a partir da palavra grega *trope*, que quer dizer transformação.

Para seguir o raciocínio de Clausius, vamos voltar ao ciclo de Carnot e à fórmula para a razão entre os calores absorvido e liberado em contato com os reservatórios térmicos quente e frio (equação 13 da aula 24):

$$\frac{|q_2|}{q_1} = \frac{T_F}{T_Q} . \quad (1)$$

Nesta equação, q_1 é a quantidade de calor trocado pelo sistema com o reservatório à temperatura T_Q . Como esse calor é absorvido, $q_1 > 0$. Por outro lado, q_2 é a quantidade de calor trocado pelo sistema com o reservatório à temperatura T_F . Como esse calor é liberado, $q_2 < 0$ e $|q_2| = -q_2$. Por causa disso, podemos escrever,

$$\frac{-q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1} , \quad (2)$$

onde passamos a escrever $T_Q = T_1$ e $T_F = T_2$ para tornar a notação independente do fato de a temperatura de um processo ser quente ou fria e dependente apenas da sua ordem na sequência de processos.

A equação (2) pode ser reescrita como,

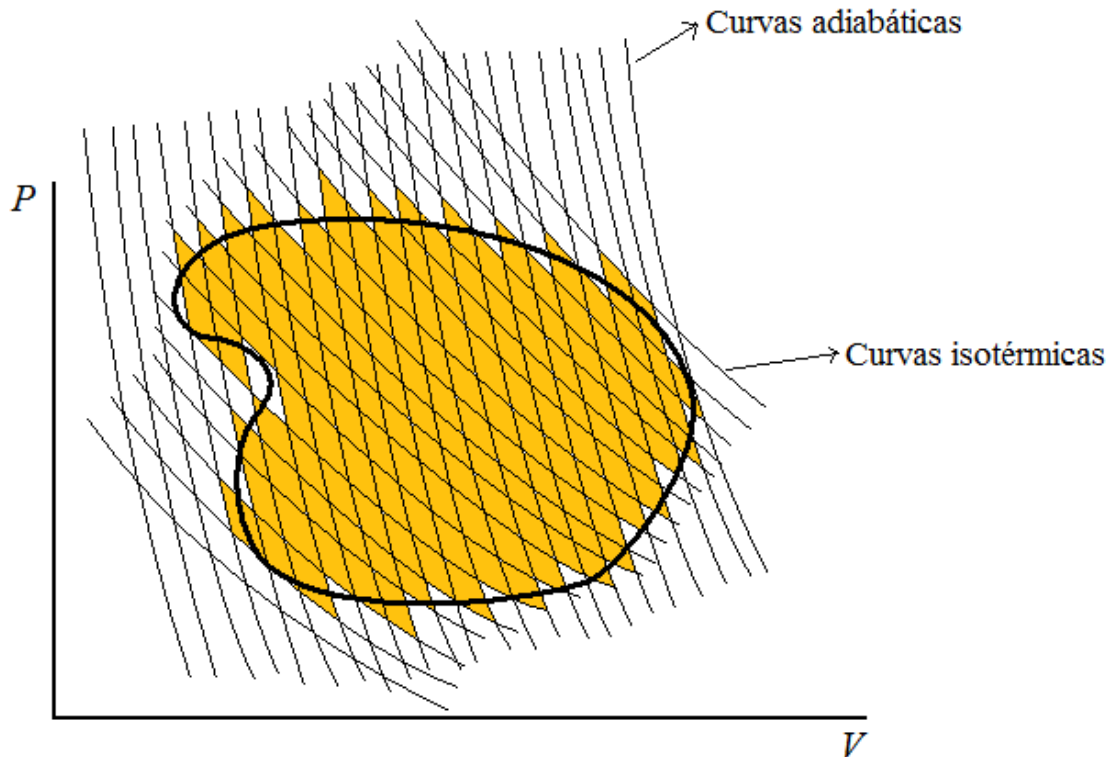
$$\frac{-q_2}{T_2} = \frac{q_1}{T_1} \Rightarrow \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0,$$

ou,

$$\sum_{i=1}^2 \frac{q_i}{T_i} = 0. \quad (3)$$

Esta equação nos diz que a soma, por todos os processos isotérmicos de um ciclo de Carnot, da razão entre o calor trocado no processo e a temperatura do processo é nula.

O ciclo de Carnot é um processo reversível. Clausius então argumentou que qualquer ciclo reversível pode ser aproximado com precisão arbitrária por uma sucessão de ciclos de Carnot (veja a figura a seguir).



Uma trajetória cíclica geral pode ser aproximada pela soma de um grande número de pequenos ciclos de Carnot. No limite em que os ciclos de Carnot tornam-se infinitesimalmente pequenos a aproximação é exata. Notem que as trajetórias dos pequenos ciclos no interior do grande ciclo se cancelam e apenas as trajetórias no perímetro sobram, igualando a curva do grande ciclo.

Como para cada ciclo de Carnot vale a relação,

$$\sum_{i=1}^2 \frac{q_i}{T_i} = 0,$$

para N ciclos de Carnot deve valer a relação,

$$\sum_{i=1}^{2N} \frac{q_i}{T_i} = 0. \quad (4)$$

No limite em que $N \rightarrow \infty$,

$$\oint_R \frac{dq}{T} = 0, \quad (5)$$

onde o símbolo R foi incluído junto ao símbolo de integral para indicar que o ciclo é reversível e dq representa a quantidade infinitesimal de calor trocada a cada uma das etapas dos ciclos infinitesimais usados na integral acima.

Clausius imaginou que o ciclo reversível R pode ser dividido em duas partes, uma trajetória reversível R_1 entre dois estados de equilíbrio i e f seguida por outra trajetória reversível R_2 levando o sistema do estado f de volta ao estado i . Podemos representar este ciclo como,

$$\oint_R \frac{dq}{T} = \int_{R_1}^f \frac{dq}{T} + \int_{R_2}^i \frac{dq}{T} = 0. \quad (6)$$

Esta equação implica que,

$$\int_{R_1}^f \frac{dq}{T} = - \int_{R_2}^i \frac{dq}{T},$$

ou, lembrando que $-\int_f^i g(x)dx = \int_i^f g(x)dx$:

$$\int_{R_1 i}^f \frac{dq}{T} = \int_{R_2 i}^f \frac{dq}{T} . \quad (7)$$

Esta última igualdade nos diz que a integral de dq/T entre dois estados i e f por trajetórias reversíveis é *independente* da trajetória. Portanto, a integral entre i e f por uma trajetória reversível só depende dos estados inicial i e final f . Isto implica que podemos definir uma função de estado S tal que,

$$S_f - S_i = \int_{R i}^f \frac{dq}{T} . \quad (8)$$

A função de estado S foi chamada por Clausius de **entropia** do sistema.

A entropia de um sistema é uma função de estado cuja variação entre dois estados é igual à integral de dq/T entre os dois estados por qualquer processo *reversível*.

É importante ter bem claro que somente uma *variação* de entropia é definida, não uma entropia absoluta. O mesmo vale para a energia interna de um sistema. O próprio Clausius escreveu: “Eu cunhei a palavra entropia deliberadamente para que ela se pareça com energia, pois estas duas quantidades são análogas em seu significado físico de maneira que uma analogia de denominação parece útil”.

A partir da definição de entropia, pode-se definir uma variação infinitesimal de entropia de um sistema por,

$$dS = \frac{dq_R}{T}, \quad (9)$$

onde o subscrito R indica que a troca infinitesimal de calor deve ser feita de maneira reversível.

Como primeiro exemplo de cálculo de entropia, vamos calcular a variação na entropia de um sistema durante uma transição de fase. Em uma transição de fase, a temperatura T e a pressão P permanecem constantes até que toda a substância tenha passado pela transição. Portanto, uma transição de fase pode ser vista como um processo isotérmico.

