
FCUP
Dep. Matemática Pura

Métodos Matemáticos em
Termodinâmica Clássica

Tese de Mestrado

Mestrado em Matemática - Fundamentos e Aplicações

Ano lectivo de 2000/02

Alexandra Virote
Porto, Portugal

ÍNDICE

1	Introdução	3
2	Conceitos básicos de Termodinâmica	4
2.1	A natureza da Termodinâmica	4
2.2	A composição dos sistemas termodinâmicos	5
2.3	Energia interna	5
2.4	Equilíbrio termodinâmico	5
2.5	Paredes e restrições	6
2.6	Medição da energia	6
2.7	Definição quantitativa de calor	7
2.8	Entropia	9
2.9	Parâmetros intensivos	10
2.10	Parâmetros entrópicos intensivos	12
2.11	Equilíbrio térmico - temperatura	13
2.12	Equilíbrio mecânico	14
2.13	Equilíbrio em relação ao fluxo de matéria	15
3	Abordagem axiomática da Termodinâmica Clássica	16
3.1	A primeira Lei e a energia interna	16
3.2	A segunda Lei e a entropia empírica	20
3.3	A lei zero e a temperatura empírica	30
3.4	Temperatura absoluta e entropia	38
3.5	Coordenadas de deformação	48
3.6	Apêndice: demonstração do teorema 3.2.1	51
4	Geometria de Contacto	57
4.1	Introdução	57
4.2	Equações de Pfaff	58
4.3	A classe de uma equação e de uma forma de Pfaff	61
4.4	O teorema de Darboux para as equações e para as formas de Pfaff	63
4.5	Fibrados Principais	66
4.6	Simplectificação de uma variedade de contacto	70
4.7	Estruturas de contacto estritas e estruturas de Pfaff	72
4.8	Subvariedades de Legendre	78

4.9	Automorfismos de estruturas de contacto estritas	80
4.10	Algumas fórmulas de geometria de contacto em coordenadas locais	84
4.11	Transformadas de Legendre	85
5	Geometria de Contacto e Termodinâmica Clássica	89
5.1	Introdução	89
5.2	Subvariedades de Legendre e a primeira lei da Termodinâmica	90
5.3	As transformações de contacto e as simetrias termodinâmicas	92
5.4	Exemplos de X_f e dos seus fluxos de contacto associados	94
5.5	Potenciais Termodinâmicos	98

Capítulo 1

Introdução

Este trabalho pretende abordar alguns dos métodos matemáticos usados na formalização da Termodinâmica clássica de equilíbrio. Assim, numa primeira abordagem o objectivo é expôr a sua axiomatização, que se deve essencialmente a Carathéodory, enquanto que, numa segunda abordagem, se apresenta uma tentativa de geometrização, baseada em conceitos de geometria de contacto e que se deve a R. Hermann, R. Mrugala e outros.

O trabalho está então dividido em cinco capítulos. O segundo capítulo, intitulado “*conceitos básicos de Termodinâmica*”, é uma apresentação dos principais conceitos termodinâmicos, de um ponto de vista físico; com este capítulo pretende-se que o leitor seja capaz de adquirir uma noção clara e intuitiva desses conceitos, ainda sem o rigor matemático que será desenvolvido nos capítulos seguintes. As principais referências para este capítulo são [1] e [8].

No terceiro capítulo, intitulado “*abordagem axiomática da Termodinâmica clássica*”, já é feita uma axiomatização dos conceitos anteriormente descritos. Um dos principais pontos chave da primeira parte deste capítulo é a abordagem de Carathéodory da Termodinâmica clássica; assim, iremos proceder a uma apresentação, matematicamente rigorosa, do princípio de Carathéodory e observaremos o seu carácter local. No entanto vamos também notar de que forma é que esse princípio determina a existência de uma função chamada entropia, a qual irá servir de base à segunda lei da Termodinâmica. As principais referências para este capítulo são [3], [6], [7] e [8].

O quarto e quinto capítulos já se referem à abordagem geométrica, acima referida, à Termodinâmica. O quarto capítulo constitui simplesmente uma exposição da teoria de variedades de contacto. As principais referências para este capítulo são [12], [2], [4], [5] e [19].

Finalmente no quinto capítulo iremos ver de que forma é que podemos aplicar certos conceitos da teoria de variedades de contacto à Termodinâmica. Por exemplo a primeira lei da Termodinâmica será agora reformulada em termos geométricos, através da representação da variedade de estados de equilíbrio de um sistema Termodinâmico como uma subvariedade de Legendre numa variedade de contacto apropriada. Os campos de vectores tangentes a essas subvariedades representam então processos termodinâmicos. As principais referências para este capítulo são [10], [14] e [17].

Capítulo 2

Conceitos básicos de Termodinâmica

2.1 A natureza da Termodinâmica

A Termodinâmica é uma das vertentes da Física Clássica macroscópica, juntamente com a Mecânica e o Electromagnetismo. Quando é feita uma descrição macroscópica de um sistema, ao contrário da descrição atómica, que por vezes se torna impossível e mesmo sem sentido, são usados apenas um reduzido número de parâmetros para descrever esse sistema. Isto prende-se com o facto de o sistema atómicamente se movimentar de uma forma extraordinariamente mais rápida quando comparada com as observações macroscópicas. Assim muitos dos parâmetros que caracterizam um sistema atómicamente deixam de ter sentido quando se pretende uma descrição macroscópica; portanto, com esta simplificação, apenas vão restar um certo número de coordenadas, algumas mecânicas e outras eléctricas, que vão ser objecto de estudo da mecânica e da electricidade respectivamente. Qual será então o objecto de estudo da Termodinâmica? Segundo Callen ([8], pag. 8), *"A Termodinâmica pretende estudar as consequências macroscópicas do enorme número de coordenadas atómicas que, em virtude do carácter "grosseiro" das observações macroscópicas, não aparecem explicitamente na descrição macroscópica de um sistema"*.

A Mecânica e o Electromagnetismo são ciências em que o conceito de energia desempenha um papel central. A energia é uma palavra que não tem uma definição precisa e que devemos pensar como "uma abstracção matemática que não tem existência para além da sua relação funcional com variáveis ou coordenadas, que têm uma interpretação física e podem ser medidas" (Abbott).

A energia pode ser transferida para um modo mecânico de um sistema - a um tal fluxo de energia chama-se **trabalho mecânico**, tipicamente representado pelo termo $-PdV$, onde P é a pressão e V o volume. Análogamente, a energia pode ser transferida para um modo eléctrico de um sistema - ao fluxo correspondente chama-se **trabalho eléctrico** e é tipicamente representado por $-Ed\mathcal{P}$, onde E é o campo eléctrico e \mathcal{P} o dipolo eléctrico, respectivamente. O facto de existirem coordenadas atómicas escondidas, que não têm significado quando observadas macroscopicamente, leva-nos a admitir que existem outros tipos de transferências de energia para outros modos, para além dos que consideramos atrás - quer modos atómicos escondidos, quer modos macroscopicamente observáveis. Surge assim um novo conceito de transferência de energia, a que chamamos **calor**, e que é interpretado como a energia transferida para os modos atómicos escondidos. Os processos de transferência de calor são exactamente um dos principais objectos de estudo da Termodinâmica.

2.2 A composição dos sistemas termodinâmicos

A Termodinâmica é uma ciência muito geral e que pode ser aplicada a sistemas muito diversos e complexos em termos das suas propriedades mecânicas, electromagnéticas e térmicas, sendo no entanto as propriedades térmicas o seu principal interesse. Sendo assim, tem sentido considerar apenas sistemas com propriedades mecânicas e electromagnéticas idealmente simples. Esses sistemas vão chamar-se **sistemas simples**, e definem-se como “*sistemas que são macroscopicamente homogêneos, isotrópicos, sem carga, quimicamente inertes, que são suficientemente grandes para que os efeitos à superfície possam ser negligenciados, e que não são afectados por campos eléctricos, magnéticos ou gravitacionais*” (Callen, [8], pag. 9).

No entanto, existem alguns dos parâmetros anteriores que vão ser mantidos como parâmetros relevantes para a descrição macroscópica do sistema, tais como o **volume** e o número de moléculas de cada uma das componentes químicas puras do sistema, ou alternativamente os **números molares** N_k ¹, que descrevem a composição química do sistema. Quando o sistema é uma mistura de r componentes químicas, aos quocientes $N_k / \left(\sum_{j=1}^r N_j\right)$, para $k = 1, \dots, r$, chamam-se **fracções molares**, enquanto que a $V / \left(\sum_{j=1}^r N_j\right)$, chama-se **volume molar**.

Estes parâmetros macroscópicos V, N_1, \dots, N_r , que num sistema composto, isto é, num sistema formado por vários subsistemas simples, são a soma dos valores que têm em cada um desses subsistemas, chamam-se **parâmetros extensivos**, e desempenham um papel essencial em toda a teoria.

2.3 Energia interna

O desenvolvimento do princípio da conservação da energia é uma das mais importantes conquistas da evolução da Física. Apesar de ainda hoje restarem bastantes problemas por resolver, o princípio da conservação da energia é aceite como um dos princípios mais importantes da Física e a sua aplicação à termodinâmica assegura que os sistemas macroscópicos tenham energias precisas e definidas, sujeitas a um princípio de conservação de energia bem definido. Por outras palavras, aceita-se que cada sistema termodinâmico possui uma energia bem definida, que é uma manifestação macroscópica de uma lei de conservação.

No entanto, apenas as diferenças de energia e não os valores absolutos da mesma, têm significado físico, sendo portanto necessário escolher, para cada sistema, um certo estado de referência, para o qual a energia toma convencionalmente o valor zero; assim, a energia de um sistema, num qualquer outro estado, resulta sempre de uma relação de comparação com esse estado de referência, e chama-se a **energia interna** termodinâmica do sistema nesse estado, e representa-se por U . A energia interna é também um parâmetro extensivo.

2.4 Equilíbrio termodinâmico

Ao observarmos um qualquer sistema não é difícil identificar estados mais simples e estados mais complicados. Além disso, podemos observar experimentalmente que quando um sistema deixa de ser afectado pelo exterior, ou seja quando está isolado, as modificações que ocorrem no mesmo tendem a cessar e o sistema tende a evoluir espontaneamente para certos estados cujas

¹= número de cada tipo de molécula dividido pelo número de Avogadro $N_A = 6.02217 \times 10^{23}$.

propriedades são determinadas por factores intrínsecos e não por prévias influências externas. Estes estados simples são, por definição, independentes do tempo, e chamam-se **estados de equilíbrio** termodinâmico.

Um critério apropriado de simplicidade de um estado é evidentemente a possibilidade de o poder descrever em termos de um pequeno número de variáveis. Concluindo, aceitamos que:

*“Existem estados particulares de sistemas simples, a que chamamos **estados de equilíbrio**, que macroscopicamente são caracterizados completamente pela energia interna U , volume V , e pelos números molares N_1, \dots, N_r das suas componentes químicas.”*

Assim sendo, um estado de equilíbrio admite uma descrição matemática precisa porque num tal estado o sistema exibe um conjunto de propriedades identificáveis e reproduzíveis.

2.5 Paredes e restrições

Ao descrevermos um sistema termodinâmico é fundamental especificar o tipo de barreiras ou paredes que o separam do exterior, pois são as variações das mesmas que provocam alterações dos parâmetros extensivos, com o conseqüente início dos processos termodinâmicos. Assim, se uma parede condiciona os valores de um determinado parâmetro extensivo de um sistema diz-se que é **restritiva** em relação a esse parâmetro; caso contrário, se não tem qualquer influência nas alterações de um parâmetro extensivo, diz-se que é **não restritiva** em relação a esse parâmetro. Assim por exemplo, um cilindro e um pistão rigidamente fixo, constituem uma barreira restritiva relativamente ao volume V , enquanto que um cilindro e um pistão móvel, constituem uma barreira não restritiva relativamente a V .

2.6 Medição da energia

Apesar das considerações anteriores terem levado a aceitar a existência de uma energia que se conserva, resta o problema de a medir. De facto, existem métodos práticos que controlam e medem a energia. É claro que para poder medir a energia de um dado estado de um sistema, é necessário controlar as várias formas de transferência da mesma; para isso foi decisiva a descoberta experimental de paredes que não permitem a transferência de energia sob a forma de calor, chamadas paredes **adiabáticas**, e de paredes que são permeáveis aos fluxos de calor, chamadas **diatérmicas**. Quando uma parede não permite qualquer fluxo de energia, nem de calor nem de trabalho, diz-se que é **restritiva em relação à energia**. Um sistema isolado (do exterior) por paredes que são restritivas em relação à energia, volume e números molares diz-se um **sistema fechado**.

Sendo assim, e passando agora à questão da medição da energia (ou mais exactamente, de diferenças de energia), podemos recorrer ao uso de paredes adiabáticas impermeáveis, isolando o sistema simples, de tal modo a que a única forma possível de transferir energia seja através de trabalho. Mas o trabalho pode ser perfeitamente medido por métodos mecânicos, o que permite portanto medir a diferença de energias entre dois estados, desde que seja garantido que um seja alcançado a partir do outro, apenas por processos exclusivamente mecânicos, garantindo que entretanto o sistema permaneça em isolamento adiabático.

Aceitamos então que *“existem paredes, chamadas adiabáticas, com a propriedade de que o trabalho realizado na transferência de um sistema, isolado adiabaticamente, entre dois estados,*

é determinado exclusivamente por esses estados, independentemente de todas as condições externas. O trabalho realizado é então igual à diferença entre as energias internas desses dois estados do sistema.” (Callen [8], pág. 17.) Ou seja, se U_x e U_y representam as energias internas dos estados x e y , respectivamente, então o sistema, ao passar adiabaticamente de um estado para o outro, realiza a seguinte quantidade de trabalho:

$$W = U_y - U_x$$

Claro que é necessário discutir a possibilidade de idealizar um processo mecânico que permita que o sistema, partindo de um certo estado arbitrário, e isolando-o adiabaticamente, seja transferido para um qualquer outro estado previamente escolhido. Quando é possível realizar uma transição adiabática num sistema, transferindo-o de um estado x para um estado y , diz-se que y é **adiabaticamente acessível** a partir de x , e representa-se por $x \rightarrow y$.

Foi aqui que as experiências levadas a cabo por Joule se mostraram muito relevantes. De facto elas demonstraram que, num sistema isolado por uma parede adiabática impermeável, dois estados de equilíbrio com os mesmos números molares N_1, \dots, N_r , podem ser unidos por algum processo mecânico. Joule descobriu que se dois estados, digamos x e y , são especificados, pode não ser possível descobrir um processo mecânico (consistente com o isolamento adiabático) que leve o sistema de x para y mas, no entanto, é sempre possível descobrir ou um processo que leva o sistema de x para y ou um processo que leva o sistema de y a x . Ou seja, para quaisquer dois estados x e y com os mesmos números molares, um dos processos mecânicos adiabáticos $x \rightarrow y$ ou $y \rightarrow x$ existe.

Portanto a experiência mostra que os métodos mecânicos sempre permitem medir a diferença de energia de dois quaisquer estados com os mesmos números molares.

Assim, a única limitação à medição da energia, como diferença das energias de dois quaisquer estados, é que esses estados tenham o mesmo número de moles. No entanto esta restrição pode ser facilmente eliminada pela observação seguinte. Se considerarmos dois subsistemas simples separados por um parede impermeável e assumirmos que as suas energias são conhecidas (relativamente a certos estados de referência), e se a seguir retirarmos a parede, os subsistemas misturam-se mas a energia total do sistema composto permanece constante. Logo a energia do sistema composto final vai ser também conhecida e é igual à soma das energias dos subsistemas originais. Temos então um forma de medir energia mesmo para sistemas com números molares diferentes.

2.7 Definição quantitativa de calor

O facto de ser possível medir a diferença das energias de dois quaisquer estados, conduz directamente a uma definição quantitativa de calor: *“o fluxo de calor libertado ou absorvido por um sistema, num qualquer processo (com números molares constantes), é igual à diferença entre as energias internas do estado final e inicial, subtraída do trabalho realizado durante o processo”*:

$$Q = (U_y - U_x) - W$$

Mais concretamente, consideremos um processo qualquer, que transfere o sistema de um estado inicial x para um estado final y , e suponhamos que se pretende calcular a quantidade de energia transferida para o sistema, sob a forma de trabalho, e a quantidade de energia transferida

sob a forma de calor. O trabalho é medido através de métodos mecânicos, como sabemos. Por outro lado, a diferença total de energia $U_y - U_x$, é medida pelos métodos indicados na secção anterior. Finalmente, subtraindo o trabalho desta diferença total de energia, obtemos o fluxo de calor no referido processo.

Notemos ainda que o trabalho associado a processos distintos pode ser diferente, mesmo que os estados inicial e final sejam iguais. O mesmo acontece com o calor. No entanto, a soma dos dois é sempre igual à diferença total de energia $U_y - U_x$, que não depende portanto do processo mas apenas dos estados final e inicial. Daí que, quando nos referimos ao fluxo de energia total, apenas seja necessário referir os estados inicial e final, enquanto que, quando falamos dos fluxos de trabalho ou de calor, seja imprescindível identificar com detalhe qual o processo considerado. Existe uma excepção - quando o processo é adiabático, não existe transferência de energia sob a forma de calor, e portanto a quantidade de trabalho realizado não depende obviamente do processo mas sim apenas dos estados inicial e final.

O que acabámos de estabelecer não é mais do que a formulação e o conteúdo da **primeira lei da Termodinâmica**.

Para sistemas simples, o **trabalho quasi-estático** (“infinitesimal”) está associado a uma variação (“infinitesimal”) do volume e é dado quantitativamente por:

$$dW = -P dV \quad (2.7.1)$$

onde usamos a notação tradicional em livros de Termodinâmica (nomeadamente em [8], mas que abandonaremos a partir do capítulo 2), dW para as “diferenciais inexactas (ou imperfeitas)”, ou seja, 1-formas não exactas, segundo a terminologia que adoptaremos a partir do segundo capítulo.

Os processos **quasi-estáticos** caracterizam-se por serem realizados de forma suficientemente lenta, de tal modo que cada estado do sistema representa um estado de equilíbrio. Normalmente são chamados de **processos reversíveis**, uma vez que, em geral o seu sentido pode ser invertido em qualquer ponto. Imaginemos por exemplo, um sistema formado por um cilindro e por um êmbolo que desliza sem atrito dentro do cilindro, quando lhe são colocados por cima pesos; imaginemos que o sistema se encontra em equilíbrio; quando se adicionam ou removem pesos, o êmbolo vai descer ou subir e seguramente vai oscilar até atingir gradualmente uma nova posição de equilíbrio; se imaginarmos agora que os pesos são substituídos por uma porção de pó que é soprada num fluxo muito fino para dentro ou para fora do êmbolo, este desce ou sobe a uma razão uniforme e o sistema nunca está afastado do equilíbrio interno. Mais, se o sentido da transferência do pó for invertido, o processo inverte o seu sentido e prossegue para trás sem que haja qualquer tipo de oscilações.

Podemos agora deduzir expressões para o fluxo de calor de um processo quasi-estático, com números molares constantes - o fluxo de calor “infinitesimal” dQ , de um tal processo é dado por:

$$dQ = dU - dW, \quad \text{com números molares constantes} \quad (2.7.2)$$

ou ainda:

$$dQ = dU + P dV, \quad \text{com números molares constantes} \quad (2.7.3)$$

Notemos que, apesar de $dW + dQ$ ser uma forma fechada, já que $dW + dQ = dU$, cada uma, isoladamente, não o é.

2.8 Entropia

Dois ou mais sistemas simples podem ser vistos como um único sistema, a que chamamos **sistema composto**. O sistema composto diz-se **fechado** se está envolto por uma parede que é restritiva em relação à energia total, ao volume total e aos números molares totais de cada componente do sistema composto. Isto não significa que cada sistema simples individual tenha que ser fechado. As restrições que impedem fluxos de energia, de volume ou de matéria, entre os componentes simples do sistema composto, chamam-se **constrangimentos internos**. Se um sistema composto fechado está em equilíbrio na presença de certos constrangimentos internos, e se alguns desses constrangimentos são removidos, o sistema talvez atinga um outro estado de equilíbrio.

Segundo Callen ([8], pág. 26), “o problema básico da Termodinâmica consiste em determinar o estado de equilíbrio que talvez resulta depois de se removerem alguns dos constrangimentos internos de um sistema composto fechado”. À semelhança do que acontece noutras teorias físicas (por exemplo, na formulação de Lagrange da Mecânica Clássica), podemos conjecturar que um “bom” critério que permita determinar esse estado de equilíbrio, é um que se baseie num “princípio variacional”. Assim, o problema de identificar os estados de equilíbrio de um dado sistema, leva-nos naturalmente a conjecturar a existência de uma função que atinja um máximo (ou um mínimo) (relativo), para os valores dos parâmetros extensivos que descrevem esse estado de equilíbrio final. Desta forma aceitamos que (Callen [8], pág. 27):

*“Existe uma função S , chamada **entropia**, que é função dos parâmetros extensivos de um qualquer sistema composto, definida para todos os estados de equilíbrio, e que tem a propriedade seguinte - na ausência de constrangimentos internos, os valores dos parâmetros extensivos são os que maximizam a entropia.”*

Notemos que estamos apenas a supôr que a entropia está definida para estados de equilíbrio. Na ausência de constrangimentos, o sistema é livre de escolher um de entre vários estados, cada um dos quais pode também ser realizado na presença de determinados constrangimentos. A entropia de cada um desses estados de equilíbrio com constrangimentos está bem definida, e é máxima em algum estado particular desse conjunto. Na ausência de constrangimentos, o sistema evolui para esse estado de entropia máxima.

A relação que dá a entropia como função dos parâmetros extensivos chama-se **relação fundamental**. Portanto admite-se que toda a informação termodinâmica de um determinado sistema pode ser deduzida a partir da relação fundamental desse sistema.

Por outro lado aceita-se ainda que (Callen [8], pág. 28):

“A entropia S de um sistema composto é aditiva relativamente aos subsistemas que o constituem. A entropia é uma função contínua, diferenciável e estritamente crescente como função (parcial) da energia interna U .”

Resultam daqui várias consequências matemáticas. O facto da entropia ser aditiva significa que:

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}$$

onde $S^{(\alpha)}$ é a entropia do α -ésimo subsistema simples que compõe o sistema composto. Cada $S^{(\alpha)}$ é por sua vez uma função dos parâmetros extensivos do α -subsistema, ou seja:

$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)}) \quad (2.8.1)$$

Quando aplicamos esta propriedade da aditividade a subsistemas separados espacialmente, deduzimos que “a entropia de um sistema simples é uma função homogénea de primeira ordem dos parâmetros extensivos”, isto é:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.8.2)$$

Por outro lado, o facto de ser uma função estritamente crescente, como função (parcial) da energia interna U , implica que²:

$$\frac{\partial S}{\partial U} > 0 \quad (2.8.3)$$

Veremos mais à frente que a temperatura pode ser definida como o recíproco desta derivada parcial e como tal vai ser não negativa.

O facto de S ser contínua, diferenciável e monótona implica que a função

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.8.4)$$

pode ser resolvida unívocamente na forma:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.8.5)$$

onde U é também uma função contínua e diferenciável. As equações anteriores são formas alternativas da relação fundamental que, como já vimos, contem toda a informação termodinâmica do sistema.

Notemos ainda que o carácter extensivo da entropia permite deduzir as propriedades de um sistema com N moles a partir das propriedades de um sistema com 1 mole. De facto, a relação fundamental pode escrever-se na forma:

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = N S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \frac{N_1}{N}, \dots, \frac{N_r}{N}\right) \quad (2.8.6)$$

onde tomamos para factor de escala $\lambda = \frac{1}{N} = \frac{1}{\sum_k N_k}$; $\frac{U}{N}$ é a energia por mole e representa-se por u , e $\frac{V}{N}$ é o volume por mole e representa-se por v . Assim, para um sistema simples com uma única componente, temos que a entropia é dada por:

$$S(U/N, V/N, 1) = S(u, v, 1) \stackrel{\text{def}}{=} s(u, v) \quad (2.8.7)$$

Neste caso, temos em particular que (2.8.6) fica na forma:

$$S(U, V, N) = N S(U/N, V/N, 1) = N s(u, v) \quad (2.8.8)$$

2.9 Parâmetros intensivos

Na secção anterior vimos que podemos escrever a relação fundamental na forma:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.9.1)$$

² não usaremos neste texto a notação usual em livros de Termodinâmica, para as derivadas parciais de uma função - a de indicar explicitamente quais as variáveis que se consideram fixas. Por exemplo em (2.8.3), $\frac{\partial S}{\partial U} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_r}$

Calculando a respectiva diferencial obtemos:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \sum_{j=1}^r \frac{\partial U}{\partial N_j} dN_j \quad (2.9.2)$$

As várias derivadas parciais que surgem na equação anterior são chamadas **parâmetros intensivos**, e convencionou-se a seguinte notação (Callen [8], pág. 35):

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial S} &\stackrel{\text{def}}{=} T, && \text{temperatura} \\ -\frac{\partial U}{\partial V} &\stackrel{\text{def}}{=} P, && \text{pressão} \\ \frac{\partial U}{\partial N_j} &\stackrel{\text{def}}{=} \mu_j, && \text{potencial electroquímico da } j\text{-ésima componente} \end{aligned} \quad (2.9.3)$$

Com estas notações a equação (2.9.2) escreve-se na forma:

$$dU = T dS - P dV + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_r dN_r \quad (2.9.4)$$

A temperatura, pressão e potenciais electroquímicos são pois derivadas parciais de uma função das variáveis S, V, N_1, \dots, N_r e, conseqüentemente, são também funções dessas mesmas variáveis. Desta forma obtemos um conjunto de “relações funcionais”³:

$$\begin{aligned} T &= T(S, V, N_1, \dots, N_r) \\ P &= P(S, V, N_1, \dots, N_r) \\ \mu_j &= \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r) \end{aligned} \quad (2.9.5)$$

onde temos os parâmetros intensivos expressos em termos dos parâmetros extensivos independentes, e a que chamamos **equações de estado**. Conhecer apenas uma das equações de estado não permite um total conhecimento das propriedades termodinâmicas de um sistema, mas o conhecimento de todas as equações de estado implica o conhecimento da relação fundamental.

No caso especial em que os números molares se mantêm constantes (isto é, $dN_j \equiv 0, \forall j$), a equação (2.9.4) fica na forma:

$$dU = T dS - P dV \quad (2.9.6)$$

ou ainda, recordando que $dW = -P dV$:

$$T dS = dU - dW \quad (2.9.7)$$

Comparando (2.9.7) com (2.7.2), isto é, $dQ = dU - dW$ (com números molares constantes), vemos que o fluxo de calor “infinitesimal” dQ , de um processo quasi-estático, com números molares constantes, é dado por:

$$dQ = T dS \quad (2.9.8)$$

Portanto *um fluxo de calor quasi-estático absorvido por um sistema, está associado com um aumento da entropia desse sistema.*

O facto da relação fundamental de um sistema ser homogénea de primeira ordem, faz com que as equações de estado sejam homogéneas de ordem zero; por exemplo:

³usamos a notação usual, embora abusiva, de designar a função e a variável dependente pelo mesmo símbolo.

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = T(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

o que implica que a temperatura de um sistema composto por dois subsistemas idênticos é igual à temperatura de cada um dos subsistemas.

2.10 Parâmetros entrópicos intensivos

Representemos os parâmetros extensivos V, N_1, \dots, N_r pelos símbolos X_1, \dots, X_m , de tal forma que a relação fundamental seja $U = U(S, X_1, \dots, X_m)$ e a respectiva diferencial:

$$\begin{aligned} dU &= \frac{\partial U}{\partial S} dS + \sum_{j=1}^m \frac{\partial U}{\partial X_j} dX_j \\ &= T dS + \sum_{j=1}^m P_j dX_j \end{aligned} \quad (2.10.1)$$

onde pusemos $\frac{\partial U}{\partial X_j} = P_j$, $j = 1, \dots, m$.

Consideremos agora a relação fundamental na forma:

$$S = S(X_0, X_1, \dots, X_m) \quad (2.10.2)$$

onde pusemos $X_0 = U$. Calculando a diferencial dS obtemos:

$$\begin{aligned} dS &= \sum_{k=0}^m \frac{\partial S}{\partial X_k} dX_k \\ &= \sum_{k=0}^m F_k dX_k \end{aligned} \quad (2.10.3)$$

onde pusemos $\frac{\partial S}{\partial X_k} = F_k$. Resolvendo (2.10.1) em ordem a dS e comparando com (2.10.3), concluímos que:

$$F_0 = \frac{1}{T}, \quad F_k = \frac{-P_k}{T}, \quad k = 1, \dots, m \quad (2.10.4)$$

Apesar de uma estreita relação entre F_k e P_k existe uma grande diferença pois P_k é obtido por diferenciação duma função de S, \dots, X_j, \dots e é considerado como função destas variáveis, enquanto que F_k é obtido por diferenciação duma função de U, \dots, X_j, \dots e é considerado como função dessas variáveis. É então necessário ter muito cuidado e não esquecer qual das formas está a ser usada de modo a evitar erros e confusões.

Se a entropia é considerada dependente e a energia independente, $S = S(U, \dots, X_k, \dots)$, dizemos que a análise é feita na **representação de entropia**; se por outro lado, a energia é dependente e a entropia independente, $U = U(S, \dots, X_k, \dots)$, dizemos que a análise é feita na **representação de energia**.

A relação $S = S(X_0 = U, \dots, X_j, \dots)$ chama-se a **relação entrópica fundamental**, o conjunto das variáveis $X_0 = U, \dots, X_j, \dots$ chamam-se **parâmetros extensivos entrópicos**, e o conjunto das variáveis F_0, \dots, F_j, \dots chamam-se **parâmetros intensivos entrópicos**. De forma análoga, a relação $U = U(S, X_1, \dots, X_j, \dots)$ chama-se **relação energética fundamental**, o conjunto das variáveis $S, X_1, \dots, X_j, \dots$ chamam-se **parâmetros extensivos energéticos**, e o conjunto das variáveis P_1, \dots, P_j, \dots chamam-se **parâmetros intensivos energéticos**.

2.11 Equilíbrio térmico - temperatura

Vejamos agora algumas ilustrações da teoria atrás exposta. Consideremos para isso um sistema fechado composto por dois subsistemas simples separados por uma parede rígida e impermeável em relação à matéria mas que permite fluxo de calor. Temos então que o volume e os números molares de cada um dos subsistemas estão fixos, mas as energias $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ variam livremente, porém sujeitas ao princípio de conservação:

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{constante} \quad (2.11.1)$$

Supondo que o sistema atingiu um estado de equilíbrio, pretendemos saber quais os correspondentes valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$, que, como vimos antes, são os que maximizam a entropia. Isto significa que nesse estado de equilíbrio uma transferência (infinitesimal) virtual de energia entre os dois sistemas não produz qualquer variação na entropia total, ou seja:

$$dS = 0 \quad (2.11.2)$$

A aditividade da entropia dá a relação:

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots)$$

e uma variação (infinitesimal) de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$, devida à referida transferência (infinitesimal) virtual de energia, traduz-se na seguinte variação de entropia:

$$dS = \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} dU^{(2)} \quad (2.11.3)$$

ou ainda, utilizando a noção de temperatura:

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} \quad (2.11.4)$$

A condição de conservação (2.11.1) implica que

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)} \quad (2.11.5)$$

e portanto

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} \quad (2.11.6)$$

Finalmente, de acordo com a condição de equilíbrio, dS tem que se anular para valores arbitrários de $dU^{(1)}$, e portanto:

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad (2.11.7)$$

que é a condição de equilíbrio, como aliás seria de prever.

Se as equações fundamentais de cada um dos subsistemas forem conhecidas, então $\frac{1}{T^{(1)}}$ e $\frac{1}{T^{(2)}}$ são também funções conhecidas, de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$, respectivamente. Logo as duas equações (2.11.1) e (2.11.7) permitem determinar completamente os valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$.

Suponhamos agora que temos dois subsistemas inicialmente separados por uma parede adiabática e que as temperaturas de cada um são quase mas não iguais, digamos $T^{(1)} > T^{(2)}$. Suponhamos ainda que o sistema composto está em equilíbrio com essa restrição interna. Se

agora retirarmos a restrição adiabática, o sistema deixa de estar em equilíbrio, o calor começa a fluir através da parede e a entropia do sistema composto aumenta. Se ΔS representar a diferença de entropia entre os estados inicial e final, temos que:

$$\Delta S > 0$$

Mas, como em (2.11.6), temos que:

$$\Delta S \simeq \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) \Delta U^{(1)} \quad (2.11.8)$$

onde $T^{(1)}$ e $T^{(2)}$ são os valores iniciais das temperaturas. Como $T^{(1)} > T^{(2)}$ vemos que $\Delta U^{(1)} < 0$, o que significa que o calor é transferido do sistema (1) para o sistema (2), ou seja do mais quente para o mais frio.

2.12 Equilíbrio mecânico

Consideremos agora um sistema fechado formado por dois sistemas simples separados por uma parede diatérmica móvel mas impermeável ao fluxo de matéria. Os valores dos números molares estão fixos e permanecem constantes, mas os valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ podem variar sujeitos mais uma vez apenas à condição:

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{constante} \quad (2.12.1)$$

Os valores de $V^{(1)}$ e $V^{(2)}$ também podem variar sujeitos apenas à condição:

$$V^{(1)} + V^{(2)} = \text{constante} \quad (2.12.2)$$

O princípio variacional garante que não existe nenhuma variação na entropia causada por um processo infinitesimal virtual que consista na transferência de calor ao longo da parede ou em deslocamentos da parede. Assim

$$dS = 0$$

onde:

$$dS = \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} dV^{(1)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} dU^{(2)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} dV^{(2)} \quad (2.12.3)$$

Por (2.12.1) e (2.12.2) temos que respectivamente que:

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)}$$

e:

$$dV^{(2)} = -dV^{(1)}$$

Portanto:

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left(\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dV^{(1)} = 0 \quad (2.12.4)$$

Como esta expressão tem que se anular para valores arbitrários e independentes de $dU^{(1)}$ e $dV^{(1)}$ temos que ter:

$$\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0$$

e:

$$\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} = 0$$

que representam então as condições de equilíbrio e que implicam:

$$T^{(1)} = T^{(2)}$$

e

$$P^{(1)} = P^{(2)}$$

Notemos que a igualdade das temperaturas não é mais do que o resultado já obtido anteriormente e que a igualdade das pressões resulta de ter sido introduzida uma parede móvel.

2.13 Equilíbrio em relação ao fluxo de matéria

Este será o último exemplo onde é aplicado o princípio variacional da entropia máxima. Consideremos o estado de equilíbrio de dois sistemas simples ligados por uma parede diatérmica rígida, permeável a um certo tipo, digamos N_1 , de matéria e impermeável a todas as restantes, digamos N_2, N_3, \dots, N_r . Pretendemos encontrar os valores de equilíbrio de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ e de $N_1^{(1)}$ e $N_1^{(2)}$.

A variação da entropia no processo virtual adequado, é dada por:

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} - \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} dN_1^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} dN_1^{(2)} \quad (2.13.1)$$

e as condições de conservação implicam que:

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)}$$

e:

$$dN_1^{(2)} = -dN_1^{(1)}$$

Portanto:

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} - \left(\frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dN_1^{(1)} \quad (2.13.2)$$

Como dS tem que se anular para valores arbitrários e independentes de $dU^{(1)}$ e $dN_1^{(1)}$, deduzimos as condições de equilíbrio:

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad (2.13.3)$$

e:

$$\frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} \quad (2.13.4)$$

e portanto também $\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}$.

Da mesma forma que a temperatura pode ser vista como um “potencial” para o fluxo de calor e a pressão como um “potencial” para as variações de volume, também os potenciais electroquímicos podem ser vistos como “potenciais” para os fluxos de matéria. A diferença de potencial electroquímico fornece uma espécie de “força generalizada” para o fluxo de matéria. A matéria tende a fluir sempre das regiões de mais alto para as de mais baixo potencial electroquímico.

Capítulo 3

Abordagem axiomática da Termodinâmica Clássica

3.1 A primeira Lei e a energia interna

Para sermos mais breves não vai ser feita nenhuma distinção entre um sistema termodinâmico e o conjunto de todos os seus estados de equilíbrio. Ambos vão ser representados pelo mesmo símbolo, digamos M , e um estado x do sistema M é apenas um elemento x do conjunto M .

▷ **Definição 3.1.1** ... Sejam x e y dois estados de um sistema M . Diz-se que y é (adiabaticamente) **acessível** a partir de x , e representa-se por $x \rightarrow y$, quando o sistema M é capaz de efectuar uma transição adiabática do estado x para o estado y . Caso contrário, diz-se que o estado y é **inacessível** a partir do estado x e escreve-se $x \not\rightarrow y$.

