ANTÓNIO GOUVÊA PORTELA
Eng.º Mecânico (I. S. T.)

Estabilidade Intrínseca e Condicionada de Sistemas Termoestáticos

«TÉCNICA»
Revista dos Alunos do I. S. T.

Separata do n.º 315 — Págs. 7 a 31

INSTITUTO SUPERIOR TECNICO

LISBOA

1961

C. D. U. 536

Estabilidade Intrínseca e Condicionada de Sistemas Termoestáticos

PELO ENG.º ANTÓNIO GOUVÊA PORTELA
Prof. do I. S. T.

I) Introdução

A Termoestática trata de sistemas que podem ser completamente definidos por n parâmetros que representam a medida de grandezas estocásticas com distribuições apertadas em torno do valor médio.

À medida que a distribuição se alarga o modelo físico que representa a termoestática deixa de traduzir convenientemente o fenómeno que pretende interpretar.

Esta circunstância exige que o sistema seja estacionário no tempo ou quase-estacionário.

Para sistemas evoluindo ràpidamente no tempo há outros modelos mais apropriados.

Em regime quase-estacionário, os sistemas termoestáticos são completamente definidos por um Ponto num espaço a n dimensões.

É possível ainda definir funções escalares do Ponto representativo do estado do sistema no referencial atrás referido e entre elas há uma que tem particular interesse — a *energia interna* u.

A Termoestática assenta em diversos Postulados que convirá relembrar aqui:

1 — O sistema é definido por n parâmetros fundamentais que gozam de propriedade, de aditividade cada um na sua espécie;

2 — Existe uma função $u(x^1 \ldots x^n)$ — Energia interna — que é uma função contínua dentro de determinados domínios do espaço termoestático e portanto diferenciável que goza também de propriedades da aditividade ou seja a função $u(x^1 \ldots x^n)$ é homogénea de 1.ª ordem dos $x^1 \ldots x^n$;

3 — Na natureza, os sistemas Termoestáticos fechados evoluem no sentido de *minimisar* a função u.

Assim, para verificar se um sistema dado situado em determinado ponto do espaço Termoestático está em equilíbrio estável, instável ou condicionalmente estável, basta verificar se a função u é ou não incondicional ou condicionalmente um mínimo nesse Ponto.

O conhecimento a respeito do equilíbrio e da estabilidade desse equilíbrio é, em Termoestática, o problema central.

Procura-se resolver esta questão com a generalidade e extensão de que é merecedora, nos capítulos que se seguem.

II) Preposição do Problema

II 1) Consideremos um referencial tendo por vectores unitários os vectore $\vec{e}^1 \ldots \vec{e}^n$.

Um ponto do espaço Termoestático será defenido pelo vector $\vec{X}$

$$1) \quad \vec{X} = \left(x^1 \vec{e}^1, \ldots, x^n \vec{e}^n\right)$$

O vector $\vec{X}$ será contravariante, pois tem o sentido físico de um *deslocamento* as suas variações — deslocamento do Ponto definidor do estado do sistema.

Pode testar-se a contravariância de $\vec{X}$ pela respectiva fórmula de transformação

$$2)\quad x^L = \sum_k \alpha_k^L x^k$$

e inversamente:

$$3)\quad x^L = \sum_L \alpha_L^k x^k$$

II 2) As componentes dos vectores $\vec{X}$ gozam da propriedade da aditividade e têm o sentido físico de grandezas, *extensivas* e a cada um dos escalares $x^1 \ldots x^n$ dá-se o nome de propriedade média xtensiva do sistema. Como exemplos podemos fazer referência aos seguintes: Volume, Entropia, Número de moles, etc.

Designaremos $d\vec{X}$ *deslocamento generalizado.*

Finalmente recordamos que o espaço Termoestático é afim e não métrico.