Para calcular a variação na entropia, vamos supor que a transferência de calor entre o sistema e o seu ambiente durante o processo ocorre de maneira suficientemente lenta para que o processo possa ser considerado um processo reversível. Então,

$$\Delta S = \int_{R i}^f \frac{dq}{T} = \frac{1}{T} \int_{R i}^f dq = \frac{q_R}{T} = \frac{mL}{T}, \quad (10)$$

onde m é a massa do material e L é o seu calor latente para o tipo específico de transição de fase que ele está sofrendo.

Por exemplo, vamos calcular a variação na entropia em um processo de fusão de 1 kg de gelo. O calor latente de fusão do gelo, a $T = 0^\circ\text{C}$ (273 K) e $P = 1 \text{ atm}$, é $L_f = 79,6 \text{ cal/g}$. Portanto, a variação na entropia é:

$$\Delta S = \frac{(10^3 \text{ g})(79,6 \text{ cal/g})}{273 \text{ K}} = 292 \text{ cal/K} = 1220 \text{ J/K}.$$

Como segundo exemplo, vamos calcular a variação na entropia quando se aquece 1 kg de água de 0°C a 100°C . Para se poder usar a definição de entropia, é necessário pensar em um processo reversível que leve a água de 0°C a 100°C .

Vamos imaginar que a temperatura da água é aumentada, de maneira muito vagarosa, por quantidades infinitesimais dT em uma série de processos reversíveis. O calor fornecido à água em cada um desses processos é $dq_R = mcdT$. Então:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_R}{T} = \int_{T_1}^{T_2} mc \frac{dT}{T} = mc \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right). \quad (11)$$

Substituindo nesta equação os valores numéricos:

$$\Delta S = (1 \text{ kg})(4190 \text{ J/kg.K}) \ln\left(\frac{373}{273}\right) = 1,31 \times 10^3 \text{ J/K}.$$

Como terceiro exemplo, vamos calcular a variação na entropia do *ambiente* quando ocorre uma reação de formação de 1 mol de água (H_2O), no estado líquido, a partir de hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2) a uma pressão de 1 atm e a uma temperatura de 298 K (25°).

Vamos supor que a reação ocorre de maneira vagarosa, para podermos tratá-la como um processo reversível. Uma tabela de valores padrão de entalpia nos dá que a variação de entalpia para essa reação de formação é $\Delta H = -286$ kJ. Isto quer dizer que a reação é exotérmica (libera calor). Como o processo ocorre a pressão e temperatura constantes, a variação na entalpia é igual ao calor liberado pelo sistema, q_p (lembre-se da definição de entalpia na aula 23). Do ponto de vista do sistema, a quantidade de calor trocado entre ele e o seu ambiente é negativa: $q_p = -286$ kJ. Porém, do ponto de vista do ambiente, a quantidade de calor trocada é positiva (o ambiente recebe calor): $q_{\text{amb}} = +286$ kJ. Portanto, a variação na entropia do ambiente é:

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{q_{\text{amb}}}{T} = \frac{286000 \text{ J}}{298 \text{ K}} = 959 \text{ J/K}.$$

A formação de 1 mol de água a partir de hidrogênio e oxigênio à pressão atmosférica e temperatura ambiente aumenta a entropia do ambiente por 959 J/K.

Note que a variação na entropia do sistema (as moléculas de hidrogênio, oxigênio e água) é igual, mas de sinal contrário, à variação na entropia do ambiente:

$$\Delta S_{\text{sist}} = -959 \text{ J/K.}$$

Portanto, a variação na entropia do conjunto formado pelo sistema mais a sua vizinhança é nula.

Costuma-se chamar o conjunto constituído pelo sistema mais a sua vizinhança de *universo*, onde o termo universo aqui representa uma porção finita do mundo formada pelo sistema e pelas regiões e demais sistemas que podem interagir com ele.

Com a definição de entropia,

$$dS = \frac{dq_R}{T},$$

pode-se calcular a variação de entropia de um gás ideal entre quaisquer dois estados caracterizados por valores de: (a) volume e temperatura (V e T); ou (b) pressão e temperatura (P e T).

Vamos começar por estados caracterizados por valores de V e T . A primeira lei da termodinâmica nos dá, para variações infinitesimais¹:

¹ Nas equações a seguir deve-se ter sempre em mente que as variações infinitesimais de q e w (dq e dw) não são diferenciais exatas, pois q e w não são funções de estado. Alguns livros costumam indicar isto usando o símbolo δ (d cortado).

$$\begin{aligned}dU &= dq - dw = dq - PdV \Rightarrow \\ \Rightarrow dq &= dU + PdV.\end{aligned}\tag{12}$$

Para calcular o termo dU nesta expressão, lembremos que a energia interna é uma função de estado, de maneira que dU pode ser calculada por qualquer trajetória. Vamos supor uma trajetória a *volume* constante. Então, podemos usar a seguinte fórmula deduzida na aula 23 (equação 26):

$$\frac{\Delta U}{\Delta T} = nC_v \Rightarrow dU = nC_v dT,\tag{13}$$

onde C_v é o calor específico molar (a capacidade térmica de um mol de substância). Substituindo esta expressão na fórmula anterior:

$$dq = nC_v dT + PdV.\tag{14}$$

Dividindo por T ,

$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + \frac{PdV}{T}.\tag{15}$$

Usando a equação de estado do gás ideal, $P = nRT/V$,

$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.\tag{16}$$

Vamos usar esta expressão para calcular a variação de entropia entre um estado qualquer e um estado de referência r para o qual a entropia terá um valor numérico arbitrário S_r :

$$S - S_r = nC_{v,R} \int \frac{dT}{T} + nR \int \frac{dV}{V} = nC_{v,R} \ln\left(\frac{T}{T_r}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_r}\right), \quad (17)$$

que pode ser reescrita como,

$$S = nC_{v,R} \ln T + nR \ln V + (S_r - nC_{v,R} \ln T_r - nR \ln V_r). \quad (18)$$

Denotando o termo entre parênteses, que só contém constantes, por S_0 , obtém-se,

$$S = nC_{v,R} \ln T + nR \ln V + S_0. \quad (19)$$

Atribuindo-se a T e V diversos valores diferentes e tomando-se as diferenças entre os valores de S calculados para esses valores, pode-se construir uma tabela de diferenças de valores de entropia para o gás ideal entre quaisquer pontos caracterizados por pares de V e T .

Podemos repetir tudo o que foi feito acima para estados caracterizados por pares de P e T . Neste caso temos,

$$dq = nC_{v,R} dT + PdV, \quad (20)$$

e lembrando de novo da equação de estado do gás ideal e que,

$$PdV + VdP = nRdT, \quad (21)$$

podemos escrever,

$$dq = (nC_{v,R} + nR)dT - VdP = nC_{p,R}dT - VdP, \quad (22)$$

onde se usou a relação $nC_{p,R} = nC_{v,R} + nR$ deduzida na aula 23 (equação 31).

