

DEFINIÇÃO DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS EM FONTES DIDÁTICAS

DEFINITION OF GIBBS FREE ENERGY IN TEXTBOOK

Jornandes Jesús Correia, Gabriel Fonseca Guimarães

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB. jornandes.correia@uesb.edu.br,
gabrielfonseca1415@gmail.com

Este artigo tem como objetivo analisar em fontes didáticas: a definição da Energia Livre de Gibbs; a definição da variação do Potencial de Gibbs; as discussões sobre a conservação do Potencial de Gibbs numa transformação isobárica e isotérmica; e as discussões sobre o valor mínimo ou máximo do Potencial de Gibbs. Este artigo é o resumo dessa análise em livros de texto, em dicionários, em enciclopédias e em *sites*. A Categoria de Análise está referendada nas abordagens histórica e postulatória das fontes pesquisadas, balizada pelo Silogismo de Aristóteles. Devido à falta de sintonia das definições apresentadas nas fontes pesquisadas, vimos apresentar uma definição para o Potencial de Gibbs, apresentar uma análise das condições da sua variação, da sua conservação, bem como discutir as condições e possibilidades de minimização e de maximização do Potencial de Gibbs. Observamos que a maioria das fontes analisadas apresenta leituras diretas da relação matemática, em detrimento de uma abordagem epistemológica. Entretanto, dada as complexidades inerentes das grandezas potenciais, entendemos que constitui um desafio apresentar uma definição concisa, a exemplo da definição da Energia Interna, da Entalpia, da Entropia e do Potencial de Helmholtz, dentre outras.

Palavras-chave: Definição da Energia Livre de Gibbs, Ensino da Termodinâmica, Funções Potenciais, Livros Didáticos.

This article aims to analyze in didactic sources: the definition of Gibbs Free Energy; the definition of the Gibbs Potential variation; the discussions on the conservation of Gibbs Potential in an isobaric and isothermal transformation; and discussions about the minimum or maximum value of Gibbs Potential. This article is the summary of that analysis in textbooks, dictionaries, encyclopedias and websites. The Analysis Category is supported by the historical and postulatory approaches of the researched sources, marked by Aristotle's Syllogism. Due to the lack of tuning of the definitions presented in the researched sources, we have come to present a definition for the Gibbs Potential, to present an analysis of the conditions of its variation, its conservation, as well as to discuss the conditions and possibilities of minimizing and maximizing the Potential of Gibbs. We observed that most of the analyzed sources have direct readings of the mathematical relationship, to the detriment of an epistemological approach. However, given the inherent complexities of potential quantities, we believe that it is a challenge to present a concise definition, such as the definition of Internal Energy, Enthalpy, Entropy and Helmholtz Potential, among others.

Keyword: Gibbs Free Energy Definition, Teaching Thermodynamics, Potential Functions, Textbooks.

1. INTRODUÇÃO

A definição da Energia Livre de Gibbs está elaborada na mesma estrutura lógica das estabelecidas para a definição da Energia Livre de Helmholtz, com uma ressalva que a Energia Livre de Helmholtz é definida a partir da Energia Interna de um sistema, enquanto que a Energia Livre de Gibbs é definida a partir da sua Entalpia. As denominações ou sinônimos para a Energia Livre de Gibbs também obedecem a essa mesma estrutura, ou seja, é denominada por Energia Livre de Gibbs, Função de Gibbs, Potencial de Gibbs, Potencial Isotérmico-isobárico ou até mesmo Entalpia Livre.

Assim como a Energia Livre de Helmholtz, a variação da Energia Livre de Gibbs é de fundamental importância para a determinação da energia máxima que pode ser obtida de um sistema para realizar Trabalho, porém, neste caso, à pressão constante. Apesar da sua relevância, a definição da Função de Gibbs está redigida até então com pouca clareza nos livros didáticos, provavelmente devido ao fato de se tratar de uma grandeza potencial. Outro motivo que pode justificar tal falta de clareza é que encontramos

essas mesmas limitações nas definições das grandezas que compõem a equação da Energia Livre de Gibbs.

Percebemos, por uma amostragem, que tanto alguns livros didáticos quanto alguns professores costumam ter dificuldade para discutir o significado da Energia Livre de Gibbs. Quando pesquisamos em artigos que tratam da sua utilização prática, como na Agronomia, na Construção Civil ou mesmo Eletroquímica, notamos que apesar do elevado conhecimento técnico dos autores, observamos um tratamento raso quanto aos aspectos teóricos, no tocante à definição da Energia Livre de Gibbs e à definição da sua variação.

Leite e Pinho (2001), por exemplo, entendem que:

É incontroverso que a interpretação de um dado discurso escrito ou oral só pode ser correcta tendo em consideração o contexto em que as expressões são usadas, o que é tanto mais importante quanto é certo que os mesmos vocábulos podem ser usados em diversos contextos com significados diferentes. Muitas palavras do vocabulário corrente são usadas em Física com um significado preciso e bem definido, e frequentemente os alunos, familiarizados com o sentido comum dessas palavras, não se apercebem do seu significado específico no contexto da Física. Por outro lado os professores de Física do Ensino Superior têm como um dado adquirido o sentido específico desses termos e usam-nos naturalmente, sem se preocuparem em defini-lo ou clarificá-lo no contexto da disciplina.

O resultado é muitas vezes os estudantes pensarem que entenderam o que de facto não entenderam ou construírem, com base nos seus conhecimentos prévios e no sentido que atribuem às palavras, teorias incorrectas, não científicas, ou apreensões incorrectas de conceitos físicos. Grandezas definidas em ciência de um determinado modo podem, por isso, ser mal interpretadas no sentido de significarem qualquer coisa diferente. (LEITE; PINHO, 2001, p. 459)

Nessa perspectiva, o estudante pode aplicar uma equação, mesmo sem saber o significado das grandezas que a compõem.

Gilbert (1982) também compartilha dessa mesma linha de pensamento ao afirmar que apesar de certos cientistas terem entendimentos intuitivos, muitos deles não conseguem definir grandezas físicas com clareza. Todavia, acreditamos que as pesquisas realizadas por cientistas nos ajudam não só na compreensão como na aplicação.

Entendemos que o conhecimento superficial, ou até mesmo equivocado, consolidado em decorrência de definições rasas, pode dar origem a Obstáculos Epistemológicos (Bachelard, 1996) que podem dificultar para uma correta interpretação. Segundo Andrade:

Obstáculo proporciona, de imediato, a ideia de dificuldade, de força oposta ao que se tenta fazer, de contramão, de entrave, de limitação. Contudo, é importante ressaltar ao mesmo tempo, pode despertar um sentimento de superação, de transposição de limites, o que viabiliza a procura pelo conhecimento científico.

Valendo-se da definição de obstáculo contida no dicionário de Filosofia de Nicola Abbagnano, tem-se que obstáculo é “o limite de uma atividade”. Neste mesmo diapasão, aponta-se a definição de Aurélio Buarque de Holanda, o qual apresenta como sinônimo de obstáculo “embaraço, impedimento, estorno, empecilho, barreira”. Desta forma, comprova que a ideia de obstáculo proposta por Bachelard, realmente, coaduna-se com dificuldades inerentes ao processo de busca pelo conhecimento científico. (ANDRADE, 2004, p. 47)

Obstáculos formados a partir de definições mal formuladas poderiam ser evitados, se as definições fossem elaboradas segundo determinada lógica.

Nessa perspectiva, propomos investigar a definição da Energia Livre de Gibbs em fontes didáticas, segundo a seguinte estrutura: na seção 2 apresentamos uma discussão sobre a definição para Energia Livre de Gibbs; Na seção 3 deduzimos a relação matemática da Função de Gibbs, discutimos a sua variação; Na seção 4 descrevemos a estrutura com a qual os textos didáticos foram analisados, fundamentada nas categorias histórica e postulatória, cuja análise foi balizada pelo Silogismo de Aristóteles; Na seção 5 analisamos os textos didáticos com base na estrutura descrita, juntamente com algumas observações sobre as abordagens dos textos-didáticos; Na seção 6 analisamos alguns artigos relacionados à aplicação da Energia Livre de Gibbs; Finalmente, na seção 7 apresentamos uma análise comparativa entre as fontes pesquisadas.

Nesse sentido, definições de várias funções de estado e de transformação da Termodinâmica foram investigadas pelo Grupo de Estudos e Pesquisas em Didática das Ciências Experimentais e da Matemática (GDICEM), vinculado ao Museu Pedagógico Casa Padre Palmeira (MP). Esta linha de pesquisa do GDICEM iniciou suas atividades em 2008 com o Projeto de Pesquisa intitulado “Os conceitos em livros didáticos de Física - problemas relacionados as definições de fenômenos físicos”, submetido junto ao Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas (DCET), Campus de Vitória da Conquista, Bahia, da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia e cadastrado junto à Gerência de Pesquisa desta Universidade. A partir dessa pesquisa já foram publicados os seguintes artigos: As Definições de Calor (CORREIA; MAGALHÃES; LIMA, 2008) e (CORREIA; MAGALHÃES, 2009); A Definição de Trabalho de uma Força (CORREIA; JOSÉ, 2011); A Definição de Entropia (CORREIA; JOSÉ, 2013); A Conservação de Energia (CORREIA; ORTIGOZA, 2015); a Definição de Temperatura (CORREIA, 2017); a Definição de Energia Interna (CORREIA; OLIVEIRA, 2018); a Definição de Entalpia (CORREIA; OLIVEIRA, 2019); e a Definição da Energia Livre de Helmholtz (CORREIA; GUIMARÃES, 2020).

2. A DEFINIÇÃO DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Para se transmitir um real significado de uma grandeza física, é necessário apresentar uma definição e uma interpretação da sua relação matemática. Correia e Oliveira (2009), quando afirmaram que “a leitura da relação matemática que representa uma grandeza física deverá descrever um fenômeno da natureza” (2019, p. 330), reforçam esta tese.