II 3) A circunstância de $u = u\ (x^1 \ldots x^n)$ ser uma função contínua em determinadas regiões do espaço Termoestático permite definir:

$$4)\quad du = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial u}{\partial x^i}, \quad \text{numa dessas regiões}$$

ou em linguagem matricial:

$$5)\quad du = \left[\frac{\partial u}{\partial x^1}, \ldots, \frac{\partial u}{dx^n} \right] \cdot \begin{bmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ \partial x^n \end{bmatrix}$$

Como du é um escalar, pelos postulados, será $\left[\frac{\partial u}{\partial x^i} \right]$ um vector covariante que designaremos por semelhança com a mecânica, *força generalizada.*

Assim du, variação de energia interna do sistema, significa e é igual ao *trabalho generalizado,* produto interno da força generalizada $\left[\frac{\partial u}{\partial x^i} \right]$ pelo deslocamento generalizado $[dx^i]$.

Vamos adoptar o símbolo $u_i = \frac{\partial u}{\partial x_i}$ e nesta simbologia a força generalizada será representada pelo vector covariante $[u_i]$.

Por ter sido postulado que u era uma função homogénea de 1.ª ordem de $x^1 \ldots x^n$ e ainda por serem $x^1 .. x^n$ aditivos na respectiva espécie será $\frac{\partial u}{\partial x^i}$ uma função homogénea de ordem zero de $x^1 .. x^n$, isto é, $\frac{\partial u}{\partial x^i}$ não depende da *extensão* do sistema e não goza da propriedade de aditividade

Pode escrever-se então:

$$\frac{\partial u}{\partial x^i} = \frac{\partial\ (\lambda u)}{\partial\ (\lambda x^i)} \qquad \text{sendo } \lambda \text{ uma constante.}$$

A estas grandezas cuja homogeneidade é de ordem *zero,* dá-se o nome de propriedades médias *intensivas,* por oposição às *extensivas.*

Como exemplos daremos:

Temperatura $\quad \frac{\partial u}{\partial s}$

Pressão $\quad -\frac{\partial u}{\partial v}$

Potencial químico $\frac{\partial u}{\partial n}$

II 4) A partir de du e por nova diferenciação poderá ser definido o escalar $d^2 u$

6) $$d^2 u = \sum_{k=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial^2 u}{\partial x^k \partial x^i} dx^k dx^i$$

ou, em linguagem matricial:

7) $$d^2 u = \begin{bmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ dx^n \end{bmatrix}^t \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 u}{\partial x^1 \partial x^1} & \cdots\cdots & \frac{\partial^2 u}{\partial x^n \partial x^1} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial x^1 \partial x^n} & \cdots\cdots & \frac{\partial^2 u}{\partial x^n d x^n} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ dx^n \end{bmatrix}$$

Simbolisando $\frac{\partial^2 u}{dx^i \, dx^k}$ por u_{ik}, a matriz referida em 7) poderá simbolisar-se por $[u_{ik}]$ e representa um tensor duas vezes covariante.

A expressão 7) representa uma forma quadrática e $[u_{ik})$ é simétrica, uma vez que a função u é contínua pois será então

8) $$\frac{\partial^2 u}{\partial x^i \partial x^k} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^k \partial x^i}$$

As expressões do tipo dė 8) dá-se o nome de relações de Maxwell.

II 5) Continuando a diferenciação pode definir-se $d^3 u$, representado por:

9) $$u_{ikj} = \frac{\partial^3 u}{\partial x^i \partial x^k \partial x^j} \quad \text{será:}$$

10) $$d^3 u = \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial^3 u}{\partial x^i \partial x^k \partial x^j} dx^i dx^k dx^j$$

ou, em liguagem matricial:

11) $$d^3 = \left| [dx^i]^t [u_{ik.}] [dx^i], \ldots, [dx^i]^t [u_{ikn}] [dx^i] \right| \times \begin{vmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ dx^n \end{vmatrix}$$

a expressão 11) representa o produto interno de um vector covariante cujos elementos são formas quadráticas, por um vector contravariante $[dx^i]$.

Assim, $[u_{ikj}]$ será um tensor 3 vezes covariante.

II 6) Finalmente, pode representar-se a quarta diferencial de u.