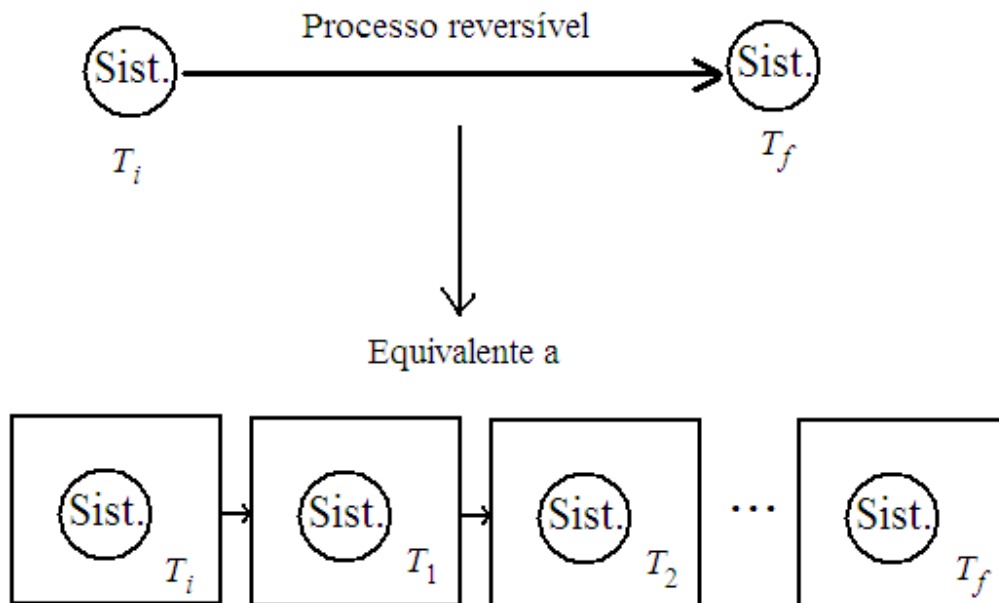
A partir daqui, basta dividir dq por T , usar a equação de estado do gás ideal $V = nRT/P$ e integrar entre um estado de referência r e um estado qualquer, como foi feito anteriormente, para se obter a entropia do gás ideal expressa em termos de T e P :

$$S = nC_p \ln T + nR \ln P + S_0. \quad (23)$$

Novamente, calculando-se os valores de S segundo a fórmula acima para diversos valores de T e P pode-se construir uma tabela de diferenças de entropias entre quaisquer dois valores de T e P .

Para interpretar o significado físico da entropia, é necessário estudar vários tipos de processos e calcular a variação de entropia nesses processos. Podemos começar com os processos reversíveis.

Em um processo reversível que leve o sistema de um estado inicial a uma temperatura T_i até um estado final a uma temperatura T_f , podemos imaginar que o sistema passa por uma sucessão de estados intermediários nos quais ele, por estar em equilíbrio em cada um desses estados, está em contato com um reservatório térmico a uma temperatura T entre T_i e T_f (veja a figura abaixo).



Durante cada um desses estágios intermediários, o sistema troca uma quantidade de calor dq_R de maneira reversível com o reservatório térmico a uma temperatura constante T . Se esta quantidade de calor é positiva, o sistema *absorve* calor do reservatório. Temos então:

$$dS_{\text{sistema}} = +\frac{dq_R}{T} \quad \text{e} \quad dS_{\text{reservatório}} = -\frac{dq_R}{T}. \quad (24)$$

Se a quantidade de calor trocada entre o sistema e o reservatório é negativa, o sistema libera calor para o reservatório:

$$dS_{\text{sistema}} = -\frac{dq_R}{T} \quad \text{e} \quad dS_{\text{reservatório}} = +\frac{dq_R}{T}. \quad (25)$$

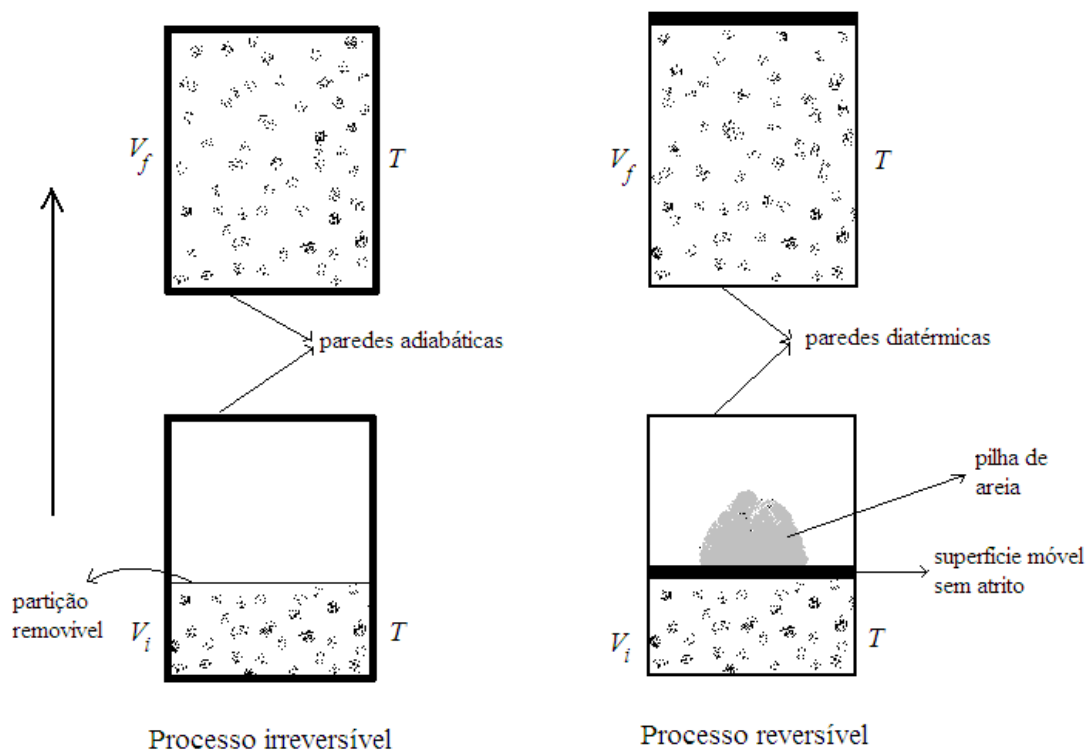
Tanto num caso como no outro a variação da entropia total, composta pela entropia do sistema mais a entropia do reservatório é nula. Vamos chamar esta entropia total de *entropia do universo*.

O universo aqui tem o mesmo significado dado anteriormente, ou seja, o sistema mais a sua vizinhança local com a qual ele pode ter algum tipo de interação, por exemplo, o laboratório onde está sendo feito um dado experimento ou, se quisermos ser mais rigorosos, o planeta Terra ou ainda o Sistema Solar como um todo.

Como a variação na entropia do universo é nula para cada um dos processos de equilíbrio do desenho anterior, a variação na entropia do universo durante todo o processo reversível também será nula:

$$\Delta S_{\text{universo}} = 0 \quad (\text{Processo Reversível}). \quad (26)$$

Vamos estudar agora alguns processos irreversíveis, começando com o da expansão livre de um gás ideal (veja a figura abaixo).



A figura da esquerda mostra o processo irreversível para o qual queremos calcular a variação na entropia. O gás está colocado em um recipiente de volume V_f separado do resto do universo por paredes adiabáticas. Inicialmente, o gás está confinado a um volume $V_i < V_f$ por uma partição removível.

Quando a partição é removida, o gás se expande rapidamente e de forma irreversível até preencher todo o volume do cilindro, V_f . O gás não realiza trabalho durante a expansão e, por estar isolado do seu ambiente por paredes adiabáticas, também não troca calor: $w = 0$ e $q = 0$. Isto implica que a sua variação de energia interna também é nula: $\Delta U = 0^2$.

Como o gás é ideal, a sua energia interna depende apenas da temperatura e isto implica que a temperatura não varia durante a expansão livre: $\Delta T = 0$. Para calcular a variação de entropia do gás, precisamos achar um processo reversível que leve o gás do volume inicial V_i ao volume final V_f sem variar a sua energia interna e a sua temperatura, de maneira que $\Delta U = \Delta T = 0$.