◁

Uma vez que a transição trivial, em que um sistema permanece num dado estado x sem que nada aconteça, é claramente adiabática temos que \rightarrow é reflexiva, ou seja $x \rightarrow x, \forall x \in M$. Além disso, como uma transição constituída por duas transições adiabáticas sucessivas vai ser ela própria adiabática, então a relação \rightarrow é transitiva, ou seja, se x, y e z são estados de M que verificam $x \rightarrow y$ e $y \rightarrow z$ então também $x \rightarrow z$. Portanto é válido a seguinte:

▷ **Proposição 3.1.1** ... A relação de acessibilidade (adiabática) \rightarrow é uma relação de pré-ordem em M , isto é, $\forall x, y, z \in M$:

$$x \rightarrow x \quad (\text{reflexividade})$$

$$x \rightarrow y \text{ e } y \rightarrow z \Rightarrow x \rightarrow z \quad (\text{transitividade}).$$

◁

▷ **Definição 3.1.2** ... Sejam x e y estados de um sistema M . Diz-se que x e y são **mútua-mente acessíveis**, e escreve-se $x \leftrightarrow y$, se $x \rightarrow y$ e $y \rightarrow x$.

◁

É claro que a relação de acessibilidade mútua \leftrightarrow é uma relação de equivalência.

▷ **Definição 3.1.3** ... Sejam M_1, M_2, \dots, M_n uma coleção finita de sistemas. Ao sistema $M = M_1 \times M_2 \times \dots \times M_n = \prod_{i=1}^n M_i$ chama-se o (sistema) **produto** dos sistemas M_1, M_2, \dots, M_n .

◁

Fisicamente, M é o sistema composto, constituído pelos subsistemas M_1, M_2, \dots, M_n , isolados termicamente uns dos outros, isto é, separados por paredes adiabáticas. Os subsistemas não necessitam de ser todos distintos, uma vez que está contemplada a hipótese de dois ou mais deles serem réplicas exactas. Como a notação sugere, o conjunto M é o produto cartesiano dos conjuntos M_1, M_2, \dots, M_n . Um estado $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ de M é interpretado como sendo o estado do sistema composto M , para o qual cada um dos subsistemas M_i está no estado x_i . De forma análoga, uma transição em M não é mais do que um n -uplo ordenado de transições, uma por cada um dos M_i . A quantidade de trabalho realizada por M ao longo de uma transição é a soma das quantidades de trabalho realizado por cada um dos M_i separadamente. Uma transição é adiabática, se nenhuma quantidade de calor for transferida com o exterior. Portanto, se $x = (x_1, \dots, x_n)$ e $y = (y_1, \dots, y_n)$ são estados de $M = \prod_{i=1}^n M_i$, que verificam $x_i \rightarrow y_i$ em M_i , para $i = 1, \dots, n$, então $x \rightarrow y$ em M e vice-versa.

▷ **Postulado 3.1.1 [A Primeira Lei da Termodinâmica]** ... Seja M um sistema termodinâmico. Então:

1. Dados x e y em M , existe um elemento z em M tal que $x \rightarrow z$ e $y \rightarrow z$. Por outras palavras, M é um conjunto dirigido relativamente à relação de pré-ordem \rightarrow ;
2. Está definida no gráfico da relação \rightarrow :

$$G = \{(x, y) \in M \times M : x \rightarrow y\}$$

uma função com valores reais $W(x, y)$, chamada **função trabalho adiabático** do sistema M , com a propriedade seguinte:

$$W(x, z) = W(x, y) + W(y, z), \quad \text{sempre que } x \rightarrow y \rightarrow z \quad (3.1.1)$$

3. Se $M = \prod_{i=1}^n M_i$ e se $x = (x_1, \dots, x_n)$ e $y = (y_1, \dots, y_n)$ são estados que satisfazem $x_i \rightarrow y_i$, para $i = 1, \dots, n$, então:

$$W(x, y) = \sum_{i=1}^n W_i(x_i, y_i) \quad (3.1.2)$$

onde W_i representa a função trabalho adiabático do sistema M_i .

◁

O significado físico do ponto 2. do postulado anterior é que a quantidade de trabalho realizado por um ou num sistema, ao longo de uma transição adiabática, do estado inicial x para o estado final y , é sempre a mesma e portanto tem sempre o mesmo valor $W(x, y)$. Esta afirmação é a que se encontra quase sempre nos livros de Termodinâmica como enunciado da primeira lei. O ponto 2., só por si próprio, não implica a existência da função energia interna, sendo por isso necessário complementá-lo com o ponto 1. do postulado, pois só assim é garantida a existência de um número suficiente de pares de estados ligados adiabaticamente. O ponto 3. do postulado garante a aditividade do trabalho para transições adiabáticas de sistemas compostos da forma $M = \prod_{i=1}^n M_i$, onde cada M_i efectua separadamente uma transição adiabática.

Supondo a veracidade da primeira lei da Termodinâmica, tal como está enunciada no postulado anterior, podemos agora provar o seguinte:

▷ **Teorema 3.1.1** ... Para cada sistema termodinâmico M , existe uma função com valores reais $U : M \rightarrow \mathbb{R}$, determinada a menos de uma constante aditiva, e chamada a **energia interna** do sistema M , que satisfaz a propriedade seguinte:

$$W(x, y) = U(x) - U(y), \quad \text{sempre que } x \rightarrow y \quad (3.1.3)$$

Se $M = \prod_{i=1}^n M_i$, então a função U do sistema M está relacionada com as funções U_i , de cada sistema M_i , através de:

$$U(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n U_i(x_i) + \text{constante} \quad (3.1.4)$$

Dem. Fixemos um qualquer elemento x_0 de M . Dado $x \in M$ vamos escolher $y \in M$ tal que $x_0 \rightarrow y$ e $x \rightarrow y$ (M é um conjunto dirigido) e definir:

$$U(x) = W(x, y) - W(x_0, y) \quad (3.1.5)$$

Vamos começar por mostrar que o membro direito de (3.1.5) não depende da escolha do y , e que portanto $U(x)$ está bem definida (a menos da adição de uma constante). Portanto queremos mostrar que $W(x, y) - W(x_0, y) = W(x, y') - W(x_0, y')$, para cada y e y' que satisfaçam $x_0 \rightarrow y$, $x \rightarrow y$, $x_0 \rightarrow y'$, $x \rightarrow y'$. Para provarmos isto, começamos por notar que, sendo M um conjunto dirigido, podemos encontrar $y'' \in M$ satisfazendo $y \rightarrow y''$ e $y' \rightarrow y''$. Agora

$$\begin{aligned} W(x, y'') - W(x_0, y'') &= \{W(x, y) + W(y, y'')\} - \{W(x_0, y) + W(y, y'')\} \\ &= W(x, y) - W(x_0, y) \end{aligned}$$

Da mesma forma:

$$W(x, y'') - W(x_0, y'') = W(x, y') - W(x_0, y')$$

e temos o resultado desejado.

A seguir vamos mostrar que a função $U(x)$ definida anteriormente, satisfaz a condição (3.1.3). Para isso vamos escolher $z \in M$ tal que $x_0 \rightarrow z$ e $y \rightarrow z$. Então por transitividade vamos ter também $x \rightarrow z$ e portanto:

$$\begin{aligned} U(x) &= W(x, z) - W(x_0, z) \\ &= W(x, y) + W(y, z) - W(x_0, z) \\ &= W(x, y) + U(y) \end{aligned}$$

como se pretendia. É óbvio que esta condição determina U a menos de uma constante aditiva.

Finalmente suponhamos que $M = \prod_{i=1}^n M_i$, e sejam $x = (x_1, \dots, x_n)$ e $y = (y_1, \dots, y_n)$ estados de M que satisfazem $x \rightarrow y$. Vamos escolher para cada i um estado z_i de M_i tal que $x_i \rightarrow z_i$ e $y_i \rightarrow z_i$. Então $x \rightarrow z$ e $y \rightarrow z$, onde $z = (z_1, \dots, z_n)$. Assim $W(x, z) = W(x, y) + W(y, z)$, isto é $W(x, y) = W(x, z) - W(y, z)$. Portanto, pelo ponto 3. do postulado 3.1.1, temos que:

$$\begin{aligned} W(x, y) &= \sum_{i=1}^n W_i(x_i, z_i) - \sum_{i=1}^n W_i(y_i, z_i) \\ &= \sum_{i=1}^n \{U_i(x_i) - U_i(z_i)\} - \sum_{i=1}^n \{U_i(y_i) - U_i(z_i)\} \\ &= \sum_{i=1}^n \{U_i(x_i) - U_i(y_i)\} \end{aligned}$$

e portanto:

$$U(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n U_i(x_i) + \text{constante}$$

◁.

Quando um sistema realiza uma transição adiabática do estado x para o estado y , ele realiza a seguinte quantidade de trabalho sobre o exterior:

$$W(x, y) = U(x) - U(y) = -\Delta U$$

No entanto, para transições não adiabáticas, a quantidade de trabalho realizada pelo sistema não é, em geral, igual a esse decréscimo da sua energia interna. Isso conduz-nos então à seguinte definição.

▷ **Definição 3.1.4** ... Chama-se **Calor** absorvido pelo sistema M , ao longo de uma transição de um estado x para um estado y , à quantidade:

$$\begin{aligned} Q &= W + \Delta U \\ &= W + (U(y) - U(x)) \end{aligned} \tag{3.1.6}$$

onde $\Delta U = U(y) - U(x)$ representa o acréscimo de energia interna e W a quantidade de trabalho realizado pelo sistema M sobre o exterior ao longo dessa transição.

◁

É claro que $Q = 0$ para todas as transições adiabáticas. Por outro lado, uma transição para a qual $Q = 0$ não é necessariamente adiabática, uma vez que um ganho de calor numa dada altura da transição pode ser exactamente compensado por uma perda de calor numa outra altura. A aditividade do trabalho e da energia interna para sistemas produtos, implicam a aditividade do calor.

3.2 A segunda Lei e a entropia empírica

Seguindo Carathéodory, vamos agora definir a noção de sistema simples.

▷ **Postulado 3.2.1 [Sistemas simples]** ... *Existe uma classe de sistemas termodinâmicos, chamados **sistemas simples**, com as seguintes propriedades:*

1. *Dados $x, y \in M$ então ou $x \rightarrow y$ ou $y \rightarrow x$ (ou ambos).*
2. *M tem uma estrutura natural de variedade diferenciável C^∞ conexa (sem bordo).*
3. *\rightarrow é uma relação fechada em M , isto é, o seu gráfico é fechado em $M \times M$.*
4. *As **classes de acessibilidade mútua** de M são subconjuntos conexos de M .*
5. *Existe um estado z de M tal que a função U definida em M por:*

$$U(x) = \begin{cases} W(x, z) & \text{se } x \rightarrow z \\ -W(z, x) & \text{caso contrário} \end{cases}$$

é C^∞ .

6. *Existe uma 1-forma diferencial $\omega \in \Omega^1(M)$, definida em M , chamada a **forma trabalho**, tal que as 1-formas diferenciais dU e ω são linearmente independentes, em cada ponto de M (em particular $\dim M \geq 2$).*
7. *$x \leftrightarrow y$ se e só se x e y puderem ser unidos por uma curva γ , C^∞ por pedaços em M , que é ψ -nula, isto é, $\psi(\dot{\gamma}) = 0$ sempre que $\dot{\gamma}$ exista, onde:*

$$\psi \stackrel{\text{def}}{=} \omega + dU \tag{3.2.1}$$

*é a chamada **forma calor**.*

◁

Para sistemas simples o ponto 1. substitui a condição mais fraca do ponto 1. do postulado 3.1.1. O ponto 3. requer que a relação de pré-ordem \rightarrow em M seja compatível com a topologia postulada no ponto 2.. A condição menos óbvia do ponto 4. é necessária de modo a podermos construir uma entropia empírica para M . É claro, pelo teorema 3.1.1, que a função $U(x)$ do ponto 5. pode ser identificada com a energia interna do sistema simples M . A escolha de z apenas vai afectar a constante aditiva arbitrária inevitavelmente presente na energia interna.

A interpretação física do ponto 7. do postulado anterior é obtida começando por notar que a curva C^∞ , γ em M , $t \rightarrow \gamma(t)$, definida num intervalo aberto em M , pode ser interpretada

como uma curva que representa uma transição quasi-estática de M , ou seja, uma transição que decorre de forma suficientemente lenta para que M permaneça sensivelmente sempre em equilíbrio termodinâmico, ao passar sucessivamente pelos estados de equilíbrio $\gamma(t)$, à medida que o tempo t avança. À medida que o tempo aumenta de t_1 para t_2 , o sistema simples M realiza a seguinte quantidade de trabalho mecânico:

$$W = \int_{\gamma} \omega = \int_{t_1}^{t_2} \omega(\dot{\gamma}(t)) dt \quad (3.2.2)$$

Esta é aliás a forma usual de definir a forma de trabalho ω , para a qual se usam muitas vezes os símbolos dW (Callen) ou δW (Abbott), de diferenciais “inexactas” (para exprimir que dW ou δW não é a diferencial de uma hipotética função W , como já referimos no capítulo anterior). Análogamente, a forma calor ψ , usualmente notada também por dQ ou δQ , tem a propriedade de que a quantidade de calor absorvida por M ao longo de γ , quando o tempo aumenta de t_1 para t_2 , é dada por:

$$Q = \int_{\gamma} \psi = \int_{t_1}^{t_2} \psi(\dot{\gamma}(t)) dt \quad (3.2.3)$$

Assim é claro que a transição quasi-estática γ de M será adiabática (isto é, não envolve qualquer perda ou ganho de calor, em qualquer instante) se e só se $\psi(\dot{\gamma}) = 0$ em todos os pontos de γ , isto é, se a curva γ é ψ -nula. Se $x = \gamma(t_1)$ e $y = \gamma(t_2)$, onde γ é uma curva ψ -nula, então claramente $x \rightarrow y$, uma vez que γ representa uma transição (quasi-estática) adiabática do estado x para o estado y . Como esta transição é reversível e a respectiva transição contrária é ela própria adiabática, vemos que $y \rightarrow x$ e portanto $x \leftrightarrow y$ como no ponto 5..

▷ **Definição 3.2.1** ... *Um sistema composto é um sistema produto da forma*

$$M = \prod_{i=1}^n M_i \quad (3.2.4)$$

onde $n > 1$, e cada um dos M_i são simples.

◁

Estamos agora em condições para enunciar a segunda lei da Termodinâmica de uma forma que se aplica quer a sistemas simples, quer a sistemas compostos.

▷ **Postulado 3.2.2 [Princípio de Carathéodory]** ...

1. *Seja M um sistema simples ou composto, x um qualquer estado de M e V uma qualquer vizinhança de x em M . Então existe sempre um estado y de M em V tal que $x \not\rightarrow y$.*
2. *Dado um estado x de um sistema simples M , existe sempre um estado $y \in M$ tal que $y \not\rightarrow x$.*
3. *Se M é um sistema simples com forma calor ψ , então existe uma curva C^∞ , γ em M , tal que $\psi(\dot{\gamma}) \geq 0$ para todos os pontos, e existem instantes $t_1 < t_2$ tais que $\gamma(t_2) \not\rightarrow \gamma(t_1)$.*

◁

Na realidade, na sua forma tradicional, o Princípio de Carathéodory consiste apenas na condição 1.. No entanto deve ser suplementado pela condição 2. de modo a ser possível construir uma entropia empírica suave, para cada sistema simples M . A condição 3. é necessária para assegurar que um ganho quase-estático de calor conduz a um aumento da entropia e portanto que todas as temperaturas absolutas vão ser positivas, como veremos mais à frente.

O uso de condições suplementares pode ser evitado se, em vez do postulado 3.2.2, usarmos o postulado seguinte, mais simples embora mais forte.

▷ **Postulado 3.2.3 [Princípio de Kelvin]** ... *Seja $M = \prod_{i=1}^n M_i$, $n \geq 1$, um sistema composto - todos os M_i são simples - e designemos por $\pi_i : M \rightarrow M_i$ a projecção no i -ésimo factor. Seja γ uma curva C^∞ em M , na qual $\pi_i^* \psi_i(\dot{\gamma}) > 0$ para todos os i , onde ψ_i é a forma calor de M_i .*

Então $\gamma(t_2) \not\rightarrow \gamma(t_1)$ sempre que $t_1 < t_2$.

◁

Não é difícil ver que o postulado anterior é apenas uma versão abstracta do Princípio de Kelvin que não admite a existência de máquinas perpétuas do segundo tipo: “*É impossível construir um motor que, operando num ciclo, efectue, sem qualquer outro efeito, extracção de calor de um reservatório com produção de uma quantidade de trabalho equivalente*”.

De facto, suponhamos que o postulado 3.2.3 não é válido. Isto significa que existe um sistema $M = \prod_{i=1}^n M_i$ e uma curva γ , em M , que satisfaz $\pi_i^* \psi_i(\dot{\gamma}) > 0$ para todo i , e ainda um par de números reais t_1 e t_2 tais que $t_1 < t_2$ e $\gamma(t_2) \rightarrow \gamma(t_1)$. À medida que t varia de t_1 a t_2 , o ponto $\gamma(t)$ descreve uma transição reversível de M , do estado $\gamma(t_1)$ ao estado $\gamma(t_2)$. Durante essa transição cada M_i move-se reversivelmente ao longo dos estados $\gamma_i(t) = \pi_i\{\gamma(t)\}$. Uma vez que $\psi_i(\dot{\gamma}_i) = \pi_i^*(\psi_i(\dot{\gamma})) > 0$, concluímos que cada componente simples de M absorve constantemente calor durante esta transição reversível. Tendo concluído esta transição reversível de $\gamma(t_1)$ a $\gamma(t_2)$, o sistema M pode agora retroceder de $\gamma(t_2)$ a $\gamma(t_1)$ através de uma transição adiabática. O resultado final é portanto uma transição de M , ao longo de um ciclo, no qual o calor absorvido durante a fase quase-estática é completamente convertido em trabalho mecânico. Por outras palavras acabamos de construir uma máquina de movimento perpétuo do segundo tipo cujo enunciado de Kelvin para a segunda lei impede que exista.

Uma vez que o postulado 3.2.3 implica claramente o postulado 3.2.2, vamos basear todas as nossas próximas conclusões no postulado 3.2.3. De facto, como veremos adiante (teorema 3.2.3), estes dois princípios são equivalentes sendo portanto uma questão de gosto pessoal o uso de um ou de outro.

O teorema seguinte, àcerca da integrabilidade local das formas de Pfaff, é usado na abordagem de Carathéodory à termodinâmica. A natureza local deste teorema implica que a prova de Carathéodory sobre a existência de uma entropia e de uma temperatura absoluta (globais) esteja incompleta. A demonstração será feita no apêndice 3.6.

▷ **Teorema 3.2.1** ... *Seja M uma variedade diferenciável C^∞ (de dimensão finita e sem bordo), e $\psi \in \Omega^1(M)$ uma 1-forma diferencial C^∞ em M , que nunca se anula. Então as condições seguintes são equivalentes:*

1. Dado $x \in M$, existe uma vizinhança aberta V de x , em M , tal que qualquer vizinhança W de x , em V , contém um ponto y que não pode ser unido a x por um caminho γ , em V , C^∞ por pedaços, que satisfaz:

$$\psi\{\dot{\gamma}(t)\} = 0, \quad (3.2.5)$$

sempre que $\dot{\gamma}$ estiver definida.

2.

$$\psi \wedge d\psi = 0 \quad (3.2.6)$$

3. Dado $x \in M$, existe uma vizinhança aberta V de x , em M , tal que a restrição $\psi|_V$ de ψ a V é da forma

$$\psi|_V = f dg \quad (3.2.7)$$

onde $f, g \in C^\infty(V)$.

◁

▷ **Definição 3.2.2** ... 1. Se M é um sistema simples, então uma **entropia empírica local** para M , é uma função C^∞ com valores reais, s_V , definida num aberto $V \subseteq M$ com a propriedade de que, para estados x e y em V , $s_V(x) \leq s_V(y) \Leftrightarrow x \rightarrow y$.

2. Se M é um sistema simples, então uma **entropia empírica global** para M , é uma função C^∞ com valores reais, S , definida em M com a propriedade de que $S(x) \leq S(y) \Leftrightarrow x \rightarrow y$, $\forall x, y \in M$.

◁

O que pretendemos agora mostrar, e que é exactamente o conteúdo da segunda lei, é que existem funções C^∞ , λ e S , definidas em M , tais que:

$$\psi = \lambda dS \quad (3.2.8)$$

onde S é uma **entropia empírica** C^∞ para M e λ é sempre positiva. No entanto, de acordo com o teorema 3.2.1, e como já referimos, apenas podemos garantir a existência local de tais funções. Nada nos garante que, na ausência de quaisquer outras informações, essa existência seja global. Poderíamos pensar que tal iria acontecer se a variedade M fosse topologicamente suficientemente simples, por exemplo simplesmente conexa. Tal não acontece como mostra o seguinte exemplo, em que M é contráctil.

▷ **Exemplo 3.2.1** ... Seja M o plano \mathbb{R}^2 , e seja ψ a 1-forma diferencial:

$$\psi = y^3(1-y)^2 dx + [y^3 - 2(1-y)^2] dy \quad (3.2.9)$$

Então ψ é sempre diferente de zero e satisfaz obviamente a condição do ponto 2. do teorema 3.2.1, isto é, $\psi \wedge d\psi = 0$. No entanto, as funções f e g não existem definidas globalmente em M , mas apenas localmente. Com efeito, suponhamos que $\psi = f dg$, onde f e g são funções C^∞ , definidas no plano. Então para $0 < y < 1$, g deverá ser da forma:

$$g(x, y) = h \left(x + \frac{1}{y^2} + \frac{1}{1-y} \right)$$

onde h é uma função C^∞ de uma variável real. A função f é portanto dada, nessa mesma faixa, por:

$$f(x, y)h' \left(x + \frac{1}{y^2} + \frac{1}{1-y} \right) = y^3(1-y)^2$$

Uma vez que f é contínua e sempre diferente de zero, temos que:

$$f(x, y) \rightarrow f(x, 0) \neq 0 \quad \text{quando } y \rightarrow 0 \quad \text{por valores superiores}$$

e:

$$f(x, y) \rightarrow f(x, 1) \neq 0 \quad \text{quando } y \rightarrow 1 \quad \text{por valores inferiores}$$

Consequentemente $t^{3/2}h'(t)$ e $t^2h'(t)$ têm ambos que tender para limites finitos diferentes de zero, quando $t \rightarrow \infty$, o que é impossível.

◁

O que pretendemos mostrar de seguida é que a existência de uma entropia empírica contínua e a existência de factores de integração locais para ψ implicam a existência de um factor de integração global, convertendo ψ na diferencial de uma entropia empírica (diferenciável). O argumento usado não usa o conceito da temperatura. No entanto, se assumirmos que existe uma escala de temperatura empírica, estes resultados fornecem o ponto de partida necessário para os argumentos usuais que levam à existência de uma entropia própria e de uma escala de temperatura absoluta. Uma vantagem desta aproximação é a de que não vai ser necessária nenhuma prova separada do princípio do crescimento da entropia uma vez que a verdadeira entropia é uma função estritamente crescente da entropia empírica obtida aqui.

Começemos por ver que, sob determinadas hipóteses adicionais, existe uma entropia empírica (global) contínua.

Já foi visto que a relação de acessibilidade mútua é uma relação de equivalência em M . Vamos chamar às correspondentes classes de equivalência **classes de acessibilidade mútua**, e vamos representar por $\Sigma = M/\leftrightarrow$, o conjunto formado por todas essas classes. Consideremos ainda a projecção natural $\pi : M \rightarrow \Sigma$, que associa a cada estado de M a única classe de acessibilidade mútua, $\pi(x)$, à qual pertence x . Então \rightarrow passa ao quociente para induzir uma relação de ordem em Σ , que, para simplificar a notação, vamos também representar por \rightarrow . Esta relação fica definida, sem ambiguidade, por:

$$\pi(x) \rightarrow \pi(y) \Leftrightarrow x \rightarrow y$$

Vamos agora supôr que a relação de pré-ordem \rightarrow , em M , satisfaz as seguintes quatro condições:

1. $\forall x, y \in M$ então $x \rightarrow y$ ou $y \rightarrow x$.
2. Se $x, y \in M$ e $x \not\rightarrow y$, então existe uma vizinhança V de x e uma vizinhança W de y tal que:

$$x' \in V, \quad \text{e} \quad y' \in W \quad \Rightarrow \quad x' \not\rightarrow y'.$$

3. $\forall x \in M$ existe um $y \in M$ tal que $x \not\rightarrow y$.

4. $\forall x \in M$ existe um $y \in M$ tal que $y \not\rightarrow x$.

A condição 1, que é bastante razoável para sistemas do tipo dos considerados, garante que Σ é um conjunto totalmente ordenado para a relação \rightarrow . A condição 2 é apenas uma condição de continuidade relacionando a relação de pré-ordem \rightarrow com a topologia de M . Traduz o facto de que \rightarrow é uma relação fechada em M . As condições 3 e 4 indicam-nos respectivamente que não existe nem máximo nem mínimo em M e conseqüentemente Σ não vai ter nem supremo nem ínfimo e portanto, em particular, Σ vai ser um conjunto infinito. Estas duas últimas condições têm como consequência física que M não vai ter nenhum estado com entropia máxima nem nenhum estado com entropia mínima.

Vamos agora mostrar que as condições 1,2,3 e 4 implicam a existência de uma entropia empírica, global e contínua em M .

Seja τ a topologia de ordem em Σ , isto é a topologia menos fina em Σ para a qual a relação \rightarrow é fechada, e seja τ' a topologia quociente em Σ , isto é a topologia mais fina em Σ para a qual a projecção natural $\pi : M \rightarrow \Sigma$ é contínua. Concluimos a partir da condição 2 que τ é mais fraca que τ' , ou seja a aplicação identidade

$$\iota : (\Sigma, \tau') \rightarrow (\Sigma, \tau)$$

é contínua. Assim (Σ, τ) é a imagem de M , um espaço conexo separável, pela aplicação $\iota \circ \pi$, o que implica que (Σ, τ) é também conexo e separável. Como Σ é um conjunto infinito totalmente ordenado sem supremo nem ínfimo e como τ é uma topologia de ordem, resulta que existe um homeomorfismo h , que preserva a ordem, de (Σ, τ) num intervalo aberto de \mathbb{R} , que podemos supôr ser, por exemplo, o intervalo $]0, \infty[$. Definindo

$$\sigma = h \circ \iota \circ \pi : M \rightarrow]0, \infty[$$

vemos que σ é uma entropia empírica global contínua em M .

Vamos agora mostrar que, sob as hipóteses atrás referidas, M admite também uma entropia empírica global C^∞ .

▷ **Teorema 3.2.2** ... A 1-forma calor ψ de um sistema simples M pode sempre ser escrita na forma $\psi = \lambda dS$, onde $\lambda \in C^\infty(M)$ é (estritamente) positiva e $S \in C^\infty(M)$ é uma entropia empírica C^∞ definida em M .

Dem. A demonstração vai ser subdividida em duas partes: (i). primeiro vamos mostrar a existência de entropias empíricas locais C^∞ e (ii). finalmente, faremos a construção de uma entropia empírica global C^∞ .

(i). Passemos então à primeira parte da demonstração. A partir de agora vamos assumir que o espaço separável conexo M é uma variedade diferenciável C^∞ de dimensão finita sem bordo. Nesta parte da demonstração vamos deduzir, a partir da primeira e segunda lei da termodinâmica e de alguns dados suplementares, que existe uma cobertura por abertos \mathcal{V} de M , tal que, em cada elemento V de \mathcal{V} , vai estar definida uma entropia empírica local C^∞ , s_V , cuja diferencial nunca se anula. Em particular as classes de acessibilidade mútua são subvariedades de M , C^∞ , de codimensão 1.

Já vimos anteriormente que uma transição de um sistema M diz-se reversível se se processa de forma tão lenta que, em cada momento, o sistema está em equilíbrio termodinâmico. Vimos ainda que qualquer transição reversível de um sistema M pode ser representada por uma curva C^∞ , $\gamma : [0, 1] \rightarrow M$, e também que:

(A). “*Existe uma 1-forma diferencial C^∞ , $\psi = dU + \omega$ em $\Omega^1(M)$, a **forma calor**, que nunca se anula e que tem a a propriedade seguinte: uma curva C^∞ por pedaços, γ em M , representa uma possível transição adiabática reversível de M se e só se $\psi(\dot{\gamma}(t)) = 0$, sempre que $\dot{\gamma}$ exista*”.

(B). “*Dado um qualquer ponto $x \in M$ e uma vizinhança V de x em M , existe um ponto $y \in V \subset M$ tal que $x \not\leftrightarrow y$* .”

Esta última condição (B)., que é a versão de Carathéodory da segunda lei, implica que cada ponto $x \in M$ satisfaz uma das duas condições mutuamente exclusivas:

(C). “*Toda a vizinhança de x contém pontos y tais que $x \not\leftrightarrow y$ e pontos z tais que $z \not\leftrightarrow x$* ”.

ou:

(D). “ *x tem uma vizinhança que consiste apenas de pontos y que satisfazem $y \rightarrow x$* ”.

Dizemos que os pontos são do tipo C ou D, consoante verificam (C). ou (D)., respectivamente. Por razões técnicas vamos ainda assumir que:

(E). “*As classes de acessibilidade mútua são subconjuntos conexos de M* ”.

Notemos agora que, como consequência imediata de (B). e (A)., a 1-forma calor ψ satisfaz a condição (3.6.1) do teorema 3.2.1. Portanto vai satisfazer a condição (3.6.3) do mesmo teorema, ou seja, dado $x \in M$, vai existir uma vizinhança aberta V de x em M tal que

$$\psi|_V = \lambda_V ds_V$$

onde λ_V e s_V são funções C^∞ em V . Como ds_V é sempre não nula em V , podemos supôr, sem perda de generalidade, que existe um sistema de coordenadas locais em M , (x_1, \dots, x_n) , definido em V tal que $x_n = s_V$ e todos os pontos de V são representados neste sistema por pontos da bola aberta:

$$x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 \leq 1$$

cujo centro correponde ao ponto x .

Se y e z são pontos de V tais que $s_V(y) = s_V(z)$ então é óbvio que y e z podem ser unidos por uma curva C^∞ , γ , em V na qual s_V é constante e portanto, como $\psi|_V = \lambda_V ds_V$, onde $\psi(\dot{\gamma}) \equiv 0$, resulta do ponto (A). que esta curva e a sua inversa correspondem ambas a possíveis transições adiabáticas de M . Assim $y \leftrightarrow z$ e portanto $\sigma(y) = \sigma(z)$, onde σ representa a entropia empírica contínua atrás construída. Logo $\sigma(y) = f\{s_V(y)\}$ para $y \in V$, onde f é uma função real contínua definida no intervalo aberto $] - 1, 1[$ (recordemos que, no sistema de coordenadas escolhido, $s_V = x_n$ e $-1 \leq x_n \leq 1$).

Resulta então do ponto (B). que a função f não pode ter nenhum mínimo local, ou seja não existe nenhum ponto $s_0 \in] - 1, 1[$ tal que $f(s) \geq f(s_0)$ para todo s pertencente a alguma vizinhança $]s_0 - \delta, s_0 + \delta[$ de s_0 em $] - 1, 1[$. De facto, suponhamos que existia um tal s_0 , e seja x_0 um ponto de V para o qual $s_V(x_0) = s_0$. Então todo o ponto da vizinhança $s_V^{-1}]s_0 - \delta, s_0 + \delta[$ de x_0 é acessível a partir de x_0 (note-se que σ é uma entropia empírica) o que contradiz o ponto (B)..

Como f não tem mínimo local, resulta que ou:

(F). “ f é estritamente monótona”.

ou:

(G). “ f tem um máximo ξ em $] - 1, 1[$, é estritamente crescente em $] - 1, \xi]$ e estritamente decrescente em $[\xi, 1[$ ”.

Suponhamos então que (F). não se verifica. Seja Δ o triângulo aberto

$$\Delta = \{(s, t) \in \mathbb{R}^2 : -1 < s < t < 1\}.$$

Consideremos a função contínua com valores reais F definida em Δ por:

$$F(s, t) = f(t) - f(s).$$

Como f não é estritamente monótona, a função F toma, quer valores positivos quer valores negativos. Portanto anula-se em algum ponto do espaço conexo Δ , ou seja existem s_1 e s_2 tais que

$$-1 < s_1 < s_2 < 1, f(s_1) = f(s_2).$$

Como f não tem nenhum mínimo local no intervalo aberto $]s_1, s_2[$, concluímos que f atinge o seu supremo no intervalo fechado $[s_1, s_2]$, num ponto ξ interior a esse intervalo. Então é claro que f tem um máximo local em ξ . Além disso, f é estritamente crescente em $] - 1, \xi]$ porque, caso contrário era possível encontrar s' e s'' tais que

$$-1 < s' < s'' \leq \xi, f(s') \geq f(s'').$$

Assim o ínfimo de f em $[s', \xi]$ seria atingido num ponto interior, o qual seria então um mínimo local de f . Da mesma forma mostramos que f é estritamente decrescente em $[\xi, 1[$, e portanto verifica-se a condição (G)..

Portanto existe uma cobertura por abertos \mathcal{V} , de M , e para cada $V \in \mathcal{V}$ uma função C^∞ , s_V definida em V sem pontos críticos e tal que:

$$\sigma|_V = f \circ s_V$$

onde f é uma função contínua que satisfaz uma das duas condições (F). ou (G)., anteriores. Notamos que se a condição (F). for válida então todos os pontos de V são do tipo C, enquanto que se for válida a condição (G). todos os pontos y de V , para os quais $\sigma(y) = \xi$, são agora do tipo D e os restantes do tipo C.

O próximo passo consiste então em provar que não existem pontos do tipo D e que portanto a condição (F). é válida para cada $V \in \mathcal{V}$. Mudando o sinal de s_V , se for necessário, podemos supor que f é uma função estritamente crescente e portanto que s_V é uma entropia local C^∞ definida em V .

Vamos então mostrar que não podem existir pontos do tipo D.

Seja x um ponto arbitrário de M , \mathcal{A}_x a classe de acessibilidade mútua a que pertence x . Vamos agora mostrar que os pontos de \mathcal{A}_x ou são todos de tipo C ou todos de tipo D. Seja \mathcal{A}_x^C o conjunto dos pontos de \mathcal{A}_x de tipo C, e \mathcal{A}_x^D o conjunto dos pontos de tipo D em \mathcal{A}_x . Então \mathcal{A}_x é união disjunta de \mathcal{A}_x^C e \mathcal{A}_x^D . Mas \mathcal{A}_x^C e \mathcal{A}_x^D são ambos subconjuntos abertos de \mathcal{A}_x . Logo a família $\mathcal{A}_x \cap \mathcal{V}$ de todos os conjuntos da forma $\mathcal{A}_x \cap V$, para $V \in \mathcal{V}$, é uma cobertura de \mathcal{A}_x por abertos, e cada conjunto de $\mathcal{A}_x \cap \mathcal{V}$ ou é constituído exclusivamente por pontos do tipo C

ou por pontos do tipo D. Como \mathcal{A}_x é um conjunto conexo, concluímos que um dos conjuntos \mathcal{A}_x^C ou \mathcal{A}_x^D , tem que ser vazio.

Suponhamos agora que x é um ponto do tipo D. Então, como acabamos de ver, \mathcal{A}_x é constituído apenas por pontos do tipo D. Consideremos agora o subconjunto M_x de M , não vazio, formado por todos os pontos y que verificam $y \rightarrow x$. Resulta da condição 2 que M_x é um subconjunto fechado de M ; mas é também um subconjunto aberto de M . Para mostrarmos isto, suponhamos que $y \in M_x$. Então ou $x \not\rightarrow y$, caso em que resulta da condio 2 que existe uma vizinhança de y constituída apenas por pontos inacessíveis a partir de x , ou $y \leftrightarrow x$, caso em que y é do tipo D e portanto vai existir uma vizinhança de y constituída apenas por pontos a partir dos quais y e portanto x são acessíveis. Como M é conexo resulta que $M_x = M$, ou seja, $y \rightarrow x, \forall y \in M$. Mas isto contradiz a condição 3. Concluímos então que não vão existir pontos do tipo D, o que termina a prova da primeira parte da demonstração.

(ii). Passemos agora à segunda parte da demonstração, onde iremos construir uma entropia empírica global diferenciável.

Em primeiro lugar vamos mostrar que existe em $]0, \infty[$ uma estrutura C^∞ diferenciável \mathcal{D}' , que difere em geral da estrutura usual \mathcal{D} , relativamente à qual σ é uma submersão C^∞ de M sobre a variedade diferenciável $\{]0, \infty[, \mathcal{D}'\}$. Uma vez que duas quaisquer estruturas diferenciáveis em $]0, \infty[$ são equivalentes, seremos então capazes de construir uma entropia global C^∞ , S definida em M sem pontos críticos.

Para qualquer conjunto V de \mathcal{V} , o conjunto $\sigma(V)$ é um intervalo aberto I , uma vez que é a imagem do intervalo aberto $] - 1, 1[$ pela função contínua estritamente crescente f , que está associada a V . Como \mathcal{V} é uma cobertura por abertos de M , segue que o conjunto \mathcal{I} formado por esses intervalos I , constitui uma cobertura por abertos de $]0, \infty[$. Para cada $I \in \mathcal{I}$ vamos escolher $V \in \mathcal{V}$ tal que $\sigma(V) = I$ e vamos definir s_I como sendo a única entropia empírica local definida em $\sigma^{-1}(I)$ tal que $s_I|_V = s_V$. Por definição s_I é C^∞ em V . O que iremos agora mostrar é que s_I é C^∞ em $\sigma^{-1}(I)$.