Neste caso específico da Função de Gibbs (G), representada matematicamente pela equação $G=H-TS$, tem se constituído num desafio quanto à elaboração da sua definição, uma vez que se faz necessário a compreensão de cada uma das grandezas (H , T e S) desta equação, bem como nos desafia dar significação ao produto entre as grandezas T e S .

Sabemos que quando um sistema de Entalpia (H) é “destruído”, embora a Primeira Lei da Termodinâmica garanta a conservação da Energia, não podemos ter disponível toda essa energia para realizar Trabalho. Enquanto que a energia útil do Potencial de Helmholtz é obtida a partir da sua Energia Interna, a energia útil do Potencial de Gibbs é obtida a partir da Entalpia desse Sistema. É interessante observar que a Energia Interna é uma Função Potencial, cuja interpretação física deve se basear no próprio Sistema, a Função Potencial Gibbs, assim como a Entalpia, além da energia das suas estruturas internas, possui parcelas de sua energia devido às interações distintas do sistema com o ambiente. Nesse

sentido, a Função de Gibbs é a energia útil do sistema, depois de subtraída a quantidade TS da Entalpia H , tão logo seja reestabelecido o Equilíbrio Termodinâmico. Sendo assim, a Energia Livre de Gibbs (G) é a máxima energia que pode ser retirada da Entalpia de um Sistema, para ser convertida em Trabalho.

Devido ao fato da Energia Livre de Gibbs ser uma função potencial, apenas a sua variação pode ser obtida em laboratório. Acreditamos que devido a essa particularidade, os livros didáticos costumam apenas apresentar sua relação matemática, e têm tratado a sua definição com elevada superficialidade, a exemplo do tratamento de outros potenciais termodinâmicos. Sendo assim, tomando como base os livros didáticos, sites e artigos científicos pesquisados, a definição da Energia Livre de Gibbs apresentada por essas fontes continua muito vaga. Todavia, acreditamos que a clareza de uma definição é indispensável tanto para a formação quanto ao labor de um Físico, mesmo que essa grandeza não seja supostamente aplicável.

Balizado nessa ótica é que serão analisadas as definições da Energia Livre de Gibbs, a sua variação, o significado da sua conservação, o significado do seu valor máximo e do seu valor mínimo.

3. DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Considerando que além da definição das partes que compõem uma relação matemática que quantifica uma grandeza, a dedução dessa equação pode ser muito útil para uma real compreensão do fenômeno a ela associado. Sendo assim, apresentaremos nesta seção a determinação da expressão matemática da Energia Livre de Gibbs e da sua variação. Em seguida, interpretaremos os significados da sua conservação, bem como os significados da maximização e da minimização da Energia Livre de Gibbs.

Correia e Oliveira (2018) afirmam que a Primeira Lei da Termodinâmica garante a existência de uma função característica de um sistema que depende apenas do estado inicial e final (2018, p.210). Nesse sentido, iniciaremos a demonstração da expressão da Energia Livre de Gibbs, partindo da primeira Lei da Termodinâmica:

$$dU = d'Q - d'W \quad (1)$$

Sabemos que o Calor pode ser escrito como:

$$d'Q = TdS \quad (2)$$

Enquanto que o trabalho, devido apenas a variação do volume, pode ser escrito da seguinte forma:

$$d'W = PdV \quad (3)$$

Foi utilizado o símbolo (d') para indicar que não estamos tratando de uma diferencial exata. Muitos livros apresentam tal notação como uma diferencial inexata.

Portanto, substituindo (2) e (3) em (1), temos:

$$dU = TdS - PdV \quad (4)$$

Diferenciando o produto TS , temos:

$$d(TS) = TdS + SdT \quad (5)$$

Rearranjando a equação anterior:

$$TdS = d(TS) - SdT \quad (6)$$

Definindo o produto PV e diferenciando-o:

$$d(PV) = PdV + VdP \quad (7)$$

Rearranjando a equação anterior:

$$PdV = d(PV) - VdP \quad (8)$$

Substituindo (6) e (8) em (4):

$$dU = [d(TS) - SdT] - [d(PV) - VdP] \quad (9)$$

Ou ainda:

$$dU = d(TS) - SdT - d(PV) + VdP \quad (10)$$

Considerando que houve uma transformação isobárica (pressão constante), podemos reescrever a equação (10) da seguinte maneira:

$$dU = d(TS) - SdT - d(PV) \quad (11)$$

Subtraindo a diferencial de PV nos dois membros da equação, temos:

$$dU - d(PV) = d(TS) - SdT \quad (12)$$

Como a subtração das derivadas é a derivada da subtração:

$$d(U - PV) = d(TS) - SdT \quad (13)$$

Podemos definir aqui uma propriedade do sistema, chamada de Entalpia, que pode ser escrita como:

$$H = U - PV \quad (14)$$

Logo, substituindo (14) em (13), temos:

$$d(H) = d(TS) - SdT \quad (15)$$

Agora, subtraindo a diferencial de TS em ambos os membros da equação (15), temos:

$$dH - d(TS) = -SdT \quad (16)$$

Aplicando novamente a propriedade de que a subtração das derivadas é a derivada da subtração, temos que:

$$d(H - TS) = -SdT \quad (17)$$

Finalmente, definimos aqui uma propriedade do sistema, chamada de Função de Gibbs, que é escrita como:

$$G = H - TS \quad (18)$$

A partir desta dedução, podemos afirmar que G , assim como foi afirmado para a Energia Interna, é uma grandeza que depende dos estados inicial e final do Sistema. Continuando a demonstração, iremos deduzir a expressão que mede a variação Energia Livre de Gibbs. Substituindo (18) em (17):

$$d(G) = -SdT \quad (19)$$

Logo, temos que, numa transformação isobárica de um sistema que realiza apenas trabalho mecânico, a variação na função de Gibbs corresponde à energia, na forma de calor, que não pode ser convertida em trabalho.

Agora, no caso de uma transformação isotérmica, além de isobárica, temos que:

$$d(G) = 0 \quad (20)$$

Esta última equação indica uma condição do estado de equilíbrio termodinâmico da Função de Gibbs, já que se a temperatura for constante a função de Gibbs também será.

Da equação (18) podemos concluir que a Energia Livre de Gibbs é máxima na condição ideal em que a Entropia (S) é mínima, ou seja, quando a Entropia tender a zero. Nessa situação, toda Entalpia (H) do sistema poderia ser convertida em Trabalho, caso o sistema fosse “destruído”. Ou seja, não haveria perda de energia disponível e toda a Energia Livre de Gibbs seria considerada útil. Outra circunstância relevante é o valor mínimo da Energia Livre de Gibbs. Isso ocorre quando toda a Entalpia do sistema estiver se tornando indisponível. Sendo assim, teríamos um sistema com Entropia máxima. Ou seja, a grandeza H teria mesmo valor numérico que o produto TS . Se esse sistema fosse “destruído”, nenhuma energia poderia ser convertida em Trabalho. Mesmo assim, essa situação garantiria o seu valor experimental, quando tratamos de sistemas termodinâmicos em equilíbrio.

Observe que as equações 19 e 20 deste artigo, que estamos abordando o Potencial de Gibbs, são semelhantes às equações 16 e 17 em CORREIA e GUIMARÃES (2020), em que foi abordado o Potencial de Helmholtz. Entretanto, há de se frisar que embora as relações matemáticas sejam as mesmas, para o Potencial de Helmholtz o volume foi considerado constante para a equação 16 e, além disso, a temperatura foi considerada constante para a equação 17.

Em seguida iremos analisar as abordagens sobre o Potencial de Gibbs em Fontes Didáticas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A Energia Livre de Gibbs é uma das Funções de Estado que fazem parte das Funções Potenciais da Termodinâmica Clássica. E, para amparar o nosso estudo sobre as definições apresentadas pelos livros, *sites* e artigos consultados, a fundamentação teórica da nossa análise está baseada nas Aproximações Históricas e Filosóficas e no Silogismo de Aristóteles. Segundo Pádua *et al* (2008):

Quase todas as aproximações estabelecidas para a Termodinâmica Clássica seguem uma das duas alternativas: a aproximação histórica, que faz um estreito paralelo entre a evolução cronológica dos conceitos corretos e dos falsos juízos e, a aproximação postulatória, na qual são formulados postulados que são demonstrados “a priori”, mas que podem ter suas veracidades confirmadas “a posteriori”. (2008, p. 58).

Para tanto, pesquisamos sobre a definição da Energia Livre de Gibbs em 15 livros de texto publicados entre 1971 e 2010, a saber: Costa (1971a); Macedo e Luiz (1976); Zemansky (1978); Sears e Salinger (1979); Callen (1985); Borgnakke, Richard e Wylene (1996); Prigogine e Kondepudi (1998); Levenspiel (1999); Schoroeder(1999); Oliveira (2005); Moran e Shapiro (2006); Pádua e Pádua (2006); Smith, Ness e Abbott (2007); Stowe (2007); Savi e Colucci (2010).

Além desses livros, pesquisamos também em seis *sites*, em um dicionário, em uma enciclopédia e em quatro artigos científicos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Investigaremos nesta seção as definições da Energia Livre de Gibbs apresentadas pelas fontes pesquisadas e discutiremos essas definições segundo Aproximações Históricas e Filosóficas (PÁDUA *et al.*, 2008) e pelo Silogismo de Aristóteles, em que as conclusões se conectam com as premissas. As premissas, neste caso, são as definições das grandezas que compõem a equação do Potencial de Gibbs e os construtos lógicos inseridos nas definições finais.