² Este exemplo ilustra bem o fato de que a primeira lei da termodinâmica sozinha não é suficiente para prever em que direção um processo ocorrerá espontaneamente. Todos nós sabemos que se uma pessoa bem perfumada ficar parada no centro de uma sala, depois de algum tempo o cheiro do perfume será sentido em toda a sala (devido à difusão das moléculas voláteis do perfume pela sala). E sabemos também que este processo é irreversível, ou seja, as moléculas de perfume espalhadas pela sala não retornam espontaneamente para a pessoa. A segunda lei da termodinâmica e o conceito de entropia são fundamentais para se entender porque processos como a expansão livre de um gás ocorrem espontaneamente apenas em um sentido. Embora do ponto de vista da energia interna do gás os estados inicial (gás concentrado no centro da sala) e final (gás espalhado pela sala) sejam equivalentes, pois $\Delta U = 0$, alguma outra coisa deve mudar entre os dois estados para indicar que a transição entre eles deve ocorrer apenas em um sentido e não no outro.

Um processo desse tipo está mostrado na figura da direita. O recipiente onde está o gás está agora em contato com um reservatório térmico (não mostrado no desenho) a uma temperatura T . Isso garante que a temperatura do gás permanecerá constante, de maneira que o processo será isotérmico.

O gás está inicialmente ocupando o mesmo volume V_i do caso da esquerda, mas agora a sua partição não é removível. Ela é um pistão que pode se mover sem atrito para cima e para baixo ao longo do recipiente. Em cima do pistão está uma pilha de areia cujo peso é equilibrado exatamente pela força feita pelo gás sobre o pistão (supondo que o pistão tem área A , esta força vale $F = PA$, onde P é a pressão do gás).

Quando retiramos um grão de areia da pilha, o gás sofre uma expansão infinitesimal durante um período muito pequeno até que novamente a sua força sobre o pistão se equilibre com a força exercida pela pilha de areia menos um grão. Podemos então retirar mais um grão de areia da pilha e deixar que o gás se expanda mais um pouquinho até entrar em equilíbrio de novo. Repetindo esse processo até que o pistão se mova até a borda superior do recipiente, o gás terá passado por um processo reversível que o levou do

volume inicial V_i ao volume final V_f a uma temperatura constante, isto é, sem variação da energia interna.

Já vimos acima como calcular a variação na entropia de um gás ideal para um processo que provoque uma variação no seu volume e temperatura (equação 17):

$$S - S_r = nC_v \int_R \frac{dT}{T} + nR \int_R \frac{dV}{V} = nC_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right). \quad (27)$$

Fazendo a temperatura constante nesta expressão:

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right). \quad (28)$$

Esta é a variação na entropia do gás durante o processo reversível da figura da direita. Como a entropia é uma função de estado, ela deve ser igual à variação na entropia do gás durante a expansão irreversível da figura da esquerda:

$$\Delta S_{\text{gás}}^{\text{irrev}} = \Delta S_{\text{gás}}^{\text{rev}} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right). \quad (29)$$

Vamos agora calcular a variação na entropia do universo durante o processo irreversível. Como o gás está isolado da sua vizinhança por paredes adiabáticas, o calor trocado entre ele e a sua vizinhança é nulo: $\Delta q_{\text{viz}} = 0$. Portanto, a variação na entropia da vizinhança também é nula: $\Delta S_{\text{viz}} = 0$.

Os resultados acima implicam que a variação na entropia do universo durante a expansão livre do gás é:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{gás}} + \Delta S_{\text{viz}} = \Delta S_{\text{gás}} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) > 0. \quad (30)$$

A variação na entropia do universo provocada pela expansão irreversível do gás é positiva, ou seja, a entropia do universo *aumenta* no processo.

No caso reversível, usado para calcular a variação da entropia do caso irreversível, a variação na entropia do sistema é igual à do caso irreversível. Você poderia se perguntar, então, qual a diferença entre os dois processos?

É que no caso reversível o gás realiza *trabalho* para movimentar o pistão para cima. E este trabalho é devido ao calor que ele absorve do reservatório (sua vizinhança) com o qual ele está em contato térmico a uma temperatura T . Portanto, no caso reversível a entropia da *vizinhança* sofre uma variação não nula dada por:

$$\Delta S_{\text{viz}} = \frac{-q_{\text{sist}}}{T} = -\frac{w}{T} = -\frac{\int PdV}{T} = -\frac{\int nRT(dV/V)}{T} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}. \quad (31)$$

A variação na entropia da vizinhança no processo reversível é exatamente igual à variação na entropia do sistema, de maneira que:

$$\Delta S_{\text{universo}}^{\text{rev}} = \Delta S_{\text{sist}}^{\text{rev}} + \Delta S_{\text{viz}}^{\text{rev}} = \Delta S_{\text{sist}}^{\text{rev}} - \Delta S_{\text{sist}}^{\text{rev}} = 0, \quad (32)$$

o que está de acordo com o resultado geral deduzido um pouco acima (equação 26) para *todos* os processos reversíveis.

Este exemplo ilustra bem o que se quer dizer por *processo irreversível* em termodinâmica. O processo de expansão do gás a partir do seu estado inicial de confinamento em uma pequena parte do volume total do recipiente é um processo que, uma vez concluído, não pode ser desfeito *espontaneamente*. O estado inicial é um estado *irrecuperável* de maneira espontânea.

É claro que se poderia confinar novamente o gás ao seu volume inicial, por exemplo, pela inserção de um pistão no recipiente para empurrar o gás até o volume inicial e fazer com que a sua temperatura retorne ao valor inicial (pois ela aumentaria no processo de compressão) por algum processo, mas tudo isso iria requerer uma interação entre a vizinhança e o gás e estaria longe de ser um processo espontâneo.

Outro processo irreversível é o da transferência de calor de um corpo quente para um corpo frio quando os dois entram em contato térmico.

Este processo é irreversível porque o calor não flui espontaneamente do corpo frio para o quente. Podemos dizer que existe uma *direção preferencial* para o processo ocorrer.

Para modelar um processo como esse, vamos considerar que uma substância de massa m_1 , calor específico c_1 e temperatura inicial T_Q é posta em contato térmico com outra substância de massa m_2 , calor específico c_2 e temperatura inicial T_F . A notação deixa óbvio que $T_Q > T_F$. Vamos supor que as duas substâncias estão no interior de um reservatório com paredes adiabáticas que não permite que elas troquem calor com o resto do universo. Deixa-se o sistema atingir o equilíbrio, quando as temperaturas das duas substâncias são iguais. Qual é a variação na entropia do sistema?

Primeiramente, vamos calcular a temperatura final de equilíbrio, T_f . Pelo princípio da conservação da energia, a quantidade de calor cedida pelo corpo quente é igual à quantidade de calor absorvida pelo corpo frio:

$$q_2 = -q_1,$$

Ou:

$$m_2 c_2 \Delta T_2 = -m_1 c_1 \Delta T_1 \Rightarrow m_2 c_2 (T_f - T_F) = -m_1 c_1 (T_f - T_Q) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_f = \frac{m_1 c_1 T_Q + m_2 c_2 T_F}{m_1 c_1 + m_2 c_2} . \quad (33)$$

Como já dito, este é um processo irreversível. Durante o processo, o sistema passa por uma série de estados de não equilíbrio em que não se pode dizer que cada substância está a uma temperatura bem definida. Porém, podemos imaginar uma maneira reversível de fazer com que as duas substâncias cheguem à temperatura final T_f .

Podemos imaginar que a substância mais quente tem a sua temperatura sendo diminuída entre T_Q e T_f pelo contato térmico sucessivo com uma série de reservatórios térmicos cujas temperaturas difiram apenas infinitesimalmente entre si e o primeiro reservatório esteja à temperatura T_Q e o último à T_f . Um processo similar aconteceria com a substância mais fria, só que as temperaturas dos reservatórios aumentariam de T_F até T_f .

