



Pro-Ensino

UNIDADE II
SEGUNDA LEI
TERMODINÂMICA

Físico-Química



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PRÓ-ENSINO DE FÍSICO-QUÍMICA**

Unidade II - Segunda Lei da Termodinâmica

São Mateus, ES

2024

Introdução

No estudo da termodinâmica, encontramos uma distinção fundamental entre transformações naturais, ou espontâneas, e aquelas que demandam trabalho externo para ocorrerem. Esta diferença não está relacionada à velocidade com que tais transformações acontecem, mas sim à sua tendência natural. Enquanto algumas transformações espontâneas são praticamente instantâneas, como a expansão de um gás no vácuo, outras podem ser extremamente lentas, como a conversão de diamante em grafite. É importante destacar que essa tendência não necessariamente se manifesta de forma perceptível na prática, mas é uma característica intrínseca das interações energéticas na natureza.

A Segunda e a Terceira Lei da Termodinâmica são dois pilares fundamentais da física e da química, essenciais para compreendermos o comportamento das substâncias e dos sistemas naturais.

A Segunda Lei da Termodinâmica é crucial para a compreensão dos processos naturais espontâneos, permitindo quantificar a dispersão de energia e as transformações na natureza. Essa lei enfatiza que a energia se dispersa espontaneamente e que o calor flui naturalmente de áreas quentes para frias. Além disso, introduz o conceito de entropia, que reflete a desordem ou o caos em um sistema. Ao explorar esses processos, podemos definir, medir e utilizar suas propriedades, entendendo por que algumas transformações são irreversíveis e qual é a direção natural das mudanças energéticas.

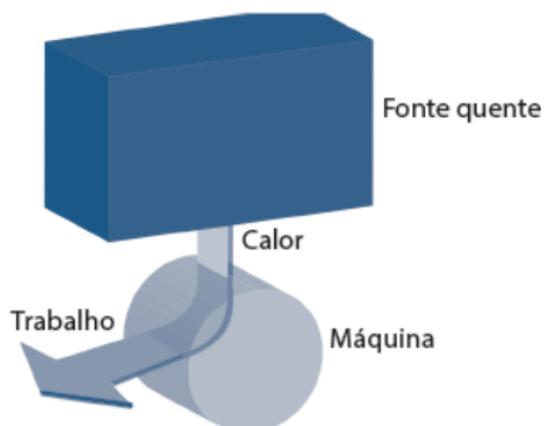
Já a Terceira Lei da Termodinâmica está relacionada ao comportamento da entropia em baixas temperaturas, em particular no chamado zero absoluto. Essa lei estabelece que a entropia de um sistema perfeito cristalino atinge um valor mínimo absoluto quando a temperatura é igual a zero Kelvin, o que implica que a ordem máxima é alcançada nesse estado. A Terceira Lei é crucial para a compreensão das propriedades dos materiais em temperaturas extremamente baixas e também tem aplicações importantes em estudos de transições de fase e comportamento de materiais em condições específicas.

1. A segunda lei da termodinâmica

A Segunda Lei aborda a transferência de energia térmica, indicando que ocorrem trocas de calor com uma tendência natural para igualar temperaturas diferentes, resultando no equilíbrio térmico.

A Segunda Lei diz que certos processos naturais não podem acontecer sozinhos, sem ajuda externa. Por exemplo, não dá para transformar todo o calor de um lugar quente em trabalho útil sem perder um pouco desse calor, (Figura 1).

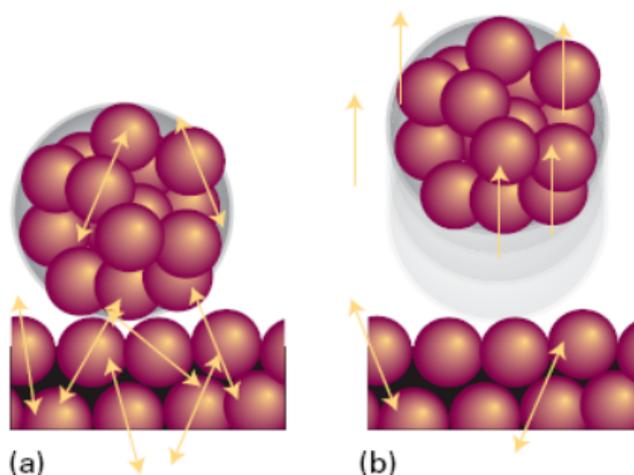
Figura 1: A Segunda Lei nega a possibilidade do processo aqui ilustrado, no qual o calor é totalmente transformado em trabalho sem que haja nenhuma outra transformação



Fonte: Atkins, P. (2017). Físico-Química - Fundamentos, 6ª edição

É como se tivéssemos uma bola parada em cima de uma mesa quente. Ela não vai saltar espontaneamente para cima, a menos que uma sequência muito improvável de eventos onde a energia térmica dos átomos da superfície se acumularia na bola de forma ordenada, sendo esse um fenômeno extremamente improvável, (Figura 2).

Figura 2: (a) Uma bola em repouso sobre uma superfície quente; (b) Para que a bola suba no ar, parte do movimento aleatório de vibração teria que se transformar em movimento organizado.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

Você sabia?

A segunda Lei possui diversos enunciados equivalentes e um deles foi formulado por Kelvin-Planck:

“É impossível para um sistema realizar um ciclo térmico em que os únicos resultados sejam a transferência de calor de um reservatório térmico para o sistema e a conversão desse calor em uma quantidade equivalente de trabalho realizado pelo sistema sobre o ambiente.”

A segunda lei afirma que é impossível criar uma máquina cíclica que transforma calor em trabalho com 100% de eficiência. Sendo sustentada por três evidências, primeiro sendo a incapacidade de se construir uma máquina com essa eficiência. Segundo sendo a respeito de suas conclusões sobre o equilíbrio de sistemas químicos, por exemplo, a relação entre pressão de vapor, temperatura e volume desses sistemas. Em terceiro, a mecânica estatística mostra que a segunda lei surgiu com consequência de certas suposições de nível molecular.

Enquanto a primeira lei diz que uma máquina cíclica não pode produzir trabalho sem uma entrada equivalente de energia, a segunda lei proíbe a conversão de calor aleatório em trabalho mecânico ordenado. Em resumo, a primeira lei afirma que você não pode ganhar, enquanto a segunda diz que você não pode empatar.

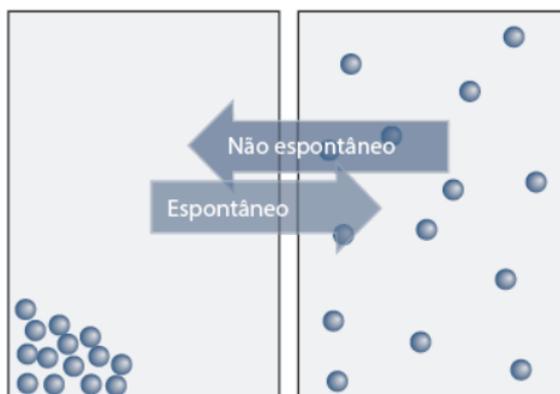
Vale ressaltar que a segunda lei não impede a conversão total de calor em trabalho em processos não cíclicos, como a expansão de um gás perfeito, mas essa expansão não pode ser usada para máquinas que funcionem continuamente, que necessitam de processos cíclicos. O *enunciado de Clausius* também reforça que é impossível realizar um ciclo onde o único resultado seja a transferência de calor de um reservatório frio para um sistema e depois para um reservatório quente.

Saiba mais sobre os enunciados da segunda lei: [Os enunciados da segunda lei da termodinâmica: Uma possível abordagem](#)

1.1. O sentido da transformação espontânea

A Segunda Lei da Termodinâmica descreve dois tipos de processos: espontâneos e não espontâneos, (Figura 3).