5.1. Definição em Livros

Sears e Salinger (1979) fazem a seguinte afirmação sobre a Função de Gibbs:

O decréscimo na função de Gibbs estabelece, portanto, um limite superior para o trabalho "não- PdV " em qualquer processo entre dois estados de equilíbrio à mesma temperatura e pressão. Se o processo for reversível, este trabalho será igual ao decréscimo na função de Gibbs. Porque seu decréscimo em um processo destes é igual à energia máxima, que pode ser "liberada" e tornada disponível para um trabalho "não- PdV ", a função de Gibbs e também denominada energia livre de um sistema, mas, como dissemos anteriormente, usaremos o termo "função de Gibbs" para evitar confusão com a função de Helmholtz. (p. 164, 1979).

Embora nem toda energia de um sistema seja "útil", não é necessário que os dois sistemas estejam à mesma Temperatura, pois, conforme verificamos na demonstração matemática da seção 4, para definirmos a Energia Livre de Gibbs e a sua variação, precisamos considerar apenas a pressão constante. Pode-se observar que os autores acima discutiram apenas a Variação da Energia Livre de Gibbs sem dar significado à própria Energia Livre de Gibbs.

Já Savi e Colucci (2010) apresentam a Energia Livre de Gibbs da seguinte forma:

Se o sistema está em um meio caracterizado por ter pressão e temperatura constantes, então, o mágico necessita realizar um trabalho para criar o coelho igual à energia livre de Gibbs. Ou, considerando o processo inverso, o trabalho que você recupera ao fazer desaparecer o coelho é dado, obviamente, pela energia livre de Gibbs. Nesse caso, onde T e P são constantes, para a criação do coelho do nada, e colocá-lo sobre a mesa, o mágico não necessita de toda entalpia $H=E+PV$. Certa quantidade de energia, igual a TS (lembre-se de que $TS=Q$), pode fluir espontaneamente para dentro do sistema (coelho); o mágico precisa fornecer como trabalho somente a diferença, $G=H-TS$, em seu número. (p. 105, 2010).

Pelo que foi apresentado, percebemos que estes autores fizeram a mesma consideração dos autores analisados anteriormente, em que a pressão e temperatura sejam constantes. "Criar um sistema do nada" é um jargão da Termodinâmica que merece um capítulo à parte, pois sugere a existência de um Potencial Trivial, quando se tratam de Sistemas Abertos. Entretanto, a abordagem de Sistemas Abertos foge dos objetivos deste artigo. Estes autores consideram que é uma conclusão lógica partindo do princípio de que para criar o sistema não é preciso toda a Entalpia. Todavia, o motivo para não conseguirmos obter toda essa energia de forma "útil", quando o sistema for "destruído", deve obedecer à Segunda Lei da Termodinâmica, pois, a Entropia de um sistema isolado tende a sempre sofrer acréscimo. Mesmo assim, vale ressaltar que os autores podem ter feito um paralelo com a Lei da Conservação da energia quando apresentaram a "destruição" do sistema, uma vez se para "criar" um sistema isolado é necessário apenas a Energia Livre de Gibbs. Mas, a Função de Gibbs, no caso geral, não associa a energia disponível com a energia total que deve ser obtida do sistema, e sim da energia útil. Ou seja, não se pode resgatar toda a energia que foi fornecida ao sistema. Entretanto, quando os autores não fazem menção à Entropia nem à

Segunda Lei da Termodinâmica quando na “destruição” do sistema, deixam margem à interpretação de que a Energia Livre de Gibbs é a energia total que pode ser obtida de qualquer sistema à pressão constante. Outra questão a ser discutida é a forma que foi apresentada a relação da Energia Livre de Gibbs com a “criação” do sistema. Não foi apresentada nenhuma justificativa lógica para que a Energia necessária para “criar” o sistema fosse a Energia Livre de Gibbs, ao invés da Entalpia. Também não foi apresentado o motivo para que alguma forma de energia entre naturalmente no sistema. Além disso, não é verdade que o calor é “ $Q=TS$ ”. Logo após, os mesmos autores apresentam a variação da Energia Livre de Gibbs da seguinte forma:

$$dG = -SdT + Vdp$$

estabelece a energia livre como função das variáveis termodinâmicas independentes p e T . A importância de G em Química e em Biologia reside no fato que muitas reações químicas e biológicas se processam à temperatura e pressão constantes. Se essas reações ocorrem de forma reversível, então (135) se aplica e mostra que a energia livre de Gibbs é conservada. (p. 108, 2010).

No texto acima, apesar de Savi e Colucci não definirem a variação da Energia Livre de Gibbs, sugerem que a aplicação de tal grandeza é pertinente. Todavia, a equação da variação da Energia Livre de Gibbs não deveria conter o termo Vdp , pois como a pressão é constante, este termo é identicamente nulo. Savi e Colucci ainda fazem a seguinte consideração sobre o estado de equilíbrio da Energia Livre de Gibbs:

$$\dots \Delta G \leq 0 \quad (143).$$

Esse é o resultado que queríamos mostrar: a variação da energia livre de Gibbs não pode crescer em um processo isobárico e isotérmico. O sinal de igualdade corresponde a um processo reversível (isobárico e isotérmico), enquanto a desigualdade se refere a um processo irreversível (isobárico e isotérmico). O processo irreversível e espontâneo leva o sistema para o equilíbrio, onde a energia livre de Gibbs é um mínimo. Um estado de equilíbrio para um sistema à mesma temperatura e pressão de sua vizinhança é estável. Qualquer evolução espontânea, que poderia perturbar o equilíbrio, pode ocorrer somente se a energia G sofrer uma diminuição. Para um sistema já em um estado de energia livre G mínima, tais processos espontâneos não existem: o sistema está em equilíbrio e esse equilíbrio é estável. Certamente o equilíbrio pode ser perturbado por agentes externos, como por exemplo, uma variação da temperatura do meio ambiente. Isso vai forçar o sistema a migrar para outro estado de equilíbrio onde a função energia livre G apresente um ponto de mínimo referente a essa nova temperatura. (p. 108, 2010).

Dessa forma, Savi e Colucci apresentam a noção de equilíbrio associada à Energia Livre de Gibbs e de quando ela é mínima. Apesar do sinal de igualdade estar relacionado a um processo isobárico e isotérmico, o sinal de desigualdade está relacionado a um processo apenas isobárico. Isso porque se a Temperatura fosse constante teríamos $dG = 0$, garantindo a condição da conservação da Energia Livre de Gibbs.

Oliveira (2005) e Stowe (2007) apresentam a Energia Livre de Gibbs para Sistemas Abertos, fugindo da proposta deste artigo:

Smith, Ness e Abbott (2007) fizeram o seguinte comentário sobre a Energia Livre de Gibbs: “a energia de Gibbs quando fornecida como uma função de T e P serve como uma função de geração para as outras propriedades termodinâmicas e, implicitamente, representa uma informação completa das

propriedades.” (p. 155, 2007). Entendemos que não foram apresentadas nem a definição da Energia Livre de Gibbs, nem uma demonstração matemática.

Zemansky (1978) começa apresentando a equação para a Energia Livre de Gibbs para o processo isobárico e isotérmico: “No caso de um processo reversível isotérmico e isobárico, $dG=0$ e $G=constante$ ” (p.255-256, 1978). Diferente dos autores anteriores que abordavam processos isotérmicos sem deixar claro que se tal processo ocorrer leva à conservação da Energia Livre de Gibbs, de acordo com a equação que apresentamos na seção 3. E ainda afirma em seguida:

Este é um resultado particularmente importante em relação a processos que implicam uma mudança de fase. Sublimação, fusão e vaporização ocorrem isotérmica e isobaricamente, e pode-se supor que ocorrem de forma reversível. Em consequência, durante tais processos, a função de Gibbs do sistema permanece constante. Se designarmos as funções molares de Gibbs de um sólido, um líquido e um vapor saturados por g' , g'' e g''' respectivamente, a equação da curva fusão é $g'=g''$, a da curva de vaporização é $g''=g'''$, e a curva de sublimação é $g'=g'''$. No ponto tríplice cumprem-se simultaneamente duas equações, ou seja, $g'=g''=g'''$. Todos os g podem ser considerados funções unicamente de P e T , e, por conseguinte, as duas equações anteriores só servem para determinar os valores de P e T do ponto triplo.

A função de Gibbs é de suma importância em química, já que pode-se supor que as reações químicas ocorrem a P e T constantes. (p. 255-256, 1978).

Pode-se observar que o autor se preocupou em especificar que não estava tratando do caso geral que se referiu ao caso de uma transformação isotérmica, apresentando possíveis aplicações, como a determinação dos valores da Temperatura e Pressão do ponto triplo, ou mesmo a utilização desse conteúdo na Química e na engenharia. Todavia, não foi definida nem a Energia Livre de Gibbs, nem a sua variação. Outra questão revelante nesta citação sugere, de forma subliminar, que o Sistema em questão seja aberto, porque fez referência a “Função Molar de Gibbs”.

Apesar de sucintos, acreditamos que Prigogine e Kondepudi (1998) apresentam uma das definições mais interessantes para Energia Livre de Gibbs dentre as encontradas nesta pesquisa, a saber:

Se tanto a pressão quanto a temperatura de um sistema fechado são mantidas constantes, então a quantidade que é minimizada em equilíbrio é a energia de Gibbs, também chamada energia livre de Gibbs. Vamos denotar essa quantidade por G . Como no caso da energia livre de Helmholtz, o termo "energia livre" é usado para notar o fato de que G é a energia máxima disponível para fazer o trabalho (através de um processo reversível idealizado). Energia de Gibbs é definida como a função do estado

$$G \equiv U + pV - TS = H - TS \quad . \text{(p. 149, 1998).}$$

Vimos alertar que, enquanto que o Potencial de Helmholtz é obtido da energia útil da Energia Interna, o Potencial de Gibbs é obtido da energia útil da Entalpia.