Durante o contato térmico com cada reservatório haveria uma troca reversível de uma pequena quantidade de calor, dq_1 no caso da substância 1 e dq_2 no caso da substância 2. A variação na entropia da substância quente é,

$$\Delta S_Q = \int_{R T_Q}^{T_f} \frac{dq_1}{T} = \int_{R T_Q}^{T_f} m_1 c_1 \frac{dT}{T} = m_1 c_1 \ln \left(\frac{T_f}{T_Q} \right), \quad (34)$$

e a variação na entropia da substância fria é,

$$\Delta S_F = \int_{R T_F}^{T_f} \frac{dq_2}{T} = \int_{R T_F}^{T_f} m_2 c_2 \frac{dT}{T} = m_2 c_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_F}\right). \quad (35)$$

Portanto, a variação na entropia total do sistema é,

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta S_Q + \Delta S_F = m_1 c_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_Q}\right) + m_2 c_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_F}\right). \quad (36)$$

Observe que o termo relativo à variação na entropia da substância quente é *sempre* negativo, pois a temperatura final T_f é sempre menor que a sua temperatura inicial T_Q e o logaritmo de um número menor que um é negativo. Por outro lado, a variação na entropia da substância fria é *sempre* positiva.

Substituindo o valor de T_f calculado acima (equação 33), pode-se mostrar que a variação na entropia da substância fria é sempre maior *em módulo* do que a variação na entropia da substância quente. Faça isto como exercício. Isto quer dizer que a variação total na entropia do sistema é sempre positiva.

Como o sistema está isolado da sua vizinhança por paredes adiabáticas e não pode trocar calor com ela, a variação de entropia da vizinhança é nula. Então, a variação de entropia do universo é igual à variação de entropia do sistema.

Portanto, neste processo irreversível a entropia do universo aumenta,

$$\Delta S_{\text{universo}} > 0.$$

Como exemplo numérico deste caso, vamos considerar que a substância quente é 1 kg de água inicialmente a 100 K e que a substância fria é 100 g de água inicialmente a 0°C. Usando as fórmulas obtidas, a temperatura final de equilíbrio é $T_f = 363,9 \text{ K} = 90,9^\circ\text{C}$. A variação na entropia da água quente é,

$$\Delta S_Q = (1 \text{ kg})(4190 \text{ J/kg.K}) \ln\left(\frac{363,9 \text{ K}}{373 \text{ K}}\right) = -103,49 \text{ J/K},$$

e a variação na entropia da água fria é

$$\Delta S_F = (0,1 \text{ kg})(4190 \text{ J/kg.K}) \ln\left(\frac{363,9 \text{ K}}{273 \text{ K}}\right) = 120,42 \text{ J/K}.$$

A soma das duas é igual à variação na entropia do universo:

$$\Delta S_{\text{universo}} = 16,93 \text{ J/K},$$

que é uma quantidade positiva.

O resultado obtido neste último caso permite que se diga que sempre que tivermos dois corpos a temperaturas diferentes postos em contato térmico e isolados por paredes adiabáticas do resto do universo, o processo de transferência de calor entre eles até que se atinja o equilíbrio resulta em um aumento na entropia do universo.

Em termos matemáticos, a cada quantidade de calor q cedida pelo corpo a temperatura mais quente T_Q para o corpo a temperatura mais fria T_F , a entropia do sistema isolado, e, portanto, do universo, muda por,

$$\Delta S_{\text{universo}} = -\frac{q}{T_Q} + \frac{q}{T_F} = q \left(\frac{T_Q - T_F}{T_Q T_F} \right) > 0. \quad (37)$$

Este é um fato experimental que nunca foi violado em qualquer experimento feito envolvendo processos irreversíveis em sistemas isolados.

Isto nos leva a imaginar que deve existir uma lei geral segundo a qual a entropia do universo sempre aumenta para qualquer processo irreversível.

$$\Delta S_{\text{universo}} > 0 \quad (\text{Processo Irreversível}). \quad (38)$$

Um argumento que pode ser usado para justificar esta lei é baseado em uma extensão do caso considerado acima. Este é um caso de um sistema isolado composto por duas substâncias, ou corpos, inicialmente a temperaturas diferentes. O processo de transferência de calor do corpo quente para o frio até que as temperaturas dos dois se igualem resulta em um aumento da entropia do universo.

Podemos, então, imaginar um conjunto de corpos e substâncias em contato térmico entre si e isolados do resto do universo por uma parede adiabática. As trocas de calor entre eles até que se chegue a um estado de equilíbrio térmico também devem implicar em um aumento da entropia do universo. Isto também deve ocorrer para outros processos irreversíveis, como misturas, reações químicas, desnaturações de proteínas, etc, desde que os sistemas interagentes estejam isolados.

Extrapolando este raciocínio para o caso em que os corpos e substâncias interagentes incluem *todos* os corpos e substâncias do universo, o qual, por definição, é um sistema isolado, podemos concluir que a entropia do universo sempre aumenta quando ocorre um processo irreversível.

Podemos combinar o que foi dito até agora para processos reversíveis e irreversíveis e enunciar o seguinte princípio:

A entropia do universo nunca diminui. Ela permanece constante para processos reversíveis e sempre aumenta para processos irreversíveis.

$$\Delta S_{\text{universo}} \geq 0 . \quad (39)$$

Este princípio é chamado de **princípio do aumento da entropia**, e quem primeiro o enunciou foi Clausius, em 1865. Clausius também mostrou que este princípio é equivalente às formulações da segunda lei da termodinâmica feitas para máquinas térmicas, vistas na aula passada, de maneira que a afirmação acima é uma maneira alternativa de se enunciar a segunda lei da termodinâmica.

A segunda lei da termodinâmica, enunciada em termos do aumento da entropia do universo para qualquer processo irreversível, é uma lei de uma natureza diferente as demais leis físicas. Ela nos permite dizer em que direção um processo físico irá ocorrer.

Por exemplo, se tivermos dois gases diferentes colocados em um mesmo recipiente isolado do resto do universo por paredes adiabáticas, os cálculos indicam que a entropia da mistura deles é maior do que a entropia da configuração em que os dois estão separados em partes diferentes do recipiente.

Portanto, a segunda lei da termodinâmica nos permite *prever* que os gases vão se misturar. A mistura dos gases é um processo irreversível. Depois de misturados, eles não se separam espontaneamente.

Outros exemplos de processos que produzem um aumento na entropia do universo são: a queda de um copo de vidro no chão, levando o sistema a se espatifar em milhares de fragmentos, e a quebra de um ovo sobre uma frigideira. Estes processos são irreversíveis, pois os pedaços do copo e do ovo não se juntam espontaneamente para reconstituir o copo e o ovo. Nos dois casos a entropia do universo aumenta quando eles ocorrem.

Como todos os processos que ocorrem na natureza são irreversíveis, a segunda lei da termodinâmica implica que o universo tende inexoravelmente a um estado em que a sua entropia é a máxima possível.

Logo após ter enunciado a segunda lei da termodinâmica na forma do aumento da entropia do universo, Clausius percebeu que a primeira e a segunda lei da termodinâmica têm um significado cósmico que vai muito além das máquinas térmicas. Ele estabeleceu isto na forma como escreveu os enunciados das duas leis em 1865:

Die Energie der Welt ist constant

A energia do universo é constante.

Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu

A entropia do universo tende para um máximo.

O estado de entropia máxima do universo seria um estado de equilíbrio térmico do universo como um todo, em que todos os seus corpos e substâncias estariam à mesma temperatura e não haveria mais trocas de calor e trabalho entre eles.

Nas palavras do próprio Clausius, em uma palestra pública que ele deu em Frankfurt em 1868:

Quanto mais o universo se aproxima da condição limite em que a entropia é um máximo, mais as oportunidades de que haja novas mudanças diminuem; e supondo que esta condição seja finalmente atingida, nenhuma nova mudança poderá jamais ocorrer e o universo estará em um estado de morte imutável.

Outro cientista que divulgou muito esta idéia de uma *morte térmica* para o universo foi o astrofísico inglês Arthur Eddington (1882-1944), em várias palestras proferidas e textos publicados na década de 30 do século XX. Segundo Eddington, a segunda lei da termodinâmica define uma *seta do tempo* que aponta do passado para o futuro: o futuro é sempre um estado de maior entropia do universo do que o passado. E o futuro final é o da morte térmica.