Figura 3: Representação esquemática de processos espontâneos e não espontâneos.

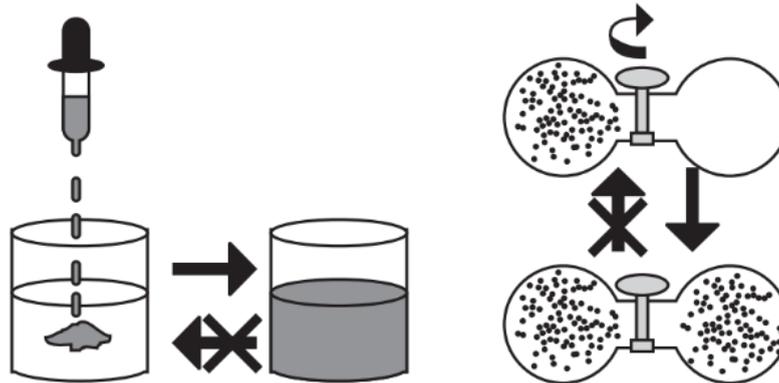


Fonte: Atkins, P. (2017). Físico-Química - Fundamentos, 6ª edição

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

- **Os processos espontâneos (irreversíveis)** são impulsionados pela tendência da energia e da matéria se dispersam e se tornam mais desordenadas.
 - Por exemplo, as moléculas de um gás que se espalham em um recipiente ou a mistura de dois componentes, (Figura 4) .

Figura 4: Processos Irreversíveis igual a naturais ou espontâneos.



Fonte: Netz, Paulo A., N. e George G. Ortega.(2014)

- **Os processos não espontâneos** são aqueles que violam a direção natural das transformações energéticas, requerem uma entrada externa de energia para ocorrerem.
 - Um exemplo é a conversão de calor de uma fonte fria para uma quente, sem a ajuda de um dispositivo como uma bomba de calor, (Figura 5).

Figura 5: Processo não espontâneo. Máquina térmica cuja função é retirar calor de um corpo ou sistema.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.). Grupo GE.

Mas, o que faz com que os processos ocorram espontaneamente?

Os processos ocorrem devido ao aumento da entropia total do universo, que inclui tanto o sistema quanto suas vizinhanças. A segunda lei da termodinâmica afirma que, em um processo espontâneo, a entropia total sempre aumenta. Veremos isso no decorrer desta apostila.

2. Entropia

A entropia (S) é uma grandeza termodinâmica que mede a desordem de um sistema e a espontaneidade dos processos físicos.

2.1. A definição termodinâmica da entropia

Está relacionada à variação de entropia, dS , que ocorre durante uma mudança física ou química. Essa definição é baseada na ideia de que a dispersão da energia depende da quantidade de calor transferida no processo. O calor aumenta o movimento aleatório das partículas, enquanto o trabalho promove um movimento mais ordenado, sem afetar a entropia.

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

onde:

- dS é a variação de entropia,
- dq_{rev} é a quantidade de calor transferida durante o processo, e
- T é a temperatura medida em Kelvin.

2.2. Fórmula de Boltzmann

Ludwig Eduard Boltzmann, um físico austríaco conhecido pelo seu trabalho no campo da termodinâmica estatística, propôs que a entropia de um sistema está relacionada à maneira como suas moléculas ocupam diferentes níveis de energia, chamados de "microestados". Boltzmann propôs uma definição conhecida como a fórmula de Boltzmann, explica como a entropia aumenta quando o sistema tem acesso a mais níveis de energia:

$$S = k \ln W$$

- k é uma constante ($1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
- W representa o número de microestados.

Quando o sistema tem apenas um microestado (ou seja, todas as moléculas estão no mesmo estado), $S=0$. Mas se há mais microestados disponíveis, a entropia é maior, refletindo uma distribuição mais "desordenada" de energia e matéria.

2.3. A entropia como uma função de estado e o ciclo de Carnot

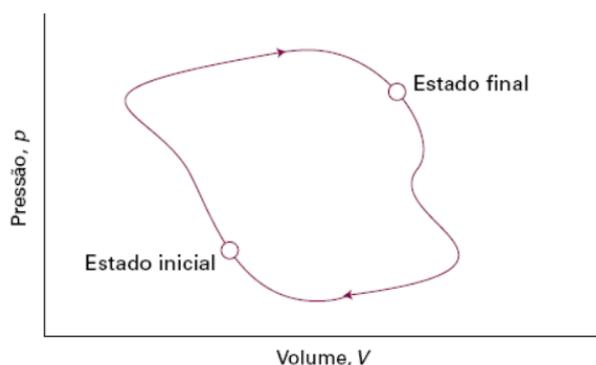
Se a integral de uma forma diferencial que representa a entropia ao longo de um ciclo for zero, isso indica que a entropia é uma função de estado, o que significa que ela depende apenas do estado atual do sistema e não do caminho percorrido para alcançá-lo.

$$\oint ds = \oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$$

Essa integral é feita sobre uma curva fechada que representa o ciclo termodinâmico, (Figura 6). A prova de que a integral é igual a zero, é dividida em três etapas:

1. Primeiramente, demonstrar que a equação é verdadeira para um ciclo especial chamado "ciclo de Carnot", que envolve um gás perfeito.
2. Em seguida, mostrar que o resultado se mantém verdadeiro independentemente da substância de trabalho utilizada.
3. Por fim, provar que o resultado é válido para qualquer ciclo termodinâmico.

Figura 6: ciclo termodinâmico



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

Um pouco de contexto:

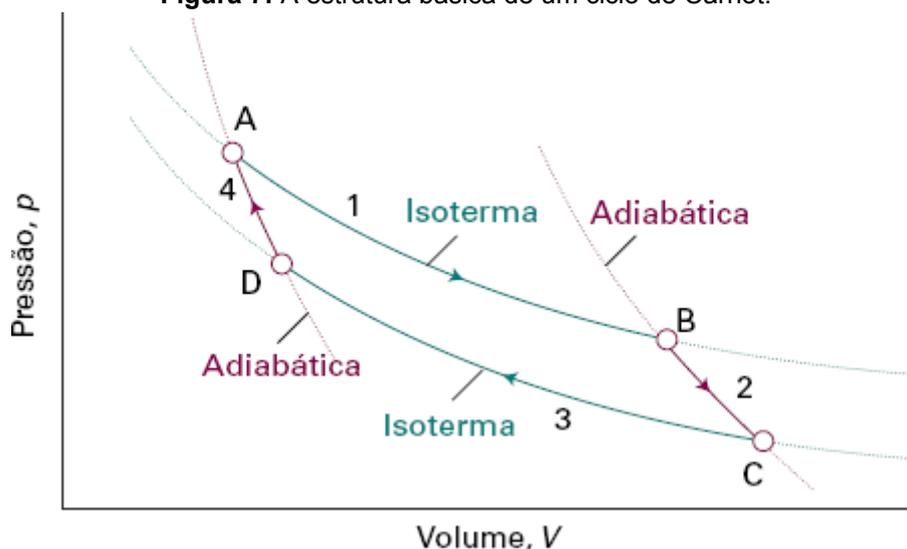
Carnot, Nicolas Leonard Sadi (1796-1832), foi um físico e engenheiro francês que desenvolveu o primeiro modelo teórico de sucesso para máquinas térmicas, conhecido como ciclo de Carnot. O ciclo de Carnot, descrito em seu livro "Reflexões sobre o poder motriz do calor", fornece a base para a segunda lei da termodinâmica. Carnot argumentava que a força motriz de uma máquina térmica depende da diferença de temperatura entre a fonte quente e a fonte fria. Carnot teorizou que a eficiência máxima de uma máquina térmica é obtida por um motor reversível, e que essa eficiência depende apenas das temperaturas das fontes quentes e frias. Carnot contribuiu para o avanço do desenvolvimento de motores a vapor na França, que estava atrasado em relação à Inglaterra. Sua obra, inicialmente ignorada, ganhou reconhecimento após sua morte, sendo posteriormente incorporada à teoria termodinâmica por físicos como Rudolf Clausius e William Thomson.

saiba mais em <http://www.abenge.org.br/cobenge/legado/arquivos/16/artigos/OUT010.pdf>

Carnot imaginou um ciclo para representar a operação de uma máquina idealizada, onde o calor é transferido de um reservatório quente a temperatura T_h , parcialmente convertido em trabalho, e parcialmente rejeitado a um reservatório mais frio a temperatura T_c e por fim retornava ao seu estado inicial, completando assim um ciclo.