12) $$d^4 u = \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \sum_{l=1}^{n} \frac{\partial^4 u}{\partial x^i \partial x^k \partial x^j \partial x^l} . dx^i . dx^k dx^j dx^l \quad \text{e designando por:}$$

13) $$u_{ikjl} = \frac{\partial^4 u}{\partial^i x \, \partial x^k \partial x^j \partial x^l} \quad \text{será ainda:}$$

$$14)\quad d^4u = \begin{bmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ dx^n \end{bmatrix}^t \times \begin{bmatrix} [dx^i]^t\,[u_{ik11}]\,[dx^i] & \cdots\cdots & [dx^i]^t\,[u_{ik1n}]\,[dx^i] \\ \vdots & & \\ [dx^i]^t\,[u_{ikn1}]\,[dx^i] & \cdots\cdots & [dx^i]^t\,[u_{iknn}]\,[dx^i] \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ dx^n \end{bmatrix}$$

A expressão 14) representa uma forma quadrática onde os elementos de matriz são por sua vez formas quadráticas e como tal são escalares.

$[u_{ikjl}]$ representa um tensor 4 vezes covariante.

III) Determinação das expressões de du, d^2u, d^3u e d^4u, quando o vector deslocamento está sujeito a condições impostas pelo universo exterior ao sistema

III 1) *Introdução*

Este capítulo é destinado à dedução do formulário correspondente a sistemas sujeitos a condições exteriores e é necessário para o estudo de sistemas em equilíbrio ou estabilidade condicionadas.

A dedução é feita exigindo apenas continuidade para a função u e portanto é válido dum modo geral para funções contínuas.

Assim o postulado de termoestática que exige que função u seja homogénea de 1.ª ordem não intervém nas deduções que se vão fazer, nem tão pouco nas que foram feitas no Capítulo II.

III 2) *Condições exteriores ao sistema*

A função $u = u\,(x^1 \ldots x^n)$ é contínua na região em estudo.

Admitamos que as variáveis $x^1 \ldots x^n$ estão sujeitas a determinadas condições :

$$15)\quad \begin{cases} c^1\,(x^1 \ldots\ldots x^n) = 0 \\ \vdots \\ c^k\,(x^1 \ldots\ldots x^n) = 0 \end{cases} \qquad \text{sendo } k \leqslant n$$

As funções c^k são contínuas na região em estudo e portanto diferenciáveis. Seja,

$$16)\quad c^j_i = \frac{\partial c^j}{\partial x^i} \qquad \begin{cases} j = 1 \ldots\ldots k \\ i = 1 \ldots\ldots n \end{cases}$$

e tendo em vista que $\displaystyle dc^j = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial c^j}{\partial x^i}\, dx^i = 0$

$$j = 1 \ldots\ldots k$$

Será ainda

$$17)\quad \begin{bmatrix} c^1_1 & \cdots\cdots & c^1_n \\ c^k_1 & \cdots\cdots & c^k_n \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} dx^1 \\ dx_n \end{bmatrix} = 0$$

A matriz $[c^j_i]$ será frequentemente representada pela simbologia usada na representação de Jacobianos ou seja $\dfrac{\partial\,(c^1 \ldots\ldots c^k)}{\partial\,(x^1 \ldots\ldots c^k)} = [c^j_i]$.

Vamos admitir ainda que a *ordem* da matriz $[c_i^j]$ é k.
Haverá pois um ou mais determinantes de k ordem formados a partir da matriz não nulos.

$$18) \quad \det \frac{\partial (c^1 \ldots\ldots\ldots c^k)}{\partial (x^1 \ldots\ldots\ldots x^k)} \neq 0$$