Seja t um ponto de I , e E o conjunto de todos os pontos x de $\sigma^{-1}(t)$ tais que s_I é C^∞ nalguma vizinhança de x em $\sigma^{-1}(I)$. Como $V \cap \sigma^{-1}(t) \neq \emptyset$, E é não vazio e E é um subconjunto aberto de $\sigma^{-1}(t)$ por definição. Também vai ser um subconjunto fechado de $\sigma^{-1}(t)$. Para mostrarmos esta última afirmação, consideremos $x \in \overline{E}$ e uma vizinhança W de x em \mathcal{V} . Então, uma vez que s_I e s_W são ambas entropias empíricas locais em $W \cap \sigma^{-1}$, segue que $s_I(y) = F\{s_W(y)\}$ para $y \in W \cap \sigma^{-1}(I)$, onde F é uma função estritamente crescente definida no intervalo aberto $s_W\{W \cap \sigma^{-1}(I)\}$. Mas $x \in \overline{E}$ e logo W contem um ponto y de E . Assim s_I é C^∞ nalguma vizinhança de y em $W \cap \sigma^{-1}(I)$. Segue que F é C^∞ num intervalo aberto J que contem os pontos que verificam $s_W(x) = s_W(y)$. Portanto s_I é C^∞ na vizinhança aberta $s_W^{-1}(J)$ de x em $\sigma^{-1}(I)$ e logo $x \in E$. Portanto concluímos que E é um subconjunto não vazio aberto e fechado do subespaço $\sigma^{-1}(t)$ de M . Mas $\sigma^{-1}(t)$ é uma classe de acessibilidade mútua e portanto é um conjunto conexo, pela hipótese (E).. Consequentemente $E = \sigma^{-1}(t)$, ou seja, s_I é C^∞ numa vizinhança de cada ponto de $\sigma^{-1}(t)$. Como t era um ponto arbitrário de I , segue que s_I é uma função C^∞ definida em $\sigma^{-1}(I)$.

Como s_I é uma entropia empírica local C^∞ definida em $\sigma^{-1}(I)$, resulta que $s_I(x) = \varphi_I\{\sigma(x)\}$ para $x \in \sigma^{-1}(I)$, onde φ_I é uma função contínua estritamente crescente definida em I . Se I e J pertencerem a \mathcal{I} e $I \cap J \neq \emptyset$, então s_I e s_J são ambas C^∞ em $\sigma^{-1}(I \cap J)$. Consequentemente $\varphi_J \circ (\varphi_I|_{I \cap J})^{-1}$ é uma função contínua estritamente crescente C^∞ definida em $\varphi_I(I \cap J)$. Segue então que a família de cartas locais $\{I, \varphi_I\}_{I \in \mathcal{I}}$ constituem um atlas para uma estrutura diferenciável

C^∞ , \mathcal{D}' em $]0, \infty[$ e σ é uma aplicação C^∞ de M na variedade diferenciável $\{]0, \infty[, \mathcal{D}'\}$.

A seguir vamos construir um difeomorfismo g , que preserva a ordem, de $\{]0, \infty[, \mathcal{D}'\}$ em $\{]0, \infty[, \mathcal{D}\}$. Seja $\{f_\alpha\}_{\alpha \in A}$ uma partição C^∞ da unidade, na variedade $\{]0, \infty[, \mathcal{D}'\}$, subordinada à cobertura por abertos \mathcal{I} de $]0, \infty[$. Para cada $\alpha \in A$, escolhamos um intervalo I_α de \mathcal{I} , contendo o suporte de f_α e escrevemos $\varphi_{I_\alpha} = \varphi_\alpha$. Agora $]0, \infty[$ é uma variedade de dimensão 1 e portanto toda a 1-forma diferencial em $\{]0, \infty[, \mathcal{D}'\}$ é fechada. Mais, $]0, \infty[$ é contráctil, e portanto toda a 1-forma fechada em $\{]0, \infty[, \mathcal{D}'\}$ é exacta. Assim toda a 1-forma C^∞ em $\{]0, \infty[, \mathcal{D}'\}$ é exacta. Em particular, vai existir uma função g_0 em $\{]0, \infty[, \mathcal{D}'\}$ tal que:

$$\sum_{\alpha \in A} f_\alpha d\varphi_\alpha = dg_0.$$

Uma vez que cada φ_α é uma função estritamente crescente, resulta que g_0 é também uma função estritamente crescente, e claramente g_0 é um difeomorfismo de $\{]0, \infty[, \mathcal{D}'\}$ num intervalo aberto de números reais com a sua estrutura diferenciável usual. Compondo g_0 com qualquer difeomorfismo que preserve a ordem em $\{]0, \infty[, \mathcal{D}'\}$, vamos obter uma função estritamente crescente g , que é um difeomorfismo (C^∞) de $\{]0, \infty[, \mathcal{D}'\}$ em $\{]0, \infty[, \mathcal{D}\}$.

Uma vez que g é uma função estritamente crescente resulta que a aplicação C^∞ , $S = g \circ \sigma$ de M em $\{]0, \infty[, \mathcal{D}\}$ é uma entropia empírica global C^∞ em M . Mais, S não tem pontos críticos, ou seja dS nunca se anula. De facto, S pode ser expressa em cada conjunto V da cobertura de abertos \mathcal{V} de M como uma função C^∞ estritamente crescente da correspondente entropia empírica local C^∞ , s_V , e ds_V nunca se anula em V . Resulta da condição (A), que $\psi = \lambda dS$, onde λ é uma função definida em M , C^∞ , que nunca se anula, cuja inversa é portanto um factor de integração global de ψ .

◁

▷ **Teorema 3.2.3** ... *O Princípio de Carathéodory e de Kelvin são equivalentes.*

Dem. É imediato que o princípio de de Kelvin 3.2.3 implica o princípio de Carathéodory 3.2.2.

Suponhamos agora que o princípio de de Kelvin 3.2.3 não se verifica. Então para algum sistema simples ou composto $M = \prod_{i=1}^n M_i$, é possível encontrar uma curva C^∞ , γ em M , tal que $\pi_i^* \psi_i(\dot{\gamma}) > 0, \forall i$, e um par de números reais t_1 e t_2 tais que $t_1 < t_2$ e $\gamma(t_2) \rightarrow \gamma(t_1)$. Então $\psi_i(\dot{\gamma}_i) > 0$ para cada i , onde $\gamma_i = \pi_i \circ \gamma$ é a projecção da curva γ em M_i . Mas $\psi_i = \lambda_i ds_i$ pelo teorema anterior, onde $\lambda_i > 0$ e s_i é a entropia empírica para M_i . Portanto temos que $ds_i(\dot{\gamma}_i) = \frac{d}{dt} [s_i\{\gamma_i(t)\}] > 0$, logo $s_i\{\gamma_i(t_1)\} < s_i\{\gamma_i(t_2)\}$, sempre que $t_1 < t_2$. Consequentemente $\gamma_i(t_2) \not\rightarrow \gamma_i(t_1)$ uma vez que s_i é uma entropia empírica para M_i . Assim os estados $x = (x_1, \dots, x_n) = \gamma(t_2)$ e $z = (z_1, \dots, z_n) = \gamma(t_1)$ de M satisfazem $x_i \not\rightarrow z_i$, para cada i , apesar de $x \rightarrow z$. Seja $V = V_1 \times \dots \times V_n$ onde V_i é uma vizinhança de x_i em M_i que consiste de todos os y_i tais que $z_i \rightarrow y_i$. Então $z \rightarrow y$ para algum $y \in V$. Como $x \rightarrow z$, resulta que $x \rightarrow y$ para todo o y na vizinhança V de x em M , o que contradiz o Princípio de Carathéodory.

◁

3.3 A lei zero e a temperatura empírica

Sejam M e N sistemas simples, x um estado de M e y um estado de N . Então o par ordenado (x, y) é um estado do sistema produto $M \times N$. Suponhamos agora que o sistema $M \times N$, inicialmente no estado (x, y) , realiza uma transição adiabática no decurso da qual a barreira entre M e N é tornada diatérmica, de modo a permitir trocas de calor, e depois é reposta na sua condição adiabática original, após ter deixado de existir fluxo de calor.

▷ **Definição 3.3.1** ... Diz-se que os sistemas simples M e N , relativamente aos seus estados iniciais x e y , estão em **equilíbrio térmico** ou estão **à mesma temperatura**, e escreve-se $x \sim y$, quando, após uma transição do tipo atrás descrito, o estado final do sistema $M \times N$ continua a ser (x, y) .

◁

Vemos de imediato que a relação \sim é simétrica e a Lei Zero da Termodinâmica vai garantir que também é reflexiva e transitiva e portanto é uma relação de equivalência definida no conjunto dos estados de sistemas simples.

▷ **Postulado 3.3.1 (A Lei Zero)** ... A relação \sim é uma relação de equivalência nos estados dos sistemas simples.

◁

▷ **Definição 3.3.2** ... Às classes de equivalência de \sim , chamam-se **classes de equilíbrio térmico**. Chamam-se **isotérmicas** de M às classes de equivalência da restrição da relação \sim aos estados do sistema simples M .

◁

Assim dois estados de M têm a mesma temperatura se e só se pertencem à mesma isotérmica de M , enquanto que um estado x de um sistema simples M tem a mesma temperatura que um estado y de um outro sistema simples N , se e só se x e y pertencem à mesma classe de equilíbrio térmico.

Uma vez que não estamos a assumir que todo o sistema simples possa atingir todas as temperaturas, ou seja que tenha estados em cada classe de equilíbrio térmico, nem sempre é possível, para um dado sistema simples M , estar em equilíbrio térmico com outro sistema simples N .

▷ **Definição 3.3.3** ... Dois sistemas simples M e N dizem-se **compatíveis** se existir um estado $x \in M$ e um estado $y \in N$, tais que $x \sim y$. Caso contrário os sistemas dizem-se **incompatíveis**. Três ou mais sistemas simples dizem-se **mutuamente compatíveis** se existir uma classe de equilíbrio térmico que contenha um estado de cada.

◁

A Lei Zero, tal como está enunciada, não é suficiente para garantir a existência de uma **escala de temperatura empírica**, isto é, de uma correspondência biunívoca entre as classes de equilíbrio térmico e o conjunto dos números reais. Para tal vamos suplementá-la com algumas noções auxiliares que envolvem um tipo especial de sistemas simples a que vamos chamar **termómetros**. Quando uma escala de temperatura empírica fôr finalmente construída, resultará que um termómetro M terá a propriedade de que a temperatura (empírica) será uma função suave definida em M sem pontos críticos. Em particular as isotérmicas de M são subvariedades de M de codimensão 1.

De seguida vamos usar frequentemente a noção de **soma $M+N$, de dois sistemas simples compatíveis M e N** . Trata-se de uma composição dos sistemas M e N , à semelhança do que era feito com o produto $M \times N$, mas difere deste último porque a barreira que separa M e N é diatérmica. Assim M e N podem trocar calor livremente e portanto as suas temperaturas são iguais para todos os estados de equilíbrio do sistema $M+N$. Mais formalmente, os estados do sistema $M+N$ constituem o subconjunto de $M \times N$ definido por:

$$M+N \stackrel{\text{def}}{=} \{(x,y) \in M \times N : x \sim y\} \quad (3.3.1)$$

As transições adiabáticas de $M+N$ podem também ser identificadas com um subconjunto de transições adiabáticas de $M \times N$ - a uma dada transição adiabática de $M+N$ associamos a transição adiabática de $M \times N$ obtida da seguinte forma: primeiro transformamos a barreira adiabática de $M \times N$ em diatérmica, de modo a transformar o sistema em $M+N$, depois deixamos que $M+N$ realize a transição adiabática dada, e finalmente, tornamos de novo a barreira adiabática, de modo a voltarmos de $M+N$ para $M \times N$.

Como é suposto que a energia necessária para transformar uma barreira adiabática em diatérmica, e vice-versa, é negligenciável, deduzimos a partir da primeira lei, que a energia interna U de $M+N$ é a restrição a $M+N$ da energia interna de $M \times N$, isto é:

$$U(x,y) = U_M(x) + U_N(y) + \text{constante}, \quad (x,y) \in M+N \quad (3.3.2)$$

onde U_M e U_N são as energias internas de M e N respectivamente.

A razão porque é necessário introduzir a noção de termómetro é porque, em geral a soma de dois sistemas simples não é um sistema simples. Um termómetro é essencialmente um sistema simples que, ao ser considerado na soma com outro sistema simples, permite obter ainda um sistema simples.

▷ **Postulado 3.3.2 [Termómetros]** ... *Existe uma classe de sistemas simples a que chamamos **termómetros** com as seguintes propriedades:*

1. *Se M é um sistema simples e N é um termómetro compatível com M , então*

$$M+N = \{(x,y) \in M \times N : x \sim y\}$$

é uma subvariedade conexa fechada C^∞ de $M \times N$, de codimensão 1, com a propriedade de que a restrição a $M+N$ da projecção $\pi_M : M \times N \rightarrow M$, é uma submersão. Em particular as isotérmicas de N são subvariedades fechadas de N de codimensão 1. A soma $M+N$ é um sistema simples, cuja função trabalho adiabático e forma trabalho são dadas por:

$$W_{M+N}(x_1, y_1; x_2, y_2) = W_M(x_1, x_2) + W_N(y_1, y_2),$$

$$\omega_{M+N} = (\pi_M^* \omega_M + \pi_N^* \omega_N)|_{M+N}$$

Se M fôr um termómetro também o será $M + N$.

2. Existe uma família finita ou numerável de termómetros tal que cada classe de equilíbrio térmico contem um estado de algum elemento desta família.
3. Os termómetros não podem ser separados em duas classes disjuntas não vazias tais que nenhum termómetro da primeira classe seja compatível com algum dos termómetros da segunda classe.
4. Existe uma família infinita de classes de equilíbrio térmico tais que, dado um termómetro M e um estado $x \in M$, existe uma vizinhança V de x em M que intersecta quando muito uma das classes de equilíbrio térmico da família.
5. Para cada termómetro M , a forma calor ψ é tal que $d\psi$ nunca se nula em M e a restrição de $d\psi$, a uma isotérmica qualquer de M , também nunca se nula.

◁

A necessidade das condições 2, 3 e 4, prende-se com o facto de não termos assumido que um dado sistema simples pode atingir todas as temperaturas. Apesar de cada termómetro individualmente apenas se restringir a um certo intervalo de temperaturas, parece razoável impôr, como na condição 2, a existência de um número suficiente de termómetros de modo a que seja possível cobrir todas as possíveis temperaturas. A condição 1 é apenas uma reformulação cuidada da afirmação usual de que a igualdade de temperaturas entre sistema simples é dada pelo anulamento de uma função diferenciável. Quando M e N são conjuntos abertos de \mathbb{R}^m e \mathbb{R}^n , respectivamente, $M + N$ pode ser visualizada como uma hipersuperfície em $\mathbb{R}^{m+n} = \mathbb{R}^m \times \mathbb{R}^n$, e a condição de que $(\pi_M)|_{M+N}$ seja uma submersão significa que cada hiperplano tangente a essa hipersuperfície deve projectar-se sobre todo o \mathbb{R}^m .

A aditividade da função trabalho adiabático e da forma trabalho são requisitos físicos óbvios e implicam imediatamente a aditividade da energia interna e da forma calor, isto é, que:

$$\begin{aligned} U_{M+N} &= (U_M \circ \pi_M + U_N \circ \pi_N)|_{M+N} \\ \psi_{M+N} &= (\pi_M^* \psi_M + \pi_N^* \psi_N)|_{M+N} \end{aligned}$$

O nosso objectivo agora é o de demonstrar a existência de uma escala de temperatura empírica, o que faremos no teorema 3.3.1. Para já algumas definições prévias.

▷ **Definição 3.3.4** ... Se M é um sistema simples e V é um subconjunto aberto de M , então uma **temperatura empírica local** (C^∞) em V , é uma função real (C^∞) θ_V , definida em V , tal que:

$$\forall x, y \in V, \quad x \sim y \quad \text{se e só se} \quad \theta_V(x) = \theta_V(y)$$

Uma temperatura empírica local C^∞ , θ_V , definida em $V \subset M$, diz-se **regular** se não tem pontos críticos em V , isto é se $d\theta_V(x) \neq 0$, $\forall x \in V$.

◁

▷ **Definição 3.3.5** ... Se M e N são dois sistemas simples, (não necessariamente distintos), então um subconjunto V de M e um subconjunto W de N dizem-se em **equilíbrio térmico** se todo o $x \in V$ verifica $x \sim y$, para algum $y \in W$, e todo o $y' \in W$ verifica $y' \sim x'$, para algum $x' \in V$, isto é, se os dois subconjuntos cobrem o mesmo intervalo de temperaturas.

◁

▷ **Definição 3.3.6** ... Uma temperatura empírica local, θ_V , definida em $V \subset M$ e uma temperatura empírica local, θ_W , definida em $W \subset N$, dizem-se **adaptáveis** se os subconjuntos abertos V e W estão em equilíbrio térmico e se, além disso, $\theta_V(x) = \theta_W(y)$ é uma condição necessária e suficiente para que um ponto $x \in V$ e um ponto $y \in W$ verifiquem $x \sim y$:

$$\theta_V(x) = \theta_W(y) \quad \Leftrightarrow \quad x \sim y, \quad x \in V, y \in W$$

◁.

▷ **Lema 3.3.1** ... Sejam M e N termómetros compatíveis, x^* e y^* estados de M e N satisfazendo $x^* \sim y^*$, V^* e W^* vizinhanças abertas de x^* e de y^* em M e N , respectivamente. Então existem vizinhanças abertas em equilíbrio térmico V e W , de x^* e y^* em V^* e W^* , respectivamente, e um par adaptável de temperaturas empíricas locais regulares C^∞ , θ_V em $V \subset M$ e θ_W em $W \subset N$.

Dem. Uma vez que $M + N$ é uma subvariedade de $M \times N$, resulta que existe uma vizinhança aberta V_0 de x^* em M , uma vizinhança aberta W_0 de y^* em N e uma função C^∞ , g definida em $V_0 \times W_0$ tal que:

$$\forall x \in V_0, \forall y \in W_0, x \sim y \quad \text{se e só se,} \quad g(x, y) = 0 \quad (3.3.3)$$

Podemos supôr, sem perda de generalidade que V_0 e W_0 são vizinhanças contidas em V^* e W^* respectivamente, nas quais estão definidos sistemas de coordenadas locais (x_1, \dots, x_m) e (y_1, \dots, y_n) , para M e N respectivamente. Podemos ainda supôr que este sistema de coordenadas locais está centrado em x^* e y^* respectivamente, isto é, x^* é representado em termos das coordenadas locais (x_1, \dots, x_m) pela origem de \mathbb{R}^m e y^* é representado em termos das coordenadas locais (y_1, \dots, y_n) pela origem de \mathbb{R}^n . Por abuso de notação podemos identificar os pontos $(x, y) \in V_0 \times W_0$ com os pontos $(x_1, \dots, x_m, y_1, \dots, y_n) \in \mathbb{R}^{m+n}$ que os representam, e usar o mesmo símbolo funcional g para a função g expressa em termos das $m + n$ variáveis reais $x_1, \dots, x_m, y_1, \dots, y_n$.

Uma vez que M e N são ambos termómetros, as restrições a $M + N$ das duas projeções naturais do produto topológico $M \times N$ são ambas submersões. Daqui segue que $\partial g / \partial x_i \neq 0$, para pelo menos um dos i , e $\partial g / \partial y_j \neq 0$, para pelo menos um dos j , no ponto (x^*, y^*) , e portanto, por continuidade, numa vizinhança deste ponto. De facto podemos assumir, sem perda de generalidade que $\partial g / \partial x_1 \neq 0$ e $\partial g / \partial y_1 \neq 0$ em $V_0 \times W_0$. O teorema da função implícita garante-nos agora que vai existir uma vizinhança aberta W_1 de y^* em N , contida em W_0 , tal que para $y = (y_1, \dots, y_n)$ em W_1 , a equação:

$$g(x_1, 0, \dots, 0; y_1, \dots, y_n) = 0$$

tem uma única solução $x_1 = \theta_N(y_1, \dots, y_n)$, onde θ_N é uma função C^∞ definida em W_1 . Claramente θ_N é uma temperatura empírica local C^∞ para N em W_1 . Como:

$$\frac{\partial \theta_N}{\partial y_1} = - \left(\frac{\partial g}{\partial y_1} \right) \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right)^{-1} \neq 0$$

deduzimos que θ_N é regular.

Uma segunda aplicação do teorema da função implícita garante-nos que vai existir uma vizinhança aberta V de x^* em M , contida em V_0 , tal que para $x = (x_1, \dots, x_n)$ em V , a equação:

$$g(x_1, \dots, x_m; y_1, 0, \dots, 0) = 0$$

tem uma única solução $y_1 \equiv y_1(x_1, \dots, x_m)$, com $(y_1, 0, \dots, 0) \in W_1$, onde y_1 é uma função C^∞ definida em V . Pondo:

$$\theta_V(x_1, \dots, x_m) = \theta_N(y_1(x_1, \dots, x_m), 0, \dots, 0),$$

vemos que θ_V é uma temperatura empírica local C^∞ em V com a propriedade de que:

$$\theta_V(x_1, 0, \dots, 0) = x_1$$

para todo x_1 tal que $(x_1, 0, \dots, 0) \in V$. As condições do lema são agora satisfeitas se tomarmos para W a vizinhança aberta $\theta_N^{-1}\theta_V(V)$ de y^* em N , contida em W_1 e para θ_W a restrição de θ_N a W .

◁

▷ **Corolário 3.3.1** ... Podemos escolher para cada termómetro M uma cobertura por abertos \mathcal{V}_M de M e uma família de funções θ_V , uma para cada $V \in \mathcal{V}_M$, de tal modo que θ_V seja uma temperatura empírica local C^∞ de M em V .

◁

Agora precisamos de "colar" estas temperaturas empíricas locais de modo a produzir uma escala de temperatura empírica, isto é, uma correspondência biunívoca entre as classes de equilíbrio térmico e os números reais.

Seja Θ o conjunto de todas as classes de equilíbrio térmico e, para cada sistema simples M , seja $\varpi_M : M \rightarrow \Theta$ a projeção natural que leva cada estado de M na única classe de equilíbrio térmico a que pertence. Pelo ponto 2 do postulado 3.3.2, temos que cada elemento de Θ está no contradomínio de ϖ_M , para algum termómetro M . Vamos munir Θ da topologia final determinada pela família de funções ϖ_M para todos os termómetros M , isto é, a topologia mais fina para a qual estas aplicações são todas contínuas.

A existência de uma escala de temperatura empírica C^∞ vai ser então garantida assim que provarmos que é possível munir Θ de uma estrutura diferenciável C^∞ que o torna difeomórfico à recta real, de tal modo que $\varpi_M : M \rightarrow \Theta$ seja uma função C^∞ , para todo o sistema simples M .

▷ **Lema 3.3.2** ... Para cada termómetro M , ϖ_M é uma aplicação aberta.

Dem. Seja V um qualquer subconjunto aberto de M . Para mostrarmos que $\varpi_M(V)$ é um aberto de Θ , temos que mostrar que $\varpi_N^{-1}\varpi_M(V)$ é um subconjunto aberto em N , para cada termómetro N .

Seja y^* um qualquer ponto de $\varpi_N^{-1}\varpi_M(V)$ (assumindo que é não vazio), x^* um qualquer ponto de V tal que $\varpi_M(x^*) = \varpi_N(y^*)$. Como V é um aberto, resulta do lema 3.3.1 que podemos encontrar vizinhanças abertas em equilíbrio térmico, V' e W' , de x^* e y^* em M e N , tais que $V' \subset V$. Como:

$$\varpi_N(W') = \varpi_M(V') \subset \varpi_M(V)$$

temos que:

$$W' \subset \varpi_N^{-1}\varpi_M(V)$$

e portanto W' é uma vizinhança aberta de y^* em N contida em $\varpi_N^{-1}\varpi_M(V)$. Uma vez que y^* é um ponto arbitrário de $\varpi_N^{-1}\varpi_M(V)$, segue que $\varpi_N^{-1}\varpi_M(V)$ é um subconjunto aberto de N .

◁

▷ **Lema 3.3.3** ... Θ é um espaço Hausdorff.

Dem. Sejam θ_1 e θ_2 dois pontos distintos de Θ . Pelo ponto 2 do postulado 3.3.2, existem estados x^* e y^* de termómetros M e N , respectivamente, tais que $\theta_1 = \varpi_M(x^*)$ e $\theta_2 = \varpi_N(y^*)$. Se M e N forem incompatíveis, então $\varpi_M(M)$ e $\varpi_N(N)$ são conjuntos abertos disjuntos em Θ contendo θ_1 e θ_2 , respectivamente. Se por outro lado M e N forem compatíveis então o ponto 1 do postulado 3.3.2 garante-nos que $M + N$ é um subconjunto fechado de $M \times N$. Assim, uma vez que $(x^*, y^*) \notin M + N$, existem vizinhanças abertas V e W de x^* e y^* em M e N tais que:

$$(V \times W) \cap (M + N) = \emptyset$$

Neste caso $\varpi_M(V)$ e $\varpi_N(W)$ são vizinhanças abertas disjuntas em Θ de θ_1 e θ_2 , respectivamente.

◁

▷ **Lema 3.3.4** ... Θ é uma variedade de dimensão 1, sem bordo, onde pode ser definida uma estrutura diferenciável C^∞ , que faz com que ϖ_M seja uma aplicação C^∞ , para todo o termómetro M .

Dem. Para cada termómetro M , sejam \mathcal{V}_M a cobertura por abertos de M e θ_V a temperatura empírica regular C^∞ para $V \in \mathcal{V}_M$, escolhidas de acordo com o corolário 3.3.1. Então é claro que os conjuntos $\varpi_M(V)$ para todos os termómetros M e para todos os $V \in \mathcal{V}$ constituem uma cobertura por abertos de Θ . Como a restrição $\varpi_M|_V$, de ϖ_M a V , é uma aplicação contínua aberta de V no subespaço aberto $\varpi_M(V)$ de Θ , resulta que $\varpi_M(V)$ transporta a topologia quociente determinada por esta aplicação. A aplicação aberta contínua θ_V de V no subconjunto aberto $\theta_V(V)$ de \mathbb{R} passa então ao quociente, para definir uma outra aplicação aberta contínua $\bar{\theta}_V$ de $\varpi_M(V)$ em $\theta_V(V)$, nomeadamente a única aplicação $\bar{\theta}_V : \varpi_M(V) \rightarrow$

$\theta_V(V)$ tal que $\bar{\theta}_V \circ \varpi_M|_V = \theta_V$. Uma vez que θ_V é uma temperatura empírica local, a aplicação $\bar{\theta}_V$ é biunívoca. Portanto $\bar{\theta}_V$ é um homeomorfismo do conjunto aberto $\varpi_M(V) \in \Theta$ no conjunto aberto $\theta_V(V) \in \mathbb{R}$.

Suponhamos agora que M e N são termómetros compatíveis, e consideremos conjuntos $V \in \mathcal{V}_M$ e $W \in \mathcal{V}_N$, tais que:

$$\varpi_M(V) \cap \varpi_N(W) \neq \emptyset$$

Vamos provar que os homeomorfismos correspondentes $\bar{\theta}_V : \varpi_M(V) \rightarrow \theta_V(V)$ e $\bar{\theta}_W : \varpi_N(W) \rightarrow \theta_W(W)$ são tais que $\hat{\theta}_W \circ \hat{\theta}_V^{-1}$ é um difeomorfismo C^∞ de $\bar{\theta}_V(\varpi_M(V) \cap \varpi_N(W))$ em $\bar{\theta}_W(\varpi_M(V) \cap \varpi_N(W))$, onde $\hat{\theta}_V$ e $\hat{\theta}_W$ representam as restrições de $\bar{\theta}_V$ e $\bar{\theta}_W$ a $\varpi_M(V) \cap \varpi_N(W)$. Por simetria é suficiente provar que $\hat{\theta}_W \circ \hat{\theta}_V^{-1}$ é uma função C^∞ . Seja $\theta_V(x^*) = \bar{\theta}_V(\varpi_M(y^*))$ um ponto arbitrário de $\bar{\theta}_V(\varpi_M(V) \cap \varpi_N(W))$, onde $x^* \in V$, $y^* \in W$ e $x^* \sim y^*$. Pelo lema 3.3.1, podemos encontrar temperaturas empíricas locais C^∞ , regulares e adaptadas, θ_M e θ_N para M e N em vizinhanças abertas em equilíbrio térmico V' e W' de x^* e y^* contidas em V e W , respectivamente. Como θ_M e $\theta_V|_{V'}$ são ambas temperaturas empíricas locais C^∞ regulares para M em V' e θ_N e $\theta_W|_{W'}$ são ambas temperaturas empíricas locais C^∞ regulares para N em W' , podemos escrever:

$$\theta_M = f \circ \theta_V|_{V'} \quad \text{e} \quad \theta_W|_{W'} = g \circ \theta_N$$

onde f e g são funções C^∞ de uma variável real. Uma vez que:

$$\hat{\theta}_W \circ \hat{\theta}_V^{-1}|_{\theta_V(V')} = g \circ f,$$

vemos que $\hat{\theta}_W \circ \hat{\theta}_V^{-1}$ é C^∞ na vizinhança aberta $\theta_V(V')$ do ponto arbitrário $\theta_V(x^*)$ de $\bar{\theta}_V(\varpi_M(V) \cap \varpi_N(W))$, isto é $\hat{\theta}_W \circ \hat{\theta}_V^{-1}$ é uma função C^∞ . Podemos então tomar todos os pares da forma $(\varpi_M(V), \bar{\theta}_V)$, onde M é um termómetro e $V \in \mathcal{V}_M$, como cartas locais de um atlas para uma estrutura diferenciável C^∞ de dimensão 1 em Θ , e é claro então que ϖ_M é uma aplicação C^∞ em relação a esta estrutura diferenciável, para todo o termómetro M .

◁

▷ **Lema 3.3.5** ... ϖ_M é uma aplicação C^∞ , para todo o sistema simples M .

Dem. Seja M um sistema simples e x^* um qualquer estado de M . Então existe um estado y^* de algum termómetro N tal que $x^* \sim y^*$, isto é, $\varpi_M(x^*) = \varpi_N(y^*)$. Seja W uma vizinhança aberta de y^* em N pertencente a \mathcal{V}_N . Para provar este lema, apenas temos de encontrar uma vizinhança aberta V de x^* em M , contida em $\varpi_M^{-1}\varpi_N(W)$, tal que $\bar{\theta}_W \circ \varpi_M|_V$ seja uma função C^∞ . Sejam V' e W' vizinhanças abertas de x^* e y^* em M e N com $W' \subset W$, nas quais estão definidos sistemas de coordenadas locais (x_1, \dots, x_n) e (y_1, \dots, y_n) , centrados em x^* e y^* , respectivamente. Suponhamos ainda que a condição $x \sim y$ é dada para $x \in V'$ e $y \in W'$ por $g(x, y) = 0$, onde g é uma função C^∞ definida em $V' \times W'$. Uma vez que a restrição de $\pi_M : M \times N \rightarrow M + N$ a $M + N$ é uma submersão, temos que $\partial g / \partial y_i \neq 0$, para pelo menos um dos índices i , no ponto (x^*, y^*) , e portanto, por continuidade, numa vizinhança deste ponto. Podemos então assumir, sem perda de generalidade, que $\partial g / \partial y_1 \neq 0$ em $V' \times W'$. Segue então do teorema da função implícita que existe uma vizinhança aberta V de x^* em M contida em

V' , tal que para $x = (x_1, \dots, x_n) \in V$, vai existir um único $y = (y_1, 0, \dots, 0) \in W'$ satisfazendo $g(x, y) = 0$, sendo y_1 uma função de x , C^∞ em V . Para $x \in V$ temos portanto que:

$$\begin{aligned}\bar{\theta}_W \circ \varpi_M(x) &= \bar{\theta}_W \circ \varpi_N(y_1(x_1, \dots, x_m), 0, \dots, 0) \\ &= \theta_W(y_1(x_1, \dots, x_m), 0, \dots, 0)\end{aligned}\tag{3.3.4}$$

e portanto $\bar{\theta}_W \circ \varpi_M|_V$ é uma função C^∞ como se pretendia.

◁

▷ **Lema 3.3.6** ... *A variedade diferenciável C^∞ de dimensão 1, Θ é difeomórfica a \mathbb{R} .*

Dem. Resulta do ponto 2 do postulado 3.3.2 que Θ satisfaz o segundo axioma da numerabilidade. É portanto paracompacto. Uma vez que também é conexo pelo ponto 3 do postulado 3.3.2, é difeomórfico ou ao círculo ou à recta real. A primeira possibilidade é excluída em virtude do ponto 4 do postulado 3.3.2, que implica que Θ é não compacto.

◁

Estamos finalmente aptos a demonstrar a existência de uma escala de temperatura empírica, após todos estes preliminares.

▷ **Teorema 3.3.1** ... *Existe uma escala de temperatura empírica C^∞ , para todos os sistemas simples, isto é, a cada sistema simples M , podemos associar uma função real C^∞ , θ_M em M , de tal forma que um estado x de um sistema simples M e um estado y de um sistema simples N satisfazem:*

$$x \sim y \quad \Leftrightarrow \quad \theta_M(x) = \theta_N(y)$$

Esta escala de temperatura tem a propriedade de que quando o sistema simples M é um termómetro, a escala de temperatura θ_M não tem pontos críticos.

As classes de equilíbrio térmico podem portanto ser indexadas por um parâmetro real θ de tal modo que θ varia suavemente com os estados de um sistema simples.

Dem. De acordo com o lema 3.3.6, existe um difeomorfismo C^∞ , h , de Θ em \mathbb{R} . As funções θ_M definidas para todos os sistemas simples M por $\theta_M = h \circ \varpi_M$ vão satisfazer todas as condições do teorema. Estabelecemos então a existência para cada sistema simples M de uma temperatura empírica C^∞ , θ_M , e já sabemos do teorema 3.2.2 que M possui uma entropia empírica C^∞ , s_M , tal que $\psi_M = \lambda_M ds_M$, onde ψ_M é a forma calor e λ_M é sempre positiva. O nosso próximo passo é construir uma temperatura absoluta e uma entropia própria.

Se M for um termómetro as funções C^∞ , s_M e θ_M , são ambas regulares, isto é as suas diferenciais são sempre diferentes de zero. De facto resulta do ponto 5 do postulado 3.3.2 que ds_M e $d\theta_M$ são sempre linearmente independentes. Podemos portanto envolver cada ponto x^* de M por uma vizinhança aberta V na qual está definido um sistema de coordenadas locais (C^∞) (x_1, \dots, x_n) , com $x_1 = s_M$ e $x_2 = \theta_M$. Esta vizinhança V pode ser escolhida de modo que o sistema de coordenadas seja rectangular. Um sistema de coordenadas locais deste tipo vai ser chamado de **sistema de coordenadas standard** e a correspondente vizinhança V de

vizinhança standard de x^* . Se M e N forem termómetros compatíveis e $x^* \in M$ e $y^* \in N$ satisfazem $x^* \sim y^*$, então claramente que encontramos uma vizinhança standard V de x^* e uma vizinhança standard W de y^* tal que V e W estão em equilíbrio térmico, isto é $\theta_M(V) = \theta_N(W)$.

◁

3.4 Temperatura absoluta e entropia

Até agora estabelecemos, a partir da primeira e da segunda lei, a existência de uma entropia empírica C^∞ , s_M , para cada sistema simples M , e a partir da lei zero, de uma escala de temperatura empírica para a qual a temperatura empírica θ_M de um sistema simples M é uma função C^∞ em M . De facto os lemas 3.3.1 a 3.3.6 implicam já a existência de uma entropia própria (entropia métrica) e uma escala de temperatura absoluta, como vamos ver de seguida.

▷ **Definição 3.4.1** ... *Seja M um termómetro e V um subconjunto aberto conexo de M . Uma temperatura absoluta local para M em V é uma função com valores reais (estritamente) positiva C^∞ , T_V , definida no intervalo aberto $\theta_M(V)$ com a propriedade de que a 1-forma diferencial $(T_V \circ \theta_M|_V)^{-1} \psi_M|_V$ é exacta.*

◁

Notamos que apesar de chamarmos a T_V temperatura absoluta local em V , ela não vai ser uma função definida em V mas antes uma função definida num intervalo aberto de \mathbb{R} .