Callen (1985) não define o Potencial de Gibbs, mas o relaciona ao estado de equilíbrio de um sistema da seguinte forma: “para um sistema composto em interação com os reservatórios térmicos e de pressão, o estado de equilíbrio minimiza o potencial de Gibbs sobre diversos estados de temperatura e pressão constantes (iguais às dos reservatórios)” (CALLEN, p.167, 1985). Logo após, o autor apresenta um campo de aplicabilidade:

O potencial de Gibbs é uma função natural das variáveis T , P , N_1 , N_2 , ..., e é particularmente conveniente usar na análise de problemas que envolvem T e P constantes. Inúmeros processos de experiência comum ocorrem em sistemas expostos à atmosfera e, portanto, mantidos a temperatura e pressão constantes. E frequentemente ocorre um processo de interesse em um pequeno subsistema de um sistema maior que atua como reservatório térmico e de pressão (como na fermentação de uma uva em um grande tanque de vinho). (p.167, 1985).

Dessa forma, apesar de não apresentar uma definição para o Potencial de Gibbs, ou para a sua variação, ele apresenta uma relação dessa grandeza com o estado de equilíbrio de um sistema e afirma que esse Potencial é particularmente útil no caso específico em que a Temperatura e a Pressão são constantes. Vimos alertar que ao apresentar o número de partículas sugere que o sistema pode ter sido aberto.

Schroeder (1999) fez a seguinte afirmação sobre a Energia Livre de Gibbs: “se o sistema estiver em um ambiente com pressão constante P e temperatura constante T , o trabalho que você precisa fazer para criá-lo ou o trabalho que você pode recuperar ao destruí-lo é dado pela energia livre de Gibbs” (p. 150, 1999). Todavia, não apresenta as condições em que tal Energia Potencial pode ser convertida em Trabalho.

Moran e Shapiro (1917) apresentam a Função de Gibbs juntamente com a Função de Helmholtz, e consideram que esses dois potenciais são variáveis de estado, a saber:

As funções Helmholtz e Gibbs são propriedades porque cada uma é definida em termos de propriedades. Da inspeção das Eqs. 11.20 e 11.21, as unidades de ψ e g são as mesmas de u e h . Essas duas novas propriedades são introduzidas apenas porque contribuem para a presente discussão e, neste momento, não é necessário atribuir significado físico a elas. (p. 498, 1917).

Conforme nós comentamos na seção 2, acreditamos que definir as partes que compõem uma função matemática é extremamente importante para entender a função como um todo. Todavia, Moran e Shapiro apenas fizeram considerações sobre as partes que compõem a equação, como U e H , apresentou a equação de que define a Função de Gibbs e de Helmholtz, mas, não definiu nenhuma das duas.

Levenspiel (1999) apresenta a combinação da Entropia, Temperatura do sistema e Entropia com a Energia Livre de Gibbs:

Essa combinação de H , T_{Sist} e S apresenta-se repetidamente na termodinâmica avançada, de modo que vamos tomar o símbolo G e um nome, energia livre de Gibbs, então:

$$G=H-TS \quad (22-7)$$

De forma que, se a temperatura for constante, temos:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (22-8)$$

(p. 261, 1999)

Dessa forma, o autor apresenta a equação para a Função de Gibbs e para sua variação não instantânea. Todavia, não apresenta uma demonstração para chegar a tal equação, não propôs dar significado a tal grandeza nem mesmo à sua variação. Na sequência do texto, o mesmo autor faz uma abordagem interessante sobre a relação da Energia Livre de Gibbs com a evolução espontânea de um sistema para seu estado de equilíbrio:

Combinando as Eqs. 22-6 e 22-8, obtemos

$$W_{sh,1\rightarrow 2} = -(\Delta G + \Delta E_p + \Delta E_k) \quad (22-9)$$

Novamente, como um sistema isolado, uma evolução espontânea para o equilíbrio pode produzir trabalho e, no equilíbrio, $\Delta E_k = 0$, de modo que, em dois pontos quaisquer no sistema em equilíbrio e em escoamento, temos:

$$W_{sh} = 0 \quad \text{e} \quad \Delta G + \Delta E_p = 0 \quad (22-10)$$

E ainda, movendo-se o sistema de um estado qualquer em direção ao equilíbrio, a quantidade de trabalho produzida é máxima e, portanto, no equilíbrio, G e E_p são minimizados. (p. 261, 1999).

Borgnakke, Richard e Wylen (1995) apresentam uma demonstração para Função de Gibbs utilizando uma função disponibilidade que eles já tinham definido:

Vamos considerar, agora, um sistema que sofre uma reação química, enquanto está em equilíbrio de pressão e térmico com o meio. A função disponibilidade ϕ para um sistema, já foi definida como

$$\phi = (u + p_0v - T_0s) - (u_0 + p_0v_0 - T_0s_0)$$

Se $p=p_0$ e $T=T_0$, então

$$\begin{aligned} \phi &= (u + pv - Ts) - (u_0 + p_0v_0 - T_0s_0) \\ \phi &= h - Ts - (h - Ts_0) \end{aligned} \quad (8.37)$$

A quantidade $h - Ts$ é uma propriedade termodinâmica denominada função de Gibbs e é designada pelo símbolo g .

$$g = h - Ts \quad (8.38)$$

Introduzindo a função de Gibbs na Eq. 8.37 quando um sistema está em equilíbrio mecânico com o meio, obtemos

$$\phi = g - g_0$$

(p. 234, 1995)

Conforme pode ser percebido pelo texto, essa função disponibilidade, nas condições em que foi aplicada na citação acima, trata-se da variação da Energia Livre de Gibbs. O que foi uma abordagem interessante apresentada pelo autor, pois a variação da Energia Livre de Gibbs está relacionada à energia na forma de Calor que não pode ser convertida em Trabalho, ou seja, está relacionada à energia do sistema que está disponível para realização de trabalho.

Apesar dos autores terem apresentado demonstração para a Função de Gibbs e para a sua variação, bem como para a energia disponível para realizar de Trabalho, não definiram a nem a Energia Livre de Gibbs nem a sua variação.

Macedo e Luiz (1978) apresentam a tanto a equação da Energia Livre de Gibbs quanto a equação de sua variação:

A função de estado entalpia livre (energia livre de Gibbs ou potencial isotérmico-isobárico) é definida pela relação,

$$G = H - T.S.$$

Sob forma diferencial,

$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp - dw'$, onde dw' é o trabalho infinitesimal líquido fornecido pelo sistema num processo quase-estático. Como é sabido, este trabalho líquido é o trabalho total menos o trabalho de expansão. Envolve, então, interações de natureza elétrica entre o sistema e sua vizinhança; ou de natureza magnética; ou é trabalho fornecido pelo sistema no eixo de uma máquina; etc.

No caso de um gás que só é capaz de fornecer trabalho de volume,

$$dG = -SdT + Vdp \quad . \text{ (p. 89, 1978).}$$

Diferente de outros autores, Macedo e Luiz apresentam a equação para a variação da Função de Gibbs incluindo o Trabalho que não está relacionado apenas à variação do volume. Essa observação é bastante interessante, pois, deixa claro que a Energia Livre de Gibbs pode ser aplicada a qualquer sistema isobárico que pode “fornecer” outras formas de Trabalho, e não apenas a ligada à variação de volume. Todavia, discordamos da forma como foi apresentada a equação desse Trabalho, porque sendo dw' uma notação de diferencial exata, estaria ligada a uma espécie de variação, enquanto sabemos que Trabalho é uma função de transformação. Logo, não existe variação do Trabalho. Nesse sentido, recomendamos que o termo dw' seja substituído por $d'w'$, ou mesmo apenas por w' . Em seguida, apresentam o caso em que o sistema sofre uma transformação isotérmica:

Nos processos isotérmicos $dG = +V \cdot dp - dw'$, e a menos do sinal dG mede o trabalho líquido máximo que pode ser extraído do sistema nos processos isotérmicos e isobáricos. Claro está que, no caso de o sistema só fornecer trabalho de volume, dG será nula em um processo infinitesimal isotérmico e isobárico. (p. 90, 1978).

Vimos afirmar que apesar de Macedo e Luiz terem apresentado uma interpretação interessante para a Energia Livre de Gibbs e para a sua variação, eles não as definiram.

Pádua e Pádua (2006), apenas apresentaram a equação para utilizá-la posteriormente. Também apresentaram as variáveis livres da Função de Gibbs, que segundo os autores são: “ $G = G(T, P, N)$ ” (Pádua; Pádua, p. 261, 2006) para, logo em seguida, afirmarem que utilizando as transformadas de Legendre na equação que fornece a Energia Interna é possível obter a seguinte equação “ $G = U - TS + PV$ ” (Pádua; Pádua, p. 261, 2006). Provavelmente por objetivarem apresentar coletânea de exercícios, não definiram Energia Livre de Gibbs.

Segundo Costa (1971a): “a variação da entalpia livre que se verifica numa transformação isotérmica é igual ao trabalho mecânico que entra em jogo durante a transformação observada (com o sinal contrário em vista da convenção adotada para o trabalho)” (COSTA, p. 97, 1971a). Vale ressaltar que como estamos tratando de um processo isobárico e isotérmico, essa afirmação só pode ser verdadeira caso exista outro tipo de trabalho que não o devido à variação de volume. Entendemos que não foi apresentada a definição da Energia Livre de Gibbs, mas uma citação da sua variação.

O Dicionário de Física, organizado por Magalhães *et al* (1973), obtivemos a seguinte definição para a Energia Livre de Gibbs:

Definida pela equação:

$$G = H - TS$$

Sendo H a entalpia, T a temperatura absoluta e S a entropia, obtendo a propriedade termodinâmica G – função de Gibbs; recebe ainda o nome de entalpia livre ou

potencial termodinâmico. A variação da função de Gibbs corresponde ao trabalho máximo possível que se pode obter de um sistema, para p e T constante, ou é então o trabalho mínimo que deve ser efetuado sobre um sistema, quando se supõe p e T constante. Nas transformações reversíveis, monoterms e isóbaras é constate, diminuindo no caso real (irreversível). (MAGALHÃES *et al*, p. 285, 1973).