Tendo em vista 18), será possível exprimir $dx^1 \ldots\ldots dx^k$ em função de $dx^{k+1} \ldots\ldots dx^n$.
Para aligeirar a simbologia vamos representar :

$$dx^I = \begin{bmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ dx^k \end{bmatrix} \qquad \text{e} \qquad dx^{II} = \begin{bmatrix} dx^{k-1} \\ \vdots \\ dx^n \end{bmatrix}$$

de 17) e usando a simbologia apresentada poder-se-á escrever:

$$\frac{\partial (c^1 \ldots c^k)}{\partial (x^1 \ldots x^k)} \cdot dx^I + \frac{\partial (c^1 \ldots c^k)}{\partial (x^{k+1} \ldots x^n)} \, dx^{II} = 0 \qquad \text{ou}$$

$$19) \quad dx^I = - \frac{\partial (x^1 \ldots x^k)}{\partial (c^1 \ldots c^k)} \times \frac{\partial (c^1 \ldots c^k)}{\partial (x^{k+1} \ldots x^n)} \cdot dx^{II}$$

Designando por:

$$20) \quad [\alpha_j^i] = - \frac{\partial (x^1 \ldots x^k)}{\partial (c^1 \ldots c^k)} \cdot \frac{\partial (c^1 \ldots c^k)}{\partial (x^{k+1} \ldots x^n)} = \underset{(k\,,\,p)}{\begin{bmatrix} \alpha_1^1 \ldots\ldots \alpha_p^1 \\ \alpha_1^k \ldots\ldots \alpha_p^n \end{bmatrix}}$$

sendo $\qquad p = n - k$

ou finalmente $\qquad dx^I = \alpha \, dx^{II} \qquad 21)$

III 3) *Cálculo de du condicionado* :

$$22) \quad du = \frac{\partial (u)}{\partial (x^I , x^{II})} \cdot \begin{bmatrix} dx^I \\ dx^{II} \end{bmatrix} = \frac{\partial (u)}{\partial (x^I)} \cdot dx^I + \frac{\partial (u)}{\partial x(^{II})} \cdot dx^{II}$$

Substituindo em 22) o valor de x^I tirado de 21) obtemos:

$$23) \quad du = \left(\frac{\partial u}{dx^I} \cdot \alpha + \frac{\partial u}{\partial x^{II}} \right) dx^{II}$$

$$(1, k) \;.\; (k, p) \; (1, p) \; (p, 1)$$

Como era de prever na expressão de du só intervêm como variáveis independentes dx^{II} .

III 4) *Cálculo de $d^2 u$ condicionado*

Convém ter em atenção que, em geral, $\frac{\partial u}{\partial x^I}$, α, $\frac{\partial u}{dx^{II}}$ são funções de $x^1 \ldots\ldots x^n$ embora só $x^{k+1} \ldots\ldots x^n$ sejam variáveis independentes.
Por outro lado pode escrever-se 23) transpondo os vectores no produto e será:

$$24) \quad du = \left(dx^{II} \right)^t \left(\alpha^t \left(\frac{\partial u}{\partial x^I} \right)^t + \left(\frac{\partial u}{\partial x^{II}} \right)^t \right)$$

e diferenciando 24) obtemos:

$$25)\quad d^2 u = \left(d x^{II}\right)^t \left\{\left(\frac{\partial \alpha^t}{\partial x^I}\cdot d x^I + \frac{d \alpha^t}{d x^{II}}\cdot d x^{II}\right)\cdot\left(\frac{d u}{d x^I}\right)^t + \right.$$

$$+ \alpha^t \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial u}{\partial x^I}\right)^t}{\partial x^I}\cdot d x^I + \frac{\partial\left(\frac{d u}{\partial x^{II}}\right)^t}{d x^{II}}\cdot d x^{II}\right) +$$

$$\left. + \frac{\partial\left(\frac{\partial u}{\partial x^{II}}\right)^t}{\partial x^I}\cdot d x^I + \frac{\partial\left(\frac{d u}{\partial x^{II}}\right)^t}{\partial x^{II}}\cdot d x^{II}\right\}$$

mas:

a)