▷ **Proposição 3.4.1 (Existência)** ... *Sejam M e N dois termómetros compatíveis, x^* e y^* estados de M e N que satisfazem $x^* \sim y^*$, V e W vizinhanças abertas de x^* e y^* em M e N respectivamente. Então existem vizinhanças abertas conexas V' e W' de x^* e y^* em M e N , respectivamente, satisfazendo $V' \subset V$, $W' \subset W$, $\theta_M(V') = \theta_N(W') = I$, e uma função C^∞ positiva T_I , definida no intervalo aberto I , que é simultaneamente uma temperatura local absoluta para M em V' e uma temperatura local absoluta para N em W' .*

Dem. Sejam V' e W' vizinhanças standard, em equilíbrio térmico, de x^* e y^* em M e N que satisfazem $V' \subset V$, $W' \subset W$. Uma vez que:

$$\psi_M = \lambda_M ds_M, \psi_N = \lambda_N ds_N \quad \text{e} \quad \psi_{M+N} = \lambda_{M+N} ds_{M+N},$$

pelo teorema 3.2.2, resulta do ponto 1 do postulado 3.3.2 que:

$$\lambda_{M+N} ds_{M+N} = (\lambda_M ds_M + \lambda_N ds_N)|_{M+N},$$

onde as funções λ_M e s_M estão a ser identificadas com as correspondentes funções $\lambda_M \circ \pi_M$ e $s_M \circ \pi_M$ em $M \times N$ e de forma similar para λ_N e s_N . Podemos portanto escrever $s_{M+N} = f(s_M, s_N)$ em $(M+N) \cap (V' \times W')$, onde f é uma função C^∞ definida num rectângulo aberto no plano (s_M, s_N) , tal que:

$$\frac{\partial f}{\partial s_M} = \frac{\lambda_M}{\lambda_{M+N}}, \quad \frac{\partial f}{\partial s_N} = \frac{\lambda_N}{\lambda_{M+N}}$$

Escrevendo λ_M em termos das coordenadas locais standard $(s_M, \theta_M, x_3, \dots, x_m)$ em V' , e λ_N em termos das coordenadas locais standard $(s_N, \theta_N, y_3, \dots, y_n)$ em W' , vemos que:

$$\lambda_M(s_M, \theta_M, x_3, \dots, x_m) = \left(\frac{\partial f(s_M, s_N)}{\partial s_M} \right) \left(\frac{\partial f(s_M, s_N)}{\partial s_N} \right)^{-1} \lambda_N(s_N, \theta_N, y_3, \dots, y_n)$$

Resulta então que λ_M é independente de x_3, \dots, x_m e é uma função apenas de s_M e θ . Da mesma forma, λ_N é uma função apenas de s_N e θ . Podemos portanto escrever:

$$\frac{\lambda_M(s_M, \theta)}{\lambda_N(s_N, \theta)} = \left(\frac{\partial f(s_M, s_N)}{\partial s_M} \right) \left(\frac{\partial f(s_M, s_N)}{\partial s_N} \right)^{-1}$$

Como o membro direito é independente de θ , temos que:

$$\frac{\lambda_M(s_M, \theta)}{\lambda_N(s_N, \theta)} = \frac{\lambda_M(s_M, \theta_0)}{\lambda_N(s_N, \theta_0)},$$

onde $\theta_0 = \theta_M(x^*) = \theta_N(y^*)$, isto é:

$$\frac{\lambda_M(s_M, \theta)}{\lambda_M(s_M, \theta_0)} = \frac{\lambda_N(s_N, \theta)}{\lambda_N(s_N, \theta_0)}$$

O membro esquerdo desta equação é independente de s_N e o membro direito é independente de s_M . O valor comum dos dois membros vai ser portanto uma função (positiva C^∞) apenas de θ , digamos $T_I(\theta)$. Então:

$$\lambda_M(s_M, \theta) = \phi_M(s_M) T_I(\theta),$$

$$\lambda_N(s_N, \theta) = \phi_N(s_N) T_I(\theta),$$

onde $\phi_M(s_M) = \lambda_M(s_M, \theta_0)$ e $\phi_N(s_N) = \lambda_N(s_N, \theta_0)$ são funções positivas C^∞ . Sejam Φ_M e Φ_N primitivas de ϕ_M e ϕ_N , respectivamente, e definimos funções C^∞ S_M e S_N em V' e W' por $S_M = \Phi_M(s_M)$ e $S_N = \Phi_N(s_N)$. Então é claro que:

$$\psi_M|_{V'} = (\lambda_M ds_M)|_{V'} = T_I \circ \theta_M|_{V'} dS_M$$

e:

$$\psi_N|_{W'} = (\lambda_N ds_N)|_{W'} = T_I \circ \theta_N|_{W'} dS_N,$$

isto é T_I é uma temperatura local absoluta para M em V' e para N em W' .

◁

▷ **Proposição 3.4.2 (Unicidade)** ... Se M é um termómetro, V um subconjunto aberto conexo em M , T_V e \hat{T}_V temperaturas locais para M em V , então $\hat{T}_V = aT_V$, onde a é uma constante positiva.

Dem. Por hipótese:

$$\psi_M|_V = (T_V \circ \theta_M|_V) dS_V = (\widehat{T}_V \circ \theta_M|_V) d\widehat{S}_V,$$

onde S_V e \widehat{S}_V são funções C^∞ em V . Seja θ^* um qualquer ponto do intervalo aberto $\theta_M(V)$, x^* um ponto em V tal que $\theta_M(x^*) = \theta^*$ e W uma vizinhança standard de x^* contida em V . Uma vez que $\psi_M = \lambda_M ds_M$ onde λ_M é uma função positiva C^∞ , podemos escrever $S_V = f(s_M)$ e $\widehat{S}_V = g(s_M)$ em W , onde f e g são funções C^∞ estritamente crescentes definidas no intervalo aberto $s_M(W)$ com:

$$f'(s_M) = \lambda_M(s_M, \theta_M, x_3, \dots, x_m) \{T_V(\theta_M)\}^{-1},$$

$$g'(s_M) = \lambda_M(s_M, \theta_M, x_3, \dots, x_m) \{\widehat{T}_V(\theta_M)\}^{-1}.$$

Portanto:

$$\frac{f'(s_M)}{g'(s_M)} = \frac{\widehat{T}_V(\theta_M)}{T_V(\theta_M)} = \text{constante}$$

Assim a função positiva C^∞ $\widehat{T}_V(\theta)\{T_V(\theta)\}^{-1}$ é constante na vizinhança $\theta_M(W)$ do ponto arbitrário θ^* de $\theta_M(V)$, isto é, é localmente constante em $\theta_M(V)$. Mas o intervalo aberto $\theta_M(V)$ é conexo. A função $\widehat{T}_V(\theta)\{T_V(\theta)\}^{-1}$ é portanto constante no seu domínio de definição $\theta_M(V)$.

◁

Tendo estabelecido a existência e unicidade das temperaturas absolutas locais, vamo-nos agora voltar para o problema de as "colar" de forma a produzir uma escala de temperatura absoluta.

▷ **Proposição 3.4.3** ... *Existe uma função (estritamente) positiva C^∞ , $T(\theta)$ em \mathbb{R} , com a propriedade de que $T(\theta)$ tem, a menos de uma constante multiplicativa, os mesmos valores que qualquer temperatura absoluta local nos seus domínios de definição.*

Dem. Seja θ um qualquer número real. Então, pela proposição 3.4.1, podemos encontrar um termómetro M , um estado x^* de M tal que $\theta_M(x^*) = \theta$, e uma vizinhança aberta conexa V de x^* em M na qual está definida uma temperatura absoluta local T_V para M . T_V é uma função C^∞ positiva, definida na vizinhança aberta $\theta_M(V)$ de θ . Se N for um segundo termómetro, y^* um estado de N tal que $\theta_N(y^*) = \theta$ e W uma vizinhança aberta conexa de y^* na qual está definida uma temperatura absoluta local T_W , então T_W é também uma função C^∞ , positiva, definida numa vizinhança aberta de θ . De facto as duas funções T_V e T_W são iguais a menos de uma constante multiplicativa positiva num intervalo aberto que contem θ , como vamos agora provar. Pela Proposição 3.4.1, existem vizinhanças abertas conexas V' e W' de x^* e y^* em M e N tais que $V' \subset V$, $W' \subset W$, $\theta_M(V') = \theta_N(W') = I$, e uma função positiva C^∞ , T_I , definida no intervalo aberto I que é uma temperatura absoluta local para M em V' e para N em W' . Pela proposição 3.4.2, $T_I = aT_V|_I = bT_W|_I$, onde a e b são constantes positivas. Isto prova a nossa afirmação.

◁

▷ **Teorema 3.4.1** ... *Existe uma função C^∞ estritamente positiva e estritamente monótona, $T(\theta)$ de uma variável real θ , determinada a menos de uma constante multiplicativa positiva, com a propriedade de que $\psi_M = T_M dS_M$ para cada sistema simples M , onde ψ_M é a forma calor em M , $T_M = T \circ \theta_M$, e S_M é uma entropia empírica C^∞ para M . Se N é um termómetro compatível com M , então:*

$$S_{M+N} = (S_M \circ \pi_M + S_N \circ \pi_N)|_{M+N} + \text{constante}$$

onde π_M e π_N são a primeira e segunda projecção do espaço topológico producto $M \times N$.

Dem. Temos que mostrar que para todo o sistema simples M , a função $T_M = T \circ \theta_M$ satisfaz $\psi_M = T_M dS_M$, onde S_M é uma entropia empírica C^∞ para M .

Vamos em primeiro lugar considerar o caso em que M é um termómetro. Neste caso uma temperatura local absoluta T_V para M , num aberto conexo V , pode ser sempre expressa na forma $T_V = aT|_{\theta_M(V)}$, para uma dada constante positiva a . Consequentemente a 1-forma diferencial:

$$(T_M^{-1}\psi_M)|_V = a(T_V \circ \theta_M|_V)^{-1}\psi_M|_V$$

em V é exacta. A 1-forma diferencial $T_M^{-1}\psi_M$ é portanto localmente exacta, ou seja fechada. Mas $\psi_M = \lambda_M ds_M$ pelo teorema 3.2.2, onde λ_M é positivo e s_M é uma entropia empírica C^∞ para M . Portanto:

$$0 = d(T_M^{-1}\psi_M) = d(\lambda_M T_M^{-1} ds_M) = d(\lambda_M T_M^{-1}) \wedge ds_M$$

logo:

$$d(\lambda_M T_M^{-1}) = \mu ds_M$$

para alguma função real C^∞ μ em M . Mas, de acordo com o ponto 4 da definição 3.2.1 as superfícies de nível de s_M , isto é, as classes de acessibilidade mútua de M , são conexas. A função $\lambda_M T_M^{-1}$ vai ser portanto constante em cada isentrópica de M , isto é $\lambda_M T_M^{-1}$ é uma função apenas de s_M , digamos:

$$\lambda_M T_M^{-1} = f_M \circ s_M$$

Se F_M é uma primitiva da função C^∞ f_M e $S_M = F_M \circ s_M$, então claramente $\psi_M = T_M dS_M$. Como f_M é sempre positiva, F_M é uma função estritamente crescente, e portanto a função C^∞ , S_M , vai ser uma entropia empírica para M .

Resulta do ponto 4 do postulado 3.3.2 que:

$$d\psi_M = dT_M \wedge ds_M = T'(\theta_M) d\theta_M \wedge dS_M$$

é sempre diferente de zero, e portanto a função positiva C^∞ , T , é estritamente monótona uma vez que a sua derivada tem sempre o mesmo sinal - se tal não se verificasse, T não daria origem a uma escala de temperatura própria.

A seguir vamos provar que $\psi_M = T_M dS_M$, onde S_M é uma entropia empírica C^∞ , mesmo quando o sistema simples M não é um termómetro.

Seja x^* um qualquer ponto de M . Então $x^* \sim y^*$ para algum estado y^* de algum termómetro N . Já estabelecemos que $\psi_N = T_N dS_N$ para alguma entropia empírica C^∞ , S_N , em N .

Também $\psi_M = \lambda_M ds_M$ e $\psi_{M+N} = \lambda_{M+N} ds_{M+N}$, pelo teorema 3.2.2, onde λ_M e λ_{M+N} são positivas e s_M e s_{M+N} são entropias empíricas C^∞ . Portanto, como foi visto na prova da proposição 3.4.1, temos que:

$$\lambda_{M+N} ds_{M+N} = (\lambda_M ds_M + T_N dS_N)|_{M+N}.$$

Vamos agora escolher sistemas de coordenadas locais rectangulares (x_1, \dots, x_m) para M e (y_1, \dots, y_n) para N , definidas em vizinhanças abertas V e W de x^* e y^* , respectivamente, onde $x_1 = s_M$, $y_1 = S_N$, $y_2 = T_N$ e V é suficientemente pequeno de modo a verificar $T_M(V) \subset T_N(W)$. Então podemos tomar $(s_M, \dots, x_m, S_N, T_N, y_3, \dots, y_n)$ como sistema de coordenadas locais na vizinhança $(V \times W) \cap (M + N)$ de (x^*, y^*) em $M + N$, onde está subentendido que para um conjunto de valores destas coordenadas vai corresponder o ponto (x, y) de $V \times W$, onde x é o ponto de V de coordenadas (s_M, x_2, \dots, x_m) e y é o ponto de W de coordenadas $(S_N, T_M(s_M, x_2, \dots, x_m), y_3, \dots, y_n)$. Nesta vizinhança vemos que s_{M+N} é uma função apenas de s_M e s_N , com:

$$\frac{\partial s_{M+N}}{\partial s_M} = \frac{\lambda_M(s_M, x_2, \dots, x_m)}{\lambda_{M+N}(s_M, x_2, \dots, x_m, S_N, T_M, y_3, \dots, y_n)},$$

$$\frac{\partial s_{M+N}}{\partial S_N} = \frac{T_M(s_M, x_2, \dots, x_m)}{\lambda_{M+N}(s_M, x_2, \dots, x_m, S_N, T_M, y_3, \dots, y_n)}.$$

Assim,

$$\frac{\lambda_M(s_M, x_2, \dots, x_m)}{T_M(s_M, x_2, \dots, x_m)} = \left(\frac{\partial s_{M+N}}{\partial s_M} \right) \left(\frac{\partial s_{M+N}}{\partial S_N} \right)^{-1}$$

onde o membro direito é uma função apenas de s_M e S_N , e portanto o membro esquerdo vai ser apenas uma função de s_M , digamos:

$$\lambda_M T_M^{-1} = \phi_M(s_M).$$

Portanto

$$\psi_M = T_M \phi_M(s_M) ds_M = T_M \Phi_M(s_M)$$

em V , onde Φ_M é uma primitiva da função C^∞ , ϕ_M . Assim, a 1-forma diferencial $T_M^{-1} \psi_M$ é exacta numa vizinhança aberta V de um ponto arbitrário x^* de M , isto é $T_M^{-1} \psi_M$ é uma forma fechada. Concluimos então, como no caso especial em que M era um termómetro, que $\psi_M = T_M dS_M$, onde S_M é uma entropia empírica C^∞ para M .

Assim temos que a função $T(\theta)$ satisfaz todos as condições do teorema 3.4.1 A sua unicidade a menos de uma constante multiplicativa é consequência imediata da proposição 3.4.2.

Suponhamos finalmente que M é um sistema simples e que N é um termómetro compatível com M . Uma vez que:

$$\psi_{M+N} = (\pi_M^* \psi_M + \pi_N^* \psi_N)|_{M+N}$$

pelo ponto 1 do postulado 3.3.2, temos que:

$$T_{M+N} dS_{M+N} = \{(T_M \circ \pi_M) d(S_M \circ \pi_M) + (T_N \circ \pi_N) d(S_N \circ \pi_N)\}|_{M+N},$$

e portanto:

$$dS_{M+N} = \{d(S_M \circ \pi_M) + d(S_N \circ \pi_N)\}|_{M+N},$$

logo

$$S_{M+N} = (S_M \circ \pi_M + S_N \circ \pi_N)|_{M+N} + \text{constante}$$

◁

▷ **Definição 3.4.2** ... A escala de temperaturas baseada nas funções $T_M = T \circ \theta_M$ para todos os sistemas simples M é chamada **escala de temperatura absoluta** e é determinada a menos de uma constante multiplicativa positiva. Se M é um sistema simples e $\psi_M = T_M dS_M$, então a função S_M , determinada a menos de uma constante aditiva, é chamada a **entropia** (métrica) do sistema M .

◁

As classes de acessibilidade mútua de um sistema simples M , surgem agora como as superfícies de nível de uma função C^∞ , nomeadamente a entropia S_M . Chamar-se-ão, de agora em diante, as **Isentrópicas** de M . O facto de que:

$$S_{M+N}(x, y) = S_M(x) + S_N(y) + \text{constante}$$

sempre que M é um sistema simples e N é um termómetro compatível com M , significa muito simplesmente que a entropia é aditiva. Uma vez que $M + N$ é uma subvariedade de $M \times N$, isto sugere a seguinte definição de entropia de um sistema composto:

▷ **Definição 3.4.3** ... Para um sistema da forma:

$$M = \prod_{i=1}^n M_i$$

onde os M_i são sistemas simples, a **entropia** é a função S definida, a menos de uma constante aditiva, por:

$$S(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n S_i(x_i) \quad (3.4.1)$$

onde S_i é a entropia de M_i .

◁

Para um sistema simples M , a entropia S_M é uma entropia empírica, isto é:

$$x \rightarrow y \quad \Leftrightarrow \quad S_M(x) \leq S_M(y).$$

Resulta então que qualquer sistema simples obedece ao princípio do crescimento da entropia, isto é, a entropia de um qualquer sistema simples cresce sempre (em sentido lato) ao longo de uma transição adiabática. No entanto, é um facto que resulta da experiência, que o princípio do

crescimento da entropia é universal - permanece válido não apenas para sistemas simples mas também para sistemas cuja temperatura é não uniforme. Por outras palavras:

$$x \rightarrow y \quad \Rightarrow \quad S_M(x) \leq S_M(y)$$

para todos os sistemas onde a entropia S_M possa ser definida. A implicação contrária:

$$S_M(x) \leq S_M(y) \quad \Rightarrow \quad x \rightarrow y$$

é, em geral, falsa a não ser que M seja um sistema simples, pois num sistema que não seja simples podemos ter dois estados x e y para os quais nem $x \rightarrow y$ nem $y \rightarrow x$. Neste caso S_M não é uma entropia empírica e de facto M não possui uma entropia empírica.

Vamos agora provar, a partir dos nossos postulados, que o princípio do crescimento da entropia é válido para sistemas compostos, sujeitos a certas imposições. Uma dessas restrições é a de que os sistemas compostos têm que ser da forma:

$$M = \prod_{i=1}^n M_i$$

onde os sistemas simples M_i são mutuamente compatíveis e pelo menos $n - 1$ dos M_i são termómetros. Para um tal sistema M , a entropia S é dada por (3.4.1), e resulta do teorema 3.1.1 que a energia interna U é, de forma análoga, dada por:

$$U(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n U_i(x_i) \quad (3.4.2)$$

A forma trabalho ω e a forma calor ψ de M vão anàlogamente ser definidas em função das de M_i por:

$$\begin{aligned} \omega &= \sum_{i=1}^n \pi_i^* \omega_i \\ \psi &= \sum_{i=1}^n \pi_i^* \psi_i \end{aligned} \quad (3.4.3)$$

onde π_i é a i -ésima projecção $\pi_i : \prod_{k=1}^n M_k \rightarrow M_i$.

Ao mesmo tempo que consideramos o sistema produto M podemos também considerar o sistema soma correspondente:

$$N = M_1 + M_2 + \dots + M_n = \sum_{i=1}^n M_i$$

Fisicamente este sistema consiste dos sistemas simples M_i , separados por partições diatérmicas. Matematicamente, N é o subconjunto de M formado pelos pontos (x_1, \dots, x_n) tais que $x_1 \sim x_2 \sim \dots \sim x_n$. Supondo, sem perda de generalidade, que M_2, M_3, \dots, M_n são termómetros, vemos que N pode ser obtido a partir de M_1 por adição sucessiva dos termómetros M_2, M_3, \dots, M_n . Assim $N = N_n$, onde N_k é definido indutivamente para $1 \leq k \leq n$ por:

$$N_1 = M_1, \quad N_k = N_{k-1} + M_k, \quad (k > 1).$$

Resulta do ponto 1 postulado 3.3.2, que N é um sistema simples, correspondente a uma subvariedade conexa C^∞ (sem bordo) de M , de codimensão $n - 1$, e que a energia interna, entropia, forma trabalho e forma calor de N derivam das de M por restrição.

Vamos agora ver que os sistemas compostos M , com as restrições atrás mencionadas, obedecem à seguinte forma restrita do **princípio do crescimento da entropia**:

▷ **Lema 3.4.1** ... *Sejam $x = (x_1, \dots, x_n)$ e $y = (y_1, \dots, y_n)$ estados de $M = \prod_{i=1}^n M_i$ tais que:*

1. $x \rightarrow y$
2. *O produto topológico das isentrópicas de y_i intersecta N*
3. *Dado $\delta > 0$, existe um estado $z = (z_1, \dots, z_n)$ de N tal que*

$$S_i(x_i) - \delta < S_i(z_i) < S_i(y_i), \quad \forall i$$

Então:

$$S(x) \leq S(y) \tag{3.4.4}$$

Dem. Suponhamos contrariamente que $S(y) = S(x) - \delta$ onde $\delta > 0$. Pelo ponto 2. vai existir um estado $y' = (y'_1, \dots, y'_n)$ de N tal que $S_i(y'_i) = S_i(y_i)$, $\forall i$. Em particular $y_i \rightarrow y'$, para cada um dos sistemas simples M_i , e portanto $y \rightarrow y'$ em M . Também $y'_i \rightarrow y_i$ para cada um dos sistemas simples M_i e portanto $y' \rightarrow y$ em M . Sendo assim tem-se $S(y) = S(y')$. Pelo ponto 3. vai existir um estado $z = (z_1, \dots, z_n)$ de N tal que:

$$S_i(x_i) - n^{-1}\delta < S_i(z_i) < S_i(y_i), \quad \forall i.$$

Portanto:

$$S(z) > S(x) - \delta = S(y) = S(y').$$

Mas N é um sistema simples e a restrição de S a N é uma entropia empírica para N . Consequentemente $y' \rightarrow z$ para N e portanto também para M , uma vez que uma transição adiabática para N pode ser considerada como uma transição adiabática para M , conforme já foi visto. Combinando os resultados anteriores com o ponto 1., vemos que existem estados x, y, y' e z de M que satisfazem:

$$x \rightarrow y \rightarrow y' \rightarrow z.$$

Resulta então que se z' é um qualquer estado de M pertencente à vizinhança:

$$\prod_{i=1}^n S_i^{-1}[S_i(z_i), +\infty]$$

de x em M , então:

$$x \rightarrow z \rightarrow z'$$

o que contradiz o princípio de Carathéodory, mais especificamente o ponto 1. do postulado 3.2.2. Concluimos então que $S(x) \leq S(y)$.

◁

Vamos agora provar a seguinte versão local do princípio do crescimento da entropia, para os estados de sistemas compostos cujos componentes simples estão praticamente à mesma temperatura.

▷ **Corolário 3.4.1** ... Seja $z = (z_1, \dots, z_n)$ um qualquer estado de N . Então existe, para cada i , uma vizinhança V_i de z_i , em M_i , tal que $S(x) \leq S(y)$, para todos os estados x e y de M em $V_1 \times \dots \times V_n$ que satisfazem $x \rightarrow y$.

Dem. Uma vez que x e y satisfazem o ponto 1. do lema 3.4.1, é suficiente provar que também satisfazem os pontos 2. e 3.. Ora pelo menos $n - 1$ dos subsistemas M_i , digamos M_2, M_3, \dots, M_n , são termómetros. Resulta do ponto 5 do postulado 3.3.2 que podemos construir, para cada $i > 1$, um sistema de coordenadas locais C^∞ para M_i , definido numa vizinhança aberta V_i de z_i , na qual T_i e S_i são duas das coordenadas locais. Podemos assumir, sem perda de generalidade, que a vizinhança aberta V_i é rectangular, isto é, que é representada em termos das suas próprias coordenadas locais por um subconjunto aberto de um espaço Euclideano, que pode ser expresso como o produto topológico de intervalos abertos, um para cada coordenada local. Definindo:

$$V_1 = T_1^{-1}\{T_2(V_2) \cap T_3(V_3) \cap \dots \cap T_n(V_n)\}$$

vemos de imediato que qualquer ponto de $V_1 \times \dots \times V_n$ satisfaz o ponto 3. e qualquer ponto y de $V_1 \times \dots \times V_n$ satisfaz o ponto 2..

◁

Até agora apenas conseguimos provar o princípio do crescimento da entropia sujeito a certas restrições dos estados iniciais e finais x e y . Para retirar estas restrições é necessário impôr uma outra restrição ao sistema M .

▷ **Definição 3.4.4** ... Um sistema simples M diz-se **completo** se, dados quaisquer dois estados x e y em M , existe um terceiro estado z tal que $x \sim z$ e $y \leftrightarrow z$.

◁

▷ **Teorema 3.4.2** ... Seja $M = \prod_{i=1}^n M_i$, onde os M_i são sistemas simples completos, mutuamente compatíveis, e pelo menos $n - 1$ são termómetros. Então M obedece ao **princípio do crescimento da entropia**, isto é:

$$x \rightarrow y \quad \Rightarrow \quad S(x) \leq S(y)$$

Dem. Primeiro observamos que um sistema simples completo é tal que atinge todas as temperaturas em cada isentrópica. Sejam $x = (x_1, \dots, x_n)$ e $y = (y_1, \dots, y_n)$ estados de M que satisfazem $x \rightarrow y$, e seja T^* uma qualquer temperatura absoluta atingida por todos os sistemas simples mutuamente compatíveis M_i . Então y satisfaz o ponto 2. do lema 3.4.1, uma vez que M_i pode atingir a temperatura T^* na isentrópica que passa por y_i . Também x vai satisfazer o ponto 3. de 3.4.1. Isto porque podemos encontrar para cada i um estado z'_i de M_i que satisfaz $S_i(x_i) - \delta < S_i(z'_i) < S_i(x_i)$ e um estado z_i de M_i em cada isentrópica que passa por z'_i satisfazendo $T_i(z_i) = T^*$. Assim x e y satisfazem todas as condições do lema 3.4.1 e portanto $S(x) \leq S(y)$.

◁

Lembremos mais uma vez que a implicação contrária:

$$S(x) \leq S(y) \quad \Rightarrow \quad x \rightarrow y$$

do resultado anterior é, de um modo geral, falsa, uma vez que a entropia de um sistema composto não é uma entropia empírica. Notemos também que a entropia de um sistema composto pode aumentar estritamente, mesmo ao longo de uma transição adiabática quasi-estática, de modo que a transição inversa não seja ela própria adiabática. Isto contrasta com a situação obtida para sistemas simples, em que a entropia permanece sempre constante ao longo de uma transição adiabática reversível e a inversa de tal transição é sempre adiabática. Para compreender este comportamento é necessário lembrar que a forma calor de um sistema simples tem um factor integrante enquanto que a de um sistema composto não tem.

▷ **Corolário 3.4.2** ... *Ao longo de uma transição adiabática de um sistema composto da forma $M \times N$, onde M e N são sistemas simples completos compatíveis e pelo menos um deles é um termómetro, o calor é sempre transferido do sistema que está a uma temperatura absoluta mais elevada para o sistema que está a uma temperatura absoluta mais baixa.*

Dem. Suponhamos que a transição reversível é representada por uma curva C^∞ γ em $M \times N$. Uma vez que é adiabática, temos que:

$$0 = \psi_{M \times N}(\dot{\gamma}) = \psi_M(\dot{\gamma}_M) + \psi_N(\dot{\gamma}_N)$$

onde $\gamma_M = \pi_M \circ \gamma$ e $\gamma_N = \pi_N \circ \gamma$ são as projecções da curva γ em M e N respectivamente. Pelo teorema 3.4.2, a entropia de $M \times N$ tem que aumentar constantemente durante a transição, e portanto:

$$\begin{aligned} 0 \leq dS_{M \times N}(\dot{\gamma}) &= dS_M(\dot{\gamma}_M) + dS_N(\dot{\gamma}_N) \\ &= T_M^{-1} \psi_M(\dot{\gamma}_M) + T_N^{-1} \psi_N(\dot{\gamma}_N) \\ &= (T_M^{-1} - T_N^{-1}) \psi_M(\dot{\gamma}_M) \end{aligned}$$

Assim, sempre que $T_M < T_N$, temos que:

$$\begin{aligned} \psi_M(\dot{\gamma}_M) &\geq 0 \\ \psi_N(\dot{\gamma}_N) = -\psi_M(\dot{\gamma}_M) &\leq 0 \end{aligned}$$

ou seja o calor passa de N para M .

◁

O corolário anterior mostra que um corpo com uma temperatura absoluta mais elevada é realmente mais "quente" do que outro com uma temperatura absoluta mais baixa.

3.5 Coordenadas de deformação

Até agora adoptamos uma aproximação invariante à variedade C^∞ , M , de um sistema simples, na qual não foi atribuído nenhum significado especial a qualquer dos sistemas de coordenadas locais. Contudo, é muitas vezes conveniente introduzir um sistema especial de coordenadas locais, no qual uma das coordenadas é termodinâmica enquanto que as restantes, chamadas **coordenadas de deformação**, são puramente mecânicas. A existência de tais sistemas de coordenadas pode ficar garantida pelo seguinte pressuposto.

▷ **Postulado 3.5.1** ... A cada um dos sistemas simples M está associada uma variedade C^∞ (sem bordo) \widehat{M} de dimensão igual a $\dim M - 1$, chamada a **variedade mecânica**, e uma submersão C^∞ , $\pi : M \rightarrow \widehat{M}$, chamada **projectão mecânica**, com as seguintes propriedades:

1. Para cada \hat{x} em \widehat{M} , a restrição $\omega|_{\pi^{-1}(\hat{x})}$, da forma trabalho ω , à subvariedade fechada de dimensão 1, $\pi^{-1}(\hat{x})$ de M , é identicamente zero, enquanto que a restrição $dU|_{\pi^{-1}(\hat{x})}$ é sempre não nula, sendo ω e U definidos conforme os pontos 5., 6. e 7. do postulado 3.2.1.
2. Se N é um termómetro compatível com M , com variedade mecânica associada \widehat{N} , então a variedade mecânica de $M+N$ é um subconjunto aberto de $\widehat{M} \times \widehat{N}$ e as projecções mecânicas estão relacionadas por:

$$\pi_{M+N}(x, y) = (\pi_M(x), \pi_N(y))$$

3. Se M é um termómetro e \hat{x} um qualquer ponto da sua variedade mecânica \widehat{M} , então $\pi^{-1}(\hat{x})$ é transversal a cada isotérmica de M que intersecta.

◁

A interpretação física deste postulado é que $\pi(x)$ descreve o estado mecânico do sistema, enquanto este está no estado termodinâmico x . O ponto 1. consiste de duas afirmações, uma àcerca da forma trabalho ω e outra acerca da energia interna U . A primeira apenas afirma que nenhum trabalho pode ser feito quasi-estaticamente pelo ou no sistema, enquanto as suas coordenadas mecânicas permanecerem inalteradas. A última torna possível cobrir M por um sistema de coordenadas locais C^∞ da forma $(U, \hat{x}_1, \dots, \hat{x}_{m-1})$, onde $\hat{x}_1, \dots, \hat{x}_{m-1}$ são coordenadas locais (coordenadas de deformação) para \widehat{M} (ou mais exactamente, a composição destas com a projecção mecânica). Em termos destas coordenadas locais, a afirmação anterior àcerca da forma trabalho significa que esta tem que ser localmente da forma:

$$\sum_{i=1}^{m-1} X_i d\hat{x}_i$$

portanto sem qualquer termo em dU .

Todas as funções de estado de M podem ser expressas localmente em termos das coordenadas do tipo anterior e podem portanto ser parcialmente deriváveis relativamente a U . Uma vez que:

$$dU|_{\pi^{-1}(\hat{x})} = \psi|_{\pi^{-1}(\hat{x})} = TdS|_{\pi^{-1}(\hat{x})}$$

para cada $\hat{x} \in \widehat{M}$, resulta que:

$$\partial S / \partial U = T^{-1}$$

onde T é a temperatura absoluta. Também é claro que M pode ser coberto por sistemas de coordenadas locais da forma $(S, \hat{x}_1, \dots, \hat{x}_{m-1})$, com a entropia em vez da energia interna U , como coordenada termodinâmica. Uma terceira possibilidade, apenas para o caso especial de M ser um termómetro, e em virtude do ponto 3., é a de tomar como coordenada termodinâmica a temperatura absoluta T . O significado geométrico do ponto 3. torna-se mais claro se considerarmos o caso especial em que M é um conjunto aberto num espaço Euclideano. As isotérmicas podem ser visualizadas como hipersuperfícies nesse espaço Euclideano e o conjunto $\pi^{-1}(\hat{x})$ como uma reunião de arcos. O ponto 3. afirma que nenhum destes arcos pode ser tangente a qualquer dessas hipersuperfícies.

É um facto experimental bem conhecido que:

$$\partial T / \partial U \geq 0$$

Por outras palavras, aquecer um sistema simples quase-estaticamente, mantendo fixas as suas coordenadas de deformação, traduz-se num aumento da sua temperatura absoluta. Isto está muito relacionado com o corolário 3.4.2 da secção anterior. Para prová-lo é precisamos de mais uma condição:

▷ **Postulado 3.5.2** ... *Seja M um sistema simples, N um termómetro compatível com M , U_M e U_N as energias internas de cada um dos dois sistemas, e π_M e π_N as suas projecções mecânicas. Então, dado um estado $x^* \in M$ e um estado $y^* \in N$, satisfazendo $x^* \sim y^*$, existem vizinhanças V , de x^* em M , e W , de y^* em N , tais que, se:*

$$x \in V, y \in W, \quad \pi_M(x) = \pi_M(x^*), \quad \pi_N(y) = \pi_N(y^*)$$

e:

$$U_M(x) + U_N(y) = U_M(x^*) + U_N(y^*)$$

então os estados (x, y) e (x^*, y^*) de $M \times N$ satisfazem:

$$(x, y) \rightarrow (x^*, y^*)$$

◁.

Este postulado representa uma exigência bastante fraca de que qualquer estado de $M \times N$, no qual M e N estejam à mesma temperatura, pode ser atingido a partir de um outro estado próximo, no qual M e N não estão bem à mesma temperatura, permitindo que M e N troquem calor adiabaticamente sem qualquer interferência mecânica. Com a ajuda deste postulado podemos então provar o seguinte:

▷ **Lema 3.5.1** ... Seja M um sistema simples, N um termómetro compatível com M , x^* e y^* estados de M e N , respectivamente, que satisfazem $x^* \sim y^*$. Então

$$\frac{\partial T_M}{\partial U_M}(x^*) + \frac{\partial T_N}{\partial U_N}(y^*) \geq 0.$$

Dem. Resulta do corolário 3.4.1 que existem vizinhanças V e W , de x^* e y^* em M e N , respectivamente, tais que:

$$S_{M \times N}(x, y) \leq S_{M \times N}(x^*, y^*),$$

sempre que (x, y) em $V \times W$ satisfizerem $(x, y) \rightarrow (x^*, y^*)$. Podemos supôr, sem perda de generalidade, que V e W são vizinhanças nas quais estão definidas coordenadas locais $(U_M, \hat{x}_1, \dots, \hat{x}_{m-1})$ e $(U_N, \hat{y}_1, \dots, \hat{y}_{n-1})$, onde $(\hat{x}_1, \dots, \hat{x}_{m-1})$ e $(\hat{y}_1, \dots, \hat{y}_{n-1})$ são sistemas de coordenadas locais para as variedades mecânicas \hat{M} e \hat{N} de M e N , respectivamente. Resulta agora do postulado 3.5.2 que, se u é um número real suficientemente perto do zero, então os pontos x e y de V e W , cujas coordenadas locais são:

$$(U_M(x^*) + u, \hat{x}_1, \dots, \hat{x}_{m-1}) \quad \text{e} \quad (U_N(y^*) - u, \hat{y}_1, \dots, \hat{y}_{n-1})$$

respectivamente, satisfazem:

$$(x, y) \rightarrow (x^*, y^*)$$

e portanto:

$$S_{M \times N}(x, y) \leq S_{M \times N}(x^*, y^*).$$

Assim:

$$f(u) \leq f(0)$$

para todos os valores suficientemente pequenos de u , onde:

$$f(u) = S_M(U_M(x^*) + u, \hat{x}_1^*, \dots, \hat{x}_{m-1}^*) + S_N(U_N(y^*) - u, \hat{y}_1^*, \dots, \hat{y}_{n-1}^*).$$

Uma vez que $f(u)$ é uma função C^∞ , concluímos que $f'(0) = 0$ e:

$$\begin{aligned} 0 \geq f''(0) &= \frac{\partial^2 S_M}{\partial U_M^2}(x^*) + \frac{\partial^2 S_N}{\partial U_N^2}(y^*) \\ &= \frac{\partial(T_M^{-1})}{\partial U_M}(x^*) + \frac{\partial(T_N^{-1})}{\partial U_N}(y^*) \\ &= -(T^*)^{-2} \left\{ \frac{\partial T_M}{\partial U_M}(x^*) + \frac{\partial T_N}{\partial U_N}(y^*) \right\} \end{aligned}$$

onde $T^* = T_M(x^*) = T_N(y^*)$.

◁

▷ **Teorema 3.5.1** ... Para cada sistema simples M , $\partial T_M/\partial U_M \geq 0$. Se M é um termómetro então $\partial T_M/\partial U_M > 0$.