Da mesma forma que na maioria dos demais livros, O Dicionário de Física apenas apresenta a equação da Energia Livre de Gibbs, sem defini-la. Todavia, Magalhães *et al* se propuseram a definir a variação da Energia Livre de Gibbs. Entretanto, acreditamos que no momento em que é feita a consideração de que além de uma transformação isobárica o sistema também está sujeito a uma transformação isotérmica, está limitando o problema a um caso especial. Pois, conforme vimos nas equações apresentadas na seção 3, quando o processo é isobárico e isotérmico, temos que a Energia Livre de Gibbs fica constante, o que é apontado na sequência: “Nas transformações reversíveis, monoterms e isóbaras é constate, diminuindo no caso real (irreversível)” (MAGALHÃES *et al*, p. 285, 1973). Acreditamos que o problema não está em tratar de caso especial, já que afirmam que não está tratando do caso real. O problema é que ao afirmar que o “trabalho máximo possível que se pode obter de um sistema, para p e T constante, ou é então o trabalho mínimo que deve ser efetuado sobre um sistema, quando se supõe p e T constante” deixa a possível interpretação de que a Energia Livre de Gibbs só é a máxima energia do sistema que pode ser convertida em Trabalho no caso em que essa energia for constante. Além disso, acreditamos que a variação da Energia Livre de Gibbs está relacionada a Energia na forma de Calor que não pode ser convertida em Trabalho, não o contrário.

Analisamos também a Enciclopédia Ciência Ilustrada que apresenta a Energia Livre de Gibbs juntamente com a Energia Livre de Helmholtz. Fazendo, assim, um breve comentário sobre a importância desses potenciais e apresentam as suas relações matemáticas, como se segue:

As diferenças entre certas funções termodinâmicas, como $U-TS$ e $H-TS$, são muito importantes porque permitem calcular a que distância do equilíbrio determinado sistema termodinâmico se encontra, por esse motivo, essas diferenças, que recebem o nome de potenciais termodinâmicos, são indicados por dois símbolos especiais:

$$F = U - TS$$
$$G = H - TS$$

F chamada a Função de Helmholtz, e G Função de Gibbs. (CIENCIA ILUSTADA, p. 4379, 1972).

Essa mesma enciclopédia continua com a seguinte abordagem:

Esses potenciais termodinâmicos costumam também ser chamados de energia livre de Helmholtz e energia livre de Gibbs. Foi Gibbs quem pela primeira vez usou o termo potencial químico, mostrando sua importância e ressaltando a analogia conceitual com o potencial mecânico. (CIENCIA ILUSTADA, p. 4379, 1972).

E logo depois reafirma a importância do estudo dos potenciais mecânicos no estudo de reações químicas:

Conhecida a energia potencial mecânica de um sistema físico, pode-se calcular o trabalho que esse sistema desenvolverá ao se deslocar em direção a uma configuração de equilíbrio: será igual à diferença entre as energias potenciais do estado inicial e do estado final. Da mesma forma, as funções de Gibbs e de Helmholtz permitem calcular a energia que um processo termodinâmico espontâneo pode fornecer ao exterior. É evidente a importância desses potenciais termodinâmicos no estudo das reações químicas. (CIENCIA ILUSTADA, p. 4379, 1972).

Nesse sentido, uma das principais aplicações da Energia Livre de Gibbs é no estudo de reações químicas. Outra afirmação feita por essa enciclopédia foi: “A função de Gibbs (G) é empregada no cálculo de reações que se procedem à pressão constante” (CIENCIA ILUSTADA, p. 4379, 1972). Pois, como já foi discutida, uma das condições iniciais para o estudo da Energia Livre de Gibbs é de que a pressão do sistema seja constante. Apesar da enciclopédia Ciência Ilustrada estar destacando a importância da Energia Livre de Gibbs e a sua condição, em nenhum momento foi apresentada a definição para a Energia Livre de Gibbs nem para a sua variação.

Pelos materiais didáticos analisados podemos chegar à seguinte conclusão, em relação aos livros analisados: não definem de forma correta nem Energia Livre de Gibbs nem a sua variação; não apresentam aplicações; não discutem a condição do estado de equilíbrio de um sistema; nem abordam as condições de maximização e de minimização para o Potencial de Gibbs.

5.2. Definição em Sites da Internet

Fizemos uma busca por definições da Energia Livre de Gibbs em *sites*, em virtude do dessa ferramenta constituir-se numa nova fonte de consulta de definições de grandezas físicas. Na *Wikipedia*, por exemplo, encontramos uma definição da Energia Livre de Gibbs bastante interessante, cuja abordagem faz referência a energia útil de um sistema:

A totalidade de energia associada a um sistema é mensurada não pela energia interna do sistema - parcela que avalia apenas a totalidade das energias diretamente atreladas aos componentes integrantes do sistema - mas sim pela entalpia do sistema, grandeza que considera não apenas as energias associadas aos componentes do sistema como também as energias indiretamente atreladas ao sistema em virtude das relações que este estabelece com sua vizinhança - parcela última reconhecível como a energia passível de ser recebida da vizinhança mediante a execução de trabalho dadas as variações de volume do sistema frente à pressão imposta pela vizinhança. Dada a segunda lei da termodinâmica, da energia total atrelada ao sistema, uma parcela desta, especificamente uma parcela da energia interna do sistema - por encontrar-se associada à entropia do sistema - nunca é passível de ser transformada em trabalho; tal parcela é, segundo a termodinâmica, determinável pelo produto entre a temperatura T e a entropia S do sistema. Decorre que a totalidade de energia atrelada a um sistema efetivamente disponível para a realização de trabalho útil - definida como a energia livre de Gibbs - é calculável pela diferença entre a energia total associada ao sistema - sua entalpia - e a parcela de energia indisponível à realização de trabalho dada sua associação com a entropia do sistema. A energia livre de Gibbs G é matematicamente pois definida como:

$$G = H - TS = U + PV - TS_i$$

Essa definição encontrada na *Wikipedia* foi uma das mais completas analisadas até aqui. Além disso, apresenta uma importante distinção entre a Energia Livre de Helmholtz e a Energia Livre de Gibbs, apesar desse comentário não ter aparecido de forma explícita.

Logo após, o mesmo *site* apresenta sua definição para a variação da Energia Livre de Gibbs:

Se um dado sistema termodinâmico evolui de um estado inicial " i " para outro estado final " f " através de transformações isotérmicas e isobáricas reversíveis - situação em que por definição não há variação de entropia do sistema mais reservatórios (térmico ou bórico) de forma que a soma $U-TS$ para o sistema (e não apenas o produto TS em si) se conserva em presença de calor entre sistema e vizinhanças - a variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G = G_f - G_i$) é igual à totalidade de trabalho realizado pelo sistema no processo menos a parcela de trabalho realizada pelo sistema sobre sua vizinhança em virtude da variação de seu volume frente à pressão P imposta

pelo ambiente, ou seja, corresponde ao trabalho efetivamente "útil" realizado pelo sistema no processo. A variação da energia livre de Gibbs neste caso iguala-se à variação de entalpia experimentada pelo sistema durante as transformações - reversíveis - que conectam os dois estados em questão.

Quando é dito que o sistema sofre transformações isotérmicas e isobáricas, como já foi dito, a Energia Livre de Gibbs é constante a menos que tenha trabalho de outra natureza. Apesar de acharmos muito interessante a definição da Energia Livre de Gibbs, não concordamos com a definição apresentada para a variação dessa grandeza. De toda forma, é uma das definições mais interessantes encontradas para a Energia Livre de Gibbs.

Em outro *site* encontramos o seguinte texto sobre a Energia Livre de Gibbs:

Portanto, para um processo à temperatura e pressão constantes, $dG = -SdT + VdP = 0$ (temperatura e pressão constantes) a variação da energia livre de Gibbs deve ser nula! É exatamente essa condição $dG(T, P \text{ constantes}) = 0$ que é utilizada para analisar reações químicas. O significado físico deve ficar mais claro nos exemplos.ⁱⁱ

Concordamos com o que foi apresentado no texto, todavia, nele foi tratado apenas de um caso específico, quando a Energia livre de Gibbs é constante. Dessa forma, não foi definida a grandeza, nem a sua variação.

No *site* do Brasil Escola encontramos o seguinte texto:

ΔG (Energia livre): A energia livre ou energia livre de Gibbs (porque foi proposta apenas por esse cientista em 1878) é a energia útil do sistema que é usada para realizar trabalho.

Um sistema possui uma energia global, mas apenas uma fração dessa energia será usada para realizar trabalho, essa é a chamada energia livre de Gibbs, simbolizada por G.

Segundo Gibbs, um processo é considerado espontâneo se realizar trabalho, ou seja, se G diminuir. Nesse caso, o estado final da transformação será mais estável que o inicial quando $\Delta G < 0$.ⁱⁱⁱ

O texto apresenta uma visão simples e direta sobre a Energia Livre de Gibbs e sua variação. Todavia, apesar do texto estar correto, ele apenas diz propriedades relacionadas à Energia Livre de Gibbs, mas, não a define.