$$\frac{\partial \alpha^t}{\partial x^I}\, d x^I = \underset{(p\,,\,k)}{\begin{bmatrix} \frac{\partial \alpha_1^1}{\partial x^1}\cdot d x^1 \;\ldots\ldots\; \frac{\partial \alpha_1^k}{d x^1}\, d x^1 \\ \\ \frac{\partial \alpha_p^1}{d x^1}\cdot d x^1 \;\ldots\ldots\; \frac{\partial \alpha_p^k}{\partial x^1}\, d x^1 \end{bmatrix}} + \ldots\ldots + \underset{(p\,,\,k)}{\begin{bmatrix} \frac{\partial \alpha_1^1}{\partial x^k}\cdot d x^k \;\ldots\ldots\; \frac{\partial \alpha_1^k}{\partial x^k}\cdot d x^k \\ \\ \frac{\partial \alpha_p^1}{\partial x^k}\cdot d x^k \;\ldots\ldots\; \frac{\partial \alpha_p^k}{\partial x^k}\cdot d x^k \end{bmatrix}}$$

e

$$\underset{(p\,,\,k)}{\frac{\partial \alpha^t}{\partial x^I}\, d x^I}\cdot \underset{(k\,,\,1)}{\left(\frac{\partial u}{d x^I}\right)^t} = \underset{(p\,,\,1)}{\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_1^i}{\partial x^1}\cdot\frac{d u}{\partial x^i}\, d x^1 \\ \cdots\cdots\cdots \\ \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_p^i}{\partial x^1}\cdot\frac{d u}{d x^i}\, d x^1 \end{bmatrix}} + \ldots\ldots + \underset{(p\,,\,1)}{\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_1^i}{\partial x^k}\cdot\frac{\partial u}{\partial x^i}\cdot d x^k \\ \cdots\cdots\cdots \\ \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_p^i}{\partial x^k}\cdot\frac{\partial u}{d x^i}\cdot d x^k \end{bmatrix}}$$

$$= \underset{(p\,,\,k)}{\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_1^i}{\partial x^1}\cdot\frac{\partial u}{d x^i} & \ldots\ldots & \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_1^i}{\partial x^k}\cdot\frac{\partial u}{\partial x^i} \\ \cdots\cdots & & \cdots\cdots \\ \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha^i p}{\partial x^1}\cdot\frac{\partial u}{\partial x^i} & \ldots\ldots & \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha^i p}{\partial x^k}\cdot\frac{\partial u}{\partial x^i} \end{bmatrix}} \times \underset{(k\,,\,1)}{\begin{bmatrix} d x^1 \\ \vdots \\ d x^k \end{bmatrix}}$$

e designando por:

$$26)\quad \beta e j = \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_e^i}{\partial x^j}\cdot\frac{\partial u}{d x^i} \qquad \begin{matrix} j = 1 \ldots\ldots k \\ e = 1 \ldots\ldots p \end{matrix}$$

$$= \left[\frac{\partial \alpha_e^1}{\partial x^j}\,,\,\ldots\ldots\,,\,\frac{\partial \alpha_e^k}{\partial x^j}\right]\cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x^1} \\ \vdots \\ \frac{\partial u}{\partial x^k} \end{bmatrix}$$

Será finalmente:

$$\frac{\partial \alpha^t}{\partial x^I}\cdot d x^I \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial x^t}\right) = \underset{(p\,,\,k)}{\left[\beta e j\right]}\cdot \underset{(k\,,\,1)}{d x^I} \qquad \left\{\begin{matrix} e = 1 \ldots\ldots p \\ j = 1 \ldots\ldots k \end{matrix}\right.$$

mas tendo em vista 21) será ainda:

$$27)\quad \frac{\partial \alpha^t}{\partial x^I} \cdot d x^I \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial x^I}\right)^t = \left[\beta e j\right] \times \alpha \times d x^{II}$$