Dem. Seja x^* um qualquer estado de um sistema simples M e y^* um estado de algum termómetro N , tal que $x^* \sim y^*$. De acordo com o ponto 1 do postulado 3.3.2, o sistema $N + N$ é também um termómetro e é claro que o estado (y^*, y^*) de $N + N$ satisfaz $x^* \sim (y^*, y^*)$. Procedendo indutivamente vemos que, para qualquer inteiro k , a soma de k -termos:

$$kN = N + \dots + N$$

de N com ele próprio é também um termómetro, e o estado (y^*, y^*, \dots, y^*) de kN satisfaz:

$$x^* \sim (y^*, y^*, \dots, y^*).$$

Aplicando o lema 3.5.1 aos sistemas M e kN , deduzimos que:

$$\frac{\partial T_M}{\partial U_M}(x^*) + \frac{\partial T_{kN}}{\partial U_{kN}}(y^*, y^*, \dots, y^*) \geq 0$$

para qualquer inteiro positivo k . Mas o sistema kN satisfaz:

$$\begin{aligned} T_{kN}(y, y, \dots, y) &= T_N(y) \\ U_{kN}(y, y, \dots, y) &= kU_N(y) \end{aligned}$$

para qualquer estado y de N . Portanto:

$$\frac{\partial T_{kN}}{\partial U_M}(y^*, y^*, \dots, y^*) = \frac{1}{k} \frac{\partial T_N}{\partial U_N}(y^*).$$

Concluimos pois que:

$$\frac{\partial T_M}{\partial U_M}(x^*) + \frac{1}{k} \frac{\partial T_N}{\partial U_N}(y^*) \geq 0$$

para qualquer inteiro positivo k e portanto:

$$\frac{\partial T_M}{\partial U_M}(x^*) \geq 0.$$

Se M é um termómetro, então $\partial T_M/\partial U_M$ não pode anular-se uma vez que $\pi^{-1}\pi(x^*)$ tem que ser transversal a cada isotérmica de M que passa por x^* .

◁

3.6 Apêndice: demonstração do teorema 3.2.1

Recordemos o enunciado do referido Teorema:

▷ **Teorema 3.2.1** ... Seja M uma variedade diferenciável C^∞ (de dimensão finita e sem bordo), e $\psi \in \Omega^1(M)$ uma 1-forma diferencial C^∞ em M , que nunca se anula. Então as condições seguintes são equivalentes:

1. Dado $x \in M$, existe uma vizinhança aberta V de x , em M , tal que qualquer vizinhança W de x , em V , contém um ponto y que não pode ser unido a x por um caminho γ , em V , C^∞ por pedaços, que satisfaz:

$$\psi\{\dot{\gamma}(t)\} = 0, \quad (3.6.1)$$

sempre que $\dot{\gamma}$ estiver definida.

2.

$$\psi \wedge d\psi = 0 \quad (3.6.2)$$

3. Dado $x \in M$, existe uma vizinhança aberta V de x , em M , tal que a restrição $\psi|_V$ de ψ a V é da forma

$$\psi|_V = f dg \quad (3.6.3)$$

onde $f, g \in C^\infty(V)$

Dem. Como é óbvio que $3. \Rightarrow 1.$, é suficiente provar que $1. \Rightarrow 2.$ e que $2. \Rightarrow 3.$.

$1. \Rightarrow 2.$... Vamos antes provar o resultado equivalente, $\sim 2. \Rightarrow \sim 1.$. Suponhamos então que $2.$ não é válido, e seja x_0 um ponto no qual $\psi \wedge d\psi \neq 0$. Seja V uma qualquer vizinhança aberta de x_0 em M . Vamos mostrar que x_0 tem uma vizinhança W contida em V tal que cada ponto de W pode ser unido a x_0 por um caminho γ em V , C^∞ por pedaços, que satisfaz a condição:

$$\psi\{\dot{\gamma}(t)\} = 0 \quad (3.6.4)$$

sempre que $\dot{\gamma}$ estiver definida.

Como ψ nunca se anula, podemos supôr, sem perda de generalidade, que existe um sistema de coordenadas (x_1, \dots, x_n) em V no qual x_0 é representado pela origem $(0, \dots, 0)$ de \mathbb{R}^n e ψ tem a forma:

$$\psi = \sum_{i=1}^n a_i(x_1, \dots, x_n) dx_i \quad (3.6.5)$$

em V onde:

$$\begin{aligned} a_i(0, \dots, 0) &= 0, & \text{para } i < n \\ a_n(0, \dots, 0) &= 1 \end{aligned}$$

e $a_n(x_1, \dots, x_n)$ é (estritamente) positiva em todo o seu domínio de definição, de tal modo que podemos definir funções C^∞ , $b_i(x_1, \dots, x_n)$, para $i < n$, por:

$$b_i(x_1, \dots, x_n) = -\frac{a_i(x_1, \dots, x_n)}{a_n(x_1, \dots, x_n)} \quad (3.6.6)$$

Este sistema de coordenadas locais em V vai ser usado ao longo desta parte da demonstração, e em geral identificamos os pontos de V com as suas representações em \mathbb{R}^n , de acordo com este sistema de coordenadas.

Sejam $\varphi_1(t), \dots, \varphi_{n-1}(t)$, funções reais arbitrárias C^∞ , definidas no intervalo $0 \leq t \leq 1$ tais que:

$$\varphi_i(0) = \varphi_i(1) = 0, \quad \text{para } i = 1, \dots, n-1 \quad (3.6.7)$$

Então, podemos encontrar números reais positivos η , δ e C , satisfazendo $\eta C \leq \delta$, de tal modo que a função C^∞ :

$$f(\lambda, t, u) = \sum_{i < n} b_i(\lambda \varphi_1(t), \dots, \lambda \varphi_{n-1}(t), u) \dot{\varphi}_i(t) \quad (3.6.8)$$

de três variáveis reais λ , t e u , está bem definida e é limitada superiormente, em valor absoluto, por C sempre que $|\lambda| \leq \eta$, $0 \leq t \leq 1$ e $|u| \leq \delta$. Como f é diferenciável, vai existir uma constante positiva K tal que f satisfaz a condição de Lipschitz:

$$|f(\lambda, t, u_1) - f(\lambda, t, u_2)| \leq K |u_1 - u_2| \quad (3.6.9)$$

para:

$$|\lambda| \leq \eta, 0 \leq t \leq 1, |u_1| \leq \delta, |u_2| \leq \delta \quad (3.6.10)$$

Seja \mathcal{Y} o espaço real de Banach de todas as funções reais y , definidas no espaço compacto $[-\eta, \eta] \times [0, 1]$, com a norma do supremo:

$$\|y\| = \sup\{|y(\lambda, t)|; |\lambda| \leq \eta, 0 \leq t \leq 1\} \quad (3.6.11)$$

e seja B_δ a bola fechada em \mathcal{Y} de centro 0 e raio δ . Então B_δ é um espaço métrico completo com respeito à métrica

$$d(y_1, y_2) = \|y_1 - y_2\| \quad (3.6.12)$$

Seja T a função de B_δ em B_δ definida por:

$$(Ty)(\lambda, t) = \lambda \int_0^t f\{\lambda, \tau, y(\lambda, \tau)\} d\tau. \quad (3.6.13)$$

Então, como f satisfaz a condição de Lipschitz (3.6.9), segue que para quaisquer duas funções y_1 e y_2 em B_δ vamos ter:

$$|(Ty_1)(\lambda, t) - (Ty_2)(\lambda, t)| \leq \eta K t \|y_1 - y_2\| \quad (3.6.14)$$

para $|\lambda| \leq \eta$, $0 \leq t \leq 1$.

Procedendo de forma indutiva concluímos que:

$$\|T^m y_1 - T^m y_2\| \leq \frac{(\eta K)^m}{m!} \|y_1 - y_2\|$$

Assim, se m for suficientemente grande de modo a que:

$$\frac{(\eta K)^m}{m!} < 1$$

então T^m é uma contração do espaço métrico completo B_δ nele próprio, e portanto T tem um único ponto fixo $y \in B_\delta$. A função y satisfaz então a seguinte equação integral:

$$y(\lambda, t) = \lambda \int_0^t f\{\lambda, \tau, y(\lambda, \tau)\} d\tau. \quad (3.6.15)$$

Portanto depende diferenciavelmente de t e satisfaz a equação diferencial:

$$\frac{\partial y(\lambda, t)}{\partial t} = \lambda f\{\lambda, t, y(\lambda, t)\}$$

com a condição inicial:

$$y(\lambda, 0) = 0$$

Recordando as definições (3.6.6) e (3.6.8), vemos que o caminho C^∞ , $\gamma \in V$, representado no sistema de coordenadas locais dado, pelas n funções C^∞ :

$$\begin{aligned} x_1(t) &= \lambda\varphi_1(t) \\ &\vdots \\ x_{n-1}(t) &= \lambda\varphi_{n-1}(t) \\ x_n(t) &= y(\lambda, t) \end{aligned}$$

definidas no intervalo unitário, satisfazem a condição (3.6.4). O seu ponto inicial $\gamma(0)$ é x_0 e o seu ponto final é $\gamma(1)$ com coordenadas $\{0, \dots, 0, y(\lambda, 1)\}$.

O passo seguinte é mostrar que através de uma escolha apropriada das funções φ_i e do parâmetro real λ , nós podemos atribuir a $y(\lambda, 1)$ qualquer valor real numa dada vizinhança de zero.

Segue de (3.6.15) que $y(0, t) = 0$ e que $\lambda^{-1}y(\lambda, t) \rightarrow 0$, uniformemente para $0 \leq t \leq 1$, quando $\lambda \rightarrow 0$. Substituindo a definição (3.6.8) em (3.6.15) e notando que as funções b_i são diferenciáveis, temos que:

$$\lambda^{-2}y(\lambda, 1) \rightarrow \sum_{i,j < n} b_{i,j}(0, \dots, 0) \int_0^1 \dot{\varphi}_i(t)\varphi_j(t)dt \quad , \text{ quando } \lambda \rightarrow 0 \quad (3.6.16)$$

onde:

$$b_{i,j}(x_1, \dots, x_n) = \frac{\partial b_i(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_j}$$

Integrando parcialmente e usando (3.6.7) podemos reescrever isto na forma seguinte:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^{-2}y(\lambda, 1) = \sum_{1 \leq i < j \leq n-1} \{b_{i,j}(0, \dots, 0) - b_{j,i}(0, \dots, 0)\} \int_0^1 \dot{\varphi}_i(t)\varphi_j(t)dt. \quad (3.6.17)$$

No ponto x_0 vamos ter:

$$\psi \wedge d\psi = dx_n \wedge \sum_{i,j < n} b_{i,j}(0, \dots, 0)dx_i \wedge dx_j \neq 0$$

Portanto, pelo menos uma das quantidades $b_{i,j}(0, \dots, 0) - b_{j,i}(0, \dots, 0)$ para $1 \leq i < j \leq n-1$ tem que ser diferente de zero. Através de uma escolha adequada das funções arbitrárias φ_i podemos garantir que o membro direito da equação (3.6.17) é (estritamente) positivo. Quando fôr esse o caso, a função $y(\lambda, 1)$ tem que tomar um valor positivo ϵ_1 para algum valor positivo λ_1 de λ . Por continuidade, os valores tomados por esta função para λ no intervalo $0 \leq \lambda \leq \lambda_1$ têm que incluir todos os números reais entre 0 e ϵ_1 . De forma análoga, através de uma escolha diferente das funções φ_i podemos obter um valor negativo para o lado direito da equação. Neste caso podemos encontrar um número positivo ϵ_2 de modo que $y(\lambda, 1)$ possa tomar qualquer valor entre $-\epsilon_2$ e 0 para um certo λ . Assim para cada valor de x_n no intervalo fechado $[-\epsilon_2, \epsilon_1]$, o ponto $(0, \dots, 0, x_n)$ pode ser ligado a x_0 por um caminho $C^\infty \in V$ satisfazendo (3.6.4).

Agora segue do teorema de existência e unicidade de soluções de equações diferenciais ordinárias, que existem números positivos μ e σ , tais que, para todos os valores das constantes reais x_1, \dots, x_n , que satisfazem $x_1^2 + \dots + x_n^2 < \mu^2$, a equação diferencial:

$$\frac{dy}{ds} = \sum_{i < n} x_i b_i(sx_1, \dots, sx_{n-1}, y) \quad (3.6.18)$$

tem uma única solução para $0 \leq s \leq \sigma$ que satisfaz a condição inicial:

$$y = x_n, \quad \text{quando } s = 0. \quad (3.6.19)$$

Mais, esta solução $y(s, x_1, \dots, x_n)$ é uma função C^∞ de s e de n parâmetros reais x_1, \dots, x_n .

Consideremos agora a aplicação C^∞ , f definida na bola aberta $x_1^2 + \dots + x_n^2 < \mu^2$ em \mathbb{R}^n com valores em V , definida por:

$$f(x_1, \dots, x_n) = \{\sigma x_1, \dots, \sigma x_{n-1}, y(\sigma, x_1, \dots, x_n)\}$$

Como $y(\sigma, 0, \dots, 0, x_n) = x_n$, vemos que o Jacobiano de f toma o valor positivo σ^{n-1} na origem. Portanto vai existir um número ϱ satisfazendo

$$0 < \varrho \leq \min(\epsilon_1, \epsilon_2) \quad (3.6.20)$$

de tal modo que f é um difeomorfismo da bola aberta $x_1^2 + \dots + x_n^2 < \varrho^2 \in \mathbb{R}^n$ na vizinhança aberta W de x_0 em V . Consideremos agora um ponto arbitrário $f(x_1, \dots, x_n)$ de W . Então o caminho C^∞ em V definido por $t \rightarrow \{t\sigma x_1, \dots, t\sigma x_{n-1}, y(t\sigma, x_1, \dots, x_n)\}$ para $0 \leq t \leq 1$ tem $f(x_1, \dots, x_n)$ como ponto final. Como a função y é solução da equação diferencial (3.6.18) com condição inicial (3.6.19), segue que este caminho satisfaz a condição (3.6.4) e tem como ponto inicial $(0, \dots, 0, x_n)$. Mas $|x_n| < \varrho$ e portanto tendo em conta (3.6.20) este ponto inicial pode ser ligado a x_0 por um caminho C^∞ em V satisfazendo (3.6.4). Assim cada ponto de W pode ser ligado a x_0 por um caminho C^∞ por pedaços em V satisfazendo (3.6.4).

2. \Rightarrow 3. ... A prova vai ser feita por indução na dimensão n da variedade M . O resultado é trivial para variedades de dimensão 1. Vamos supôr o resultado válido para variedades de dimensão $n - 1$, com $n > 1$. Seja M de dimensão n e suponhamos que ψ satisfaz o ponto 2. e seja x_0 um ponto arbitrário de M . Então podemos definir um sistema local de coordenadas (x_1, \dots, x_n) numa vizinhança de x_0 tal que x_0 é representado pela origem de \mathbb{R}^n e ψ tem a forma $\psi = \sum_{i=1}^n a_i(x_1, \dots, x_n) dx_i$ onde $a_{n-1}(0, \dots, 0) \neq 0$. Por continuidade a_{n-1} é diferente de zero numa vizinhança da origem, e, para valores suficientemente pequenos das constantes reais (y_1, \dots, y_{n-1}) , a equação diferencial

$$\frac{dx_{n-1}}{dy_n} = -a_n(y_1, \dots, y_{n-2}, x_{n-1}, y_n) \{a_{n-1}(y_1, \dots, y_{n-2}, x_{n-1}, y_n)\}^{-1} \quad (3.6.21)$$

com condição inicial $x_{n-1} = y_{n-1}$ quando $y_n = 0$, tem uma única solução:

$$x_{n-1} = F(y_1, \dots, y_{n-2}, y_{n-1}, y_n)$$

para y_n numa certa vizinhança de zero. Além disso $F(y_1, \dots, y_n)$ é uma função C^∞ numa vizinhança da origem em \mathbb{R}^n na qual está definida. Consideremos a aplicação C^∞ , $(y_1, \dots, y_n) \rightarrow \{y_1, \dots, y_{n-2}, F(y_1, \dots, y_n), y_n\}$ dessa vizinhança em \mathbb{R}^n . Esta aplicação leva a origem nela própria e o seu Jacobiano tem valor 1 na origem. Portanto transforma difeomorficamente uma vizinhança aberta U_y da origem em \mathbb{R}^n numa outra vizinhança aberta U_x da origem em \mathbb{R}^n . Na vizinhança aberta U de x_0 representada no sistema de coordenadas (x_1, \dots, x_n) por U_x ,

nós podemos portanto definir um novo sistema de coordenadas (y_1, \dots, y_n) que toma em U_y os valores $x_i = y_i$ para $i \neq n-1$ e $x_{n-1} = F(y_1, \dots, y_n)$.

Em termos destas coordenadas em U , ψ tem a forma $\psi = \sum_{i=1}^{n-1} b_i(y_1, \dots, y_n) dy_i$. Agora ψ satisfaz a condição do ponto 2. por hipótese. No novo sistema de coordenadas em U , esta condição tem a forma

$$\psi \wedge d\psi = - \sum_{1 \leq i < j \leq n-1} (b_i db_j - b_j db_i) \wedge dy_i \wedge dy_j = 0 \quad (3.6.22)$$

Como consequência de (3.6.22) temos que

$$b_i \frac{\partial b_j}{\partial y_n} - b_j \frac{\partial b_i}{\partial y_n} = 0 \quad (3.6.23)$$

Como pelo menos um dos b_i é diferente de zero na origem e portanto numa vizinhança da origem concluimos a partir de (3.6.23) que estas funções têm que ser da forma:

$$b_i(y_1, \dots, y_n) = h(y_1, \dots, y_n) c_i(y_1, \dots, y_{n-1}) \quad (3.6.24)$$

para todos os valores suficientemente pequenos de y_1, \dots, y_n , onde a função h nunca se anula. Substituindo (3.6.24) em (3.6.22), vemos que a 1-forma diferencial $\omega = \sum_{i=1}^{n-1} c_i(y_1, \dots, y_{n-1}) dy_i$ definida num intervalo aberto de \mathbb{R}^{n-1} satisfaz $\omega \wedge d\omega = 0$.

Como ω nunca se anula segue por hipótese de indução que ω é da forma:

$$\omega = \lambda dg \quad (3.6.25)$$

numa certa vizinhança aberta de \mathbb{R}^{n-1} . Portanto $\psi = f dg$ numa dada vizinhança aberta V de x_0 em M , onde g é a função de coordenadas locais y_1, \dots, y_{n-1} que surge em (3.6.25), e $f(y_1, \dots, y_n) = h(y_1, \dots, y_n) \lambda(y_1, \dots, y_{n-1})$.

◁

Capítulo 4

Geometria de Contacto

4.1 Introdução

O conceito de **transformação de contacto** foi primitivamente usado para designar as aplicações que transformam um elemento de contacto num outro elemento de contacto, ambos em \mathbb{R}^3 . O que então se chamava **elemento de contacto** em \mathbb{R}^3 era a um par formado por um ponto de \mathbb{R}^3 e por um plano que passa por esse ponto. As transformações de contacto foram primeiro usadas em geometria; mais tarde foram estendidas à análise, devido ao trabalho de Legendre, que inventou as transformações que têm hoje o seu nome. As transformações de contacto eram então caracterizadas pela propriedade de deixarem a forma diferencial (dita de contacto):

$$dz - p dx - q dy$$

invariante, a menos de um factor multiplicativo.

Foi Sophus Lie, por volta dos finais do século dezanove, quem primeiro introduziu uma teoria geral sobre as transformações de contacto no seu estudo sobre simetrias das equações diferenciais. Neste contexto, uma transformação de contacto é uma aplicação:

$$(z, x^1, \dots, x^n, p_1, \dots, p_n) \longmapsto (Z, X^1, \dots, X^n, P_1, \dots, P_n)$$

tal que:

$$dZ - \sum_{i=1}^n P_i dX^i = f \cdot \left(dz - \sum_{i=1}^n p_i dx^i \right) \quad (4.1.1)$$

onde f é uma função que nunca se anula.

Esta teoria foi mais tarde desenvolvida por vários matemáticos, especialmente Frobenius, Darboux, Goursat e E. Cartan. Estes desenvolvimentos, em especial o teorema de Darboux, levaram à noção geral de estrutura de contacto numa variedade diferenciável.

Neste capítulo M representará uma variedade diferenciável, conexa, de classe C^∞ e de dimensão m . Para cada fibrado vectorial E de base M , o complementar da imagem da secção nula, vai ser representado por E_0 . Em particular, se $E = TM$ (resp. T^*M), escrevemos $E_0 = T_0M$ (resp. $E_0 = T_0^*M$). Vamos usar a mesma letra π para representar as projecções $E \rightarrow M$ e $E_0 \rightarrow M$, e, em particular, as restrições das projecções $\pi : TM \rightarrow M$ e $\pi : T^*M \rightarrow M$ a T_0M e T_0^*M .

▷ **Definição 4.1.1** ... Um Sistema de Pfaff de rank r em M é um subfibrado vectorial \mathcal{E} , de T^*M , de rank r .

◁

Especificar o subfibrado \mathcal{E} é equivalente a especificar $\mathcal{C} \stackrel{\text{def}}{=} \ker \mathcal{E}$, que é um subfibrado de rank $m - r$ de TM . Este subfibrado \mathcal{C} é chamado a **distribuição de $(m - r)$ -planos** ou de **$(m - r)$ -elementos de contacto**, associado ao sistema de Pfaff \mathcal{E} , quando identificamos \mathcal{C} com a distribuição $x \rightarrow \mathcal{C}_x \subset T_x M$, para cada $x \in M$.

Ainda uma última convenção - se $M = M_1 \times M_2$ com as projecções $\pi_1 : M_1 \times M_2 \rightarrow M_1$ e $\pi_2 : M_1 \times M_2 \rightarrow M_2$, e se ω_1 e ω_2 são formas diferenciais, respectivamente em M_1 e M_2 , então escrevemos:

$$\omega = \omega_1 + \omega_2 \quad \text{em vez de} \quad \omega = \pi_1^* \omega_1 + \pi_2^* \omega_2$$

4.2 Equações de Pfaff

No que se segue vamos estudar essencialmente sistemas de Pfaff de rank 1, numa variedade M de dimensão m , isto é, **equações de Pfaff** ou, de forma equivalente, um **fibrado linha**.

Vamos começar por algumas indicações de carácter local, considerando uma forma de Pfaff $\theta \in \Omega^1 U$, definida e que nunca se anula, num subconjunto aberto $U \subseteq M$. Tradicionalmente diz-se que esta forma determina a **equação de Pfaff**:

$$\theta = 0$$

o que significa que, em U , a forma θ define uma distribuição de hiperplanos $x \rightarrow \mathcal{C}_x$, onde $\mathcal{C}_x = \ker \theta(x)$; por outras palavras, \mathcal{C}_x é o subespaço vectorial de codimensão 1 de $T_x M$ definido por:

$$\mathcal{C}_x = \{v \in T_x M \mid \langle \theta(x), v \rangle = 0\}$$

Se $f \in C^\infty(U)$ for uma função real definida e que nunca se anula em U , a forma $f\theta$ define a mesma equação de Pfaff. O **anulador** \mathcal{C}^o de \mathcal{C} é o subfibrado \mathcal{E} de T^*U que é gerado por θ e cuja fibra \mathcal{E}_x , por cima de cada ponto $x \in U$, é $\{\lambda\theta(x) \mid \lambda \in \mathbb{R}\}$.

Daí que, quando pretendemos globalizar a noção de equação de Pfaff, somos conduzidos à definição que já adoptamos, isto é, uma equação de Pfaff como um subfibrado vectorial \mathcal{E} de rank 1 de T^*M .

A proposição seguinte mostra que é sempre possível obter a situação local acima considerada.

▷ **Proposição 4.2.1** ... Especificar uma equação de Pfaff \mathcal{E} numa variedade M , é equivalente a especificar uma família $(U_i, \theta_i)_{i \in I}$ que satisfaz as seguintes condições:

1. $(U_i)_{i \in I}$ é uma cobertura por abertos de M ;
2. para cada $i \in I$, θ_i é uma forma que nunca se anula em U_i ;

3. para cada par $(i, j) \in I^2$ tal que $U_i \cap U_j \neq \emptyset$, existe uma função real diferenciável f_{ji} , definida e que nunca se anula em $U_i \cap U_j$, tal que:

$$\theta_i = f_{ji}\theta_j \quad (4.2.1)$$

Dem. Vamos supôr que \mathcal{E} é um subfibrado vectorial de rank 1 de T^*M . Como \mathcal{E} é localmente trivial (como o é qualquer fibrado vectorial), podemos encontrar uma cobertura de M , por abertos $(U_i)_{i \in I}$, tal que para cada $i \in I$, \mathcal{E} admite uma secção local θ_i , sobre U_i , que nunca se anula. A essa secção θ_i corresponde então uma trivialização local $\varphi_i : \pi^{-1}(U_i) \rightarrow U_i \times \mathbb{R}$, tal que:

$$\varphi_i^{-1}(x, \lambda) = \lambda\theta_i(x), \quad \lambda \in \mathbb{R}$$

Obtemos desta forma um atlas de \mathcal{E} , onde as mudanças de carta podem ser escritas na forma:

$$\varphi_j \circ \varphi_i^{-1}(x, \lambda) = (x, f_{ji}(x)\lambda),$$

e portanto $\theta_i = f_{ji}\theta_j$, onde as funções f_{ij} são diferenciáveis e nunca se anulam.

Reciprocamente, seja $(U_i, \theta_i)_{i \in I}$ uma família que satisfaz as condições de teorema. Para cada $i \in I$, vamos associar ao par (U_i, θ_i) a aplicação injectiva diferenciável ψ_i de $U_i \times \mathbb{R}$ em T^*M , definida por:

$$\psi_i(x, \lambda) = \lambda\theta_i(x)$$

Por outro lado, da condição 4.2.1 deduzimos que:

$$\psi_j(x, \lambda) = \lambda\theta_j(x) = f_{ij}\lambda\theta_i(x)$$

o que mostra que a imagem \mathcal{E}_x de $\{x\} \times \mathbb{R}$ através de ψ_i é independente do índice $i \in I$ tal que $x \in U_i$.

Seja $\mathcal{E} = \bigcup_x \mathcal{E}_x$; para cada $i \in I$, a aplicação ψ_i é uma bijecção de $U_i \times \mathbb{R}$ em $\mathcal{E}|_{U_i}$. Se pusermos $\varphi_i = \psi_i^{-1}$ deduzimos de 4.2.1 que:

$$\varphi_j \circ \varphi_i^{-1}(x, \lambda) = (x, f_{ji}(x)\lambda)$$

o que mostra que \mathcal{E} é um fibrado vectorial cujas funções de transição são as f_{ji} 's. Uma vez que a injeção canónica de \mathcal{E} em T^*M é um morfismo injectivo de fibrados vectoriais, \mathcal{E} é um subfibrado vectorial de T^*M de rank 1.

◁

Sômos então conduzidos à seguinte definição:

▷ **Definição 4.2.1** ... Seja \mathcal{E} uma equação de Pfaff numa variedade M . Diz-se que uma forma de Pfaff $\theta \in \Omega^1(U)$, definida num aberto U de M , **determina \mathcal{E} localmente** em U , se θ é uma secção local de \mathcal{E} sem zeros sobre U .

◁

▷ **Definição 4.2.2** ... Um **automorfismo** da equação \mathcal{E} (com núcleo $\mathcal{C} = \ker \mathcal{E}$) é um difeomorfismo $F : M \rightarrow M$ que satisfaz as seguintes propriedades equivalentes:

1. O levantamento $F^* : T^*M \rightarrow T^*M$ de F deixa o subfibrado vectorial \mathcal{E} invariante: $\theta_x \in \mathcal{E}_x \Rightarrow F^*\theta_x \in \mathcal{E}_{F^{-1}(x)}, \forall x \in M$.
2. O levantamento $F_* : TM \rightarrow TM$ de F deixa o subfibrado vectorial \mathcal{C} invariante: $F_{*x}(\mathcal{C}_x) = \mathcal{C}_{F(x)}, \forall x \in M$.

◁

Anàlogamente, um difeomorfismo local $\varphi : U \rightarrow \varphi(U)$, onde U é um aberto de M , é um **automorfismo local** da equação \mathcal{E} se:

$$\varphi^*(\mathcal{E}|_{\varphi(U)}) = \mathcal{E}|_U$$

A partir da proposição 4.2.1, podemos deduzir a seguinte proposição, que também é válida para automorfismos locais.

▷ **Proposição 4.2.2** ... Seja $(U_i)_{i \in I}$ uma cobertura por abertos de M tais que $\forall i \in I$, o fibrado \mathcal{E} admite uma secção θ_i sem zeros sobre U_i . O difeomorfismo $F : M \rightarrow M$ é um automorfismo de \mathcal{E} se e só se, para cada $i \in I$, a forma $F^*\theta_i$ é uma secção de \mathcal{E} sobre $F^{-1}(U_i)$

◁

▷ **Definição 4.2.3** ... Um **automorfismo infinitesimal** da equação \mathcal{E} é um campo de vectores $X \in \mathfrak{X}(M)$ cujo fluxo gera um grupo local a um parâmetro de automorfismos de \mathcal{E} .

◁

Vamos agora ver a noção de integral de uma equação de Pfaff ou da distribuição de hiperplanos correspondente.

▷ **Definição 4.2.4** ... Um **integral de uma equação de Pfaff** \mathcal{E} (com núcleo $\mathcal{C} = \ker \mathcal{E}$), é um par (N, f) onde f é uma imersão de uma variedade conexa N em M , que satisfaz as seguintes duas propriedades equivalentes:

1. a imagem $f_*(TN)$ do fibrado tangente TN está contida em \mathcal{C} : $f_{*y}(T_yN) \subset \mathcal{C}_{f(y)}, \forall y \in N$.
2. o pull-back $f^*\theta$ de qualquer forma de Pfaff $\theta \in \Omega^1(U)$, que determina \mathcal{E} localmente, é igual a zero.

◁

Em particular, uma subvariedade conexa N de M é uma **variedade integral** de \mathcal{E} se (N, i) , onde $i : N \hookrightarrow M$ é a inclusão canónica, for um integral de \mathcal{E} .

Diz-se que a subvariedade N de M é um integral de \mathcal{E} se cada uma das suas componentes conexas é uma variedade integral de \mathcal{E} .

Um automorfismo F de \mathcal{E} transforma variedades integrais em variedades integrais.

Mais geralmente, seja $\eta \in \Omega^k(M)$ uma k -forma diferencial numa variedade M ; uma subvariedade Q de M tal que $j^*\eta = 0$ (onde j é a inclusão $j : Q \hookrightarrow M$) chama-se uma **subvariedade integral** de η .

4.3 A classe de uma equação e de uma forma de Pfaff

Nesta secção e na próxima vamos trabalhar com as propriedades locais das equações e das formas de Pfaff numa variedade.

Seja \mathcal{E} uma equação de Pfaff numa variedade M . Em cada ponto x de M , vamos associar a \mathcal{E} um inteiro ímpar, a que chamamos a **classe** da equação \mathcal{E} nesse ponto. Anàlogamente, seja $\theta \in \Omega^1(M)$ uma forma de Pfaff numa variedade M . Em cada ponto x de M , vamos associar a θ um inteiro (par ou ímpar), a que chamamos a **classe** da forma θ nesse ponto.

Quando a classe de \mathcal{E} fôr igual à dimensão da variedade, diremos que \mathcal{E} define uma **estrutura de contacto em M** .

Seja \mathcal{E} uma equação de Pfaff numa variedade M , e sejam θ e θ' duas formas de Pfaff que determinam \mathcal{E} em vizinhanças U e U' de $x \in M$. Em $U \cap U'$, as formas θ e θ' estão relacionadas por:

$$\theta' = f\theta$$

onde f é uma função real que nunca se anula. Temos então que:

$$d\theta' = df \wedge \theta + f d\theta$$

e conseqüentemente:

$$\theta' \wedge (d\theta')^q = f^{q+1} \theta \wedge (d\theta)^q$$

para todos os inteiros q estritamente positivos. Assim as formas $\theta' \wedge (d\theta')^q$ e $\theta \wedge (d\theta)^q$ são simultâneamente zero ou diferentes de zero em cada ponto de $U \cap U'$. Deduzimos daqui a seguinte:

▷ **Proposição 4.3.1** ... *Seja \mathcal{E} uma equação de Pfaff numa variedade M de dimensão m . Para cada ponto $x \in M$, existe um inteiro s , tal que $2s + 1 \leq m = \dim M$, com a seguinte propriedade: qualquer que seja a forma θ que define a equação \mathcal{E} numa vizinhança de x , θ satisfaz as relações:*

$$\begin{aligned} \theta \wedge (d\theta)^s(x) &\neq 0 \\ \theta \wedge (d\theta)^{s+1}(x) &= 0 \end{aligned} \tag{4.3.1}$$

Ao inteiro ímpar $2s + 1$ chama-se a **classe de \mathcal{E} em x** .

◁

▷ **Proposição 4.3.2** ... *Seja \mathcal{E} uma equação de Pfaff de classe $2s + 1$ em x . Qualquer forma θ , que defina \mathcal{E} numa vizinhança de x , satisfaz a relação:*

$$(d\theta)^{s+2}(x) = 0 \tag{4.3.2}$$

◁.

A demonstração desta proposição pode ser vista em [12]. No entanto, quando \mathcal{E} é de classe constante (que é o caso que nos interessa), a relação (4.3.2) pode ser imediatamente obtida derivando (4.3.1).

▷ **Definição 4.3.1** ...

1. Uma forma de Pfaff $\theta \in \Omega^1(U)$, definida num aberto U de M , diz-se que tem **classe ímpar** $2s + 1$ em $x \in U$, se θ determina uma equação de Pfaff de classe $2s + 1$ em x e se $(d\theta)^{s+1}(x) = 0$. Por outras palavras, θ é de classe $2s + 1$ em x se satisfaz as relações:

$$\theta \wedge (d\theta)^s(x) \neq 0, \quad e \quad (d\theta)^{s+1}(x) = 0 \quad (4.3.3)$$

2. Uma forma de Pfaff $\theta \in \Omega^1(U)$, definida num aberto U de M , diz-se que tem **classe par** $2s + 2$ em $x \in U$, se θ determina uma equação de Pfaff de classe $2s + 1$ em x e se $(d\theta)^{s+1}(x) \neq 0$. Por outras palavras, θ é de classe $2s + 2$ em x se satisfaz as relações:

$$\theta \wedge (d\theta)^s(x) \neq 0, \quad (d\theta)^{s+1}(x) \neq 0, \quad e \quad \theta \wedge (d\theta)^{s+1}(x) = 0 \quad (4.3.4)$$

3. Uma forma de Pfaff $\theta \in \Omega^1(U)$, definida em U , diz-se que tem classe 0 em x se $\theta(x) = 0$

◁.

Se uma equação de Pfaff \mathcal{E} é de classe constante igual a 1, isto é $s = 0$, então, para qualquer forma θ que define \mathcal{E} localmente, temos que:

$$\theta \wedge d\theta = 0$$

e portanto, pelo teorema de Frobenius, o núcleo \mathcal{C} de \mathcal{E} é uma distribuição de hiperplanos completamente integrável.

Se a equação de Pfaff \mathcal{E} tem classe igual à dimensão m de M , m é necessariamente ímpar. Se pusermos $m = 2n + 1$, então $(d\theta)^{n+1} = 0$ e qualquer forma que defina \mathcal{E} é de classe ímpar m .

▷ **Definição 4.3.2** ... Seja M uma variedade de dimensão ímpar $m = 2n + 1$.

1. Uma **estrutura de contacto** em M fica definida especificando uma equação de Pfaff \mathcal{E} de classe $2n + 1$ em todo o ponto de M . Quando a variedade M está equipada com uma tal estrutura chama-se uma **variedade de contacto** e é representada por (M, \mathcal{E}) .
2. Uma **forma de contacto** num subconjunto aberto U de M é uma forma de Pfaff de classe $2n + 1$, isto é:

$$\theta \wedge (d\theta)^n(x) \neq 0$$

3. Uma variedade de contacto (M, \mathcal{E}) diz-se uma **variedade de contacto estrita**, se existir uma forma de contacto $\theta \in \Omega^1(M)$, definida em M , que determina \mathcal{E} globalmente.
4. Uma **transformação de contacto** numa variedade de contacto (M, \mathcal{E}) é um automorfismo da equação \mathcal{E} .

◁

▷ **Exemplo 4.3.1 (Variedade dos elementos de contacto de uma variedade W .)**

Seja W uma variedade de dimensão $n + 1$. Um **elemento de contacto** de W , num ponto $w \in W$ é, por definição, um hiperplano (de dimensão n) $c_w \subset T_w W$. O conjunto de todos os elementos de contacto de W , que notamos por $\text{Cont}(W)$, tem uma estrutura de variedade diferenciável de dimensão $2n + 1$. Aliás, é fácil ver que $\text{Cont}(W)$ tem uma estrutura de fibrado sobre W , que não é mais do que o projectivizado PT^*W , do fibrado cotangente T^*W , isto é, o fibrado cuja fibra sobre um ponto $w \in W$ é o espaço projectivo $\mathbb{P}(T_w^*W)$. De facto, um elemento de contacto de W , num ponto $w \in W$, pode ser definido por uma forma linear não nula $\alpha_w \in T^*W$, tal que $c_w = \ker \alpha_w$. Claro que esta forma está determinada por c_w a menos da multiplicação por um escalar não nulo, isto é, c_w determina unívocamente um ponto $[\alpha_w] \in \mathbb{P}(T_w^*W)$. Portanto:

$$\text{Cont}(W) = PT^*W$$

e representamos por π a projecção de fibrado $\pi : PT^*W \longrightarrow W$, definida por $\pi : [\alpha_w] \approx \{c_w = \ker \alpha_w\} \longmapsto w \in W$.