Um ciclo de Carnot consiste em quatro processos reversíveis sucessivos (Figura 7).

Figura 7: A estrutura básica de um ciclo de Carnot.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

1. O gás é colocado em um reservatório quente, tendo uma expansão isotérmica reversível de A até B, a T_h (Temperatura da fonte quente) com variação de volume de V_A a V_B , absorve o calor q_h do reservatório quente e executa trabalho (w_1) sobre sua vizinhança. Com variação de entropia igual a $\frac{q_h}{T_h}$.
2. Expansão adiabática reversível de B até C, sem troca de calor ($q=0$) com variação de volume de V_B a V_C e executa trabalho (w_2), a variação de temperatura vai de T_h para T_c (Temperatura da fonte fria), resultando em variação de entropia nula.
3. Compressão isotérmica reversível de C até D, com variação de volume de V_C a V_D , enquanto o trabalho (w_3) é feito sobre o mesmo, que por sua vez rejeita o calor $-q_c$. Com variação de entropia igual a $\frac{q_c}{T_c}$, sendo q_c a energia liberada para o sumidouro frio.
4. Compressão adiabática reversível de D até A, de V_4 ao volume inicial V_1 , enquanto o trabalho w_4 é feito sobre o mesmo e sua temperatura aumenta, a variação de temperatura vai de T_c para T_h , sem troca de calor, resultando em variação de entropia nula.

Onde em cada ciclo temos:

1. Expansão isotérmica reversível, $q_h = -w_{rev} = nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$
2. Expansão adiabática reversível, $V_C T_c^c = V_B T_h^c$
3. Compressão isotérmica reversível, $q_c = w_{rev} = nRT_c \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$
4. Compressão adiabática reversível, $V_A T_h^c = V_D T_c^c$

A variação total de entropia ao longo do ciclo é a soma das variações de entropia em cada um desses quatro processos.

$$\oint dS = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c}$$

Esta Justificativa é baseada em dois aspectos do ciclo. O primeiro é que as duas temperaturas, T_h e T_c residem na mesma adiábática. O segundo aspecto é a energia transferida como calor durante as duas etapas isotérmicas.

Mostrando que as razões entre os dois volumes estão relacionadas de uma forma muito simples.

- Da relação entre temperatura e volume dos processo adiabático reversível,

$$V_A T_h^c = V_D T_c^c \quad \text{e} \quad V_C T_c^c = V_B T_h^c.$$

- Multiplicando a primeira equação pela segunda obtemos

$$V_A V_C T_c^c T_h^c = V_D V_B T_h^c T_c^c.$$

- Após cancelamento da temperatura, simplifica-se para $\frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$

Relacionando com energia transferida das duas etapas isotérmicas, temos

- $q_c = nRT_c \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = nRT_c \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = -nRT_c \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$

- Assim $\frac{q_h}{q_c} = \frac{nRT_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{-nRT_c \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} = -\frac{T_h}{T_c} \Rightarrow \frac{q_h}{q_c} = -\frac{T_h}{T_c}$

Com isso temos que $\oint dS = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} \Rightarrow \oint dS = \frac{q_h}{T_h} - \frac{q_c}{T_c} = 0$

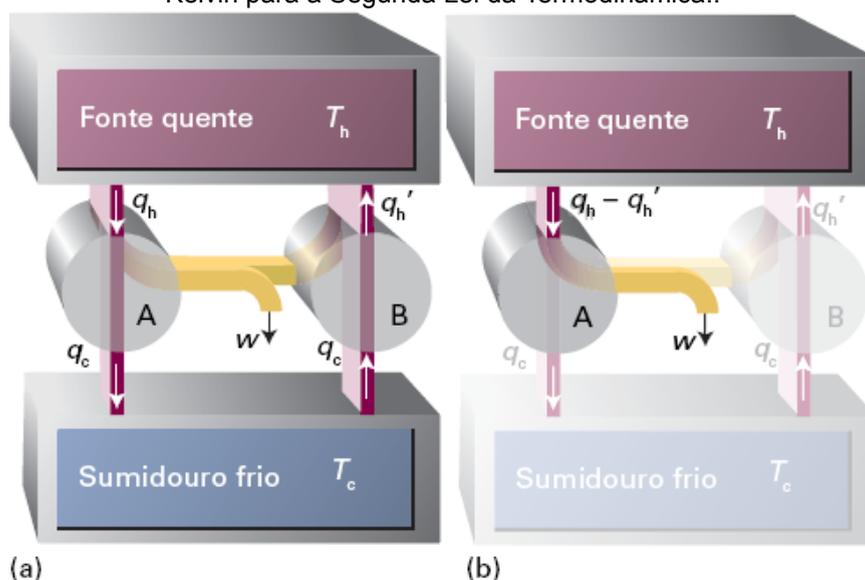
Para mostrar que se aplica a qualquer substância, e não apenas a um gás perfeito, começamos pela eficiência, (η , *eta*), de uma máquina térmica, sendo a razão entre o trabalho produzido e o calor absorvido:

$$\eta = \frac{\text{trabalho produzido}}{\text{calor absorvido}} \Rightarrow \frac{w}{q_h} \quad \eta = \frac{|q_h| - |q_c|}{|q_h|} \Rightarrow 1 - \frac{|q_c|}{|q_h|} \Rightarrow 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

A Segunda Lei da Termodinâmica implica que todas as máquinas térmicas reversíveis têm a mesma eficiência, independentemente do modo de operação.

Para entender isso, imagine duas máquinas reversíveis, A e B, operando entre os mesmos dois reservatórios de temperatura (Figura 8). Suponha que a máquina A é mais eficiente que a B. Se a máquina B transfere calor do reservatório frio e libera calor no reservatório quente, e a máquina A é mais eficiente, então A produziria mais trabalho do que B. Se operarmos as duas máquinas juntas, a máquina A poderia produzir mais trabalho do que o necessário para operar a máquina B, resultando em trabalho líquido extra. Isso violaria a Segunda Lei, pois significaria converter calor diretamente em trabalho sem nenhuma outra mudança. Portanto, a eficiência das duas máquinas deve ser a mesma, e a relação entre os calores trocados e as temperaturas é a mesma para qualquer substância em um ciclo de Carnot.

Figura 8: (a) A demonstração da equivalência das eficiências de todas as máquinas reversíveis que operam entre os mesmos reservatórios térmicos. (b) O efeito líquido dos processos é a conversão de calor em trabalho sem haver necessidade de um sumidouro frio, o que contraria o enunciado de Kelvin para a Segunda Lei da Termodinâmica..