Dum modo idêntico será:

$$b)\quad 28)\quad \frac{d \alpha^t}{\partial x^{II}} \cdot d x^{II} \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial x^I}\right)^t = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_1^i}{\partial x^{k+1}} \cdot \frac{\partial u}{\partial x^i} \cdots\cdots \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_1^i}{\partial x^n} \cdot \frac{\partial u}{\partial x^i} \\ \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_p^i}{\partial x^{k+1}} \cdot \frac{\partial u}{\partial x^i} \cdots\cdots \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_p^i}{\partial x^n} \cdot \frac{\partial u}{\partial x^i} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} d x^{k+1} \\ \vdots \\ d x^n \end{bmatrix}$$

$$= [\gamma_{e.j}] \times d x^{II} \qquad \begin{matrix} e = 1 \ldots\ldots p \\ j = 1 \ldots\ldots p \end{matrix}$$

c) Tem interesse também determinar a forma das derivadas de $\left[\frac{\partial u}{\partial x^i}\right]$.

Assim teremos:

$$29)\quad \frac{\partial \left(\frac{\partial u}{\partial x^I}\right)^t}{\partial x^I} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^I \ \partial x^I} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 u}{\partial x^1 \partial x^1} & \cdots\cdots & \frac{\partial^2 u}{\partial x^k \partial x^1} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial x^1 \partial x^k} & \cdots\cdots & \frac{\partial^2 u}{\partial x^k \partial x^k} \end{bmatrix} = \underset{(k,\,k)}{u_{I,I}} = u_a$$

$$30)\quad \frac{\partial \left(\frac{\partial u}{\partial x^I}\right)^t}{\partial x^{II}} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^{II} \partial x^I} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 u}{\partial x^{k+1} \ \partial x^1} & \cdots\cdots & \frac{\partial^2 u}{\partial x^n \ \partial x^1} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial x^{k+1} \ \partial x^k} & \cdots\cdots & \frac{\partial^2 u}{\partial x^n \ \partial x^k} \end{bmatrix} = \underset{(k,\,p)}{u_{I,II}} = u_b$$

$$31)\quad \frac{\partial \left(\frac{\partial u}{\partial x^{II}}\right)^t}{\partial x^I} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^I \ \partial x^{II}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 u}{\partial x^1 \ \partial x^{k+1}} & \cdots\cdots & \frac{\partial^2 u}{\partial x^k \ \partial x^{k+1}} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial x^1 \ \partial x^n} & \cdots\cdots & \frac{\partial^2 u}{\partial x^k \ \partial x^n} \end{bmatrix} = \underset{(p,\,k)}{u_{II,I}} = u_c$$

$$32)\quad \frac{\partial \left(\frac{\partial u}{\partial x^{II}}\right)^t}{\partial x^{II}} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^{II} \ \partial x^{II}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 u}{\partial x^{k+1} \ \partial x^{k+1}} & \cdots\cdots & \frac{\partial^2 u}{\partial x^n \ \partial x^{k+1}} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial x^{k+1} \ \partial x^n} & \cdots\cdots & \frac{\partial^2 u}{\partial x^n \ \partial x^n} \end{bmatrix} = \underset{(p,\,p)}{u_{I,II}} = u_d$$

Donde

$$33)\quad [u_{ik}] = \begin{bmatrix} \underset{(k,\,k)}{u_a} & \vdots & \underset{(k,\,p)}{u_b} \\ \cdots\cdots & \vdots & \cdots\cdots \\ \underset{(p,\,k)}{u_c} & \vdots & \underset{(p,\,p)}{u_d} \end{bmatrix}$$

Substituindo em 25) as expressões 27), 28), 29), 30), 31) e 32) obtemos:

$$34)\quad d^2 u = (d\,x^{II})^t \left\{ \underset{(p\,,\,p)}{(\beta\,\alpha + \gamma)} + \underset{(p\,,\,p)}{(\alpha^t\,.\,u_a\,.\,\alpha)} + \underset{(p\,,\,p)}{(\alpha^t\,.\,u_b)} + \underset{(p\,,\,p)}{(u_c\,.\,\alpha)} + \underset{(p\,.\,p)}{u_d} \right\} .\, d\,x^{II}$$