O professor Donoso definiu a Energia Livre de Gibbs da seguinte forma:

Em processos isotérmicos e isobáricos (reações químicas e transformações de fase), a energia livre de Gibbs corresponde ao trabalho total realizado no sistema, excluindo trabalho mecânico. Nas reações, dG determina a direção da mudança espontânea. O valor absoluto de G para uma substância não é mensurável. Na termodinâmica usamos somente variações de G.^{iv}

Apesar de não definir a Energia Livre de Gibbs e por tratar apenas de um caso especial de sua variação, quando o processo é isobárico e isotérmico, apresentou a consideração de que a variação da Energia Livre de Gibbs sobre tais condições é igual ao Trabalho Total realizado sobre o sistema, excluindo o Trabalho Mecânico. O que é um grande acerto, pois, a maioria dos textos não teve o cuidado de explicar que no caso de um processo isobárico e isotérmico, pois a variação da Energia Livre de Gibbs não é igual ao Trabalho total realizado pelo sistema, mas igual ao Trabalho não mecânico realizado pelo sistema. Ou seja, em sistemas sujeitos à essas transformações, mas que só realiza Trabalho Mecânico, a variação da Energia Livre de Gibbs será nula.

O *site* Mundo da Educação não trata da Energia Livre de Gibbs, mas, faz comentários muito interessantes sobre a sua variação:

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

Os valores de ΔG para cada processo podem indicar a maior ou menor espontaneidade de uma reação. Se o valor de ΔG der negativo, significa que a energia livre do sistema reduziu, ou seja, realizou-se trabalho, sendo, portanto, um processo espontâneo. O contrário também é verdadeiro, se o valor de ΔG for positivo, o processo não é espontâneo; e, se der igual a zero, significa que o sistema está em equilíbrio e não houve variação das substâncias envolvidas. Isso ocorre na ebulição normal da água, em que a temperatura permanece constante.^v

Dessa forma o texto apresentou uma interpretação quantitativa para a Variação da Energia Livre de Gibbs.

O *site* Cola da Web também faz comentários sobre a espontaneidade de uma reação, associando com a Energia Livre de Gibbs:

A energia livre de Gibbs é totalmente dependente da energia absorvida ou liberada pelo sistema (entalpia), do nível de organização dos átomos e das moléculas (entropia) e da temperatura em que o processo está ocorrendo.

Assim, por meio da energia livre de Gibbs, podemos afirmar se um processo físico ou químico ocorre de forma espontânea ou não.^{vi}

Todavia, além de não ter definido a Energia Livre de Gibbs nem a sua variação, apenas apresentou características relacionadas às grandezas a ela associada, a exemplo da Entalpia, Entropia, e Temperatura, mas, não definiu nenhuma delas.

Encontramos nos *sites* pesquisados definições superficiais, porém interessantes, sobre a Energia Livre de Gibbs, mas não encontramos definições sobre a sua variação. Apesar das definições não serem completas, acreditamos que a linguagem apresentada nos *sites* pesquisados está mais condizente à linguagem utilizada por estudantes.

6. APLICAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Acreditamos que para a real compreensão de um fenômeno Físico é extremamente importante conhecer a sua definição, a demonstração da equação que representa tal fenômeno, bem como dar significado a essa equação.

Nesse sentido, falta apenas apresentar a aplicação para a Energia Livre de Gibbs. Para isso, analisamos alguns artigos sobre essa aplicação e apresentaremos nessa seção.

Souza *et al* (2015) utilizam a Energia Livre de Gibbs na predição da composição do clínquer industrial. Os autores apresentam a seguinte justificativa para o cálculo da Energia Livre de Gibbs ser utilizado:

Diversos autores afirmam que a energia de Gibbs total de um sistema fechado, à temperatura e pressão constantes, deve diminuir durante um processo irreversível e a condição de equilíbrio é atingida quando a energia de Gibbs alcança seu valor mínimo. Assim, se uma mistura de espécies químicas não está em equilíbrio químico, qualquer reação que ocorra à temperatura e pressão constantes deve levar a uma diminuição na energia de Gibbs total do sistema. Uma vez que um estado de equilíbrio seja atingido, não há mudanças posteriores, e o sistema continua a existir

nesse estado a temperatura e pressão fixas. Este conceito indica que deslocamentos infinitesimais podem ocorrer no estado de equilíbrio sem causar variações na energia de Gibbs total do sistema. (SOUZA *et al*, p. 24, 2015).

Ou seja, o intuito é minimizar a Energia Livre de Gibbs para alcançar o estado de Equilíbrio Termodinâmico. Todavia, isso não se dá à Temperatura constante, pois, como vimos, com a Temperatura constante, não teríamos variação da Energia Livre de Gibbs, a menos que o sistema realizasse Trabalho que não esteja relacionado à expansão. Mas, como já analisamos, a variação da Energia Livre de Gibbs, em processos espontâneos, é menor ou igual a zero. A variação da Energia Livre de Gibbs é nula no caso em que a Temperatura se mantém constante e o sistema realiza apenas Trabalho de expansão, ou, no caso em que o sistema atinge o Equilíbrio Termodinâmico, como também foi apresentado por Souza *et al* (2015) no texto acima. É nesse sentido que a variação da Energia Livre de Gibbs é negativa e tende a um valor mínimo.

Também analisamos um artigo que relaciona, entre outras coisas, a Energia Livre de Gibbs com a secagem de morangos. Oliveira *et al* (2015) começam apresentado a Energia Livre de Gibbs como um importante critério de avaliação da desorção de água:

Já a energia livre de Gibbs é um indicativo da afinidade do produto com a água, fornecendo um critério de avaliação da desorção de água. Mudanças na energia livre de Gibbs durante a troca de água entre o produto e a vizinhança são associadas à energia requerida para transferir moléculas de água do estado vapor para uma superfície sólida ou vice-versa. (OLIVEIRA *et al*, p. 315, 2015).

Outro resultado importante apresentado pelos autores é que quanto maior a temperatura mais rapidamente se chegou ao estado de equilíbrio:

Pode-se observar que o adimensional de umidade da secagem de morangos em menor temperatura levou mais tempo para chegar ao equilíbrio comparado ao tempo da secagem em temperatura maior. Esse fato pode ser explicado pela maior pressão de vapor interna dos morangos, acarretada pela maior temperatura de secagem, levando à maior saída de moléculas de água do produto, uma vez que permite que o ar absorva maior quantidade de umidade. (OLIVEIRA *et al*, p. 318, 2015).

O que, apesar de não ter sido dito no texto, o Equilíbrio Termodinâmico está ligado à Energia Livre de Gibbs. Pois, conforme podemos notar na equação $dG = -SdT$ quanto maior a variação da Temperatura, a Energia Livre de Gibbs decresce mais rapidamente, atingindo um mínimo, alcançando, assim, o Equilíbrio Termodinâmico.

Os autores continuam discutindo um processo não espontâneo, pois, os valores obtidos para a Energia Livre de Gibbs foram positivos:

A energia livre de Gibbs busca medir a totalidade de energia associada a um sistema termodinâmico e o seu valor positivo é explicado por uma adição de energia que envolve o produto para a ocorrência da mudança de fase (líquido para vapor). No caso de secagem não existe reação química, o que torna essa operação não espontânea nessas condições. Os valores da energia livre de Gibbs foram $74.159,75 \text{ J mol}^{-1}$, $76.544,54 \text{ J mol}^{-1}$ e $78.931,90 \text{ J mol}^{-1}$ para $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, os quais demonstraram a não espontaneidade do processo. Trabalhos anteriores relataram valores e tendência similares aos apresentados no presente trabalho, como para a secagem de café cereja: $79.646,81 \text{ J mol}^{-1}$, $81.070,10 \text{ J mol}^{-1}$ e $82.496,01 \text{ J mol}^{-1}$ para as temperaturas $35 \text{ }^\circ\text{C}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e $55 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente (CORRÊA *et al.*, 2010); e para a secagem de folhas de tábaco: $140.108,1 \text{ J mol}^{-1}$, $142.067,6 \text{ J mol}^{-1}$, $144.029,7 \text{ J mol}^{-1}$ e $145.994,2 \text{ J mol}^{-1}$ para as temperaturas $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e $70 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente (MARTINS *et al.*, 2015). (OLIVEIRA *et al*, p. 319, 2015).

Os autores concluíram que: “a energia livre de Gibbs é diretamente proporcional à Temperatura, sendo a secagem não espontânea, requerendo-se a inserção de energia para que o processo ocorra” (OLIVEIRA *et al.*, p. 320, 2015).

Outro artigo analisado relacionava a Energia Livre de Gibbs como uma propriedade termodinâmica da sorção. Dessa forma, Cortés *et al.* (2012), começam apresentando a importância da Energia Livre de Gibbs na Engenharia de Alimentos:

Isotermas de sorção, calor isostático de sorção e energia livre de Gibbs são parâmetros importantes na engenharia de alimentos, na modelagem de processos de sorção e secagem, além de controle de qualidade e estabilidade durante o armazenamento de comida. Esses parâmetros também fornecem informações sobre os mecanismos de sorção e as interações entre os componentes da comida e da água. A energia necessária para os processos de secagem do fruto e a mudança na energia livre de Gibbs são obtidas a partir das isotermas de sorção. (CORTES *et al.*, p. 33, 2012).

Os autores ainda afirmaram:

A energia de sorção livre de Gibbs é um critério que define o estado de espontaneidade dos processos termodinâmicos. Cada ponto de umidade em equilíbrio tem um valor mínimo e negativo de energia livre de Gibbs. À medida que a quantidade de água adsorvida na superfície da matriz alimentar aumenta, a energia livre de Gibbs tende a zero. Nesse caso, as forças intermoleculares dominantes no processo são interações fluido-fluido. Este resultado reflete a consistência termodinâmica dos dados experimentais. Valores negativos de ΔG (baixa umidade) mostram um forte processo de sorção exotérmica do que uma umidade mais alta, devido às interações de locais ativos altamente energéticos na superfície da groselha do cabo (Figura 5). (CORTES *et al.*, p. 39, 2012).

Dessa forma, como foi dito no texto, tem-se a redução do valor numérico da Energia Livre de Gibbs, até que o estado de Equilíbrio Termodinâmico seja alcançado.