A variedade dos elementos de contacto PT^*W tem uma estrutura de contacto natural definida por uma distribuição \mathcal{C} , de **hiperplanos de contacto** (de dimensão $2n$):

$$\mathcal{C} : c_w \longmapsto \mathcal{C}_{c_w} \subset T_{c_w} PT^*W \tag{4.3.5}$$

onde:

$$\mathcal{C}_{c_w} \stackrel{\text{def}}{=} \{\xi \in T_{c_w} PT^*W \mid \pi_* \xi \in c_w\} = (\pi_*)^{-1}(c_w) \tag{4.3.6}$$

A demonstração será feita no corolário 4.6.1. ◁

4.4 O teorema de Darboux para as equações e para as formas de Pfaff

Nesta secção vamos trabalhar apenas com equações e formas de classe constante. Vamos mostrar que existe um sistema de coordenadas locais, adaptadas às equações ou formas de Pfaff, numa vizinhança de cada ponto da variedade, a que chamamos **coordenadas de Darboux**.

▷ **Teorema 4.4.1 (Teorema de Darboux para equações de Pfaff)** ... *Seja \mathcal{E} uma equação de Pfaff de classe constante $2s + 1$ numa variedade M de dimensão m . Para cada ponto x de M existe uma vizinhança V na qual a equação de Pfaff é determinada por uma forma de Pfaff θ de classe $2s + 1$.* ◁

Se $2s + 1 = m$ (que é o caso de uma estrutura de contacto), ou se $s = 0$ (no caso de uma equação completamente integrável), o teorema resulta facilmente de algumas observações feitas na secção anterior. Para $1 < 2s + 1 < m$ a demonstração necessita do seguinte lema.

▷ **Lema 4.4.1** ... *Se a classe (constante) $2s + 1$ da equação \mathcal{E} satisfaz a condição $1 < 2s + 1 < m$, então para cada forma ϖ que determina a equação \mathcal{E} numa vizinhança de um ponto $x \in M$, a forma:*

$$\Theta = \varpi \wedge (d\varpi)^s \tag{4.4.1}$$

é localmente decomponível, e a forma $d\Theta$ é localmente divisível por Θ . Isto significa que existem formas de Pfaff $\theta^1, \dots, \theta^{2s}, \varphi \in \Omega^1(U)$, definidas numa vizinhança U de x , tais que:

$$\Theta = \varpi \wedge \theta^1 \wedge \dots \wedge \theta^{2s} \quad (4.4.2)$$

e:

$$d\Theta = \varphi \wedge \Theta \quad (4.4.3)$$

Dem. Uma vez que $\varpi \neq 0$ podemos encontrar uma base $\eta^1 = \varpi, \eta^2, \dots, \eta^m \in \Omega^1(V)$, numa vizinhança V de x , para o módulo de secções de T^*M sobre V , isto é, qualquer $\theta \in \Omega^1(V)$ escreve-se na forma única $\theta = \sum_i f_i \eta^i$, onde $f_i \in C^\infty(V)$. Podemos então escrever:

$$d\varpi = \varpi \wedge \mu + \pi$$

com $\mu = \sum_{i=2}^m a_i \eta^i$, $\pi = \sum_{2 \leq i < j \leq m} b_{ij} \eta^i \wedge \eta^j$, e $a_i, b_{ij} \in C^\infty(V)$. Para cada inteiro r temos então que:

$$\varpi \wedge (d\varpi)^r = \varpi \wedge \pi^r$$

e conseqüentemente são válidas as seguintes relações em V , uma vez que a classe da equação \mathcal{E} é $2s + 1$ (constante):

$$\varpi \wedge \pi^s \neq 0, \quad \text{e} \quad \varpi \wedge \pi^{s+1} = 0$$

A forma π não tem zeros e não pertence ao ideal gerado por ϖ ; portanto a condição $\varpi \wedge \pi^{s+1} = 0$ implica que π^{s+1} é zero. Uma vez que π^s não tem zeros, a forma π é de rank constante $2s$. Pelo teorema de Darboux para este tipo de formas (ver [12], secções 12.6 e 12.7 do capítulo I), numa vizinhança U de x , contida em V , π pode ser escrita na forma:

$$\pi = \theta^1 \wedge \theta^2 + \dots + \theta^{2s-1} \wedge \theta^{2s}$$

onde as formas θ^i são linearmente independentes. Portanto:

$$\Theta = \varpi \wedge \pi^s = \varpi \wedge \theta^1 \wedge \dots \wedge \theta^{2s}$$

Por outro lado:

$$d\Theta = (d\varpi)^{s+1} = (\varpi \wedge \mu + \pi)^{s+1} = -\mu \wedge \varpi \wedge \pi^s$$

isto é,

$$d\Theta = \varphi \wedge \Theta$$

com $\varphi = -\mu$.

◁

Demonstração do Teorema de Darboux para equações de Pfaff ...

Uma vez que $d\Theta = \varphi \wedge \Theta$, o sistema de Pfaff \mathcal{P}_U de rank $2s + 1$ gerado, no aberto U , pelas 1-formas $\varpi, \theta^1, \dots, \theta^{2s}$ é completamente integrável. Pelo teorema de Frobenius, este sistema é

também gerado, num aberto $V \subseteq U$, pelas formas dy^1, \dots, dy^{2s+1} , onde os $y^{i'}$ s são integrais primeiros da folheação definida por \mathcal{P}_U . Portanto:

$$\begin{aligned}\Theta &= \varpi \wedge \theta^1 \wedge \dots \wedge \theta^{2s} \\ &= \mu dy^1 \wedge \dots \wedge dy^{2s+1}\end{aligned}\tag{4.4.4}$$

onde a função μ não tem zeros em V . Podemos assumir que $\mu > 0$ (se necessário podemos substituir y^1 por $-y^1$).

À forma $\theta = \lambda \varpi$, vai corresponder a forma

$$\Omega = \theta \wedge (d\theta)^s = \lambda^{s+1} \Theta$$

Se escolhermos $\lambda = \mu^{\frac{1}{s+1}}$, então $\Omega = dy^1 \wedge \dots \wedge dy^{2s+1}$, portanto $d\Omega = 0$, isto é, $(d\theta)^{s+1} = 0$, e θ é de classe $2s + 1$.

◁

▷ **Corolário 4.4.1** ... Uma equação de Pfaff \mathcal{E} de classe contante $2s + 1$ numa variedade M de dimensão $m > 2s + 1$ pode ser determinada numa vizinhança de cada ponto de M por uma forma η de classe constante $2s + 2$.

Dem. A equação \mathcal{E} é definida num aberto V por uma forma de Pfaff θ de classe $2s + 1$. Se $\eta = \lambda \theta$, com $\lambda \neq 0$, temos $d\eta = d\lambda \wedge \theta + \lambda d\theta$ e portanto:

$$(d\eta)^{s+1} = \lambda^{s+1} d\lambda \wedge \theta \wedge (d\theta)^s$$

Podemos agora encontrar uma função λ em $V' \subseteq V$ que é independente das funções y^1, \dots, y^{2s+1} definidas em (4.4.4), logo $(d\eta)^{s+1} \neq 0$.

◁

▷ **Teorema 4.4.2 (Teorema de Darboux para formas de Pfaff de classe constante)**

1. Seja θ uma forma de Pfaff de classe constante $2s + 1$, num subconjunto aberto U de uma variedade M . Para cada $x \in M$, existe uma família $(x^0, x^1, \dots, x^s, p_1, \dots, p_s)$ de funções independentes, numa vizinhança V desse ponto, que satisfazem a relação:

$$\begin{aligned}\theta|_V &= dx^0 - p_1 dx^1 - p_2 dx^2 - \dots - p_s dx^s \\ &= dx^0 - \sum_{i=1}^s p_i dx^i\end{aligned}\tag{4.4.5}$$

2. Seja η uma forma de Pfaff de classe constante $2s + 2$, num subconjunto aberto U' de uma variedade M . Para cada $x \in M$ existe uma família $(x^0, x^1, \dots, x^s, q_0, q_1, \dots, q_s)$ de funções independentes, numa vizinhança V' desse ponto, que satisfazem a relação:

$$\begin{aligned}\eta|_{V'} &= q_0 dx^0 - q_1 dx^1 - q_2 dx^2 - \dots - q_s dx^s \\ &= q_0 dx^0 - \sum_{i=1}^s q_i dx^i\end{aligned}\tag{4.4.6}$$

onde q_0 é uma função que nunca se anula.

Em particular, se a dimensão de M for $2s + 2$, as funções $(-x^0, x^1, \dots, x^s, p_0, p_1, \dots, p_s)$ são coordenadas canónicas para a forma simplética $d\eta$.

Dem.

1. Se $s = 0$, temos, pelo teorema de Frobenius, $\theta|_V = dx^0$. Se $s > 0$, pela definição de classe de uma forma de Pfaff, dada na secção anterior, a forma $d\theta$ é de classe constante $2s$, logo pelo teorema de Darboux para 2-formas fechadas podemos escrever:

$$d\theta|_V = \sum_{i=1}^s dx^i \wedge dp_i$$

numa vizinhança contráctil V de x . Consequentemente a forma $\theta + \sum_{i=1}^s p_i dx^i$ é fechada, portanto exacta, e obtemos a fórmula (4.4.5), na qual dx^0 é linearmente independente de dx^1, \dots, dp_s , uma vez que $\theta \wedge (d\theta)^s \neq 0$.

2. A forma η determina uma equação de Pfaff de classe $2s + 1$. Pelo corolário 4.4.1 obtemos a fórmula (4.4.6) tomando $p_0 = \lambda$, e, se $s > 0$, $q_k = \lambda p_k$.

◁

▷ **Corolário 4.4.2 ...**

1. Dadas duas formas de Pfaff θ e θ' com a mesma classe constante em variedades M e M' , com a mesma dimensão m , para qualquer par $(x, x') \in M \times M'$ existe um difeomorfismo φ de uma vizinhança aberta V de x numa vizinhança aberta V' de x' , tal que $\varphi^*\theta' = \theta$.
2. Dadas duas equações de Pfaff \mathcal{E} e \mathcal{E}' da mesma classe em variedades M e M' , de dimensões iguais, para qualquer par $(x, x') \in M \times M'$, existe um difeomorfismo φ de uma vizinhança aberta V de x numa vizinhança aberta V' de x' , que transforma a equação $\mathcal{E}|_V$ em $\mathcal{E}'|_{V'}$.

◁

Em particular, se a equação \mathcal{E} em M define uma estrutura de contacto, para cada ponto $x \in M$ existe uma transformação de contacto que transforma a estrutura de contacto em V , na estrutura de contacto natural de um aberto de \mathbb{R}^{2n+1} .

Pelas proposições anteriores, uma transformação de contacto φ numa variedade de contacto (M, \mathcal{E}) pode ser expressa localmente como um difeomorfismo φ que transforma a forma $dx^0 - \sum_{i=1}^s p_i dx^i$ na forma $dX^0 - \sum_{i=1}^s P_i dX^i = \rho(dx^0 - \sum_{i=1}^s p_i dx^i)$.

4.5 Fibrados Principais

Estes fibrados são casos particulares de fibrados diferenciais. Nesta secção não pretendemos desenvolver com detalhe uma teoria de fibrados principais - vamos limitarmo-nos apenas a alguns aspectos necessários ao resto do capítulo.

Consideremos uma acção regular e livre de um grupo de Lie G numa variedade diferenciável P , de tal forma que o espaço M das órbitas é uma variedade diferenciável e a projecção $\pi : P \rightarrow M$ é uma submersão. Assim cada órbita, o pull-back por π de um ponto de M , é uma subvariedade fechada de P difeomorfa a G . Portanto:

$$\dim P = \dim M + \dim G$$

▷ **Definição 4.5.1** ... Um **fibrado principal** com espaço total P , grupo de estrutura G e base M é um quadrúplo (P, π, M, G) onde P é uma variedade diferenciável, G um grupo de Lie actuando á direita em P livre e regularmente, M a variedade das órbitas de G , e π a projecção de P em M . Mais abreviadamente diz-se que P é um fibrado principal com **base** M e **grupo de estrutura** G .

◁

De seguida vamos restringir a nossa discussão apenas ao caso em que G é o grupo multiplicativo \mathbb{R}_0 dos números reais não nulos (um grupo de Lie de dimensão 1). Assim, a não ser que seja dito o contrário, os fibrados principais considerados admitem \mathbb{R}_0 como grupo de estrutura. Não vai ser necessário distinguir as acções do grupo à esquerda ou à direita de P .

Vamos representar a acção de \mathbb{R}_0 em P por $r : P \times \mathbb{R}_0 \rightarrow P$, e por r_λ o difeomorfismo de P em P definido por:

$$r_\lambda(p) = r(p, \lambda) \stackrel{\text{def}}{=} p \cdot \lambda$$

▷ **Definição 4.5.2** ... Dados dois fibrados principais (P, π, M) e (P', π', M') , um **morfismo de fibrados principais** é uma aplicação $\Phi : P \rightarrow P'$ que satisfaz:

$$\Phi \circ r_\lambda = r'_\lambda \circ \Phi, \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_0$$

onde r e r' são as acções de \mathbb{R}_0 em P e P' , respectivamente.

◁

Neste caso a aplicação Φ leva cada órbita da acção r numa órbita da acção r' , pelo que deduzimos a seguinte:

▷ **Proposição 4.5.1** ... O morfismo $\Phi : P \rightarrow P'$ é compatível com as projecções π e π' , e portanto induz uma aplicação diferenciável $\phi : M \rightarrow M'$ tal que:

$$\pi' \circ \Phi = \phi \circ \pi$$

◁

Vamos agora caracterizar os fibrados principais através das funções de transição com valores em \mathbb{R}_0 .

▷ **Proposição 4.5.2** ... Seja (P, π, M) um fibrado principal (com grupo de estrutura \mathbb{R}_0). A cada secção s de π , sobre um subconjunto aberto U de M , está associado um difeomorfismo ψ de $U \times \mathbb{R}_0$ em $\pi^{-1}(U)$ definido por:

$$\psi(x, \lambda) = r_\lambda(s(x)) = s(x) \cdot \lambda$$

a que chamamos **trivialização local** do fibrado principal, associada à secção s .

A cada par (s_i, s_j) de secções sobre subconjuntos abertos U_i e U_j de M , tais que $U_i \cap U_j \neq \emptyset$, está associada uma aplicação diferenciável:

$$r_{ji} : U_i \cap U_j \rightarrow \mathbb{R}_0$$

chamada função de transição, tal que a aplicação:

$$\psi_j^{-1} \circ \psi_i : (U_i \cap U_j) \times \mathbb{R}_0 \rightarrow (U_i \cap U_j) \times \mathbb{R}_0$$

é expressa por:

$$\psi_j^{-1} \circ \psi_i(x, \lambda) = (x, r_{ji}(x)\lambda) \quad (4.5.1)$$

Dem. A aplicação ψ é uma bijecção de $U \times \mathbb{R}_0$ em $\pi^{-1}(U)$, uma vez que a acção r é livre, a restrição de r a cada órbita é simplesmente transitiva. A aplicação ψ é diferenciável porque r e s o são. Verificamos que, para cada $(x, \lambda) \in U \times \mathbb{R}_0$, a diferencial $d\psi_{(x, \lambda)}$ é um isomorfismo uma vez que $\psi|_{U \times \{\lambda\}}$ é uma secção de π e $\{x\} \times \mathbb{R}_0$ é difeomorfo a $\pi^{-1}(x)$. Uma vez que a acção r é livre, dadas duas secções s_i e s_j , para cada $x \in U_i \cap U_j$ vai existir um único $r_{ji}(x) \in \mathbb{R}_0$ tal que:

$$s_i(x) = s_j(x) \cdot r_{ji}(x)$$

e portanto:

$$\psi_i(x, \lambda) = (s_j(x) \cdot r_{ji}(x)) \cdot \lambda = s_j(x) \cdot (r_{ji}(x)\lambda) = \psi_j(x, r_{ji}(x)\lambda)$$

Deduzimos então a relação 4.5.1, onde a aplicação r_{ji} admite a imagem da restrição a $(U_i \cap U_j) \times \{1\}$ do difeomorfismo $\psi_j^{-1} \circ \psi_i$ como seu gráfico. A aplicação r_{ji} é portanto diferenciável.

◁

Reciprocamente, se forem dadas as funções de transição podemos obter o fibrado principal. Na prática, esta é aliás a forma usual como os fibrados principais são apresentados.

▷ **Proposição 4.5.3** ... Seja $\pi : P \rightarrow M$ uma submersão sobrejectiva que possui a seguinte propriedade: a variedade M admite uma cobertura por abertos $(U_i)_{i \in I}$ tal que para cada $i \in I$, existe um difeomorfismo ψ_i de $U_i \times \mathbb{R}_0$ em $\pi^{-1}(U_i)$, com a família $(U_i, \psi_i)_{i \in I}$ a satisfazer a condição de compatibilidade:

$$\psi_j^{-1} \circ \psi_i(x, \lambda) = (x, r_{ji}(x)\lambda) \quad (4.5.2)$$

Então (P, π, M) é um fibrado principal. Dizemos que cada $(U_i, \varphi_i = \psi_i^{-1})$ é uma trivialização local de (P, π, M) , e o conjunto de todos os $(U_i, \varphi_i)_{i \in I}$ constituem um atlas trivializador deste fibrado.

Dem. Vamos definir uma acção r de \mathbb{R}_0 em P da seguinte forma:

$$r_\lambda(p) = \psi_i \circ j_\lambda \circ \psi_i^{-1}(p)$$

$\forall p \in P$ e $\forall \lambda \in \mathbb{R}_0$, onde $i \in I$ é tal que $p \in \pi^{-1}(U_i)$, e onde j_λ é o difeomorfismo de $U_i \times \mathbb{R}_0$ nele próprio definido por:

$$j_\lambda(x, \mu) = (x, \lambda\mu), \quad x \in U_i, \mu \in \mathbb{R}_0$$

Em virtude de 4.5.2, r_λ é independente da escolha de $i \in I$ desde que $p \in \pi^{-1}(U_i)$, e a acção assim definida é diferenciável, livre e regular uma vez que o espaço das órbitas é M .

◁

Quando a submersão π associada a um fibrado principal (P, π, M) admite uma secção global, então a variedade P é difeomorfa a $M \times \mathbb{R}_0$. Dizemos então que o fibrado principal é **trivial**.

Vejam agora a relação entre fibrados principais com grupo de estrutura \mathbb{R}_0 e fibrados vectoriais de rank 1.

Para evitar confusões, vamos adoptar momentaneamente convenções diferentes das anteriores: para cada fibrado vectorial $(E, \tilde{\pi}, M)$ de rank 1, a restrição de $\tilde{\pi}$ a E_0 vai ser representada por π .

▷ **Proposição 4.5.4** ... Seja $(E, \tilde{\pi}, M)$ um fibrado vectorial de rank 1 com base M , e seja E_0 o complementar em E da imagem da secção nula. Então (E_0, π, M) é um fibrado principal cujo grupo de estrutura é \mathbb{R}_0 , ao qual chamamos o fibrado principal associado a E . Reciprocamente, a cada fibrado principal $(P, \pi, M, \mathbb{R}_0)$ está associado um fibrado vectorial $(E, \tilde{\pi}, M)$ tal que $P = E_0$.

Dem.

1. Seja $(E, \tilde{\pi}, M)$ um fibrado vectorial definido pela família $(U_i, \tilde{\varphi}_i)_{i \in I}$ de trivializações locais que formam um atlas. Para cada $i \in I$, a restrição φ_i de $\tilde{\varphi}_i$ a $\pi^{-1}(U_i) \cap E_0$ é um difeomorfismo em $U_i \times \mathbb{R}_0$, e as funções de transição são definidas pela expressão:

$$\psi_j^{-1} \circ \psi_i(x, \lambda) = (x, r_{ji}(x)\lambda)$$

2. Consideremos (P, π, M) . Seja $E = (P \times \mathbb{R}) / \sim$, onde \sim é a relação de equivalência:

$$(p, \mu) \sim \left(p \cdot \lambda, \frac{\mu}{\lambda} \right) \quad \text{para} \quad p \in P, \quad \mu \in \mathbb{R} \quad \text{e} \quad \lambda \in \mathbb{R}_0$$

P pode ser identificado com $(P \times \mathbb{R}_0) / \sim$, portanto P está incluído em E , e a projecção $\pi : P \rightarrow M$ pode ser estendida a $\tilde{\pi} : E \rightarrow M$. Existe então uma bijecção representada por $x \rightarrow 0_x$

de M em $(P \times \{0\})/\rho$, porque $(p, 0) \equiv (r_\lambda p, 0)$. Cada difeomorfismo $\psi_i : U_i \times \mathbb{R}_0 \rightarrow \pi^{-1}(U_i)$ pode portanto ser estendido a uma bijecção, representada por $\tilde{\psi}_i : U_i \times \mathbb{R} \rightarrow \pi^{-1}(U_i)$, tal que $\tilde{\psi}_i(x, 0) = 0_x$, e $\psi_j^{-1} \circ \psi_i$ pode ser estendido a $\tilde{\psi}_j^{-1} \circ \tilde{\psi}_i : (U_i \cap U_j) \times \mathbb{R} \rightarrow (U_i \cap U_j) \times \mathbb{R}$, definida por:

$$\tilde{\psi}_j^{-1} \circ \tilde{\psi}_i(x, \lambda) = (x, r_{ji}(x)\lambda), \quad x \in U_i \cap U_j, \quad \lambda \in \mathbb{R}$$

Uma vez que as funções de transição são diferenciáveis, o mesmo é verdade para as $\tilde{\psi}_j^{-1} \circ \tilde{\psi}_i$ s. Assim provamos a existência de uma estrutura diferenciável em E que estende a de P ; portanto $(E, \tilde{\pi}, M)$ é um fibrado vectorial.

◁

4.6 Simplectificação de uma variedade de contacto

Seja (M, \mathcal{E}) uma variedade de contacto de dimensão $2n + 1$ e seja $\mathcal{C} = \ker \mathcal{E}$ a respectiva distribuição de hiperplanos de contacto. Fixemos um qualquer ponto $x \in M$. \mathcal{C}_x é portanto um hiperplano em $T_x M$. Uma forma linear não nula $\alpha_x \in \mathcal{E}_x \subset T_x^* M$, tal que $\ker \alpha_x = \mathcal{C}_x$, diz-se uma **forma de contacto** em x .

▷ **Definição 4.6.1** ... *A simplectificação de uma variedade de contacto (M, \mathcal{E}) é o conjunto \tilde{M} de todas as formas de contacto em M , munido da estrutura simpléctica que se definirá de seguida.*

◁

É óbvio que a simplectificação da variedade de contacto (M, \mathcal{E}) não é mais do que o fibrado principal $\tilde{M} = \mathcal{E}_0$, associado ao fibrado vectorial \mathcal{E} de rank 1. A projecção de fibrado $\pi : \tilde{M} = \mathcal{E}_0 \rightarrow M$ define-se por $\pi : \alpha_x \mapsto x$, e a acção do grupo multiplicativo \mathbb{R}_0 , dos reais não nulos, em \tilde{M} define-se por $(\alpha_x, \lambda) \mapsto \lambda \alpha_x$. É claro que $\dim \tilde{M} = 2n + 2$.

Vamos agora definir uma 1-forma conónica $\alpha \in \Omega^1(\tilde{M})$, na simplectificação \tilde{M} da variedade de contacto (M, \mathcal{E}) , através de:

$$\alpha_p(\xi) \stackrel{\text{def}}{=} p(\pi_* \xi), \quad \forall \xi \in T_p \tilde{M}, \quad p \in \tilde{M} \quad (4.6.1)$$

▷ **Teorema 4.6.1 (Arnold)** ... *$\omega = d\alpha$ é uma forma simpléctica em \tilde{M} . Portanto a simplectificação \tilde{M} de uma variedade de contacto M tem uma estrutura natural de variedade simpléctica (exacta) que está canonicamente associada à estrutura de contacto da variedade de contacto.*

Dem. Como o resultado é local, basta prová-lo numa vizinhança de um ponto de M .

Localmente, numa vizinhança U de $x \in M$, a estrutura de contacto da variedade M pode ser definida por uma 1-forma de contacto θ .

Da mesma forma \widetilde{M} é localmente um produto $U \times \mathbb{R}_o$ - ao par $(x, \lambda) \in U \times \mathbb{R}_o$ associamos a forma de contacto $\lambda\theta$. Assim fica definida uma função local λ , em \widetilde{M} , que nunca se anula. A 1-forma conónica $\alpha \in \Omega^1(\widetilde{M})$, na simplectificação \widetilde{M} , pode então ser escrita na forma:

$$\alpha = \lambda\pi^*\theta$$

e não depende da escolha de θ . Calculando a derivada exterior $d\alpha$, obtemos:

$$d\alpha = d\lambda \wedge \pi^*\theta + \lambda\pi^*d\theta$$

Resta mostrar que $d\alpha$ é não degenerada, isto é, que, para cada $\forall \xi \in T_p\widetilde{M}$, podemos encontrar $\forall \eta \in T_p\widetilde{M}$ tal que $d\alpha(\xi, \eta) \neq 0$.

Um vector $\xi \in T_p\widetilde{M}$ diz-se vertical se $\pi_*\xi = 0$, horizontal se é tangente a uma superfície de nível da função λ , isto é, se $d\lambda(\xi) = 0$, e, finalmente, diz-se de contacto se a sua projecção pertence ao hiperplano de contacto em M , isto é, se $\theta(\pi_*\xi) = 0$ (ou equivalentemente $\alpha(\xi) = 0$). Calculemos o valor de $d\alpha$ num par de vectores ξ, η :

$$d\alpha(\xi, \eta) = (d\lambda \wedge \pi^*\theta)(\xi, \eta) + (\lambda\pi^*d\theta)(\xi, \eta)$$

Suponhamos que ξ não é um vector de contacto. Para η tomemos um vector vertical não nulo, de tal forma que $\pi_*\eta = 0$. Então o segundo termo é igual a zero enquanto que o primeiro termo é igual a:

$$-d\lambda(\eta)\theta(\pi_*\xi)$$

que não se anula já que η é um vector vertical não nulo e ξ não é um vector de contacto. Portanto se ξ não é um vector de contacto encontramos η tal que $d\alpha(\xi, \eta) \neq 0$.

Suponhamos agora que ξ é um vector de contacto mas não vertical. Então para η podemos tomar qualquer vector de contacto. O primeiro termo é zero e o segundo termo reduz-se a $\lambda d\theta(\pi_*\xi, \pi_*\eta)$. Como ξ não é vertical, o vector $\pi_*\xi$ é um vector não nulo do hiperplano de contacto. Mas a 2-forma $d\theta$ é não degenerada quando restrita a esse hiperplano de contacto. portanto existe um vector de contacto η tal que $d\theta(\pi_*\xi, \pi_*\eta) \neq 0$. Como $\lambda \neq 0$, encontramos de novo η tal que $d\alpha(\xi, \eta) \neq 0$.

Finalmente, se ξ é não nulo e vertical, então tomamos para η qualquer vector que não seja de contacto.

◁

Consideremos de novo uma variedade W , de dimensão $n + 1$ e a respectiva variedade dos elementos de contacto $\text{Cont}(W) = PT^*W$ (ver o exemplo 4.3.1), com a estrutura de contacto natural definida pela distribuição \mathcal{C} , de hiperplanos de contacto (de dimensão $2n$):

$$\mathcal{C} : c_w \longmapsto \mathcal{C}_{c_w} \subset T_{c_w}PT^*W$$

onde:

$$\mathcal{C}_{c_w} \stackrel{\text{def}}{=} \{\xi \in T_{c_w}PT^*W \mid \pi_*\xi \in c_w\} = (\pi_*)^{-1}(c_w)$$

Como resultado da simplectificação de $M = \text{Cont}(W) = PT^*W$, obtemos uma variedade \widetilde{M} de dimensão $2n + 2$. É claro que $\widetilde{M} = T_0^*W$ - o complementar da secção nula do fibrado cotangente T^*W .

▷ **Corolário 4.6.1** ... A distribuição \mathcal{C} , de hiperplanos de contacto, define uma estrutura de contacto natural na variedade dos elementos de contacto, $\text{Cont}(W) = PT^*W$, de uma qualquer variedade W .

◁

4.7 Estruturas de contacto estritas e estruturas de Pfaff

Já vimos que uma estrutura de contacto numa variedade M de dimensão $2n + 1$ se define especificando uma equação de Pfaff \mathcal{E} de classe constante $2n + 1$. A estrutura diz-se **estrutura de contacto estrita** se, além disso, \mathcal{E} é determinada globalmente por uma 1-forma de contacto definida em M , isto é, se o fibrado principal associado \mathcal{E}_0 admite uma secção global θ . Observamos que nesse caso \mathcal{E}_0 é difeomorfo a $M \times \mathbb{R}_0$. Se a forma θ determina \mathcal{E} globalmente, o mesmo é verdade para qualquer forma $f\theta$, onde f é uma função diferenciável sem zeros em M ; isto leva-nos à definição seguinte:

▷ **Definição 4.7.1** ... Uma **estrutura de Pfaff numa variedade de contacto estrita** (M, \mathcal{E}) é uma estrutura definida pela escolha de uma 1-forma $\theta \in \Omega^1(M)$ que determina \mathcal{E} globalmente.

◁

Para alguns autores, em particular para G. Reeb e C. Godbillon, uma estrutura de contacto significa o mesmo do que chamamos de estrutura de Pfaff.

De modo a estudar sob que condições uma estrutura de contacto é uma estrutura de contacto estrita vamos provar as seguintes proposições:

▷ **Proposição 4.7.1** ... Seja (F, π, M) um fibrado vectorial real de rank 1. As seguintes duas propriedades são equivalentes:

1. Existe uma secção global de F sem zeros, isto é, uma secção global do fibrado principal associado F_0 ;
2. Existe uma cobertura por abertos $(U_i)_{i \in I}$ de M , e para cada $i \in I$ uma secção s_i de F_0 sobre U_i , tal que para cada par $(i, j) \in I^2$, com $U_i \cap U_j \neq \emptyset$, a função de transição definida por:

$$s_j = f_{ji}s_i$$

toma valores estritamente positivos.

Dem. É óbvio que 1 implica 2. Reciprocamente vamos supôr que a condição 2 é satisfeita.

Seja $(\varphi_i)_{i \in I}$ uma partição da unidade em M que é subordinada à cobertura por abertos $(U_i)_{i \in I}$ e com o mesmo índice. Seja:

$$s = \sum_{i \in I} \varphi_i s_i$$

s é uma secção diferenciável de F sobre M porque todo o ponto de M tem uma vizinhança V na qual apenas um número finito das funções φ_i são não nulas. Além disso s nunca se anula; de facto, em V :

$$s = (\varphi_{i_1} + \varphi_{i_2} f_{i_2 i_1} + \dots + \varphi_{i_k} f_{i_k i_1}) s_{i_1}$$

onde $\varphi_{i_1}, \dots, \varphi_{i_k}$ são as funções φ_i não nulas em V . Os coeficientes de s_{i_1} são estritamente positivos porque os f'_{ji} são estritamente positivos, assim como pelo menos uma das funções φ_{i_p} ($1 \leq p \leq k$), uma vez que $\sum \varphi_{i_p} = 1$.

◁

▷ **Definição 4.7.2** ...

1. Um fibrado vectorial de rank 1 diz-se **orientável** se satisfaz uma qualquer das duas propriedades da proposição anterior.
2. Uma equação de Pfaff \mathcal{E} diz-se **transversalmente orientável** se o fibrado \mathcal{E} é orientável.
3. Uma variedade M de dimensão m diz-se **orientável** se o fibrado $\wedge^m T^*M$ é orientável.

◁

Com estas definições podemos enunciar a proposição seguinte:

▷ **Proposição 4.7.2** ... *Uma estrutura de contacto é uma estrutura de contacto estrita se e só se for transversalmente orientável.*

Uma variedade M é orientável se admite uma forma volume ν , isto é, uma m -forma diferencial que nunca se anula, ou equivalentemente, se existe um atlas tal que os Jacobianos das mudanças de cartas locais tomam sempre valores positivos. A escolha de ν define uma orientação em M , enquanto que as formas $f\nu$, quando $f > 0$ definem a mesma orientação. As formas $g\nu$ com $g < 0$ definem a orientação contrária.

▷ **Proposição 4.7.3** ... *Se uma variedade M de dimensão $2n + 1$ admite uma estrutura de contacto estrita \mathcal{E} , então M é orientável.*

Dem. Se θ define \mathcal{E} , então $\nu = \theta \wedge (d\theta)^n$ é uma forma volume.

◁

▷ **Proposição 4.7.4** ... *Seja M uma variedade de dimensão $2n + 1$ que admite uma estrutura de contacto \mathcal{E} . Então:*

1. Se n é ímpar, M é orientável.
2. Se n é par, M é orientável se e só se \mathcal{E} é uma estrutura de contacto estrita.

Dem. Seja $(U_i, \theta_i)_{i \in I}$ uma família que define \mathcal{E} . Então:

$$\theta_j = f_{ji} \theta_i$$

onde f_{ji} não tem zeros em $U_i \cap U_j$. Se definirmos, para cada $i \in I$,

$$\eta_i = \theta_i \wedge (d\theta_i)^n$$

deduzimos que:

$$\eta_j = (f_{ji})^{n+1} \eta_i$$

Portanto:

1. Se n é ímpar, as funções $(f_{ji})^{n+1}$ tomam valores estritamente positivos e M é orientável pela definição 4.7.2.
2. Se n é par, $(f_{ji})^{n+1}$ e f_{ji} têm o mesmo sinal. Assim os fibrados \mathcal{E} e $\wedge^{2n+1} T^*M$ são simultaneamente orientáveis ou não orientáveis.

◁

O final desta secção é dedicado a estruturas de Pfaff. M representa uma variedade de contacto estrita de dimensão $2n + 1$, e vamos supôr que escolhemos uma forma de contacto θ sem zeros em M .

▷ **Proposição 4.7.5 (G. Reeb)** ... *Seja θ uma forma de contacto em M . Existe então um único campo de vectores $\xi \in \mathfrak{X}(M)$ que satisfaz as seguintes condições equivalentes:*

$$\begin{cases} i_\xi \theta = \theta(\xi) = 1 \\ i_\xi d\theta = 0 \end{cases} \quad (4.7.1)$$

e:

$$i_\xi (\theta \wedge (d\theta)^n) = (d\theta)^n \quad (4.7.2)$$

*Este campo de vectores, que necessariamente nunca se anula, é chamado o **campo de Reeb** associado a θ .*

Dem. A forma volume $\nu = \theta \wedge (d\theta)^n$ define um isomorfismo entre campos de vectores e $2n$ -formas:

$$\begin{array}{ccc} \mathfrak{X}(M) & \xrightarrow{\cong} & \Omega^{2n}(M) \\ X & \longmapsto & i_X \nu \end{array}$$

e daí se deduz a existência e unicidade do campo de vectores ξ que satisfaz a condição (4.7.2), isto é, $i_\xi \nu = (d\theta)^n$.

Por outro lado, das propriedades do producto interior, deduzimos que a condição (4.7.1) implica a condição (4.7.2). Falta então provar que o campo de vectores definido por (4.7.2) satisfaz (4.7.1). A relação $i_\xi i_\xi = 0$, aplicada a (4.7.2), implica $i_\xi (d\theta)^n = 0$. Consequentemente:

$$i_\xi (\theta \wedge (d\theta)^n) = (i_\xi \theta)(d\theta)^n = (d\theta)^n$$

logo $i_{\xi}\theta = 1$. Por outro lado,

$$i_{\xi}(d\theta)^n = i_{\xi}d\theta \wedge (d\theta)^{n-1} = 0$$

A condição $(d\theta)^{n-1} \neq 0$ implica finalmente que $i_{\xi}d\theta = 0$.

◁

Sejam $(x^0, x^i, p_i)_{i=1, \dots, n}$ coordenadas locais de Darboux, relativamente às quais θ se escreve, de acordo com o teorema de Darboux, na forma:

$$\theta = dx^0 - \sum_{i=1}^n p_i dx^i$$

então, nessas coordenadas, o campo de Reeb é expresso por:

$$\xi = \frac{\partial}{\partial x^0} \tag{4.7.3}$$

A discussão anterior mostra que $\ker \theta$ e $\ker d\theta$ são subfibrados complementares e portanto:

▷ **Proposição 4.7.6 ...**

1. O fibrado tangente TM pode ser decomposto na soma directa:

$$TM = \ker d\theta \oplus \ker \theta \tag{4.7.4}$$

onde $\ker d\theta$, chamado **fibrado vertical**, é de rank 1 e é gerado pelo campo de Reeb ξ , e onde $\ker \theta$, chamado **fibrado horizontal**, é de rank $2n$.

2. Todo o campo de vectores $X \in \mathfrak{X}(M)$ pode ser decomposto de forma única como:

$$\begin{aligned} X &= (i_X \theta) \xi + (X - (i_X \theta) \xi) \\ &= \theta(X) \xi + (X - \theta(X) \xi) \end{aligned} \tag{4.7.5}$$

onde $X^v = \theta(X) \xi$ é vertical e $X^h = X - \theta(X) \xi$ é horizontal; X^v e X^h dizem-se respectivamente as **componentes vertical** e **horizontal** de X , relativamente à forma de contacto θ .