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

Eficiência de Carnot:

“Nenhuma máquina térmica pode ser mais eficiente do que uma máquina térmica reversível quando ambas trabalham entre o mesmo par de temperaturas”

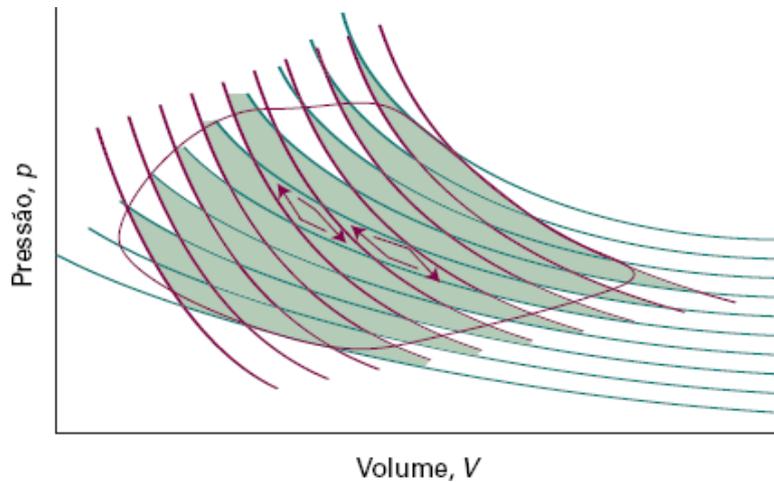
De acordo com Carnot, o rendimento máximo de uma máquina térmica é sempre inferior a 100%. Isso ocorre porque a quantidade de trabalho que a máquina pode realizar é sempre menor que a quantidade de calor que ela recebe. Para que uma máquina térmica tivesse um rendimento de 100%, a temperatura da fonte fria precisaria ser 0 K (zero absoluto ou -273 °C). No entanto, isso é impossível na prática, pois no zero absoluto a entropia seria nula e os átomos estariam completamente imóveis, uma condição teórica inalcançável.

Para demonstrar que a entropia é uma função de estado, aproximamos qualquer ciclo reversível por uma série de ciclos de Carnot. Quando os ciclos se tornam infinitesimais, a soma das variações de entropia em todos esses ciclos é nula,

$$\sum_{\text{ciclo}} \frac{q_{rev}}{T} = \sum_{\text{perímetro}} \frac{q_{rev}}{T} = 0.$$

No interior do ciclo, as variações de entropia se anulam entre ciclos vizinhos, restando apenas as variações no perímetro do ciclo original. No limite dos ciclos infinitesimais, essas variações se transformam em uma integral, demonstrando que dS é uma diferencial exata e que a entropia S é uma função de estado (Figura 9).

Figura 9: No interior do ciclo os processos se cancelam e somente a periferia dos ciclos contribui para o resultado final, uma aproximação que se torna mais exata à medida que o número de ciclos no interior aumenta



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

Diferentes representações com o mesmo significado:

Temperatura da fonte quente: T_h , T_1 , T_{quente} , T_q

Calor transferido da fonte quente: q_h , q_1 , q , q_{quente} , q_q

Temperatura da fonte fria: T_c , T_2 , T_{frio} , T_f

Calor transferido da fonte fria: q_c , q_2 , q' , q_{frio} , q_f

O “h” significa *hot* traduzido como quente e o “c” *cold* traduzido como frio

3. Variações de entropia em processos específicos

3.1. Vizinhanças

Podemos formular a variação de entropia das vizinhanças, ΔS_{viz} , considerando uma transferência infinitesimal de calor para elas, dq_{viz} .

Como as vizinhanças são um reservatório de volume constante, a energia fornecida por esse aquecimento pode ser igualada à variação da energia interna delas, dU_{viz} .

Isso implica que dU_{viz} e dq_{viz} são independentes da reversibilidade do processo. Portanto, podemos modificar a definição da variação de entropia para remover a restrição "reversível", para calcular a variação de entropia nas vizinhanças em contato com o sistema à temperatura T

$$\Delta S_{viz} = \frac{dq_{rev,viz}}{T_{viz}} = \frac{dq_{viz}}{T_{viz}}$$

Resumindo, a variação de entropia das vizinhanças pode ser expressa considerando a transferência de calor independentemente da natureza reversível ou irreversível do processo.

Lembrando que:

para uma transformação adiabática qualquer, $q_{viz} = 0$, de modo que $S_{viz} = 0$

Para processos de variação de entropia das vizinhanças em termos de aquecimento de sistema, por exemplo, se $q = +100$ J, um fluxo de entrada de 100 J, então $q_{viz} = -100$ J, indicando que as vizinhanças perderam 100 J. Substituímos q_{viz} por $-q$, assim

$$\Delta S_{viz} = - \frac{q}{T}$$

Podemos usar essa variação de entropia da vizinhança em exemplos como em um gás perfeito que se expanda isotérmica e reversivelmente de V_i até V_f . Substituindo assim o q por

$$\Delta S_{viz} = - \frac{nRT \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)}{T}$$

Cancelando a T

$$\Delta S_{viz} = - nR \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

Se uma reação química ou uma transição de fase ocorre em pressão constante, podemos identificar q na equação anterior com a variação de entalpia do sistema, e obter

$$\Delta S_{viz} = - \frac{\Delta H}{T}$$

Vemos que é consistente com o senso comum: se o processo for exotérmico, ΔH é negativo e então ΔS_{viz} é positivo. A entropia das vizinhanças aumenta se o calor for transferido para as mesmas. Se o processo for endotérmico ($\Delta H > 0$), então a entropia das vizinhanças diminui.

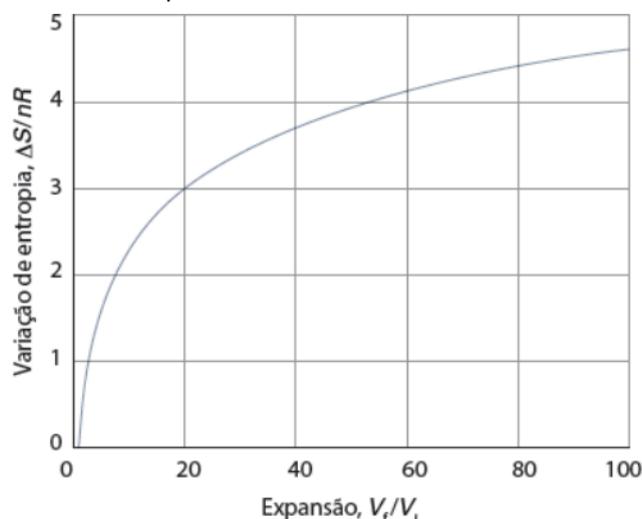
3.2. Expansão e compressão

Um processo de expansão sempre vem acompanhado de um aumento de entropia. A variação de entropia de um gás perfeito, durante uma expansão isotérmica de V_i até V_f , é representada por:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Como temos uma expansão, $V_f > V_i$, sendo então $\frac{V_f}{V_i} > 1$ e um logaritmo é positivo, prevendo um valor positivo para ΔS , correspondendo a um aumento da entropia (Figura 10).

Figura 10: A entropia de um gás perfeito aumenta de forma logarítmica (acompanhando o $\ln V$) quando o volume aumenta.