Os autores concluem, entre outras coisas, que a Energia Livre de Gibbs está relacionada com a umidade:

Além disso, a dependência da temperatura das isotermas de sorção pode ser prevista com razoável precisão. Entre os modelos de sorção escolhidos para se conformar às curvas de sorção, a equação GAB é a que melhor descreve as isotermas de sorção da groselha-do-cabo. Os valores de umidade da monocamada para dessorção a diferentes temperaturas foram determinados por uma equação BET modificada. O calor de sorção das groselhas do cabo diminuiu com o aumento do teor de umidade, enquanto a energia livre de Gibbs aumentou com o aumento da umidade. (CORTES *et al.*, p. 40, 2012).

Connolly e Galvez (2018) aplicam o princípio da minimização da Energia Livre de Gibbs em fluidos eletrolíticos. Para isso, primeiro eles levantam os aspectos para os quais essa teoria é importante para a resolução de problemas Geoquímicos e Petrológicos:

A minimização da energia de Gibbs é aplicada a um amplo espectro de problemas geoquímicos e petrológicos (Leal *et al.*, 2017). Na geoquímica, o foco dessas aplicações é geralmente o transporte reativo (Wolery, 1992; Bethke, 1996), enquanto na petrologia o foco está prevendo a estabilidade de fase (DeCapitani e Brown, 1987; Connolly, 2009). Essa disparidade levou a uma situação em que muitos códigos geoquímicos são responsáveis pela química complexa de fluidos, mas buscam apenas uma solução de equilíbrio local, enquanto os códigos petrológicos buscam uma solução global cara que limita sua capacidade de tratar a química complexa de fluidos. Como meio de preencher essa lacuna, Galvez *et al.* (2015, 2016) usam equilíbrios de fase calculados pela minimização de energia de Gibbs, assumindo um fluido livre de soluto para calcular novamente a química do soluto. Esse método estima com precisão a química do alaúde, desde que a massa do soluto seja pequena em comparação à massa total do sistema, mas não é adequada para problemas de transporte reativo, porque as proporções de fase e a química do fluido a granel não são rigorosamente determinadas. O presente trabalho aprimora esse método ao incorporar a química de

fluidos calculada de novo em um procedimento iterativo de minimização de energia de Gibbs, referido aqui como especiação defasada. Deve-se observar que existem códigos geoquímicos completamente robustos (Harvie et al., 1987; Karpov et al., 2001), os quais, pelo menos em princípio, são capazes de tratar modelos petrológicos. (CONNOLLY; GALVEZ, p. 90, 2018).

Os autores continuam afirmando:

A limitação da especiação retro calculada simples é a ausência de uma relação entre a química calculada do soluto e a química geral do fluido, o que impede a avaliação de restrições de balanço de massa. Para contornar essa limitação, o presente trabalho explora o aspecto iterativo da minimização de energia de Gibbs por meio de programação linear sucessiva (Connolly, 2009). A característica essencial da programação linear sucessiva é que um resultado inicial no qual as composições das fases são discretizadas em alguma resolução especificada é iterativamente refinado até que uma resolução de destino desejada seja alcançada. A inovação aqui é usar uma pequena modificação do algoritmo de especiação recalculado para estimar a energia e a composição de Gibbs do(s) fluido(s) estável(is). Na otimização inicial, o fluido pode conter várias espécies de solventes (por exemplo, H₂O, CO₂, CH₄, H₂S), mas é livre de solutos. Dada a(s) composição(ões) de solvente sem soluto e os potenciais químicos obtidos nessa otimização, são calculadas as energias molares parciais de Gibbs do soluto do estado de referência. (CONNOLLY; GALVEZ, p.91, 2018).

Analisando esses textos percebemos que a Energia Livre de Gibbs é extremamente importante não apenas em processos que são nitidamente termodinâmicos, sendo útil em diversas situações. Sobretudo porque sua minimização está intimamente atrelada ao estado de equilíbrio de um sistema termodinâmico.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tem sido um grande desafio encontrar uma definição logicamente estruturada para a Energia Livre de Gibbs, assim como para a definição da sua variação e para a significação do seu máximo e o seu mínimo, bem como para a conservação da Energia Livre de Gibbs para sistemas fechados e em nível microscópico.

Conforme apresentamos na seção 5, nenhum dos livros ou *sites* apresentou uma interpretação física precisa para Energia Livre de Gibbs. Das categorias (Argumentação Histórica e Argumentação Postulatória) analisadas, a maioria dos autores optou pela Argumentação Postulatória. Ou seja, apresentaram a Energia Livre de Gibbs como sendo uma construção matemática conveniente elaborada para destacar propriedades úteis à descrição do sistema. Todavia, isso se deu, em geral, sem grande destaque à abordagem teórica. Pois, em alguns casos, houve uma simples leitura da equação $G=H-TS$ e a partir dela foram obtidas propriedades que pudessem ser justificadas experimentalmente. Nessa perspectiva, os textos, em geral, enfatizaram a obtenção de identidades e relações matemáticas que preveem sua utilidade em estudos futuros. A equação matemática da Energia Livre de Gibbs de um Sistema em um Ambiente contém duas parcelas: Uma dessas parcelas é a Entalpia (H) do Sistema; enquanto a outra parcela é dada pelo produto TS . Nesse caso, T representa a Temperatura atual do sistema e S representa a Entropia do sistema naquele momento, caso fosse possível medi-la. Contudo, não foi apresentado como obter tal relação por meio de aparatos experimentais. Algumas delas fornecem uma explicação teórica partindo de princípios físicos para chegar à relação matemática da Energia Livre de Gibbs, mas não uma demonstração matemática partindo dos princípios físicos.

Entretanto, mesmo nos livros e *sites* analisados que buscavam definir a Energia Livre de Gibbs, partindo de teorias físicas, percebemos ausência de argumentações lógicas. Ou seja, as fontes pesquisadas

não respeitaram suas próprias premissas, ao construírem a definição de Energia Livre de Gibbs com base em uma visão equivocada sobre o que é Calor, Trabalho, dentre outras grandezas.

Acreditamos que, devido a estas questões apresentadas é que nenhuma das fontes que foram alvo desta pesquisa tenha definido Energia Livre de Gibbs com precisão e simplicidade. Portanto, apresentaremos aqui a nossa definição da Energia Livre de Gibbs: a “Energia Livre de Gibbs (G) é a máxima energia que pode ser retirada da Entalpia de um Sistema para ser convertida em Trabalho.” Caso esse sistema seja “destruído”, não poderemos recuperar, de forma “útil”, toda a Entalpia que outrora possuía, já que parte dessa energia, conforme estabelece a Segunda Lei da Termodinâmica, fica indisponível. Sendo assim, a “Energia Livre de Gibbs (G) é a energia que um sistema pode liberar de forma útil a partir da sua Entalpia (H)”, considerando que energia útil é a quantidade de energia disponível para realização de trabalho.

Quanto a definição da Variação da Energia Livre de Gibbs, os livros e *sites* pesquisados apresentam definições razoavelmente satisfatórias. Todavia, ainda acreditamos que a melhor definição vista foi a apresentada na seção 3. Nela definimos a variação da Energia Livre de Gibbs da seguinte forma: “numa transformação isobárica de um sistema que realiza apenas Trabalho Mecânico, a variação na função de Gibbs corresponde à energia, na forma de Calor, que não pode ser convertida em Trabalho”.

Outras questões levantadas neste artigo quanto ao máximo e mínimo do Potencial de Gibbs e qual o seu significado, não foram abordadas pelas fontes pesquisadas. Mas, apresentamos nosso entendimento sobre tais questões no final da seção 3.

Também foram apresentadas algumas aplicações para a Energia Livre de Gibbs encontradas em artigos analisados. Esses artigos não apresentaram definições ou grandes explicações do que se trata a Energia Livre de Gibbs, entretanto, mostram a grande gama de problemas reais que podem ser resolvidas utilizando tal grandeza. O que justifica um estudo aprofundado sobre Energia Livre de Gibbs.

Deduzimos que talvez as fontes pesquisadas não tenham a pretensão de dar significado para Energia Livre de Gibbs, mas de apresentar algumas de suas propriedades úteis, para que possam ser aplicadas a uma situação experimental, ou resolver problemas matemáticos e, dessa forma, justificar o seu estudo.

Em suma, é justificável que sejam encontradas dificuldades para definir qualquer grandeza potencial, sobretudo quando o foco não é uma abordagem teórica e sim aplicável, ou para resolução de problemas matemáticos. Todavia, acreditamos que para uma real compreensão das grandezas da Física, uma compreensão teórica torna indispensável. Logo, é necessário saber definir as grandezas com as quais se está equacionando e, além disso, interpretar os resultados numéricos.

8-REFERÊNCIAS

- ANDRADE, D. A. A importância dos obstáculos epistemológicos para o desenvolvimento da ciência: a contribuição de Gaston Bachelard. In: Pensar, v.9, 2004.
- CALLEN, H. B. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, 2ªEdition, Republic of Singapore: Editora John Wiley & Sons, 1985.

BACHELARD, G. A Formação do Espírito Científico: contribuição para uma psicanálise do conhecimento. Rio de Janeiro. Contraponto, 1996. 316 p.

Ciência Ilustrada, v. 10. São Paulo: Editora Abril Cultural, 1972.

CONNOLLY, J.; GALVEZ, Matthieu. Electrolytic fluid speciation by Gibbs energy minimization and implications for subduction zone mass transfer. Earth and Planetary Science Letters. v. 501, p. 90-102, Ago 2018. Available from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0012821X18304904?via%3Dihub>. access on 07 Mar. 2020.