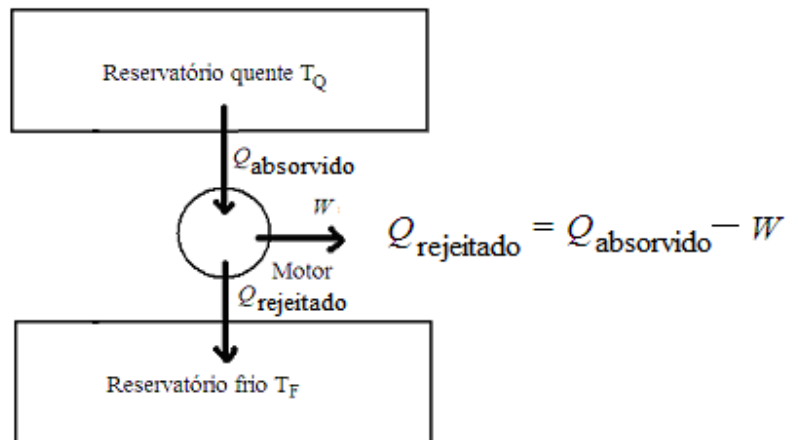
Não se pode dizer se as visões de Clausius e Eddington estão certas. Em primeiro lugar, o princípio de aumento da entropia é baseado em evidências experimentais e não há garantias de que ele seja válido para todos os corpos e substâncias do universo.

Em particular, não se sabe o que acontece com a entropia da matéria que cai dentro de um buraco negro. Em segundo lugar, a entropia é, na realidade, um conceito estatístico³. Neste sentido, pode-se dizer que a probabilidade de que a entropia do universo aumente sempre é muitíssimo maior do que a de que ela diminua, mas existe uma pequena probabilidade de que isto não seja assim. Talvez um estado de morte térmica possa até ser atingido, mas ele pode não durar eternamente pois flutuações quânticas do vácuo podem ocorrer e baixar a entropia do universo.

Vamos deixar um pouco de lado estas questões filosóficas e voltar a considerar máquinas térmicas, só que agora usando o princípio de aumento de entropia.

Vamos considerar uma máquina térmica atuando de forma cíclica qualquer como um motor (veja a figura a seguir).

³ Infelizmente, o tratamento estatístico da entropia está além dos objetivos deste curso.



A máquina absorve uma quantidade de calor $Q_{\text{absorvido}}$ do reservatório quente a uma temperatura T_Q , realiza certo trabalho W e rejeita uma quantidade de calor $Q_{\text{rejeitado}} = Q_{\text{absorvido}} - W$ para o reservatório frio a uma temperatura T_F .

A variação na entropia do reservatório quente é,

$$\Delta S_Q = -\frac{Q_{\text{absorvido}}}{T_Q}, \quad (40)$$

e a variação na entropia do reservatório frio é

$$\Delta S_F = \frac{Q_{\text{rejeitado}}}{T_F}. \quad (41)$$

Supondo que o motor está isolado do resto do universo por paredes adiabáticas, o princípio do aumento da entropia implica que,

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_Q + \Delta S_F \geq 0. \quad (42)$$

Substituindo nesta expressão as expressões para as variações nas entropias dos reservatórios, obtemos:

$$\frac{Q_{\text{rejeitado}}}{T_F} - \frac{Q_{\text{absorvido}}}{T_Q} \geq 0. \quad (43)$$

Rearranjando,

$$Q_{\text{rejeitado}} \geq Q_{\text{absorvido}} \frac{T_F}{T_Q}. \quad (44)$$

Esta equação nos diz que o menor valor possível para o calor rejeitado, isto é, aquele calor que não pode ser usado para realizar trabalho, é:

$$Q_{\text{rejeitado_mínimo}} = Q_{\text{absorvido}} \frac{T_F}{T_Q}. \quad (45)$$

Se quiséssemos projetar um motor que aproveitasse ao máximo todo o calor absorvido para realizar trabalho, teríamos que fazer o termo acima ser o menor possível, provavelmente fazendo com que T_F fosse a menor possível e que T_Q fosse a maior possível.

O máximo trabalho que o motor pode fazer é igual ao calor absorvido $Q_{\text{absorvido}}$ do reservatório quente menos o mínimo calor rejeitado dado acima, ou seja:

$$W_{\text{max}} = Q_{\text{absorvido}} - Q_{\text{absorvido}} \frac{T_F}{T_Q}. \quad (46)$$

Manipulando esta expressão:

$$W_{\max} = Q_{\text{absorvido}} \left(1 - \frac{T_F}{T_Q} \right). \quad (47)$$

Lembrando da aula 24, a eficiência de um motor é definida como a razão entre o trabalho feito pelo motor e o calor que ele teve que absorver para realizar esse trabalho: $e_{\text{motor}} = W/Q_1$. O resultado acima implica então que a máxima eficiência de um motor é:

$$e_{\max} = \frac{W_{\max}}{Q_{\text{absorvido}}} = 1 - \frac{T_F}{T_Q} \quad (48)$$

Ainda lembrando da aula 24, o termo da direita na equação acima é a eficiência de uma máquina de Carnot para um gás ideal operando de forma cíclica entre um reservatório térmico à temperatura T_Q e um reservatório térmico à temperatura T_F ,

$$e_{\text{ciclo de Carnot}} = 1 - \frac{T_F}{T_Q} \quad (49)$$

Logo, a máxima eficiência possível de qualquer motor operando de forma cíclica entre dois reservatórios a temperaturas T_Q e T_F é a de uma máquina de Carnot operando entre os mesmos reservatórios a temperaturas T_Q e T_F . Este é o teorema de Carnot, só que agora provado usando-se o conceito de entropia.

Como aplicação, vamos usar este resultado para entender algo sobre o organismo dos animais. Vamos supor que o organismo é uma máquina térmica e que ele absorve uma quantidade de calor Q_1 do seu ambiente (o reservatório térmico a temperatura T_Q) e converte parte desse calor em trabalho W . O calor Q_2 não usado permanece no interior do organismo à sua temperatura corporal T_F .

No caso do corpo humano, $T_F = 37^\circ\text{C} = 310\text{ K}$. Pela equação acima, o rendimento máximo desse processo seria,

$$e_{\text{máx}} = \frac{W_{\text{máx}}}{Q_{\text{absorvido}}} = 1 - \frac{T_F}{T_Q} = 1 - \frac{310\text{ K}}{T_Q} .$$

Em geral, a temperatura do ambiente é inferior à do corpo humano. Isto implica que T_Q acima é menor que 310 K e que a eficiência do corpo humano como máquina térmica seria negativa. Para que ela fosse positiva, digamos de 10 % ($e_{\text{máx}} = 0,1$), a temperatura do ambiente teria que ser igual a

$$T_Q = \frac{310\text{ K}}{(1 - e_{\text{máx}})} = \frac{310\text{ K}}{1 - 0,1} = \frac{310\text{ K}}{0,9} = 344\text{ K} = 71^\circ\text{C} .$$

Esta é uma temperatura muito alta para a sobrevivência da espécie humana.