Fonte: Atkins, P. (2017). Físico-Química - Fundamentos, 6ª edição

Um processo de compressão sempre significa diminuição da entropia.

$$\Delta S = - nR \ln \frac{P_f}{P_i}$$

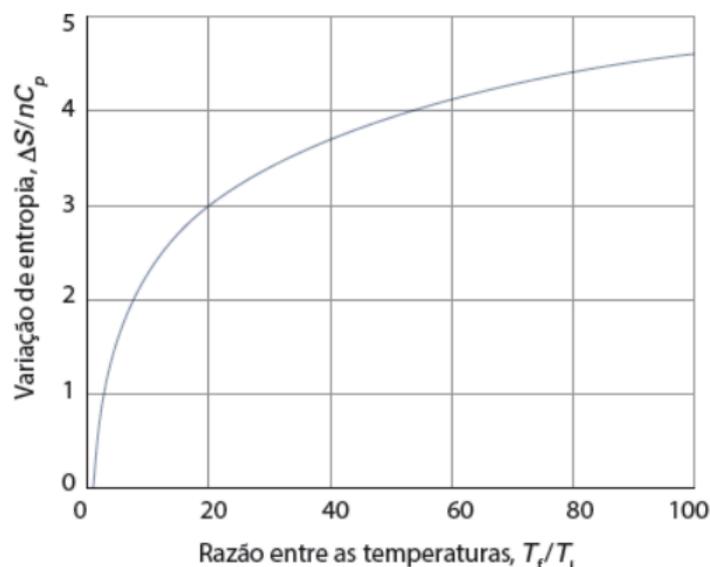
3.3. Aquecimento

À medida que a temperatura de uma amostra aumenta de T_i para T_f , é esperado que a entropia também aumente (Figura 11). Isso ocorre porque a agitação térmica das moléculas aumenta com o aumento da temperatura, resultando em uma maior desordem no sistema. Desde que a capacidade calorífica seja constante na faixa de temperatura de interesse, temos:

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_i}$$

- em que C é a capacidade calorífica do sistema
- Se a pressão for mantida constante durante o aquecimento, usamos a capacidade calorífica à pressão constante, C_p .
- e se o volume for mantido constante, usamos a capacidade calorífica em volume constante, C_v .

Figura 11: A entropia de uma amostra, que tem uma capacidade calorífica que é independente da temperatura, aumenta logarithmicamente (acompanhando o $\ln T$) quando a temperatura cresce.

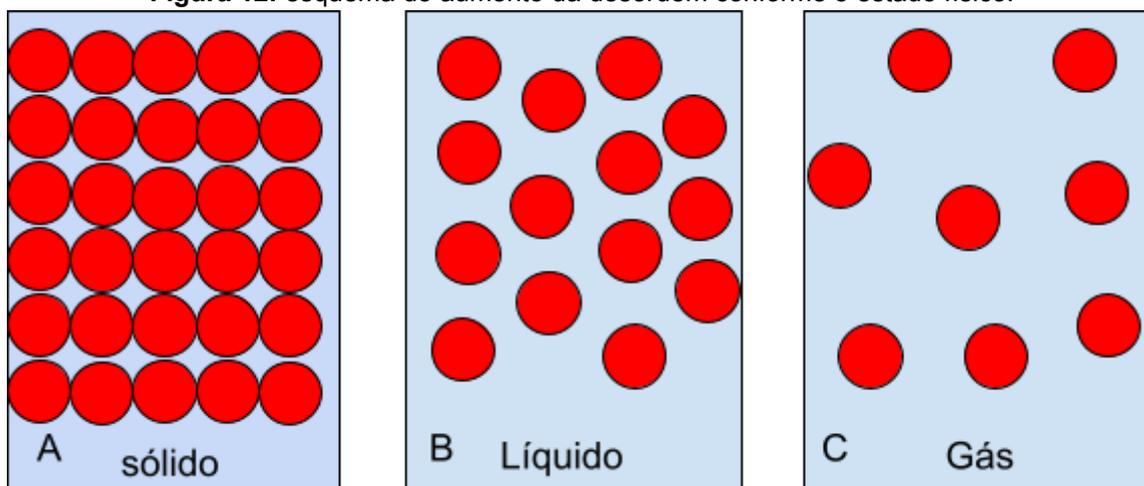


Fonte: Atkins, P. (2017). Físico-Química - Fundamentos, 6ª edição

3.4. Transição de fase

Quando ocorre uma transição de fase, como a solidificação ou a vaporização de uma substância, a dispersão da matéria e da energia muda. Por exemplo, durante a vaporização, uma substância compacta em fase condensada se transforma em um gás com moléculas altamente dispersas, levando a um aumento significativo na entropia durante essa transição (Figura 12). O mesmo acontece durante a fusão de um sólido para líquido e da transformação de líquido para gás.

Figura 12: esquema do aumento da desordem conforme o estado físico.



Fonte: Própria criação.

Quando uma substância atinge sua temperatura de transição normal, como 0 °C para o gelo ou 100 °C para a água, qualquer transferência de calor entre o sistema e suas vizinhanças é reversível, pois as duas fases estão em equilíbrio. Nesse cenário, a variação de entropia molar do sistema é determinada pela variação da entalpia de transição ($\Delta_{trs}H$) dividida pela temperatura de transição (T_{trs}).

$$\Delta_{trs} S = \frac{\Delta_{trs} H}{T_{trs}}$$

- Se a transição de fase for exotérmica (como a solidificação), a variação de entropia é negativa devido ao aumento da ordem no sistema.
- Se a transição for endotérmica (como a vaporização), a variação de entropia é positiva, refletindo a dispersão da matéria e da energia no sistema.

Valores experimentais de entropias de transição e entropias-padrão de vaporização indicam que diferentes substâncias têm comportamentos semelhantes na dispersão de energia durante a transição de fase (Figura 13).

Saiba mais:

A regra de Trouton observa que muitos líquidos têm aproximadamente a mesma entropia-padrão de vaporização (cerca de 85 J/K mol) devido ao aumento comparável de volume quando um líquido evapora para se tornar um gás. No entanto, substâncias com interações moleculares mais fortes podem apresentar desvios dessa regra, como a água devido às ligações de hidrogênio que organizam suas moléculas e faz com que tenha uma entropia padrão de vaporização de cerca de 109 J/Kmol.

Figura 13: Entalpias e entropias padrão de vaporização de líquidos em seus pontos de ebulição normais

	$\Delta_{\text{vap}}H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\theta_{\text{eb}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{vap}}S^\ominus / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
Benzeno	30,8	80,1	87,2
Tetracloroeto de carbono	30	76,7	85,8
Ciclo-hexano	30,1	80,7	85,1
Sulfeto de hidrogênio	18,7	-60,4	87,9
Metano	8,18	-161,5	73,2
Água	40,7	100,0	109,1

Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2017). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.).

3.5. Processos compostos

A variação total de entropia em um sistema pode ser calculada considerando as mudanças em mais de um parâmetro, como volume e temperatura, entre os estados inicial e final. Como a entropia é uma função de estado, podemos escolher o processo mais conveniente para ligar os estados inicial e final. Por exemplo, podemos optar por uma expansão isotérmica reversível até o volume final (1), seguida por um aquecimento reversível a volume constante até a temperatura final

(2). A variação total de entropia é então calculada somando as contribuições de cada etapa do processo (3).

$$1. \Delta S_1 = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$2. \Delta S_2 = - nR \ln \frac{P_f}{P_i}$$

$$3. \Delta S_{total} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

Para fixar:

1. Calcule a variação de entropia que acompanha o aquecimento isobárico de 1 mol de água líquida desde 0 até 50 °C. Suponha que a capacidade calorífica molar da água permaneça constante neste intervalo de temperaturas, e igual a 1 cal gK.
2. Sempre que um gás se expande isotermicamente quando exalamos, quando um frasco é aberto, e assim por diante, o gás sofre um aumento de entropia. Uma amostra de metano gasoso de massa igual a 15 g, a 260 K e 105 kPa, se expande isotermicamente e reversivelmente, até que sua pressão seja 1,5 kPa. Calcule a variação de entropia do gás.
3. Suponha que temos uma máquina térmica operando entre duas temperaturas: uma fonte quente a 500 K e um reservatório frio a 300 K, calcule a sua eficiência.