◁

Por dualidade obtemos:

▷ **Proposição 4.7.7 ...**

1. O fibrado cotagente T^*M pode ser decomposto na soma directa:

$$T^*M = \mathcal{E} \oplus \mathcal{F} \quad (4.7.6)$$

onde \mathcal{E} é o subfibrado de rank 1 gerado por θ , isto é, \mathcal{E} define a estrutura de contacto, e \mathcal{F} é o anulador do $\ker d\theta$. \mathcal{F} é o subfibrado vectorial de rank $2n$ constituído pelas 1-formas semi-básicas, isto é, pelas 1-formas $\varphi \in \Omega^1(M)$ que satisfazem a condição:

$$i_{\xi}\varphi = 0$$

2. Toda a forma de Pfaff $\gamma \in \Omega^1(M)$ pode ser decomposta de forma única como:

$$\begin{aligned} \gamma &= (i_{\xi}\gamma)\theta + (\gamma - (i_{\xi}\gamma)\theta) \\ &= \gamma(\xi)\theta + (\gamma - \gamma(\xi)\theta) \end{aligned} \quad (4.7.7)$$

onde $\gamma - \gamma(\xi)\theta$ é semi-básica.

◁

Como a forma $d\theta$ é de rank $2n$, ela não define um isomorfismo entre campos de vectores e formas de Pfaff; no entanto, temos a seguinte proposição.

▷ **Proposição 4.7.8** ... A aplicação:

$$\begin{array}{ccc} \theta^b : \mathfrak{X}(M) & \longrightarrow & \Omega^1(M) \\ X & \longmapsto & \theta^b(X) = -i_X d\theta \end{array} \quad (4.7.8)$$

transforma qualquer campo de vectores $X \in \mathfrak{X}(M)$ numa 1-forma semi-básica. Além disso, a restrição de θ^b ao espaço vectorial dos campos de vectores horizontais é um isomorfismo deste espaço vectorial no espaço vectorial das formas de Pfaff semi-básicas.

Dem. Para cada campo de vectores X em M , a forma $i_X d\theta$ é semi-básica uma vez que:

$$i_{\xi}i_X d\theta = -i_X i_{\xi} d\theta = 0$$

Por outro lado a restrição da forma $d\theta$ ao subfibrado $\mathcal{C} = \ker \theta$ é não degenerada e portanto temos o isomorfismo referido.

◁

Vamos representar o isomorfismo inverso de θ^b por θ^{\sharp} . Quando não existir risco de confusão escrevemos $\theta^b(X) = {}^bX \in \Omega^1(M)$ e $\theta^{\sharp}(\gamma) = {}^{\sharp}\gamma \in \mathfrak{X}(M)$.

A proposição seguinte, cuja demonstração pode ser vista em [12], mostra que, quando as trajectórias do campo de Reeb definem um folheação simples, a variedade quociente está equipada com uma estrutura simpléctica.

▷ **Proposição 4.7.9** ... Quando as trajectórias do campo de Reeb ξ , de uma estrutura de Pfaff (M, θ) , definem uma folheação simples, existe uma forma simpléctica Ω_P , na variedade P das trajectórias, tal que:

$$\pi^* \Omega_P = d\theta \quad (4.7.9)$$

onde π é a submersão $M \rightarrow P$.

◁

Vejamos agora alguns exemplos de variedades de Pfaff.

▷ **Exemplo 4.7.1** ... Seja $(P_1, d\alpha)$ uma variedade simpléctica exacta de dimensão $2n$. Então o produto:

$$M = \mathbb{R} \times P_1$$

admite uma estrutura de Pfaff definida pela forma:

$$\theta = dt - \alpha \quad (4.7.10)$$

onde t é a coordenada canónica em \mathbb{R} e onde as formas dt e α estão identificadas com os seus pull-backs $\pi_1^* dt$ e $\pi_2^* \alpha$ pelas projecções π_1 e π_2 de M em \mathbb{R} e P_1 , respectivamente. De facto temos que:

$$\theta \wedge (d\theta)^n = (-1)^n dt \wedge (d\alpha)^n$$

e esta forma não tem zeros em M . O campo de vectores de Reeb é o campo de vectores:

$$\xi = \frac{\partial}{\partial t}$$

A variedade das trajectórias pode ser identificada com P_1 e a forma simpléctica em P_1 , definida pela proposição anterior, é $\Omega_P = -d\alpha$.

◁

▷ **Exemplo 4.7.2 (Variedade de 1-jactos $J^1(N, \mathbb{R})$)** ... Um caso especial muito importante do exemplo anterior é quando P_1 é o fibrado cotangente a uma variedade N de dimensão n e α é a sua forma de Liouville. A variedade:

$$M = \mathbb{R} \times T^*N$$

pode ser identificada com a variedade:

$$J^1(N, \mathbb{R})$$

dos 1-jactos de funções de N em \mathbb{R} . Para cada função f , com valores reais, definida numa vizinhança de $x \in N$, o jacto $j_x^1 f$ pode ser identificado com o triplo $(x, f(x), df(x))$.

Podemos considerar $M = \mathbb{R} \times T^*N$ como sendo um fibrado vectorial com base N ; a fibra por cima de cada ponto $x \in N$ é $\mathbb{R} \times T_x^*N$, e a projecção canónica de M em N é a aplicação $j_x^1 f \rightarrow x$. Seja f uma função diferenciável, com valores reais, definida num aberto U de N . A aplicação $j^1 f : x \mapsto j_x^1 f$ é uma secção de $J^1(N, \mathbb{R})$ sobre U , chamada a extensão de f a $J^1(N, \mathbb{R})$. Reciprocamente, cada secção s de $J^1(N, \mathbb{R})$ sobre U pode ser expressa como:

$$s = (f, \gamma)$$

onde f é uma função com valores reais e γ é uma 1-forma. A secção s pode ser escrita $s = j^1 f$ se e só se:

$$df = \gamma$$

isto é, usando a propriedade fundamental da forma de Liouville, se e só se:

$$s^* \theta = s^*(dt - \alpha) = 0$$

Isto pode ser visto usando coordenadas locais $(x^1, \dots, x^n, p_1, \dots, p_n)$ em $\pi^{-1}(U)$, onde π é a projecção $T^*N \rightarrow N$. De facto, temos que $\alpha = \sum_{i=1}^n p_i dx^i$, e portanto a forma θ pode ser expressa como:

$$\theta = dt - \sum_{i=1}^n p_i dx^i$$

Uma secção s de $J^1(N, \mathbb{R}) = \mathbb{R} \times T^*N \rightarrow N$ pode ser escrita, nessas coordenadas, na forma:

$$(x^i) \mapsto (t = f(x^1, \dots, x^n), x^i, p_i = \gamma_i(x^1, \dots, x^n))$$

Como $s^* \theta = df - \sum_{i=1}^n \gamma_i dx^i$, a condição $s^* \theta = 0$ é equivalente a:

$$\gamma_i = \frac{\partial f}{\partial x^i}, \quad i = 1, \dots, n$$

como se pretendia.

◁

4.8 Subvariedades de Legendre

▷ **Definição 4.8.1** ... *Uma subvariedade de Legendre, numa variedade de contacto (M, \mathcal{E}) de dimensão $2n + 1$, é uma subvariedade de M de dimensão n que é uma variedade integral de \mathcal{E} . Uma **imersão de Legendre** é uma imersão j de uma variedade conexa N , de dimensão n , em M tal que (N, j) é uma variedade integral de \mathcal{E} (ver a definição 4.2.4).*

◁

Exemplos 4.8.1 (Exemplos de subvariedades de Legendre) ...

1. Seja N uma variedade de dimensão n , e seja $J^1(N, \mathbb{R})$ a variedade dos 1-jactos de funções de N em \mathbb{R} , que pode ser identificada, como já vimos, com $\mathbb{R} \times T^*N$. Vimos também que uma secção local s do fibrado $J^1(N, \mathbb{R}) \rightarrow N$, sobre um aberto U de N , é da forma $j^1 f$ (onde f é uma função com valores reais definida em U) se e só se $s^* \theta = 0$, onde $\theta = dt - \alpha$ é a forma de contacto natural em $J^1(N, \mathbb{R})$.

Portanto a imagem $\mathcal{L}_f = j^1 f(U)$ é uma subvariedade de Legendre de $J^1(N, \mathbb{R})$. Esta imagem chama-se o 1-gráfico da função f . Em particular, se $N = \mathbb{R}^n$, a variedade $J^1(\mathbb{R}^n, \mathbb{R})$ pode ser identificada com \mathbb{R}^{2n+1} , e a forma θ pode ser escrita:

$$\theta = dt - \sum_{i=1}^n p_i dx^i$$

onde (t, x^i, p_i) são as coordenadas naturais em \mathbb{R}^{2n+1} . Para qualquer função diferenciável f em \mathbb{R}^n , o conjunto:

$$\mathcal{L}_f = \left\{ f(x), x^1, \dots, x^n, p_1 = \frac{\partial f}{\partial x_1}, \dots, p_n = \frac{\partial f}{\partial x_n} \right\}$$

é uma subvariedade de Legendre de \mathbb{R}^{2n+1} .

2. Seja S uma subvariedade de dimensão s numa variedade W de dimensão $n + 1$, onde $0 \leq s \leq n$.

Um **n -elemento de contacto** tangente a S em $x \in S$ é, por definição, um subespaço vectorial de dimensão n de $T_x W$ que contém $T_x S$. O conjunto \mathcal{L}_S constituído por todos os n -elementos de contacto tangentes a S é uma subvariedade de Legendre da variedade PT^*W dos n -elementos de contacto de W (ver o exemplo (4.3.1)).

Para provar esta propriedade é suficiente mostrar que o levantamento $\pi^{-1}(\mathcal{L}_S)$ de \mathcal{L}_S em T_0^*W é uma subvariedade Lagrangiana de T_0^*W . De facto, $\pi^{-1}(\mathcal{L}_S)$ é o conjunto de todos os $\xi \in T_0^*W$ tais que $\pi(\xi)$ pertence a S , e ξ anula-se em $T_{\pi(\xi)}S$. Por outras palavras:

$$\pi^{-1}(\mathcal{L}_S) = T_0^*W \cap \mathcal{N}^*S = (\mathcal{N}^*S)_0 \quad (4.8.1)$$

\mathcal{N}^*S é o **fibrado conormal** a S , isto é, o anulador no fibrado vectorial T_S^*W (restrição a S do fibrado cotangente a W), do fibrado TS tangente a S que, como é sabido (ver [12]) é uma subvariedade Lagrangiana de T^*W .

Por exemplo, para $s = 0$, S é um ponto de W , e \mathcal{L}_S é uma fibra de $PT^*W \longrightarrow W$. Para $s = n$, S é uma hipersuperfície em W e \mathcal{L}_S é constituído por todos os hiperplanos tangentes a S , que por vezes é referido como a representação tangencial de S .

◁

▷ **Teorema 4.8.1** ... *Seja (M, \mathcal{E}) uma variedade de contacto de dimensão $2n + 1$. A dimensão máxima das subvariedades integrais de \mathcal{E} , é igual a n .*

Dem. O resultado é local. Por isso fixemos um ponto $m \in M$ e um aberto que contenha m , no qual \mathcal{E} seja gerada por uma forma de contacto θ , e onde estão definidas coordenadas de Darboux (z, x^i, p_i) , $i = 1, \dots, n$, tais que:

$$\theta = dz - \sum_{i=1}^n p_i dx^i$$

Se m tem coordenadas de Darboux (z_0, x_0^i, p_0^i) , então as equações $z = z_0, x^i = x_0^i$ definem uma subvariedade integral de dimensão n de θ .

Suponhamos agora que $N = N^r$ é uma subvariedade integral de θ de dimensão $r > n$. Sejam X_i , $i = 1, \dots, r$, r campos locais de vectores linearmente independentes e tangentes a N . Juntemos a estes r campos, outros $2n + 1 - r$ campos locais $X_{r+1}, \dots, X_{2n}, X_{2n+1} = \xi$, de tal forma que os $2n + 1$ campos assim obtidos forma uma base local de $\mathfrak{X}(M)$. Então, como $\theta(X_i) = 0$, $i = 1, \dots, r$, temos que:

$$d\theta(X_i, X_j) = X_i\theta(X_j) - X_j\theta(X_i) - \theta([X_i, X_j]) = 0$$

Portanto, como $r > n$, $(\theta \wedge (d\theta)^n)(X_1, \dots, X_{2n+1}) = 0$, o que é uma contradição.

◁

O seguinte teorema dá-nos uma descrição local das subvariedades de Legendre, em termos de uma **função geradora** S .

▷ **Teorema 4.8.2** ... Para qualquer partição $I \cup J$ do conjunto de índices $\{1, \dots, n\}$ em dois subconjuntos disjuntos I e J , e para uma função C^∞ qualquer $S(x^I, p_J)$ das n variáveis x^i , $i \in I$ e p_j , $j \in J$, as $n + 1$ equações:

$$\begin{cases} x^0 &= S(x^I, p_J) - \sum_{i \in I} p_i \frac{\partial S}{\partial p_i} \\ x^j &= \frac{\partial S}{\partial p_j} & j \in J \\ p_i &= -\frac{\partial S}{\partial x^i} & i \in I \end{cases} \quad (4.8.2)$$

definem localmente uma subvariedade de Legendre \mathcal{L} em M^{2n+1} . Reciprocamente, toda a subvariedade de Legendre de (M, \mathcal{E}) , na vizinhança de um qualquer dos seus pontos, é definida por estas equações, para pelo menos uma das 2^n escolhas possíveis do subconjunto I .

◁

A demonstração é baseada no facto de numa variedade de Legendre se verificar $0 = dx^0 + \sum_{k=1}^n p_k dx^k = dx^0 + \sum_{i \in I} p_i dx^i + \sum_{j \in J} p_j dx^j$, pelo que

$$\begin{aligned} d(x^0 + \sum_{i \in I} x^i p_i) &= dx^0 + \sum_{i \in I} p_i dx^i + \sum_{i \in I} x^i dp_i \\ &= \sum_{i \in I} x^i dp_i - \sum_{j \in J} p_j dx^j. \end{aligned} \quad (4.8.3)$$

Note-se que S é uma função de apenas n variáveis e que essas variáveis não podem pertencer ao mesmo par de variáveis conjugadas (x^i, p_i) .

4.9 Automorfismos de estruturas de contacto estritas

Suponhamos que a variedade (M, \mathcal{E}) está equipada com uma estrutura de contacto estrita. Vamos escolher uma forma de contacto θ que determina globalmente a equação de Pfaff \mathcal{E} ; assim obtemos uma estrutura de Pfaff e um campo de Reeb ξ . Um campo de vectores $X \in \mathfrak{X}(M)$ é um automorfismo infinitesimal da estrutura de contacto se $\mathcal{L}_X \theta$ é uma secção de \mathcal{E} , logo:

▷ **Proposição 4.9.1** ... Um campo de vectores $X \in \mathfrak{X}(M)$ é um automorfismo de contacto infinitesimal se e só se existe uma função diferenciável $\rho \in C^\infty(M)$ tal que:

$$\mathcal{L}_X \theta = \rho \theta \quad (4.9.1)$$

Quando $\rho = 0$ diz-se que X é um automorfismo infinitesimal da estrutura de Pfaff.

◁

Usando a proposição 4.7.6, nomeadamente a decomposição (4.7.5), podemos escrever X na forma:

$$X = f\xi + X^h \quad (4.9.2)$$

onde $f\xi$, com $f = i_X\theta = \theta(X)$, é a componente vertical e X^h a componente horizontal (ver a proposição 4.7.6). A relação $\mathcal{L}_X\theta = \rho\theta$ pode então ser escrita na forma (usando a fórmula de Cartan $\mathcal{L}_X = di_X + i_Xd$):

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_X\theta &= d(i_X\theta) + i_Xd\theta \\ &= df + i_Xd\theta = \rho\theta \end{aligned} \quad (4.9.3)$$

Tomando o produto interior dos dois últimos termos por ξ , obtemos:

$$i_\xi(df + i_Xd\theta) = i_\xi df + i_X i_\xi d\theta = i_\xi df = \rho i_\xi\theta = \rho$$

uma vez que $i_\xi d\theta = 0$ e $i_\xi\theta = 1$. Portanto:

$$\rho = i_\xi df = df(\xi) = \xi f \quad (4.9.4)$$

e substituindo em (4.9.3), obtemos:

$$i_Xd\theta = i_{X^h}d\theta = -df + (\xi f)\theta \quad (4.9.5)$$

Recordemos agora a aplicação (4.7.8):

$$\begin{array}{ccc} \theta^b : \mathfrak{X}(M) & \longrightarrow & \Omega^1(M) \\ X & \longmapsto & -i_Xd\theta \end{array}$$

e a proposição (4.7.8). Esta aplicação θ^b transforma a componente horizontal X^h de X na componente semi-básica da forma df , que é igual a $df - (\xi f)\theta$ (ver (4.7.7)). Reciprocamente, se f é dada, podemos verificar que o campo de vectores:

$$X_f = \theta^\sharp(df - (\xi f)\theta) + f\xi \quad (4.9.6)$$

onde θ^\sharp é o isomorfismo inverso de θ^b , é um automorfismo de contacto infinitesimal.

A condição $\rho = 0$ é equivalente a $i_\xi df = \xi f = 0$, e expressa o facto de f ser um integral primeiro do campo de vectores ξ . Concluindo toda esta discussão, podemos finalmente enunciar o seguinte teorema.

▷ **Teorema 4.9.1** ... *Seja (M, \mathcal{E}) uma variedade de contacto estrita; a escolha de uma forma de contacto θ em M (isto é, uma secção de \mathcal{E} sem zeros) define um isomorfismo Φ do espaço vectorial $\text{Aut}(\mathcal{E})$, dos automorfismos de contacto infinitesimais, no espaço vectorial $C^\infty(M)$ das funções diferenciáveis em M com valores reais; Φ transforma o subespaço vectorial dos automorfismos infinitesimais da forma θ no subespaço vectorial dos integrais primeiros globais de ξ . O isomorfismo Φ é definido por:*

$$\begin{array}{ccc} \Phi : \text{Aut}(\mathcal{E}) & \longrightarrow & C^\infty(M) \\ X & \longmapsto & f_X = i_X\theta = \theta(X) \end{array} \quad (4.9.7)$$

e o seu inverso Φ^{-1} é definido por:

$$\begin{array}{ccc} \Phi^{-1} : C^\infty(M) & \longrightarrow & \text{Aut}(\mathcal{E}) \\ f & \longmapsto & X_f = f\xi + \theta^\sharp(df - (\xi f)\theta) \end{array} \quad (4.9.8)$$

A função f é chamada o **Hamiltoniano de contacto** associado ao campo de vectores $X_f = \Phi^{-1}(f)$.

A função ρ tal que $\mathcal{L}_X\theta = \rho\theta$ (com $X = \Phi^{-1}(f)$), é igual a $\rho = i_{\xi}df = \xi f$, isto é:

$$\mathcal{L}_{X_f}\theta = (\xi f)\theta \quad (4.9.9)$$

Em particular, o campo de Reeb $\xi = \Phi^{-1}(1)$ é um automorfismo infinitesimal da forma θ .

◁

▷ **Proposição 4.9.2** ... $\text{Aut}(\mathcal{E})$ é uma subálgebra de Lie da álgebra de Lie $\mathfrak{X}(M)$.

Dem.

$$\mathcal{L}_{[X_f, X_g]}\theta = [\mathcal{L}_{X_f}, \mathcal{L}_{X_g}]\theta = \mathcal{L}_{X_f}((\xi g)\theta) - \mathcal{L}_{X_g}((\xi f)\theta) = (\mathcal{L}_{X_f}(\xi g) - \mathcal{L}_{X_g}(\xi f))\theta \sim \tau\theta$$

◁

Podemos definir uma estrutura de álgebra de Lie em $C^\infty(M)$, transportando a estrutura de algebra de Lie de $\text{Aut}(\mathcal{E})$, através do isomorfismo Φ ; o parêntesis de Lie de duas funções com valores reais é então definido por:

$$\{f, g\} \stackrel{\text{def}}{=} \Phi \left(\left[\Phi^{-1}(f), \Phi^{-1}(g) \right] \right) \quad (4.9.10)$$

ou numa notação mais simples, pondo, como em (4.9.8), $\Phi^{-1}(f) = X_f$, e atendendo a (4.9.7):

$$\begin{aligned} \{f, g\} &\stackrel{\text{def}}{=} i_{[X_f, X_g]}\theta \\ &= \theta([X_f, X_g]) \end{aligned} \quad (4.9.11)$$

Por outro lado, como $i_{[X, Y]} = [\mathcal{L}_X, i_Y]$, vem que:

$$\{f, g\} = i_{[X_f, X_g]}\theta = \mathcal{L}_{X_f}i_{X_g}\theta - i_{X_g}\mathcal{L}_{X_f}\theta$$

e, uma vez que $\mathcal{L}_{X_f}\theta = (i_{\xi}df)\theta$ (ver (4.9.9)), e $i_{X_g}\theta = \Phi(X_g) = \Phi\Phi^{-1}(g) = g$, temos que $\mathcal{L}_{X_f}i_{X_g}\theta = \mathcal{L}_{X_f}g = i_{X_f}dg$ e portanto:

$$\begin{aligned} \{f, g\} &= i_{X_f}dg - (i_{\xi}df)i_{X_g}\theta \\ &= i_{X_f}dg - g i_{\xi}df \\ &= X_f g - g(\xi f) \end{aligned} \quad (4.9.12)$$

Como $\{f, g\} = -\{g, f\}$, também obtemos:

$$\begin{aligned} \{f, g\} &= -i_{X_g}df + f i_{\xi}dg \\ &= -X_g f + f(\xi g) \end{aligned} \quad (4.9.13)$$

Por fim, usando (4.9.5), temos que:

$$dg = (\xi g)\theta - i_{X_g}d\theta$$

donde resulta que:

$$\begin{aligned}\{f, g\} &= -i(X_f)i(X_g)d\theta + fi_{\xi}dg - gi_{\xi}df \\ &= d\theta(X_f, X_g) + f(\xi g) - g(\xi f)\end{aligned}\quad (4.9.14)$$

Resumindo toda esta discussão, temos a seguinte:

▷ **Proposição 4.9.3** ... A estrutura de álgebra de Lie no espaço $C^\infty(M)$, induzida pelo isomorfismo Φ , é definida pelo seguinte parêntesis, chamado **parêntesis de Jacobi**:

$$\{f, g\} \stackrel{\text{def}}{=} \theta([X_f, X_g]) \quad (4.9.15)$$

onde $X_f = \Phi^{-1}(f)$ e $X_g = \Phi^{-1}(g)$. Este parêntesis satisfaz as relações seguintes:

$$\begin{aligned}\{f, g\} &= X_f g - g(\xi f) \\ &= -X_g f + f(\xi g) \\ &= d\theta(X_f, X_g) + f(\xi g) - g(\xi f)\end{aligned}\quad (4.9.16)$$

◁

Quando f e g são integrais primeiros do campo de Reeb, temos que $\xi g = 0 = \xi f$ e portanto:

$$\{f, g\} = d\theta(X_f, X_g) \quad (4.9.17)$$

Isto é interessante no caso em que as trajectórias de ξ definem uma folheação simples porque a variedade quociente P está então equipada com uma estrutura simpléctica. Esta estrutura é definida pela forma Ω_P tal que $\pi^*\Omega_P = d\theta$ (onde π é a projecção $M \rightarrow P$). As funções f e g são pull-backs de funções f_P e g_P em P , e temos que:

$$\{f, g\} = \pi^*\{f_P, g_P\}_P \quad (4.9.18)$$

onde $\{f_P, g_P\}_P$ é o parêntesis de Poisson de f_P e g_P definido por Ω_P .

A definição do isomorfismo Φ , e portanto do campo de Reeb, não está intrínsecamente relacionada com a estrutura de contacto mas depende da forma de contacto θ que for escolhida. A proposição seguinte torna explícita essa dependência.

▷ **Proposição 4.9.4** ... Seja a uma função com valores reais sem zeros numa variedade M , e seja ξ_a o campo de Reeb que está associado à forma de contacto $\theta_a = \frac{1}{a}\theta$, ou seja, o campo de vectores tal que:

$$\theta_a(\xi_a) = 1, \quad e \quad i_{\xi_a} d\theta_a = 0 \quad (4.9.19)$$

Então o isomorfismo Φ_a de $\text{Aut}(\mathcal{E})$ em $C^\infty(M)$, associado a θ_a , satisfaz:

$$\Phi_a^{-1}(f) = \Phi^{-1}(af) \quad (4.9.20)$$

Em particular:

$$\xi_a = \Phi_a^{-1}(1) = \Phi^{-1}(a) \quad (4.9.21)$$

Finalmente, o parêntesis de Jacobi de f e g associado a Φ_a é igual a:

$$\{f, g\}_a = \frac{1}{a}\{af, ag\} \quad (4.9.22)$$

Dem. Temos que:

$$f = i_{\Phi_a^{-1}(f)}\theta_a = \frac{1}{a}i_{\Phi_a^{-1}(f)}\theta = i_{\Phi^{-1}(f)}\theta$$

Anàlogamente:

$$\{f, g\}_a = i_{[\Phi_a^{-1}(f), \Phi_a^{-1}(g)]}\theta_a = \frac{1}{a}[\Phi^{-1}(af), \Phi^{-1}(ag)]$$

◁.

A proposição anterior dá-nos uma interpretação do isomorfismo $\Phi : \text{Aut}(\mathcal{E}) \rightarrow C^\infty(M)$. Se o campo de vectores X pertence a $\text{Aut}(\mathcal{E})$ e é transversal ao campo de elementos de contacto $\mathcal{C} = \ker \theta$, em cada ponto de M , então a função $f = \Phi(X) = \theta(X)$ não tem zeros e X pode ser considerado como o campo de Reeb associado à forma $\theta_f = \frac{\theta}{f}$.

4.10 Algumas fórmulas de geometria de contacto em coordenadas locais

Numa variedade de contacto (M, \mathcal{E}) de dimensão $2n + 1$, de acordo com o teorema de Darboux, cada ponto $x \in M$ admite uma vizinhança U na qual a equação \mathcal{E} é determinada pela forma:

$$\theta = dx^0 - \sum_{i=1}^n p_i dx^i \quad (4.10.1)$$

onde $(x^0, x^1, \dots, x^n, p_1, \dots, p_n)$ constituem um sistema adaptado de coordenadas locais de Darboux em U . As cartas locais assim definidas podem ser expressas como difeomorfismos de contacto de U num subconjunto aberto de $T^*\mathbb{R}^n \times \mathbb{R}$, equipado com a forma de contacto $dx^0 - \beta$ onde $\beta = \sum_{i=1}^n p_i dx^i$. Identificamos U com esse tal subconjunto aberto.

O campo de Reeb da estrutura de Pfaff definida por θ é o campo de vectores $\frac{\partial}{\partial x^0}$.

Através da forma θ definimos o campo de vectores $X_f = \Phi(f)$ e os parêntesis $\{f, g\}$. De forma análoga, considerando f como uma função, definida num aberto U em $T^*\mathbb{R}^n$, que depende de um parâmetro x^0 definimos o parêntesis de Poisson como:

$$\{f, g\}_{d\theta} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x^i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial x^i} \right) \quad (4.10.2)$$

Também pômos:

$$(d\theta)^\sharp(df) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x^i} \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial x^i} \right) \quad (4.10.3)$$

para o campo Hamiltoniano (simplético), determindo por f , em $T^*\mathbb{R}^n$.

▷ **Proposição 4.10.1** ... *Seja (M, \mathcal{E}) uma variedade de contacto, em que a equação \mathcal{E} é determinada em coordenadas de Darboux, numa vizinhança U de um ponto $x \in M$, pela forma:*

$$\theta = dx^0 - \sum_{i=1}^n p_i dx^i$$

Então, relativamente à estrutura de Pfaff determinada em U pela forma θ , o campo de contacto $X_f = \Phi^{-1}(f)$, que tem f como Hamiltoniano de contacto, pode ser expresso por:

$$\begin{aligned} X_f &= \Phi^{-1}(f) \\ &= \left(f - \sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) \frac{\partial}{\partial x^0} + \frac{\partial f}{\partial x^0} \left(\sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right) - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x^i} \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial x^i} \right) \\ &= \left(f - p_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) \frac{\partial}{\partial x^0} + \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial x^i} + \left(p_i \frac{\partial f}{\partial x^0} - \frac{\partial f}{\partial x^i} \right) \frac{\partial}{\partial p_i} \end{aligned} \quad (4.10.4)$$

(com a convenção usual de soma). Portanto o fluxo de X_f é definido pelo sistema seguinte de equações diferenciais:

$$\begin{cases} \dot{x}^0 &= f - p_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \\ \dot{x}^i &= \frac{\partial f}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= p_i \frac{\partial f}{\partial x^0} - \frac{\partial f}{\partial x^i} \end{cases} \quad (4.10.5)$$

O parêntesis de Jacobi de f e g pode ser expresso como:

$$\{f, g\} = \left(f - \sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial f}{\partial x^i} \right) \frac{\partial g}{\partial x^0} - \left(g - \sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial g}{\partial x^i} \right) \frac{\partial f}{\partial x^0} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x^i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial g}{\partial x^i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) \quad (4.10.6)$$

Dem.

Temos que:

$$\Phi(f) = f\xi + \theta^\sharp(df - (\xi f)\theta)$$

e:

$$df - (\xi f)\theta = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x^i} + p_i \frac{\partial f}{\partial x^0} \right) dx^i + \frac{\partial f}{\partial p_i} dp_i$$

Usando a definição de θ^\sharp e o facto de $\theta^\sharp(df - (\xi f)\theta)$ pertencer ao núcleo de θ , obtemos por identificação a expressão para $\Phi^{-1}(f)$ afirmada neste teorema. Calculámos ainda $\{f, g\} = i(\Phi^{-1}(f))dg - g\xi f$.

◁

4.11 Transformadas de Legendre

A transformada de Legendre de uma função $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ é, grosso modo, a equação da família de hiperplanos tangentes ao gráfico de f . Em geral este processo não associa uma variedade a toda a função - poderão surgir certas singularidades que não serão consideradas aqui.

▷ **Definição 4.11.1** ... Chama-se **transformada de Legendre** de uma função de classe C^∞ , $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$, ao conjunto $\mathcal{L}_f \subset \mathbb{R}_p^n \times \mathbb{R}_u$, formado pelos pontos (p_i, u) tais que existe $x = (x^i) \in \mathbb{R}^n$ satisfazendo:

$$\begin{cases} p_i &= \frac{\partial f}{\partial x^i}(x), & i = 1, \dots, n \\ u &= f(x) - \sum_i x^i \frac{\partial f}{\partial x^i}(x) \end{cases} \quad (4.11.1)$$

◁.

Por exemplo, para $n = 2$, f é uma função de 2 variáveis e o seu gráfico é a superfície de \mathbb{R}^3 :

$$\text{gr } f = \{(x^1, x^2, z) : z = f(x^1, x^2)\}$$

A superfície $\text{gr } f$, em $\mathbb{R}_{x^1, x^2, z}^3$, pode ser descrita por dois processos duais - ou como o conjunto de pontos determinada por $z = f(x^1, x^2)$, ou como a envolvente dos seus planos tangentes. Vejamos qual a equação a que deve satisfazer um plano em \mathbb{R}^3 para que seja tangente a $\text{gr } f$. Se (X^1, X^2, Z) são as coordenadas correntes de um ponto do plano de equação:

$$Z - p_1 X^1 - p_2 X^2 - u = 0$$

chamamos a (p_1, p_2, u) as coordenadas desse plano, que é pois o plano perpendicular ao vector $(p_1, p_2, -1)$ e que intersecta o eixo dos zz no ponto $(0, 0, u)$.

Como o plano tangente a $\text{gr } f$, no ponto $(x^1, x^2, z = f(x^1, x^2)) \in \text{gr } f$, é o plano de equação $[(X^1, X^2, Z) - (x^1, x^2, f(x))] \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial x^1}(x), \frac{\partial f}{\partial x^2}(x), -1\right) = 0$, isto é:

$$Z - f(x) - \frac{\partial f}{\partial x^1}(x)(X^1 - x^1) - \frac{\partial f}{\partial x^2}(x)(X^2 - x^2) = 0, \quad x = (x^1, x^2)$$

as coordenadas desse plano são portanto:

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{\partial f}{\partial x^1} \\ p_2 &= \frac{\partial f}{\partial x^2} \\ u &= f(x) - x^1 \frac{\partial f}{\partial x^1} - x^2 \frac{\partial f}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (4.11.2)$$

que se dizem as coordenadas tangenciais de superfície $\text{gr } f$ (são as relações (4.11.1), quando $n = 2$). A superfície fica também determinada se conhecermos u como função de p_1 e p_2 , isto é, se conhecermos a família a dois parâmetros de planos tangentes ao $\text{gr } f$. Esta relação $u = \varphi(p_1, p_2)$, que se diz a **equação tangencial** do $\text{gr } f$, pode ser deduzida a partir de $u = f(x^1, x^2)$, calculando os valores de x^1 e x^2 , como função de p_1 e p_2 , a partir das equações:

$$p_1 = \frac{\partial f}{\partial x^1}(x), \quad p_2 = \frac{\partial f}{\partial x^2}(x)$$

e substituindo esses valores em:

$$\begin{aligned} u &= f(x) - x^1 \frac{\partial f}{\partial x^1}(x) - x^2 \frac{\partial f}{\partial x^2}(x) \\ &= f(x^1(p_1, p_2), x^2(p_1, p_2)) - p_1 x^1(p_1, p_2) - p_2 x^2(p_1, p_2) \\ &= \varphi(p_1, p_2) \end{aligned} \quad (4.11.3)$$

Reciprocamente, para determinar as coordenadas pontuais a partir das coordenadas tangenciais, calculamos as derivadas parciais de $\varphi(p_1, p_2)$ e, como $p_1 = \frac{\partial f}{\partial x^1}(x)$ e $p_2 = \frac{\partial f}{\partial x^2}(x)$, obtemos:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial p_1} = \frac{\partial f}{\partial x^1} \frac{\partial x^1}{\partial p_1} + \frac{\partial f}{\partial x^2} \frac{\partial x^2}{\partial p_1} - x^1 - p_1 \frac{\partial x^1}{\partial p_1} - p_2 \frac{\partial x^2}{\partial p_1} = -x^1$$

e análogamente:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial p_2} = -x^2$$

Concluindo, obtemos o conjunto de fórmulas:

$$\begin{aligned} -\varphi(p_1, p_2) + f(x^1, x^2) &= p_1 x^1 + p_2 x^2 \\ p_1 &= \frac{\partial f}{\partial x^1} & p_2 &= \frac{\partial f}{\partial x^2} \\ -x^1 &= \frac{\partial \varphi}{\partial p_1} & -x^2 &= \frac{\partial \varphi}{\partial p_2} \end{aligned} \quad (4.11.4)$$

que ilustra o carácter dual da passagem das coordenadas pontuais para as coordenadas tangenciais.

As fórmulas anteriores podem ser vistas como uma transformação que associa a cada elemento de contacto $(x^1, x^2, z = f(x^1, x^2), p_1 = \frac{\partial f}{\partial x^1}, p_2 = \frac{\partial f}{\partial x^2}) \in J^1(\mathbb{R}^2)$, o elemento de contacto:

$$\left(p_1, p_2, u = \varphi(p_1, p_2), \frac{\partial \varphi}{\partial p_1}, \frac{\partial \varphi}{\partial p_2} \right) \in J^1(\mathbb{R}^2)$$

A transformada de Legendre de uma função $f : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$ pode ser sempre calculada se as duas equações $p_1 = \frac{\partial f}{\partial x^1}, p_2 = \frac{\partial f}{\partial x^2}$ puderem ser resolvidas em ordem a x^1, x^2 , o que é possível se:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial (x^1)^2} \frac{\partial^2 f}{\partial (x^2)^2} - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^1 \partial x^1} \right)^2 \neq 0$$

Regressando à definição 4.11.1, uma questão que se põe naturalmente é saber quando é que \mathcal{L}_f é (localmente) o gráfico de uma função do tipo $u = \varphi(p_i)$. Nestas condições podemos considerar a transformada de Legendre da função f como uma função (pelo menos localmente).

Consideremos o conjunto $L_f \subset \mathbb{R}_{p_i}^n \times \mathbb{R}_{x^i}^n \times \mathbb{R}_u$, constituído pelos pontos $(p_i, -x^i, u)$ que verificam o sistema de equações (4.11.1). L_f é uma subvariedade de Legendre em \mathbb{R}^{2n+1} , munida da forma $\theta = du - p_i dx^i$, parametrizada por x^i :

$$x^i \longmapsto (p_i = \partial f / \partial x^i, -x^i, u = f(x^i) - x^i \partial f / \partial x^i)$$

e $\mathcal{L}_f = \pi(L_f)$, onde π representa a projecção $(p_i, x^i, u) \mapsto (p_i, u)$.

▷ **Proposição 4.11.1** ... *Existe uma vizinhança V de $x \in \mathbb{R}^n$ tal que $\mathcal{L}_f|V$ é uma subvariedade de dimensão n em $\mathbb{R}^n \times \mathbb{R}$ se e só se a matriz Hessiana de f em x é não degenerada. Nesse caso, $\mathcal{L}_f|V$ é o gráfico de uma função (local) de \mathbb{R}^n em \mathbb{R} , de classe C^∞ .*

Dem. o espaço tangente a L_f num ponto $(p, -x, u) \in L_f$ é gerado pelos vectores:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^1 \partial x^k}(x), \dots, \frac{\partial^2 f}{\partial x^n \partial x^k}(x), \delta_1^k, \dots, \delta_n^k, -\sum_i x^i \frac{\partial^2 f}{\partial x^i \partial x^k}(x)$$

para $k = 1, 2, \dots, n$. Pela projecção π estes vectores transformam-se em:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^1 \partial x^k}(x), \dots, \frac{\partial^2 f}{\partial x^n \partial x^k}(x), -\sum_i x^i \frac{\partial^2 f}{\partial x^i \partial x^k}(x)$$

A última componente é uma combinação linear das outras e portanto $\pi|L_f$ tem característica máxima n sse a matriz dos $\frac{\partial^2 f}{\partial x^i \partial x^j}(x)$ é não degenerada.