A conclusão que se tira deste estudo é que os seres humanos e os demais animais não trabalham como máquinas térmicas, isto é, eles

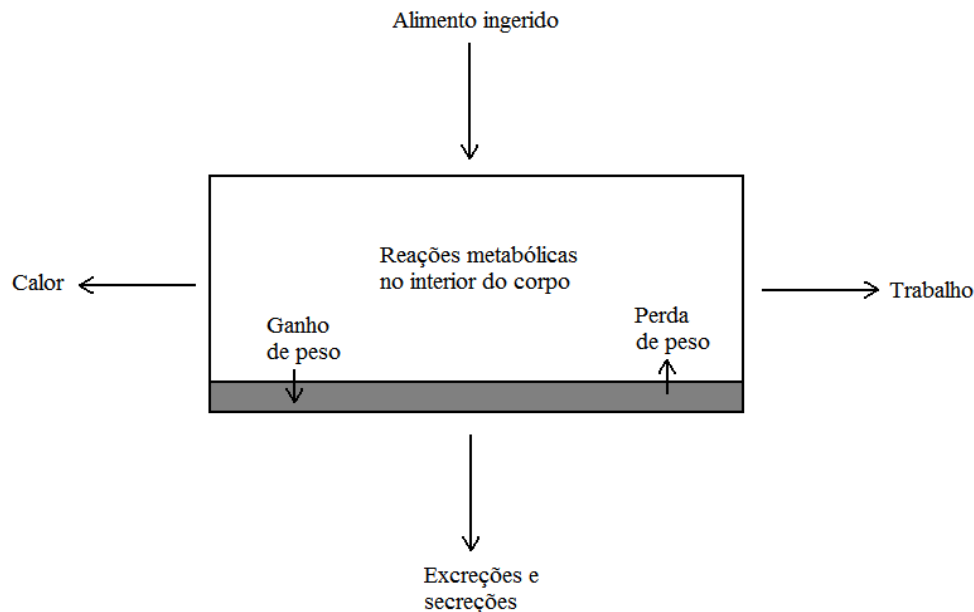
não funcionam à base de absorção de calor do ambiente. Uma pessoa não consegue sobreviver se ficar deitada ao sol indefinidamente. É necessária outra forma de aporte energético, que é provida pelo consumo de alimentos.

A maior parte do trabalho feito por um animal vem da energia liberada durante o processo digestivo pela quebra das ligações químicas das substâncias ingeridas. As plantas, por outro lado, podem absorver a radiação solar e transformá-la em energia química presente nas ligações das suas moléculas de açúcar.

Quando um animal realiza trabalho, como carregar um peso por exemplo, ele perde energia para o ambiente na forma de calor. Pense no seu suor ao carregar uma pedra. Portanto, o ambiente é que, em geral, constitui o reservatório mais frio para onde o calor $Q_{\text{rejeitado}}$ é liberado. Para compensar a perda de calor, os organismos dos animais precisam de um aporte constante de alimento.

Numa situação em que a temperatura do ambiente se aproxima ou supera a temperatura do corpo, este tem que controlar a sua temperatura para que ela não suba muito. Um dos mecanismos de controle é a transpiração, que resulta na liberação de calor pelo corpo.

Um esquema para os processos de transformação de energia em um organismo de um animal é mostrado na figura a seguir. Com pequenas adaptações, esse esquema também pode ser usado para representar as transformações energéticas em uma célula.



$$\text{Alimento ingerido} - \text{excrementos e secreções} = \text{alteração no peso corporal} + \text{trabalho} + \text{calor}$$

A segunda lei da termodinâmica diz que nenhum processo natural pode ocorrer a menos que seja acompanhado por um aumento na entropia do universo. É importante entender o que quer dizer esta afirmação. Ela não diz que uma dada reação em que a entropia do sistema diminui não pode ocorrer. Ela apenas diz que uma tal reação não pode ocorrer *espontaneamente* (como em um caso em que os componentes que participam da reação fossem colocados em um reservatório isolado do resto do universo).

Sistemas abertos (como todos os sistemas biológicos) podem passar por processos em que sua entropia diminui, porém tais processos devem ser acompanhados por variações na entropia da vizinhança tais que a soma das duas variações de entropia – a do sistema mais a da vizinhança –, que corresponde à variação na entropia do universo, seja positiva.

Suponha que um dado processo a uma temperatura constante T possa ser realizado tanto de maneira reversível como irreversível entre dois estados, inicial (i) e final (f). A segunda lei da termodinâmica diz que a variação de entropia para o processo feito de forma reversível é menor que a variação de entropia para o processo feito de forma irreversível,

$$\Delta S \geq \frac{q_R}{T}, \quad (50)$$

onde q_R é o calor trocado de forma reversível entre o sistema e sua vizinhança. Combinando esta expressão com a primeira lei da termodinâmica (que, neste caso, é $\Delta U = q_R - w$) podemos escrever,

$$\begin{aligned} T\Delta S &\geq \Delta U + w \Rightarrow \\ \Rightarrow w &\leq T\Delta S - \Delta U. \end{aligned} \quad (51)$$

Isto quer dizer que o máximo trabalho que pode ser feito pelo sistema é aquele feito quando o processo é reversível:

$$w_{\text{rev}} > w_{\text{irrev}} . \quad (52)$$

A energia interna é uma função de estado, ou seja, a sua variação depende apenas dos estados inicial i e final f do processo. E como estamos assumindo que o sistema pode ir de i para f de forma tanto reversível como irreversível, temos que:

$$\Delta U_{\text{rev}} = q_{\text{rev}} - w_{\text{rev}} = \Delta U_{\text{irrev}} = q_{\text{irrev}} - w_{\text{irrev}} . \quad (53)$$

Rearranjando os termos da equação acima, para deixar os calores de um lado e os trabalhos do outro:

$$q_{\text{rev}} - q_{\text{irrev}} = w_{\text{rev}} - w_{\text{irrev}} . \quad (54)$$

Mas $w_{\text{rev}} > w_{\text{irrev}}$, de maneira que:

$$q_{\text{rev}} > q_{\text{irrev}} . \quad (55)$$

Vamos analisar este resultado. Se o processo for endotérmico ($q > 0$), o calor absorvido do ambiente pelo sistema sempre é maior quando o processo é reversível do quando ele é irreversível. Já se o processo for exotérmico ($q < 0$), o calor liberado (a magnitude do calor) para o ambiente pelo sistema sempre é menor quando o processo é reversível do que quando ele é irreversível.

Portanto, os organismos biológicos liberariam a menor quantidade possível de calor para o ambiente em seus processos internos se estes processos fossem reversíveis.

Mas os processos internos aos organismos são irreversíveis, o que implica que sempre liberamos grandes quantidades de calor para o ambiente.

O que evita que essa grande perda de calor dos nossos corpos não leve nossa temperatura a diminuir para se igualar à temperatura ambiente é a constante entrada de energia em nossos corpos na forma de alimento. Isto parece óbvio, mas é interessante vocês notarem que este é um resultado geral dedutível matematicamente das leis da termodinâmica!

Em seu famoso livro “O que é a vida?”, o físico austríaco Erwin Schrödinger (1887-1961) escreveu que um organismo se alimenta de *entropia negativa*. Esta afirmação é muitas vezes encontrada em textos de divulgação científica e é interessante aqui tentar explicar para vocês o que ele deve ter tentado dizer.

Para tal, considerem o organismo e o seu alimento como constituindo um sistema isolado. O resultado do processo de alimentação, digestão, metabolização do alimento e excreção é um processo irreversível e, portanto, resulta em um aumento na entropia do universo conforme a segunda lei da termodinâmica.

Como a variação na entropia durante o processo de alimentação corresponde a $\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$, onde o inicial aqui corresponde à ingestão do alimento e o final corresponde à sua excreção, se considerarmos que $S_{\text{inicial}} < 0$ e $S_{\text{final}} > 0$, teremos necessariamente que $\Delta S > 0$. É neste sentido que Schrödinger afirmou que nos alimentamos de entropia negativa.

Na aula 24, a terceira lei da termodinâmica foi enunciada: o zero absoluto de temperatura é inatingível. Este é mais um fato experimental.

Assim como no caso da segunda lei, a terceira lei da termodinâmica também pode ser formulada de mais de uma maneira. Uma maneira alternativa de enunciá-la é usando outro fato experimental observado em todas as tentativas de se levar um sistema ao zero absoluto:

A variação na entropia de um sistema, em um processo isotérmico e reversível, diminui à medida que a temperatura do sistema diminui.