Para resolução dos exemplos, acesse o seguinte documento com [Exercícios Resolvidos: A Segunda Lei da Termodinâmica.docx](#)

4. A terceira lei da termodinâmica

A Terceira Lei da Termodinâmica é uma das leis fundamentais da termodinâmica e está relacionada ao comportamento das substâncias em temperaturas muito baixas, próximas do zero absoluto (0 Kelvin ou -273,15°C). Ela foi formulada para complementar as duas primeiras leis, fornecendo um contexto mais amplo para entender o comportamento dos sistemas termodinâmicos.

A declaração básica da Terceira Lei da Termodinâmica é que é impossível atingir o zero absoluto em um número finito de etapas ou em um número finito de processos termodinâmicos. Em outras palavras, conforme a temperatura de um sistema se

aproxima do zero absoluto, o processo de resfriamento torna-se cada vez mais difícil e requer um esforço crescente para continuar retirando energia térmica do sistema.

4.1. O teorema do calor de Nernst

Este teorema estabelece que, conforme a temperatura de um sistema se aproxima do zero absoluto (0 Kelvin ou $-273,15^{\circ}\text{C}$), a entropia do sistema também tende a zero.

$$\Delta S \rightarrow 0 \text{ quando } T \rightarrow 0$$

Essa tendência para a entropia zero significa que, à medida que a temperatura se reduz cada vez mais, a desordem e a aleatoriedade das moléculas no sistema diminuem até atingirem um estado de máxima ordem e organização. Isso é consistente com a ideia de que, no estado de zero absoluto, as moléculas de um sistema se encontram em seus estados de menor energia, com o mínimo possível de movimento térmico ou agitação.

4.2. Entropias da Terceira Lei

Essas entropias, chamadas de entropias da Terceira Lei, são representadas por $S(0) = 0$. A entropia-padrão de reação, $\Delta_r S^{\ominus}$, é a diferença entre as entropias molares dos produtos e dos reagentes no estado-padrão a uma certa temperatura.

$$\Delta_r S^{\ominus} = \sum_{\text{produto}} \nu S_m^{\ominus} - \sum_{\text{reagentes}} \nu S_m^{\ominus}$$

- ν são os coeficientes estequiométricos

Geralmente, entropias-padrão de reação são positivas em reações que formam gás e negativas em reações que consomem gás.

5. Funções do sistema

A entropia é fundamental para entender as mudanças naturais, mas calcular sua variação pode ser complicado, pois envolve analisar tanto o sistema quanto suas vizinhanças. No entanto, podemos simplificar isso ao considerar apenas as funções

do sistema, o que simplifica muito as discussões e análises na termodinâmica química. Esse é o princípio subjacente a todas as aplicações da termodinâmica química discutidas no texto.

5.1. Energia de Helmholtz e de Gibbs

As energias de Helmholtz e de Gibbs estão ligadas à quantidade máxima de trabalho que um sistema pode realizar.

A **energia de Helmholtz** é representada pela letra “A” e é usada em sistemas fechados, onde não há troca de matéria com o ambiente, apenas de energia. Além disso, a energia livre de Helmholtz tem maior aplicação em processos a volume e temperatura constantes. A equação de A é expressa da seguinte forma:

$$A = U - TS$$

Onde,

A - Energia de Helmholtz

U - Energia interna

T - Temperatura absoluta (K)

S - Entropia

Quando o estado do sistema se altera isotermicamente, a propriedade se altera, conforme:

$$dA = dU - TdS$$

Temos também que a expressão,

$$dw_{rev} = dU - TdS = dA$$

Mostra um processo isotérmico reversível (ou seja, o sistema pode voltar ao seu estado original sem perder energia), O trabalho reversível realizado pelo sistema é igual à variação da energia livre de Helmholtz. Ou seja, é a diferença entre a variação da energia interna e o calor reversível associado à variação da entropia.

Quando o sistema realiza trabalho na vizinhança ($w < 0$), a energia livre de Helmholtz diminui ($dA < 0$), indicando o máximo trabalho possível. No entanto, isso não força o sistema a evoluir, pois fatores externos (sistema + vizinhança) podem impedir. Assim, $dA < 0$ indica apenas a tendência do sistema para evoluir na direção indicada.

Assim, em um sistema com temperatura e volume constantes e sem trabalho realizado, a condição de equilíbrio é:

$$dA = 0$$

Processos espontâneos podem ocorrer quando o sistema não está em equilíbrio, devido a uma diminuição na energia de Helmholtz. Quando a energia de Helmholtz (A) é mínima e $dA = 0$, não ocorrerá mais mudança espontânea, indicando que o sistema alcançou o equilíbrio.

A **energia de Gibbs** é representada pela letra “G”, é utilizada em sistemas abertos, onde podem trocar energia e matéria com o ambiente. Além disso, a energia de Gibbs é mais aplicável a processos de pressão e temperatura constantes. Sua equação é expressa da seguinte forma:

$$G = H - TS$$

Onde,

G - Energia de Gibbs

H - Entalpia

T - Temperatura absoluta (K)

S - Entropia

Quando o estado do sistema se altera isotermicamente, a propriedade se altera, conforme:

$$dG = dH - TdS$$

ou

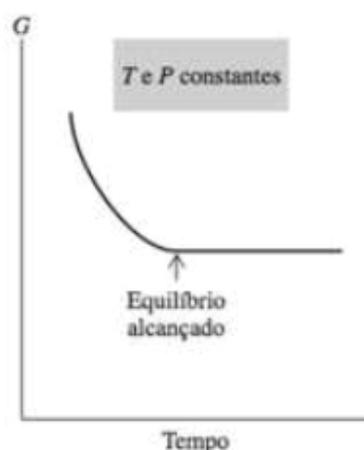
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Em um sistema fechado, a condição de equilíbrio material para T e P constantes é a minimização da energia de Gibbs (G):

$$dG = 0$$

Onde dG é a variação infinitesimal de G devido a um avanço infinitesimal de uma reação química ou mudança de fase a T e P constantes.

Figura 14: Para um sistema fechado, com somente trabalho P.V, a energia de Gibbs é minimizada se o equilíbrio é alcançado a T e P constantes



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2012). Físico-Química - Volume 1 (9ª ed.)

Como a energia de Gibbs é influenciada pela entalpia, entropia e temperatura, a espontaneidade de um processo é determinada pela direção em que essas propriedades variam positivamente ou negativamente. Pode-se observar na tabela a seguir:

Tabela 1: Tabela de influências na energia de Gibbs

ΔH	ΔS	ΔG
(-)	(-)	(-) a T baixa, (+) a T alta
(+)	(-)	(+) sempre – não espontâneo
(-)	(+)	(-) sempre – espontâneo
(+)	(+)	(+) a T baixa, (-) a T alta

Fonte: Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas.- Paulo A. Netz Netz; George Gonzaléz Ortega

5.2. Energia de Gibbs padrão de reação

As entropias e as entalpias-padrão de reação combinam-se para dar a **energia de Gibbs padrão de reação**, $\Delta_r G^\theta$:

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T\Delta_r S^\theta$$

A energia de Gibbs padrão de formação é a energia de Gibbs padrão de uma reação de formação de um composto a partir de seus elementos nos estados de referência. Os elementos têm energias de Gibbs padrão de formação nulas, pois sua formação é uma reação 'nula'. Com os valores da tabela 2, é simples calcular a energia de Gibbs padrão de uma reação pela combinação dos valores correspondentes aos produtos e reagentes:

$$\Delta_r G^\theta = \sum_{\text{Produtos}} V\Delta_f G^\theta \sim \sum_{\text{Reagentes}} V\Delta_f G^\theta$$

onde cada parcela está ponderada pelo coeficiente estequiométrico apropriado.