◁

▷ **Proposição 4.11.2** ... Suponhamos que a matriz Hessiana $\mathcal{H}_f(x)$, de f em x , é não degenerada. Então \mathcal{L}_f é localmente o gráfico de uma função (local) $u = \varphi(p_i)$, de classe C^∞ , tal que:

$$\mathcal{H}_\varphi \left(\frac{\partial f}{\partial x^1}(x), \dots, \frac{\partial f}{\partial x^n}(x) \right) = -[\mathcal{H}_f(x)]^{-1}$$

Dem. Sob as condições da proposição o sistema:

$$p_i = \frac{\partial f}{\partial x^i}(x)$$

é localmete inversível e portanto equivalente a:

$$x^i = g^i(p)$$

Tem-se que:

$$\text{Jac}_g(p) = [\mathcal{H}_f(x)]^{-1}$$

e de (4.11.1) obtemos:

$$\begin{aligned} u &= f(x) - \sum_i x^i \frac{\partial f}{\partial x^i}(x) \\ &= f(g(p)) - \sum_i p_i g^i(p) \\ &= \varphi(p) \end{aligned} \tag{4.11.5}$$

donde se deduz que:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial p_j}(p) = -g^j(p)$$

e:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p_i \partial p_j}(p) = -\frac{\partial g^j}{\partial p_i}(p) = -x^j(p)$$

◁

A definição 4.11.1 pode ser generalizada da seguinte forma:

▷ **Definição 4.11.2** ... Dada uma partição $I \cup J$ do conjunto de índices $\{1, \dots, n\}$ em dois subconjuntos disjuntos I e J , chama-se **transformada de Legendre I-parcial** de uma função de classe C^∞ , $f : \mathbb{R}_{x^i}^n \rightarrow \mathbb{R}$, ao conjunto $\mathcal{L}I_f \subset \mathbb{R}_{p_i}^n \times \mathbb{R}_u$, formado pelos pontos (p_i, u) tais que existe $(x^I) \in \mathbb{R}^{|I|}$ satisfazendo:

$$\begin{cases} p_i = \frac{\partial f}{\partial x^i}(x) & i \in I \\ p_j = x_j & j \in J \\ u = f(x) - \sum_{i \in I} x^i \frac{\partial f}{\partial x^i}(x) \end{cases} \tag{4.11.6}$$

◁.

Capítulo 5

Geometria de Contacto e Termodinâmica Clássica

5.1 Introdução

Quando se pretende desenvolver uma qualquer teoria física é necessário atender-se a dois aspectos essenciais: encontrar um conjunto adequado M , de todos os estados, o chamado **espaço de estados** e encontrar uma estrutura para esse espaço. Normalmente essa estrutura é definida por um tensor, um campo de vectores ou covectores, ou por uma conexão; o grupo que preserva a estrutura geométrica de M é considerado como o grupo de simetrias da teoria. Grosso modo, podemos pois dizer que, em sentido lato, qualquer teoria física pode em princípio ser tratada como um ramo da geometria. Apesar deste tipo de abordagem ser bem sucedido em muitos ramos da Física, como por exemplo, mecânica clássica, gravitação, teorias de gauge, e outras, não é tão linear que também o seja em termodinâmica. Isto deve-se por um lado, ao facto de existirem dois tipos de aproximações aos fenómenos termodinâmicos, uma fenomenológica e outra estatística, e por outro lado, à necessidade de ter que lidar com um grande número de variáveis macroscópicas de vários tipos, quando se trabalha com sistemas que não estão em equilíbrio.

O objectivo deste capítulo é o de estudar, de um ponto de vista geométrico, alguns aspectos gerais da termodinâmica clássica, mostrando como a geometria de contacto pode ser associada à primeira lei da termodinâmica¹. Esta estrutura pode ser definida naquilo a que se chama o **espaço de fases termodinâmico (EFT)**. O que pretendemos é que o **EFT** equipado com uma estrutura de contacto seja a base geométrica para a teoria clássica da termodinâmica.

Para um sistema termodinâmico com n graus de liberdade (macroscópicos), o **EFT** é uma variedade M de dimensão $2n + 1$. A sua estrutura de contacto pode ser dada por uma forma de Pfaff não degenerada θ , por exemplo, $\theta = dU - TdS + PdV - \nu dN$ para $n = 3$, na representação de energia.

Este formalismo geométrico, baseado em geometria de contacto, tem muitos aspectos semelhantes ao formalismo simpléctico (ou Hamiltoniano) usado em mecânica clássica, com o **EFT** e a sua forma de contacto desempenhando um papel análogo ao que aí é desempenhado pelo espaço das fases com a respectiva forma simpléctica.

¹também a geometria métrica pode ser associada à segunda lei da termodinâmica (ver [11] ou [16], por exemplo). No entanto este assunto não será tratado neste trabalho.

Um exemplo importante desta semelhança é o facto de que a cada função f , no **EFT**, podemos associar um campo de contacto X_f que gera um grupo a um parâmetro de transformações de contacto, isto é, $X_f \in \text{Aut}(\mathcal{E})$ é um automorfismo infinitesimal de contacto. A analogia não é porém completa já que, sob certas condições, tais transformações podem ser vistas como processos termodinâmicos, enquanto que noutros casos apenas como deformações a um parâmetro de certas subvariedades de Legendre $\mathcal{S} \subset M$, que representam estados termodinâmicos.

5.2 Subvariedades de Legendre e a primeira lei da Termodinâmica

O objectivo desta secção é mostrar como a termodinâmica pode ser tratada em termos de geometria de contacto, nomeadamente como podemos descrever dessa forma os estados de equilíbrio de sistemas termodinâmicos.

Em Termodinâmica o **EFT** é uma variedade de contacto M que, em geral é um aberto de \mathbb{R}^{2n+1} munido de coordenadas de Darboux (x^i, p_i, u) , nas quais a forma de contacto é dada por:

$$\theta = du - \sum_i p_i dx^i \tag{5.2.1}$$

As correspondências mais usuais são:

- na representação de energia:

$$(u; x^1, x^2, x^3, \dots; p_1, p_2, p_3, \dots) \leftrightarrow (U; S, V, N_1, \dots; -T, P, -\mu_1, \dots)$$

e:

$$\theta^U = dU - TdS + PdV - \sum_k \mu_k dN_k$$

- na representação de entropia:

$$(u; x^1, x^2, x^3, \dots; p_1, p_2, p_3, \dots) \leftrightarrow (S; U, V, N_1, \dots; -1/T, -P/P, \mu_1/T, \dots)$$

e:

$$\theta^S = dS - \frac{1}{T}dU - \frac{P}{T}dV + \sum_k \frac{\mu_k}{T}dN_k$$

A primeira lei da Termodinâmica tem, neste contexto, a seguinte formulação: “Qualquer sistema termodinâmico em equilíbrio pode ser representado, num **EFT** apropriado (M, θ) , através de uma certa subvariedade de Legendre em M ”. Assim por exemplo:

▷ **Definição 5.2.1** ... Seja M o espaço euclidiano de \mathbb{R}^5 . Vamos designar as coordenadas de $M = \mathbb{R}^5$ pelas letras $(U, S, V, -T, P)$. A forma seguinte é chamada de **1- forma de Gibbs**:

$$\theta = dU - TdS + PdV \tag{5.2.2}$$

Um sistema termodinâmico simples em equilíbrio é por definição uma subvariedade de Legendre $\phi : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^5$, tal que:

$$\phi^*(\theta) = 0 \tag{5.2.3}$$

◁

As coordenadas anteriores, foram adoptadas por razões físicas e representam respectivamente a energia interna, a entropia, o volume, a temperatura, e a pressão. As duas variáveis de \mathbb{R}^2 representam o estado do sistema físico e podem ser escolhidas entre as cinco coordenadas anteriores. Por exemplo, a escolha mais óbvia é que sejam (P, V) , desde que $\phi^*(P)$ e $\phi^*(V)$ definam um sistema de coordenadas em \mathbb{R}^2 . Assim podemos reparametrizar a subvariedade ϕ de tal modo que seja dada por:

$$(P, V) \rightarrow (U(P, V), S(P, V), V, T(P, V), P) \quad (5.2.4)$$

As condições (5.2.2) e (5.2.3), conduzem-nos a:

$$\begin{aligned} 0 &= \phi^*(\theta) \\ &= \phi^*(dU - TdS + PdV) \\ &= dU(P, V) - T(P, V) dS(P, V) + PdV \\ &= \frac{\partial U}{\partial P} dP + \frac{\partial U}{\partial V} dV - T(P, V) \left(\frac{\partial S}{\partial P} dP + \frac{\partial S}{\partial V} dV \right) + PdV \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial P} - T(P, V) \frac{\partial S}{\partial P} \right) dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V} - T(P, V) \frac{\partial S}{\partial V} + P \right) dV \end{aligned} \quad (5.2.5)$$

donde se deduzem as seguintes equações:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial P} &= T \frac{\partial S}{\partial P} \\ \frac{\partial U}{\partial V} &= T \frac{\partial S}{\partial V} - P \end{aligned} \quad (5.2.6)$$

Também vão existir equações de integrabilidade, conhecidas como as **relações de Maxwell**, que são a forma explícita da condição de que:

$$\phi^*(\theta) = 0 \quad \Rightarrow \quad d\phi^*(\theta) = \phi^*(d\theta) = 0 \quad (5.2.7)$$

Vejamos agora como podemos descrever um gás ideal recorrendo a estas notações.

▷ **Exemplo 5.2.1 (Gás Ideal)** ... Um gás ideal vai ser um sistema termodinâmico simples em equilíbrio definido pela aplicação $\phi : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^5$ de tal modo que existe uma constante c e uma função f de uma variável que verifica:

$$\phi^*(PV - cT) = 0 \quad (5.2.8)$$

$$\phi^*(U - f(T)) = 0 \quad (5.2.9)$$

As equações $PV = cT$ e $U = f(T)$ são chamadas de **equações de estado**.

◁

Acabámos de ver, que os sistemas termodinâmicos simples podem ser descritos em termos de geometria de contacto. Agora pretendemos generalizar de modo a poder considerar sistemas que envolvam não só variáveis do tipo (P, V, S, T, U) mas também as variáveis potenciais químicos.

A estrutura matemática base é a de variedade de contacto, já vista no capítulo anterior. Já vimos também que a forma de contacto, na representação de energia, $\theta = \theta^U = dU - TdS + PdV - \sum_k \mu_k dN_k$, define uma estrutura de contacto.

▷ **Definição 5.2.2** ... Seja M uma variedade de contacto . Seja \mathcal{S} uma subvariedade de dimensão n e $\phi : \mathcal{S} \rightarrow M$ a aplicação de inclusão. Então, ϕ define um **sistema termodinâmico em equilíbrio** se ϕ é uma subvariedade de Legendre de M .

◁

A variedade M é muitas vezes chamada de **espaço de estados de Gibbs** do sistema termodinâmico. Qualquer 1-forma θ que defina localmente a estrutura de contacto é chamada uma **forma de Gibbs**. A subvariedade integral \mathcal{S} é então uma subvariedade integral de dimensão máxima, ou seja uma subvariedade de Legendre - a subvariedade de Legendre dos estados de equilíbrio do sistema M .

Já foi visto no capítulo anterior que a estrutura de contacto define uma distribuição de hiperplanos de contacto, ou por outras palavras um subfibrado \mathcal{C} do fibrado tangente, os quais são, em coordenadas de Darboux, localmente gerados pelos $2n$ campos de vectores:

$$\mathcal{P}_i = \frac{\partial}{\partial p_i}, \quad e \quad \mathcal{X}_i = \frac{\partial}{\partial x^i} - p_i \frac{\partial}{\partial x^0}, \quad i = 1, \dots, n \quad (5.2.10)$$

Como também já foi visto, associado à forma de contacto θ , existe o campo de vectores de Reeb, definido em coordenadas canónicas por:

$$\xi = \frac{\partial}{\partial x^0} \quad (5.2.11)$$

As curvas integrais deste campo de vectores permitem introduzir uma estrutura de fibrado em M^{2n+1} , isto é, dois pontos pertencem à mesma fibra se e só se pertencerem à mesma curva integral.

Os campos \mathcal{P}_i , \mathcal{X}_i e ξ satisfazem as seguintes relações de comutação

$$[\mathcal{X}_i, \mathcal{X}_j] = [\mathcal{P}_i, \mathcal{P}_j] = [\mathcal{X}_i, \xi] = [\mathcal{P}_i, \xi] = 0, \quad [\mathcal{X}_i, \mathcal{P}_j] = \delta_{ij} \xi.$$

O último comutador mostra que a distribuição não é involutiva. Geometricamente significa que a distribuição de contacto é não integrável, como já referimos.

5.3 As transformações de contacto e as simetrias termodinâmicas

De aqui em diante vamos supôr que temos uma estrutura de contacto (M, \mathcal{E}) estrita, ou seja definida por uma forma de contacto θ que determina \mathcal{E} globalmente. Já vimos no capítulo anterior que um difeomorfismo $\varphi : M \rightarrow M$ diz-se um difeomorfismo de contacto se preserva a distribuição de contacto de M , ou seja, se φ é tal que:

$$\varphi^* \theta = \rho \theta$$

onde ρ é uma função definida em M que nunca se anula.

Relembramos ainda da proposição 4.9.1 do capítulo anterior, que um campo de vectores X em M diz-se um campo de contacto se preserva a estrutura de contacto de M , ou, de forma equivalente, se:

$$\mathcal{L}_X \theta = \tau \theta \quad \text{mboxouseja} \quad \mathcal{L}_X \theta \wedge \theta = 0 \quad \text{mboxonde} \quad \tau = \xi f = \xi \theta(X)$$

A distribuição de contacto gerada por \mathcal{P}_i e \mathcal{X}_i , e a distribuição característica gerada pelo campo de Reeb ξ podem ser chamadas de distribuições horizontal e vertical respectivamente. Assim, se considerarmos estes $2n+1$ campos de vectores como base, qualquer campo de vectores X de M pode ser decomposto numa componente horizontal, X^h , e numa componente vertical, X^v :

$$X = X^h + X^v, \quad \text{onde} \quad X^v = \theta(X)\xi \quad \text{e} \quad X^h = X - X^v$$

de acordo com a proposição 4.7.6 do capítulo anterior.

Notemos que $\theta(X^h) = 0$, e portanto X^h pertence ao hiperplano de contacto, enquanto que X^v é tangente às fibras.

Considerando a forma geral de campos de contacto em M :

$$X = \dot{x}^i \frac{\partial}{\partial x^i} + \dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i} + \dot{x}^0 \frac{\partial}{\partial x^0}$$

as componentes de X_f definem um fluxo em M , tal como foi visto na proposição 4.10.1 do capítulo anterior, é dado por:

$$\begin{cases} \dot{x}^0 &= f - p_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \\ \dot{x}^i &= \frac{\partial f}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= p_i \frac{\partial f}{\partial x^0} - \frac{\partial f}{\partial x^i} \end{cases} \quad (5.3.1)$$

Para uma dada função f podemos olhar para as equações anteriores como um sistema de $2n+1$ equações diferenciais para as curvas integrais deste fluxo. Uma vez que $X_f f \equiv df(X_f) = f(\xi f)$, temos que em geral X_f é tangente apenas às superfícies de nível para as quais $f = 0$. Aliás podemos provar o seguinte teorema:

▷ **Teorema 5.3.1** ... *Seja \mathcal{S} uma subvariedade de Legendre. Então X_f é tangente a \mathcal{S} se e só se f se anular em \mathcal{S} , ou seja $\mathcal{S} \subset f^{-1}(0)$.*

◁

No caso em que a subvariedade de Legendre \mathcal{S} esteja contida na superfície de nível zero, isto é $\mathcal{S} \subset f^{-1}(0)$, então X_f é tangente a \mathcal{S} . Neste caso as equações de contacto anteriores (5.3.1) podem ser interpretadas como processos termodinâmicos, como veremos na próxima secção.

Concluindo, a cada função f definida no espaço de contacto, associámos um campo de vectores X_f que é o gerador infinitesimal de um grupo a um parâmetro de transformações de contacto. Em geral, uma transformação de contacto leva uma subvariedade de Legendre do espaço de contacto, ou seja a variedade dos estados de equilíbrio do sistema, noutra. Vimos ainda em que condições o fluxo associado a X_f preserva a subvariedade de Legendre \mathcal{S} , ou seja, X_f é tangente a \mathcal{S} ; um fluxo associado a um campo X_f que preserve \mathcal{S} pode ser interpretado como um processo termodinâmico do sistema representado por \mathcal{S} . No caso em que X_f não é tangente a \mathcal{S} , podemos mergulhar \mathcal{S} numa família a um parâmetro de variedades de Legendre \mathcal{S}_t . Neste caso, vamos obter um novo sistema \mathcal{S}_t como deformação do sistema \mathcal{S} . Assim, a partir de um dado sistema termodinâmico vamos obter uma família a um parâmetro de sistemas termodinâmicos e, através da transformação de contacto contínua gerada por f , todas as

informações termodinâmicas de \mathcal{S}_t , podem ser obtidas explicitamente em termos de f a partir das informações termodinâmicas de \mathcal{S} . Iremos agora ilustrar estas construções com exemplos de X_f s e dos seus fluxos associados.

5.4 Exemplos de X_f e dos seus fluxos de contacto associados

Para podermos aplicar os conceitos anteriores à termodinâmica, é necessário identificar todas as variáveis $x^0, p_i, x^i, i = 1, \dots, n$ com parâmetros termodinâmicos de tal modo que a equação $\theta = dx^0 + p_i dx^i = 0$ represente a primeira lei da termodinâmica. Por exemplo, na representação de energia temos a seguinte correspondência, como aliás já tinha sido visto,

$$(x^0; x^1, x^2, x^3, \dots; p_1, p_2, p_3, \dots) \Leftrightarrow (U; S, V, N_1, \dots; -T, P, -\mu_1, \dots),$$

e:

$$\theta = \theta^U = dU - TdS + PdV - \sum_i \mu_i dN_i, \quad i = 1, \dots, n-2$$

É, no entanto, importante referir que o valor destas variáveis tem significado físico apenas numa subvariedade de Legendre de θ e portanto, a não ser que as $2n+1$ variáveis sejam restritas a uma subvariedade de Legendre, elas são tratadas como independentes.

O que agora vamos ver são alguns exemplos de X_f , as equações diferenciais associadas ao campo, as chamadas equações de contacto de Hamilton, e a partir dessas equações as curvas integrais. Relembremos que algumas delas descrevem processos termodinâmicos, enquanto que outras levam subvariedades de Legendre que representam um tipo de sistemas em subvariedades de Legendre que representam outro tipo de sistemas.

▷ **Exemplo 5.4.1** ... Para $f = U - TS + RNT - \mu N$, temos que:

$$X_f = (S - RN) \frac{\partial}{\partial S} + N \frac{\partial}{\partial N} + P \frac{\partial}{\partial P} + RT \frac{\partial}{\partial \mu} + U \frac{\partial}{\partial U}$$

e portanto as equações de contacto Hamiltonianas, definidas a partir das componentes de X_f têm a forma:

$$\dot{T} = \dot{V} = 0, \quad \dot{P} = P, \quad \dot{\mu} = RT, \quad \dot{S} = S - RN, \quad \dot{N} = N, \quad \dot{U} = U$$

As respectivas curvas integrais são dadas por:

$$T = T_0, \quad P = P_0 e^t, \quad \mu = RT_0 t + \mu_0, \quad S = (S_0 - RN_0 t) e^t, \quad V = V_0, \quad N = N_0 e^t, \quad U = U_0 e^t.$$

Uma vez que para um gás ideal $f = 0$, X_f vai ser tangente à subvariedade de Legendre que corresponde aos estados de equilíbrio do gás ideal e descreve um processo termodinâmico com volume e temperatura constantes, respectivamente V_0 e T_0 . Uma vez que X_f é tangente a \mathcal{S} todas as relações entre os parâmetros termodinâmicos para o gás ideal são preservadas ao longo das curvas integrais. Assim, por exemplo:

$$PV = NRT, \quad U = \frac{3}{2}NRT, \quad \text{ou} \quad U = TS - PV + \mu N. \quad (5.4.1)$$

▷ **Exemplo 5.4.2** ... Para $f = NRT - \frac{2}{5}TS - \frac{2}{5}\mu N$ vamos obter:

$$X_f = \left(\frac{2}{5}S - RN\right) \frac{\partial}{\partial S} + \frac{2}{5}N \frac{\partial}{\partial N} - \frac{2}{5}T \frac{\partial}{\partial T} + \left(RT - \frac{2}{5}\mu\right) \frac{\partial}{\partial \mu}$$

e portanto as curvas integrais de X_f têm a forma:

$$S = (s_0 - RN_0t)e^{2t/5}, \quad V = V_0, \quad N = N_0e^{2t/5}, \quad T = T_0e^{-2t/5}$$

$$P = P_0, \quad \mu = (\mu_0 + RT_0t)e^{-2t/5}, \quad U = U_0$$

Mais uma vez é fácil provar que as equações (5.4.1) são preservadas.

◁

Nestes dois exemplos ambas as funções f foram escolhidas de modo que a subvariedade de Legendre \mathcal{S} do gás ideal estivesse contida na hipersuperfície de nível $f^{-1}(0)$. Assim, X_f é tangente a \mathcal{S} e pode ser tratado como um processo termodinâmico. A situação é completamente diferente se \mathcal{S} não está contido em $f^{-1}(0)$. Nos exemplos seguintes X_f não vai ser tangente a \mathcal{S} e portanto não pode ser tratado como um gerador de um processo termodinâmico, mas sim como gerador de uma família a 1-parâmetro de sistemas termodinâmicos.

▷ **Exemplo 5.4.3** ... Seja f uma função afim apenas dos parâmetros intensivos, $f = a + b^i p_i$. Então as componentes de X_f têm a forma:

$$\dot{x}^i = b^i, \quad \dot{p}_i = 0, \quad \dot{x}^0 = a$$

e consequentemente:

$$x^i = x_0^i + b^i t, \quad p_i = p_{i0}, \quad x^0 = x_0^0 + at$$

Assim os parâmetros intensivos são mantidos constantes, enquanto que os extensivos são funções lineares de t . Nenhuma das equações (5.4.1) são preservadas neste caso. Pelo contrário X_f produz uma família contínua a 1-parâmetro de sistemas termodinâmicos (isto é, uma família a 1-parâmetro de subvariedades de Legendre \mathcal{S}_t). Uma situação interessante ocorre quando f se reduz a $f = bP$. Então $V = V_0 + bT$ enquanto que todos os outros parâmetros são fixos. Para um valor fixo de b , \mathcal{S}_t representa uma família a 1-parâmetro de gases de esferas pesadas.

◁

▷ **Exemplo 5.4.4** ... Se $f = a + b_i x^i$ fôr uma função afim dos parâmetros extensivos, então as curvas integrais de X_f assumem agora a forma:

$$\dot{x}^i = x_0^i, \quad \dot{p}_i = p_{i0} - b_i t, \quad \dot{x}^0 = x_0^0 + (a + b_i x_0^i) t$$

e não representam um processo termodinâmico. O significado de X_f não é, neste caso, claro.

◁

▷ **Exemplo 5.4.5** ... Seja agora $f = x^0 - \phi(x^1, \dots, x^n)$. Então:

$$\dot{x}^i = 0, \quad \dot{p}_i = p_i + \frac{\partial \phi}{\partial x^i}, \quad \dot{x}^0 = x^0 - \phi$$

Mais uma vez X_f produz uma família a 1-parâmetro de subvariedades de Legendre \mathcal{S}_t a partir de uma dada \mathcal{S} . Contudo se $x^0 = \phi(x^1, \dots, x^n)$ representa a relação fundamental do sistema, ou seja se ϕ representa uma função geradora da subvariedade de Legendre \mathcal{S} , então $X_f|_{\mathcal{S}} = 0$ e \mathcal{S} é obviamente preservada.

◁

▷ **Exemplo 5.4.6** ... Se tomarmos $f_1 = bP$, onde b é uma constante não negativa, as curvas integrais de $X_{f_1} = b \frac{\partial}{\partial V}$ são tais que todos os parâmetros são preservados com excepção do volume que obedece a $V = V_0 + bt$. Assim, X_{f_1} leva um gás ideal num gás de esferas pesadas que não interagem.

Se, por outro lado, $f_2 = -aV^{-1}$, $a > 0$, $X_{f_2} = (-a/V)\partial/\partial U - (a/V^2)\partial/\partial P$ é tal que:

$$U = U_0 - \frac{a}{V_0}\tau, \quad P = P_0 - \frac{a}{V_0^2}\tau$$

enquanto que todos os outros parâmetros são preservados. Agora podemos dizer que X_{f_2} leva um gás ideal num gás de partículas pontuais em interacção.

Tomemos agora $f = f_1 + f_2 = bP - aV^{-1}$. As curvas integrais de X_f são tais que T , S , N e ν não variam enquanto que:

$$V = V_0 + bt, \quad U = U_0 - \frac{a}{b} \ln \frac{V_0 + bt}{V_0}, \quad P = P_0 - \frac{at}{V_0(v_0 + bt)}$$

A equação de estado do gás ideal já não é preservada e é levada noutra equação de estado:

$$\left(P + \frac{at}{V(V - bt)} \right) (V - bt) = NRT$$

que, para $t = 1$, se assemelha às equações de estado de van der Waals. De facto, para valores fixos de a e b obtemos uma família a 1-parâmetro de gases van der Waals.

◁

▷ **Exemplo 5.4.7** ... Duas outras modificações do gás de van der Waals podem ser obtidas se, em vez da transformação induzida por $X_{f_1+f_2}$, considerarmos duas transformações consecutivas: a que está associada a X_{f_1} seguida pela que está associada a X_{f_2} e vice versa. Vamos obter duas transformações a 2-parâmetros diferentes uma vez que as transformações induzidas por f_1 e f_2 não comutam, o que pode ser visto calculando os parêntesis de Lie:

$$[X_{f_1}, X_{f_2}] = \left[b \frac{\partial}{\partial V}, -\frac{a}{V} \frac{\partial}{\partial U} - \frac{a}{V^2} \frac{\partial}{\partial P} \right] = \frac{ab}{V^2} \frac{\partial}{\partial U} + \frac{2ab}{V^3} \frac{\partial}{\partial P} \neq 0$$

Quando X_{f_1} é seguido por X_{f_2} , vamos obter uma família a 2-parâmetros de equações de estado

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\tau\right)(V - bt) = NRT$$

O resultado vai ser diferente quando X_{f_2} é seguido por X_{f_1} :

$$\left(P + \frac{a}{(V - bt)^2}\tau\right)(V - bt) = NRT$$

Na realidade a penúltima equação reproduz a equação standard de van der Waals.

◁

Como último exemplo vamos demonstrar como podemos determinar a função f tal que X_f descreva um processo de equilíbrio quase-estático na subvariedade de Legendre \mathcal{S} que representa um sistema físico com potencial $x^0 = \phi(x^1, \dots, x^n)$.

Primeiro vamos descrever o caminho do processo em \mathbb{R}^n através de coordenadas x^1, \dots, x^n . Este caminho vai ser levado na subvariedade de Legendre através das equações (ver o teorema 4.8.2):

$$x^i = \frac{\partial \phi}{\partial p_i}, \quad p_j = \frac{\partial \phi}{\partial x^j}, \quad x^0 = \phi - p_i \frac{\partial \phi}{\partial p_i}$$

A seguir determinamos um campo de vectores:

$$X(x^1, \dots, x^n) = \sum_{i=1}^n a_i(x^1, \dots, x^n) \frac{\partial}{\partial x^i}$$

cujas curvas integrais são o caminho desejado em \mathbb{R}^n . Agora observemos que se tomarmos:

$$\hat{f}_i = p_i + \frac{\partial \phi}{\partial x^i}(x^1, \dots, x^n)$$

$X_{\hat{f}_i}$ vai ser tangente a \mathcal{S} e reduz-se a $\tilde{X}_{\hat{f}_i} = \frac{\partial}{\partial x^i}$, pela projecção em \mathbb{R}^n parametrizada por x^1, \dots, x^n . Como, por construção, $\hat{f}_i = 0$ na subvariedade de Legendre, podemos usar o facto dos campos de vectores X_f formarem uma álgebra de Lie para deduzirmos que o campo X_f pretendido é dado por:

$$f = \sum_{i=1}^n a_i \hat{f}_i$$

▷ **Exemplo 5.4.8** ... Pretendemos descrever um processo de equilíbrio que segue um arco circular centrado na origem no plano (S, V) , restringindo-nos ao caso $n = 2$. Usando a construção anterior, vemos que a desejada função f é dada por:

$$f = S(P - P(S, V)) - V(-T + T(S, V))$$

Portanto,

$$P(S, V) = -\frac{\partial U}{\partial V}(S, V)$$

e:

$$-T(S, V) = -\frac{\partial U}{\partial S}(S, V)$$

◁

5.5 Potenciais Termodinâmicos

Em ambas as representação de energia e de entropia os parâmetros extensivos têm o papel de variáveis matemáticas independentes. Na prática, no entanto, reparamos que é bem mais fácil medir e controlar os parâmetros intensivos e portanto encará-los como variáveis independentes.

Por exemplo, uma relação fundamental para um sistema PVT fechado, tal como foi visto no primeiro capítulo, pode ser representada por:

$$dU = TdS - PdV \quad (5.5.1)$$

Nesta equação U é uma função das variáveis S e V . No entanto, a escolha de S e V como variáveis independentes nem sempre é conveniente - frequentemente usam-se com vantagens outros pares de variáveis. Por exemplo, em termodinâmica, define-se a **entalpia** como:

$$H \equiv U + PV \quad (5.5.2)$$

A diferencial de H é:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

e combinando com a equação 5.5.1 obtemos

$$dH = TdS + VdP$$

sendo agora H função das variáveis S e P , uma vez que estamos a trabalhar num sistema PVT fechado. Contudo, em geral, não se podem definir novas funções termodinâmicas por combinação aleatória de variáveis.

Um outro bom exemplo desta situação é-nos dado pelas variáveis conjugadas entropia e temperatura; na prática não existe nenhum instrumento para medir e controlar a entropia, enquanto que os termómetros e termostatos são instrumentos básicos para medir a temperatura.

A questão consiste portanto em aplicar o formalismo matemático das transformadas de Legendre, desenvolvido na última secção do capítulo anterior, de tal modo que os parâmetros intensivos possam substituir os parâmetros extensivos como variáveis matemáticas independentes.

O fim desta secção consta de exemplos de aplicação do formalismo das transformadas de Legendre à Termodinâmica.

A relação fundamental $u = f(x^1, \dots, x^n)$ pode ser interpretada na representação da energia por $U = U(S, V, N_1, \dots, N_n)$. As derivadas p_1, \dots, p_n correspondem aos parâmetros intensivos $T, -P, \mu_1, \dots, \mu_n$. As transformadas de Legendre vão ser chamadas **potenciais termodinâmicos**.

▷ **Exemplo 5.5.1** ... O **potencial de Helmholtz** ou a **energia livre de Helmholtz**, notada por F , é a transformada de Legendre parcial de U que substitui a entropia pela temperatura como variável independente. As variáveis naturais do potencial de Helmholtz são T, V, N_1, \dots, N_n , ou seja, a relação funcional $F = F(T, V, N_1, \dots, N_n)$ constitui uma relação fundamental e, de acordo com as notações do capítulo anterior $u = \varphi(x^1) = U(T) = F$.

Obtemos assim o seguinte conjunto de relações entre as representações de energia e de Helmholtz:

$U = U(S, V, N_1, \dots, N_n)$	$F = F(T, V, N_1, \dots, N_n)$
$T = \partial U / \partial S$	$-S = \partial F / \partial T$
$F = U - TS$	$U = F + TS$
a eliminação de U e S conduz a $F = F(T, V, N_1, \dots, N_n)$	a eliminação de F e T conduz a $U = U(S, V, N_1, \dots, N_n)$

O diferencial dF é dado por:

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN^i$$

◁

▷ **Exemplo 5.5.2** ... Como já vimos, a **entalpia**, notada por H , é a transformada de Legendre parcial de U que substitui o volume pela pressão como variável independente. As variáveis naturais deste potencial são S, P, N_1, \dots, N_n e de acordo com as notações do capítulo anterior $u = \varphi(x^1) = U(P) = H$. Obtemos então o seguinte conjunto de relações entre as representações de energia e a entalpia:

$U = U(S, V, N_1, \dots, N_n)$	$H = H(S, P, N_1, \dots, N_n)$
$-P = \partial U / \partial V$	$V = \partial H / \partial P$
$H = U + PV$	$U = H - PV$
a eliminação de U e V conduz a $H = H(S, P, N_1, \dots, N_n)$	a eliminação de H e P conduz a $U = U(S, V, N_1, \dots, N_n)$

O diferencial dH é dado por:

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN^i$$

◁

▷ **Exemplo 5.5.3** ... Um último exemplo das transformadas de Legendre da energia mais comuns é a **função de Gibbs** ou a **energia livre de Gibbs**. Este potencial é a transformada de Legendre parcial que substitui simultaneamente a entropia pela temperatura e o volume pela pressão como variáveis independentes. A notação utilizada usualmente é G , as variáveis naturais são T, P, N_1, \dots, N_n e de acordo com as notações do capítulo anterior $u = \varphi(x^1, x^2) = U(T, P) = G$. Obtemos assim o seguinte conjunto de relações:

$U = U(S, V, N_1, \dots, N_n)$	$G = G(T, P, N_1, \dots, N_n)$
$T = \partial U / \partial S$	$-S = \partial G / \partial T$
$-P = \partial U / \partial V$	$V = \partial G / \partial P$
$G = U - TS + PV$	$U = G + TS - PV$
a eliminação de U , S e V conduz a $G = G(T, P, N_1, \dots, N_n)$	a eliminação de G , T e P conduz a $U = U(S, V, N_1, \dots, N_n)$

O diferencial dG é dado por:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN^i$$

◁

***** FIM *****

Bibliography

- [1] M.M. Abbott and H.C. Van Ness, “*Schaum’s Outline of Theory and Problems of Thermodynamics*”, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1989.
- [2] Arnold V., “*Mathematical Methods of Classical Mechanics*”, GTM 60, Springer-Verlag, 1980.
- [3] Bamberg P. and Sternberg S., “*A Course in Mathematical Physics*”, Vol. 2, Capítulo 22, Cambridge Univ. Press, 1990.
- [4] Blair D.E., “*Contact Manifolds in Riemannian Geometry*”. LNM 509, Springer-Verlag, 1976.
- [5] Blair D.E., “*Riemannian Geometry of Contact and Symplectic Manifolds*”. Birkhauser, 2002.
- [6] Boyling J. B., “Carathéodory’s Principle and the Existence of Global Integrating Factors”, *Comm. Math. Physics* 10, 52-68, 1968.
- [7] Boyling J. B., “An axiomatic approach to classical thermodynamics”, *Proc. R. Soc. London A.* 329, 35-70, 1972.
- [8] Callen H.B., “*Thermodynamics and an Introduction to thermostatistics*”. John Wiley and Sons, 1985.
- [9] Dubois J. and Dufour J., “La théorie des catastrophes. V: Transformées de Legendre et thermodynamique.” *Ann. Inst. Henri Poincaré*, n. Sr., Sect. A 29, 1-50 (1978).
- [10] Hermann R., “*Geometry, Physics and Systems*”. Marcel Dekker, Inc. 1973.
- [11] Hernández G. and Lacomba E. A., “Contact Riemannian geometry and thermodynamics.” *Differ. Geom. Appl.* 8, No.3, 205-216 (1998).
- [12] Libermann P. and Marle C.M., “*Symplectic Geometry and Analytical Mechanics*”, D. Reidel Publishing Company, 1987.
- [13] Lieb E.H. and Yngvason J., “The Physics and Mathematics of the Second Law of Thermodynamics”. *Physics Reports* 310, 1-105, 1999.

-
- [14] Mrugala R., Nulton J.D., Schön J.C., Salamon P., "Contact Structure in Thermodynamic Theory." *Rep. Math. Phys.* 29, 109-121 (1991).
- [15] Mrugala R., "Continuous contact transformations in thermodynamics." *Rep. Math. Phys.* 33, No.1-2, 149-154 (1993).
- [16] Mrugala R., "On a Riemannian metric on contact thermodynamic spaces." *Rep. Math. Phys.* 38, No.3, 339-348 (1996).
- [17] Mrugala R., "On contact and metric structures on thermodynamic spaces." *RIMS Kokyuroku* 1142, 167-181 (2000).
- [18] Sternberg S., "*Lectures on Differential Geometry*". AMS Chelsea Publishing, 1999.
- [19] Tavares J.N., "*Geometria e Simetrias das Equações Diferenciais*". Curso de Mestrado, ano lectivo de 2000/01, Dep. Matemática Pura, FCUP, 2001.