CORREIA, J. J. Definições de temperatura em fontes didáticas. Revista Binacional Brasil-Argentina: Diálogo entre as ciências, [S.l.], v. 6, n. 1, p. 201-220, out. 2017. ISSN 2316-1205. Disponível em: <<http://periodicos2.uesb.br/index.php/rbba/article/view/1520>>. Acesso em: 10 nov. 2019. DOI: <https://doi.org/10.22481/rbba.v6i1.1520>.

CORREIA, J. J.; OLIVEIRA, W. C. A DEFINIÇÃO DE ENERGIA INTERNA E O ENUNCIADO DA PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA NOS LIVROS DIDÁTICOS. Revista Binacional Brasil-Argentina: Diálogo entre as ciências, [S.l.], v. 7, n. 2, p. 184-215, dez. 2018. ISSN 2316-1205. Disponível em: <<http://periodicos2.uesb.br/index.php/rbba/article/view/4647>>. Acesso em: 10 nov. 2019.

CORREIA, J. J.; OLIVEIRA, W. C. A definição de 'entalpia' em livros didáticos. **Revista Binacional Brasil-Argentina: Diálogo entre as ciências**, [S.l.], v. 8, n. 1, p. 327-353, maio 2019. ISSN 2316-1205. Disponível em: <https://periodicos2.uesb.br/index.php/rbba/article/view/4912>. Acesso em: 06 abr. 2021. DOI: <https://doi.org/10.22481/rbba.v8i1.4912>.

CORREIA, J. J.; GUIMARÃES, G. F. A definição da Energia Livre de Helmholtz em livros didáticos. Submetido em 2019 à **Revista Binacional Brasil-Argentina: Diálogo entre as ciências**. [S.l.], v. 8, n. 2, p. 127-155, março 2020. ISSN 2316-1205. Disponível em: <https://periodicos2.uesb.br/index.php/rbba/article/view/7869>. Acesso em: 06 abr. 2021. DOI: <https://doi.org/10.22481/rbba.v8i2.7869>.

CORREIA, J. J.; ORTIGOZA, L. V. O conceito de conservação de energia em livros didáticos: uma análise histórico-didática. Revista Binacional Brasil-Argentina: Diálogo entre as ciências, [S.l.], v. 4, n. 2, p. 91-103, set. 2017. ISSN 2316-1205. Disponível em: <<http://periodicos2.uesb.br/index.php/rbba/article/view/1472>>. Acesso em: 10 nov. 2019.

- CORREIA, J.J.; MAGALHÃES, L. D. R. Obstáculos Epistemológicos na transposição didática do Calor. In: IX CÓLÓQUIO DO MUSEU PEDAGÓGICO. (ISSN 2175-5493), Vitória da Conquista (BA), Anais. Vitória da Conquista. MUSEU PEDAGÓGICO CASA PADRE PALMEIRA. 2009. v. 8, n. 1. p. 727-740, 2009. Disponível em: <https://docplayer.com.br/128494432-Issn-obstaculos-epistemologicos-na-transposicao-didatica-do-conceito-de-calor.html>. Acesso em: 06 abr. 2021.
- CORREIA, J.J.; MAGALHÃES, L. D. R.; LIMA, L. S. Obstáculos Epistemológicos e o Conceito de Calor. *Scientibus Série Ciências Físicas* 04: 1-10, 2008. Disponível em: <https://docplayer.com.br/55389399-Obstaculos-epistemologicos-e-o-conceito-de-calor.html>. Acesso em: 06 abr. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.13102/sscf.v4i0.5270>.
- CORREIA, J.J.; JOSÉ, W. D. O conceito de entropia e as leis da termodinâmica em livros didáticos de física. In: X CÓLÓQUIO DO MUSEU PEDAGÓGICO (ISSN 2175-5493), vol. 10, Nº 1, 2013. Vitória da Conquista (BA). MUSEU PEDAGÓGICO CASA PADRE PALMEIRA. 2013. Anais. Vitória da Conquista Disponível em: <http://anais.uesb.br/index.php/cmp/article/viewFile/3008/2717>. Acesso em: 06 abr. 2021.
- CORREIA, J.J.; JOSÉ, W. D. O conceito de trabalho de uma força em livros didáticos, In: IX COLÓQUIO DO MUSEU PEDAGÓGICO (ISSN 2175-5493), Vitória da Conquista (BA), Anais. Vitória da Conquista. MUSEU PEDAGÓGICO CASA PADRE PALMEIRA. 2011. v. 9, n. 1, p. 727-740, 2011. Disponível em: <http://anais.uesb.br/index.php/cmp/article/viewFile/2663/2330>. Acesso em: 06 abr. 2021.
- CORTES, F. B. *et al.* SORPTION THERMODYNAMICS PROPERTIES EVALUATION OF THE CAPE GOOSEBERRY (*Physalis peruviana* L.). *Rev. Bio. Agro, Popayán*, v. 10, n. 1, p. 32-41, June 2012. Available from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1692-35612012000100005&lng=en&nrm=iso. access on 07 mar. 2020.
- COSTA, E. C. Física Industrial – Enciclopédia Técnica Universal. Tomo I, termodinâmica, I Parte. Porto Alegre: Globo, 1971a.
- GILBERT, A. Origens Históricas da Física. Moderna: Introdução Abreviada. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. Portugal, 1982.
- KONDEPUDI, D.; PRIGOGINE, I. **Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures**. New York: John Wiley Andamp; Sons, 1998.

- LEITE, M. S. S. C. P.; ALMEIDA, M. J. B. M. Compreensão de termos científicos no discurso da ciência. *Rev. Bras. Ensino Fís.*, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 458-470, Dec. 2001. Available from <https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0102-47442001000400011&script=sci_abstract&tlng=pt> . access on 12 Oct. 2019.
- LEVENSPIEL, O. *Termodinâmica Amistosa para Engenheiros*, 38ª Edição, São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1999.
- MACEDO, H.; LUIZ, A. M. *Problemas de Termodinâmica Básica*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1976.
- MAGALHÃES, A.; ZAMBRANO, R. S.; SIECZKOWSKI, R. P. S. *Dicionário de Física*. Porto Alegre: Editora Globo, 1973.
- MÁXIMO, A.; ALVARENGA B. *Curso de Física*, volume 2. 1ª Edição. São Paulo. Editora Scipione: 2011.
- MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, 5ª Edition, USA: Editora John Wiley & Sons Inc., 2006.
- OLIVEIRA, G. H. H. *et al* . Modelagem e propriedades termodinâmicas na secagem de morangos. *Braz. J. Food Technol.*, Campinas, v. 18, n. 4, p. 314-321, Dec. 2015. Available from http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1981-67232015000400314&lng=en&nrm=iso. access on 07 mar. 2020. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.5315>.
- OLIVEIRA, M. J. *Termodinâmica*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- PÁDUA, A. B. *et al*. Termodinâmica clássica ou termodinâmica do equilíbrio: aspectos conceituais básicos. *Semina: Ciências Exatas e da Terra, Londrina*, v. 29, n. 1, p. 57-84, jan./jun. 2008.
- PÁDUA, A. B. *et al*. Termodinâmica clássica ou termodinâmica do equilíbrio: aspectos conceituais básicos. *Semina: Ciências Exatas e da Terra, Londrina*, v. 29, n. 1, p. 57-84, jan./jun. 2008.
- SAVI, A. A.; COLUCCI, C. C. *Termodinâmica*, Coleção Formação de Professores em Física – EAD Vol. 10, Maringá: Editora Eduem, 2010.
- SCHROEDER, D. V. *Introduction to Thermal Physics*. 1ª Edition, USA: Editora Addison Wesley Longman, 1999.
- SEARS, F. W. e SALINGER, G. L. *Termodinâmica, Teoria Cinética e Termodinâmica Estatística*. 3ª Edição, Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A, 1979.

- SMITH, J. M., NESS, H. C., ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7ª Edição, Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- SOUZA, H. M. *et al.* Predição da composição do clínquer industrial utilizando minimização da energia livre de Gibbs. *Cerâmica*, São Paulo, v. 61, n. 357, p. 23-30, Mar. 2015. Available from http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132015000100005&lng=en&nrm=iso. access on 07 mar. 2020.
- STOWE, K. An Introduction to Thermodynamics and Statistical Mechanics. 2ª ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- TONG, K, Y. *et al.* The application of molar surface Gibbs energy to predicting ILs' properties. *Journal of Molecular Liquids*. v. 288, p. 1-8, Ago 2018. Available from <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S016773221930755X?via%3Dihub>>. access on 07 Mar. 2020.
- WYLEN, G. J. V.; SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. Fundamentos da termodinâmica clássica. 4. ed. Tradução de Euryale de Jesus Zerbini e Ricardo Santilli Ekman Simões. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1995.
- ZEMANSKY, Mark W. Calor e Termodinâmica. 5ª Edição, Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A, 1978.

Notas

ⁱ Available from <https://pt.wikipedia.org/wiki/Energia_livre_de_Gibbs>. access on 07 mar. 2020.

ⁱⁱ Available from <<https://www.linux.ime.usp.br/~dfrever/programs/Desktop/Entalpia%20e%20energia%20livre%20-%20parte%20-%20202016.pdf>>. access on 07 mar. 2020

ⁱⁱⁱ Available from <<https://brasilescola.uol.com.br/quimica/energia-livre-gibbs.htm>>. access on 07 mar. 2020.

^{iv} Available from <<http://www.ifsc.usp.br/~donoso/termodinamica/Capitulo4.pdf>>. access on 07 mar. 2020.

^v Available from <<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/energia-livre-gibbs.htm>>. access on 07 Mar. 2020.

^{iv} Available from <<https://www.coladaweb.com/quimica/fisico-quimica/energia-livre-de-gibbs>>. access on 07 mar. 2020.

^v Available from <<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/energia-livre-gibbs.htm>>. access on 07 mar. 2020.

^{vi} Available from <<https://www.coladaweb.com/quimica/fisico-quimica/energia-livre-de-gibbs>>. access on 07 mar. 2020.