Esta forma de enunciar a terceira lei da termodinâmica é devida ao físico-químico alemão Walther Nernst (1864-1941), que a formulou em 1907.

Extrapolando o seu enunciado para a condição teórica em que $T = 0$, teremos a (também teórica) condição de que nesse estado a entropia do sistema é zero. Portanto, embora inatingível, podemos definir que a entropia de qualquer sistema é nula quando a sua temperatura é o zero absoluto: $S(T = 0) = 0$.

O zero absoluto de temperatura nos permite definir a entropia de um sistema de uma forma absoluta. Lembre-se que quando a entropia foi definida foi dito que só tem sentido se falar em *diferença* de entropia. Isto porque ela foi definida a menos de um estado de referência arbitrário para o qual S tem um valor constante S_{ref} .

Porém, se esse estado for tomado como o estado de temperatura absoluta igual a zero, para o qual a entropia de qualquer sistema é definida como tendo o valor nulo, a entropia de um sistema a uma dada temperatura T passa a poder ser definida de forma absoluta como:

$$S(T) = \int_{R0}^T \frac{dq}{T}, \quad (56)$$

ou seja, escolhe-se um processo reversível que leve o sistema do estado de temperatura e entropia nulas até o estado com temperatura T e soma-se as quantidades infinitesimais de calor que vão tendo que ser fornecidas a cada temperatura constante T , divididas pela

temperatura T , ao longo desse processo. O resultado, expresso matematicamente pela integral acima, é a entropia do sistema à temperatura T .

A quantidade infinitesimal de calor dq que tem que ser fornecida ao sistema para aumentar a sua temperatura de um valor infinitesimal dT é dada por

$$dq = C dT , \quad (57)$$

onde C é a capacidade térmica da substância, que pode ser C_P se o processo for a pressão constante ou C_V se o processo ocorrer a volume constante.

Portanto, a entropia absoluta de uma substância qualquer pode ser expressa como,

$$S(T) = \int_{R0}^T \frac{C}{T} dT . \quad (58)$$

Mesmo que ocorram transições de fase com a substância durante o processo em que ela é levada reversivelmente da temperatura zero até a temperatura T (por exemplo, pense no cálculo da entropia da água a $120^\circ\text{C} = 393 \text{ K}$; ela começa no estado sólido, depois passa pelo líquido e finalmente chega ao gasoso), a definição acima continua válida.

Deve-se apenas incorporar ao valor calculado os aumentos na entropia da substância ocorridos durante as transições de fase. Por exemplo, no caso da água já calculamos anteriormente o aumento na entropia quando ela passa do estado sólido para o líquido.

Em geral, a capacidade térmica de uma substância depende da temperatura, de maneira que não se pode colocar C para fora da integral acima como se ela fosse uma constante. A maneira como C depende da temperatura deve ser determinada experimentalmente para cada substância.

Como exemplo, o gráfico a seguir dá a variação de C/T em função da temperatura T para um mol de argônio (Ar), entre $T = 0$ K e $T = 120$ K.

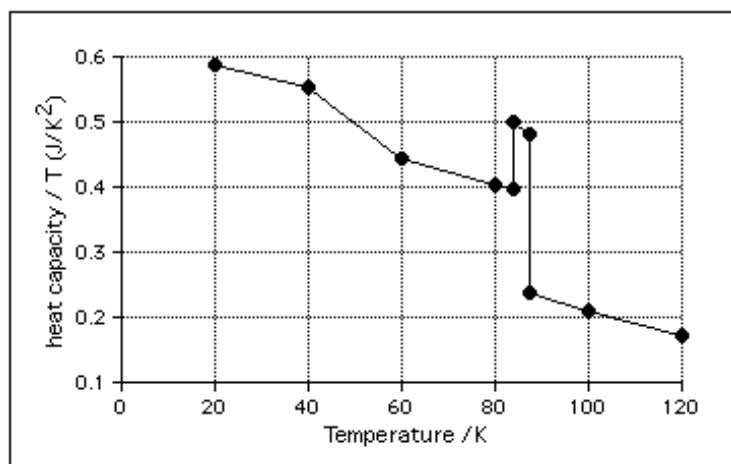


Gráfico retirado do site:

<http://www.maxwellian.demon.co.uk/art/esa/measurentrop/measurentrop.html>

Durante o processo em que o argônio é levado de 0 K a 120 K, ele passa por duas transições de fase, fusão a $T = 83,8$ K e vaporização a $T = 87,3$ K. Observe que estas duas transições de fase estão “marcadas” no gráfico por dois saltos na curva de C/T contra T . Sabe-se experimentalmente que o calor de fusão do argônio é 1,18 kJ/mol e que o calor de vaporização dele é 6,52 kJ/mol.

Isto implica que os aumentos de entropia associados aos processos de fusão e de vaporização do argônio são dados, respectivamente, por

$$\Delta S_{\text{Ar, Fusão}} = \frac{1180}{83,8} = 14,1 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}} \quad \text{e} \quad \Delta S_{\text{Ar, Vaporização}} = \frac{6520}{87,3} = 74,7 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}} .$$

Portanto, a entropia do argônio a 120 K é dada pela soma destes dois valores com o da área abaixo da curva entre $T = 0$ K e $T = 120$ K, que é 66 J/K.mol, resultando em 154,8 J/K.mol.

Usando a definição de entropia absoluta permitida pela terceira lei da termodinâmica, pode-se calcular a entropia de várias substâncias. A tabela abaixo dá um exemplo de valores de entropia para algumas substâncias no chamado **estado padrão**, definido como um mol da substância a uma pressão de 1 bar (10^5 Pa = 0,986932 atm) e uma temperatura de 298,15 K (25°C). A entropia de uma substância no seu estado padrão a temperatura T é indicada pelo símbolo $S^\circ(T)$.

Entropias de algumas substâncias no estado padrão a 298,15 K			
Substância	Entropia	Substância	Entropia
H ₂	130,59	D ₂	144,77
HD	143,7	N ₂	191,5
O ₂	205,1	Cl ₂	223,0
HCl	186,6	CO	197,5
CO ₂	213,7	H ₂ O (gás)	188,72
NH ₃	192,5	CH ₄	186,2
Água (líquida)	70,0	Metanol	127
Etanol	161	Diamante	2,77
Grafite	5,694	Ag	42,72
Cu	33,3	Fe	27,2
NaCl	72,38	AgCl	96,23

Há um grande número de estudos experimentais sobre organismos vivos que foram congelados até muito próximo do zero absoluto, por exemplo, 4 K, e depois descongelados.

Organismos como bactérias, sementes de plantas e alguns invertebrados podem passar de um estado de congelamento profundo bem abaixo de 0° C e retornar à temperatura ambiente e ainda assim funcionar normalmente.

A temperatura de um corpo é uma medida da energia cinética média das suas moléculas. Portanto, quando a temperatura se aproxima de 0 K todo o movimento molecular cessa.

Sendo assim, a única “memória” que um organismo biológico tem do seu estado antes do congelamento está na *informação* contida no arranjo estrutural das suas moléculas. E quando o organismo vai retornando à sua temperatura normal, nenhuma informação nova é adicionada. Na verdade, a informação até diminui, pois esquentar é um processo de desordenamento (pois corresponde a um aumento na entropia).

Isto sugere que tudo que seria necessário para se “criar” um organismo vivo seria construir um arranjo adequado de átomos. Se a configuração (estrutura) for do “tipo certo”, o organismo funcionaria por conta própria. Segundo este ponto de vista, não há diferença qualitativa entre um organismo vivo e qualquer outra coleção de moléculas orgânicas. A diferença estaria, portanto, no grau de organização e complexidade das estruturas dos organismos vivos.