	$\Delta_f G^\theta / (kJ mol^{-1})$
Diamante, C(s)	+2,9
Benzeno, $C_6H_6 (l)$	+124,3
Metano, $CH_4 (g)$	-50,7
Dióxido de carbono, $CO_2 (g)$	-394,4
Água, $H_2O (l)$	-237,1
Amônia, $NH_3 (g)$	-16,5
Cloreto de sódio, NaCl (s)	-384,1

Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2012). Físico-Química - Volume 1 (9ª ed.)

Os cátions não podem ser preparados sem seus ânions correspondentes. Convencionalmente, o íon hidrogênio é definido com uma energia de Gibbs padrão de formação igual a zero em todas as temperaturas:

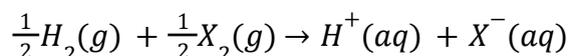
$$\Delta_f G^\theta(H^+, aq) = 0$$

Essencialmente, esta definição ajusta os valores reais das energias de Gibbs de formação dos íons por uma grandeza fixa, que é escolhida de modo que o valor-padrão para um certo íon, no caso o $H^+(aq)$, tenha o valor nulo.

Um breve comentário

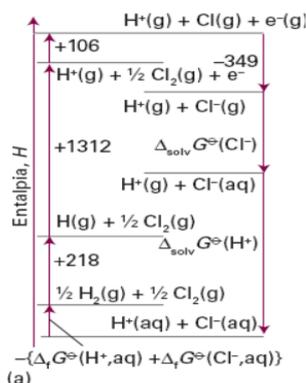
As energias de Gibbs padrão de formação de íons em fase gasosa são desconhecidas. Por isso, são usadas as energias de ionização e as afinidades ao elétron para estimar as energias de Gibbs de formação do H^+ . Concluímos que quaisquer diferenças provenientes da conversão das energias de Gibbs em entalpias e a inclusão das entropias se cancelam pelos termos correspondentes associados ao ganho de elétron por X. As conclusões a partir dessas estimativas são apenas aproximadas.

Como exemplo, iremos considerar a energia de Gibbs padrão de formação dos íons Cl^- em água, que é -131 kJ mol^{-1} . Vamos considerar a reação de formação dos íons



Abaixo temos a Fig.15 que mostra as etapas dos ciclos termodinâmicos.

Figura 15: Ciclo termodinâmico para análise das energias de Gibbs de solvatação (hidratação) e de formação (a) do íon cloreto em solução aquosa. A soma das energias de Gibbs para o ciclo é nula, pois G é uma função de estado.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2012). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.)

Como resultado da sequência de etapas da Fig. 15, a soma das energias de Gibbs para todas as etapas de um ciclo fechado é igual a zero, de modo que

$$\Delta_f G^\theta(\text{Cl}^-, \text{aq}) = 1272 \text{ kJ mol}^{-1} + \Delta_{\text{solv}} G^\theta(\text{H}^+) + \Delta_{\text{solv}} G^\theta(\text{Cl}^-)$$

é importante salientar que o valor de $\Delta_f G^\theta$ para um íon X não é determinado exclusivamente pelas propriedades de X, mas inclui também contribuições da dissociação, ionização e hidratação do hidrogênio.

As energias de Gibbs de solvatação dos íons podem ser estimadas usando uma equação derivada por **Max Born**. Ele considerou a solvatação ($\Delta_{\text{solv}} G^\theta$) como o trabalho elétrico necessário para transferir um íon do vácuo para o solvente, tratado como um dielétrico contínuo de permissividade relativa ϵ_r . Logo a equação de Born é escrita da seguinte forma:

$$\Delta_{\text{solv}} G^\theta = \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right)$$

Onde,

z_i - Número de carga do íon

r_i - Raio

N_A - Número de Avogadro

PARA FIXAR

4. O óxido de cálcio pode ser obtido a partir da combustão do cálcio metálico de acordo com a equação:



Considere que a formação do óxido de cálcio é espontânea e que, para a reação acima, $\Delta H^\circ = -800 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = -240 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Determine o valor da temperatura, em Kelvin, para que essa reação deixe de ser espontânea.

Para resolução dos exemplos, acesse o seguinte documento com [Exercícios Resolvidos: A Segunda Lei da Termodinâmica.docx](#)

6. Combinação entre a Primeira e a Segunda Lei

Tanto a Primeira quanto a Segunda Lei da Termodinâmica são relevantes para o estudo do comportamento da matéria. Todo potencial da termodinâmica é explorado ao máximo quando se formula uma abordagem que integra conceitos de ambas as leis.

6.1. Equação Fundamental

A equação fundamental é uma combinação da Primeira com a Segunda Leis, é uma expressão para a variação da energia interna que acompanha as mudanças de volume e entropia do sistema.

Sabe-se que a 1ª Lei da Termodinâmica pode ser descrita da seguinte forma,

$$dU = dq + dw$$

Para uma transformação reversível de um sistema fechado de composição constante temos,

$$dw_{rev} = -pdV$$

E a partir da definição de entropia,

$$dq_{rev} = TdS$$

Portanto, para uma transformação reversível em um sistema fechado, temos a **equação fundamental**, expressa abaixo:

$$dU = TdS - pdV$$

Temos que, a equação fundamental se aplica a qualquer processo, seja ele reversível ou irreversível, em um sistema fechado que realiza apenas trabalho de expansão, sem trabalho adicional.

6.2. Propriedades da energia interna

A equação fundamental sugere que a energia interna de um sistema fechado varia de maneira simples com as mudanças na entropia $\frac{dU}{dS}$ e no volume $\frac{dU}{dV}$. Isso sugere que a energia interna (U) pode ser melhor representada como uma função de

entropia (S) e volume (V). Como resultado, a variação infinitesimal da energia interna (dU) pode ser expressa em termos das variações infinitesimais da entropia (dS) e do volume (dV).

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Na equação fundamental da termodinâmica, as duas derivadas parciais $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)$ e $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)$ representam os coeficientes angulares dos gráficos de U em função de S e V, respectivamente. Ao comparar essa expressão com a relação termodinâmica, $dU = TdS - pdV$, observamos que, para sistemas de composição constante,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

A primeira destas duas equações é uma definição inteiramente termodinâmica da temperatura (um conceito da Lei Zero), como a razão entre as variações da energia interna (um conceito da 1ª Lei) e da entropia (um conceito da 2ª Lei) num sistema fechado, a volume e composição constantes. Princípios assim a descobrir relações entre as propriedades de um sistema e a descobrir a capacidade da termodinâmica de estabelecer relações inesperadas.

6.2.1. As relações de Maxwell

As relações de Maxwell são equações que relacionam as derivadas parciais das variáveis termodinâmicas de um sistema em equilíbrio. Na segunda lei da termodinâmica, essas relações são úteis para simplificar cálculos e identificar relações entre variáveis. Derivadas das equações fundamentais, fornecem informações importantes sobre propriedades termodinâmicas. Por isso, as equações fundamentais e suas derivadas são essenciais para derivar e compreender as relações de Maxwell, que revelam a interdependência das variáveis termodinâmicas. Dessa forma, preparamos um documento mostrando como chegar na primeira relação de Maxwell. [W Derivadas das Equações Fundamentais.docx](#)

A partir deste documento, você entenderá que as relações de Maxwell na segunda lei da termodinâmica incluem:

1. Relação entre as derivadas da temperatura e da pressão com relação ao volume e à entropia:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

2. Relação entre as derivadas do volume com relação à temperatura e à pressão:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

6.2.2. A variação da energia interna com o volume

O coeficiente $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, que representa como a energia interna varia quando o volume de um sistema está variando isotermicamente, teve papel importante no formalismo da 1ª Lei da Termodinâmica,

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

Esta relação é uma **equação termodinâmica de estado**, pois ela é uma expressão para a pressão em termos de várias propriedades termodinâmicas do sistema.