Podemos representar a soma de matrizes $(p\,,\,p)$ entre chavetas, por $[W_{ij}$ e 34) poderá escrever-se:

$$35)\quad d^2 u = (d\,x^{II})^t\,.\,[W_{ij}]\,.\,d\,x^{II}$$

III 5) *Cálculo de $d^3 u$ condicionado*

Designando $d^2 u$ por $(d\,x^{II})^t\,[W_{ij}]\,d\,x^{II}$ onde i e j variam de 1 ...... p e $p = n - k$, a terceira diferencial de u será:

$$36)\quad d^3 u = \frac{\partial}{\partial\,x^1}\left((d\,x^{II})^t\,[W_{ij}]\,d\,x^{II}\right).\,d\,x^1 + \,......\, + \frac{\partial}{\partial\,x^n}\left((d\,x^{II})^t\,[W_{ij}]\,d\,x^{II}\right)d\,x^n$$

e designando por: $\qquad [W_{s\,ij}] = \dfrac{\partial}{\partial\,x_s} \times [W_{ij}]$

será: $\qquad s = 1 \,......\, n$

$$37)\quad d^3 u = \left[\left\{d\,x^{II})^t\,[W_{1ij}]\,d\,x^{II}\right\},\,......\,,\left\{(d\,x^{II})^t\,[W_{n\,ij}]\,d\,x^{II}\right\}\right] \times \begin{bmatrix} d\,x^1 \\ \vdots \\ d\,x^n \end{bmatrix}$$

Para aligeirar a escrita vamos representar por:

$$38)\quad \left|\begin{array}{l} \underset{(1\,,\,k)}{W_s^I} = \left[\left\{(d\,x^{II})^t\,[W_{1ij}]\,d\,x^{II}\right\},\,......\,,\left\{(d\,x^{II})^t\,[W_{k\,ij}]\,d\,x^{II}\right\}\right] \\ \underset{(1\,,\,p)}{W_s^{II}} = \left[\left\{(d\,x^{II})^t\,[W_{(k+1)\,ij}]\,d\,x^{II}\right\},\,......\,,\left\{(d\,x^{II})^t\,[W_{n\,ij}]\,d\,x^{II}\right\}\right] \end{array}\right.$$

Substituindo 38) em 37 será:

$$39)\quad d^3 u = \left[W_s^I\,,\,W_s^{II}\right] \times \begin{bmatrix} d\,x^I \\ d\,x^{II} \end{bmatrix} = W_s^I\,.\,d\,x^I + W_s^{II}\,d\,x^{II}$$

e tendo em vista 21), teremos finalmente

$$40)\quad d^3 u = \Big(\underset{(1,\,k)}{W_s^I}\;.\;\underset{(k,\,p)}{\alpha} + \underset{(1,\,p)}{W_s^{II}}\Big)\;.\;\underset{(p,\,1)}{d\,x^{II}}$$

$$41)\qquad = (d\,x^{II})^t\;.\;\left((W_s^{II})^t + \alpha^t\;.\;(W_s^I)^t\right)$$

III 6) *Cálculo de $d^4 u$ condicionado*

Diferenciando $d^3 u$ obtemos:

$$42)\quad d^4 u = (d\,x^{II})^t\;.\left\{d\,\alpha^t\;.\;(W_s^I)^t + \alpha^t\;.\;d\,(W_s^I)^t + d\,(W_s^{II})^t\right\}$$

a) *Cálculo de* $d\alpha^t \,.\, (W_s^I)^t$

$$d\alpha^t = \frac{\partial \alpha^t}{\partial x^I} \,.\, d x^I + \frac{\partial \alpha^t}{\partial x^{II}} \,.\, d x^{II}$$

e tendo em vista a forma como foi deduzida a expressão de

$$\frac{\partial \alpha^t}{\partial x^I} d x^I \,.\, \left(\frac{\partial u}{\partial x^I}\right)^t \quad \text{e} \quad \frac{\partial \alpha^t}{\partial x} \,.\, d x^{II} \,.\, \left(\frac{\partial u}{\partial x^I}\right)^t$$

no Capítulo III 4) alínea *a*) e *b*).