6.3. Propriedades da energia de Gibbs

7.3.1. Considerações gerais

Temos que para um sistema fechado, de composição constante e que só pode efetuar trabalho de expansão, dG pode ser escrito na seguinte forma,

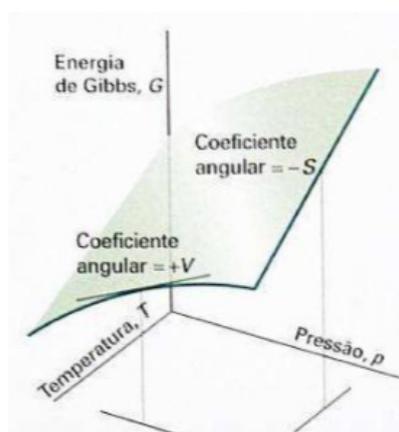
$$dG = Vdp - SdT$$

A expressão mostra que a variação de G é proporcional a uma variação em p ou em T , sugerindo que G possa ser expressa comodamente como uma função de p e de T . As funções de G encerram as consequências combinadas da 1ª e da 2ª Lei da Termodinâmica de maneira especialmente apropriada para as aplicações químicas.

Temos que, a equação abaixo e a Fig. 16 mostram como a energia de Gibbs varia com a temperatura e com a pressão.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

Figura 16: A variação da energia de Gibbs de um sistema (a) com a temperatura a pressão constante e (b) com a pressão a temperatura constante. O coeficiente angular, no caso da primeira variação é igual ao negativo da entropia e, no caso da segunda variação, é igual ao volume.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2012). Físico-Química - Volume 1 (9ª ed.)

A primeira relação implica que:

- Como $S > 0$ para todas as substâncias, segue-se que G sempre diminui com a elevação da temperatura (a pressão e composição constantes).
- Como $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ fica mais negativo quando S aumenta, G diminui mais acentuadamente quando a entropia do sistema é grande.

Portanto, a energia de Gibbs de uma substância em fase gasosa, com alta entropia molar, é mais sensível à temperatura do que a energia de Gibbs das fases líquida ou sólida.

Similarmente, a segunda relação implica que:

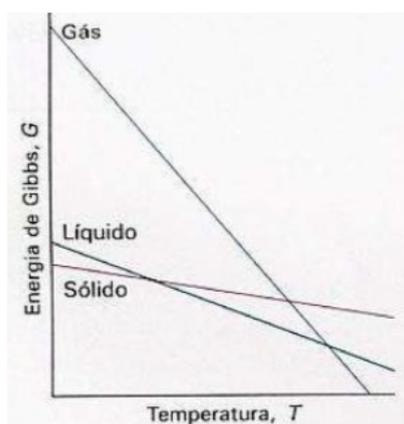
- Como $V > 0$ para todas as substâncias, G sempre aumenta quando a pressão do sistema aumenta (a temperatura e composição constantes).
- Como $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ aumenta com V , G é mais sensível à pressão quando o volume do sistema é grande.

Como o volume molar na fase gasosa é maior do que nas fases condensadas (líquida ou sólida), a energia de Gibbs molar de um gás é mais sensível à pressão do que a energia de Gibbs molar das fases líquida e sólida.

6.3.2. A variação da energia de Gibbs com a temperatura

A variação da energia de Gibbs com a temperatura é determinada pela entropia. Devido à maior entropia da fase gasosa em comparação com a fase líquida e sólida, a energia de Gibbs muda mais drasticamente na fase gasosa, seguida pela fase líquida e, em menor grau, na fase sólida.

Figura 17: Gráfico da variação da energia de Gibbs com a temperatura.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2012). Físico-Química - Volume 1 (9ª ed.)

Temos que a equação da variação da energia de Gibbs com a temperatura se dá pela seguinte forma,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Onde,

$$S = \frac{(H-G)}{T}$$

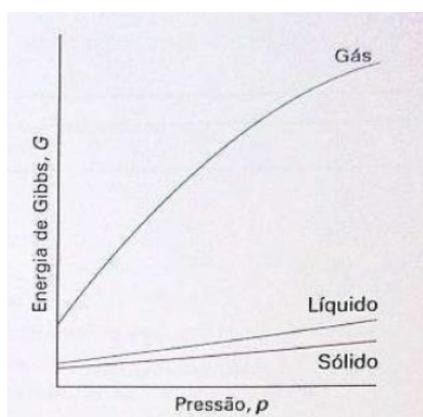
Substituindo,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{(G-H)}{T}$$

6.3.3. A variação da energia de Gibbs com a pressão

A variação da energia de Gibbs com a pressão é determinada pelo volume da amostra. Como o volume da fase gasosa é maior do que o da fase líquida, e o volume da fase sólida é o menor, a variação da energia de Gibbs é mais acentuada na fase gasosa, seguida pela fase líquida e, em menor grau, na fase sólida. Como os volumes das fases sólida e líquida são semelhantes, as respectivas variações da energia de Gibbs são também semelhantes quando a pressão varia.

Figura 18: Gráfico da variação da energia de Gibbs com a pressão.



Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2012). Físico-Química - Volume 1 (9ª ed.)

Para determinar a energia de Gibbs numa pressão em termos do seu valor em outra pressão, a uma temperatura constante, basta resolver da seguinte forma:

$$dG = Vdp \quad , \quad \text{onde } dT = 0$$

Integrando,

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V dp$$

Para grandezas molares,

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V_m dp$$

Como a variação do volume molar de uma fase condensada com a pressão é muito pequena, podemos admitir que V_m é constante. Dessa forma, pode-se retirá-lo da integral:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m \int_{p_i}^{p_f} dp = G_m(p_i) + (p_f - p_i)V_m$$

Para um gás perfeito, substituindo $V_m = \frac{RT}{p}$ na integral, encontramos

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + RT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} = G_m(p_i) + RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

Logo,

$$G_m(p) = G_m^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

PARA FIXAR

5. A capacidade calorífica do clorofórmio (triclorometano, $CHCl_3$), no intervalo de temperatura de 240 K a 330 K, é dada por $\frac{C_{pm}}{JK^{-1}mol^{-1}} = 91,47 + 7,5 \times 10^{-2}(T/K)$. Numa certa experiência, 1 mol de $CHCl_3$, é aquecido de 273 K até 300 K. Calcule a variação da entropia

molar da amostra. Para isso utilize a seguinte equação, $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$.

Para resolução dos exemplos, acesse o seguinte documento com [W Exercícios Resolvidos: A Segunda Lei da Termodinâmica.docx](#)

BIBLIOGRAFIA

Atkins, Pedro. Físico-Química - Fundamentos, 6ª edição . Disponível em: Minha Biblioteca, Grupo GEN, 2017.

Atkins, Peter e Julio de Paula. Físico-Química - Volume 1, 9ª edição . Disponível em: Internet Archive

Atkins, Peter e Julio de Paula. Físico-Química - Volume 1 . Disponível em: Minha Biblioteca, (10ª edição). Grupo GEN, 2017.

LEVINE, I. N. Físico-Química. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

Moore, Walter J. Físico Química, vol. 1 . Disponível em: Minha Biblioteca, Editora Blucher, 1976.

Netz, Paulo A., N. e George G. Ortega. Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas . Disponível em: Minha Biblioteca, Grupo A, 2014.