Poderá escrever-se, desde logo:

$$43) \quad d\alpha^t \,.\, (W_s^I)^t = (B \,.\, \alpha + D) \,.\, d x^{II}$$

sendo:

$$44) \quad B = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_1^i}{\partial x^1} \,.\, W_i \;\ldots\ldots\; \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_1^i}{\partial x^k} \,.\, W_i \\ \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_p^i}{\partial x^1} \,.\, W_i \;\ldots\ldots\; \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_1^i}{\partial x^n} \,.\, W_i \end{bmatrix}$$

$$45) \quad D = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_1^i}{\partial x^{k+1}} \,.\, W_i \;\ldots\ldots\; \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_1^i}{\partial x^n} \,.\, W_i \\ \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_p^i}{\partial x^{k+1}} \,.\, W_i \;\ldots\ldots\; \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \alpha_1^i}{\partial x^n} \,.\, W_i \end{bmatrix}$$

b) *Cálculo de* $d\,(W_s^I)^t$ *e* $d\,(W_s^{II})^t$

Tendo em vista o modo de proceder do Cap. III 4) c). Será:

$$46) \quad d\,(W_s^I)^t = \frac{\partial^2 W_{ij}}{\partial x^I \, \partial x^I} \,.\, \alpha \,.\, d x^{II} + \frac{\partial^2 W_{ij}}{\partial x^{II} \, \partial x^I} \,.\, d x^{II}$$

e

$$47) \quad d\,(W_s^{II})^t = \frac{\partial^2 W_{ij}}{\partial x^I \, \partial x^{II}} \,.\, \alpha \,.\, d x^{II} + \frac{\partial^2 W_{ij}}{\partial x^{II} \, \partial x^I} \,.\, d x^{II}$$

Substituindo 43), 46) e 47) em 42) obtemos finalmente:

$$48) \quad d^2 u = (d x^{II})^t \left\{ (B\alpha + D) + (d x^{II})^t \left(\alpha^t \,.\, \frac{\partial^2 W_{ij}}{\partial x^I \, \partial x^I} \,.\, \alpha + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \alpha^t \,.\, \frac{\partial^2 W_{ij}}{\partial x^{II} \, \partial x^I} + \frac{\partial^2 W_{ij}}{\partial x^I \, \partial x^{II}} \,.\, \alpha + \frac{\partial^2 W_{ij}}{\partial x^{II} \, \partial x^{II}} \right) d x^{II} \right\} d x^{II}$$

A principal simplificação a introduzir na expressão 48) será a que resulta da matriz dos $\alpha\alpha$ ser linear.

Daqui resultam duas simplificações:

A eliminação de B e D

A matriz $[\,W_{ij}\,]$ passa a tomar a forma mais simples $[\,W_{ij}\,] = \alpha^t u_{II}\, \alpha + \alpha^t u_{II} + u_{C}\,\alpha + u_{II}$

A expressão 48) poderá representar-se então por:

$$49 \quad d^2 u = (d x^{II})^t \left\{ \underset{(p,k)}{\alpha^t} \underset{(k,k)}{[M_{II}]} \underset{(k,p)}{\alpha} + \underset{(p,k)}{\alpha^t} \underset{(k,p)}{[M_{I\,II}]} + \underset{(p,k)}{[M_{II\,I}]} \cdot \underset{(k,p)}{\alpha} + \underset{(p,p)}{[M_{II\,II}]} \right\} d x^{II}$$

Sendo:

a)

$$[M_{II}] = \begin{bmatrix} M_{11} & \ldots\ldots & M_{1k} \\ & & \\ M^{k1} & \ldots\ldots & M_{kk} \end{bmatrix} = [M_{ij}] \quad \begin{cases} i = 1 \ldots\ldots k \\ j = 1 \ldots\ldots k \end{cases}$$

e

$$50) \quad M_{ij} = (d x^{II})^t \left(\underset{(p,k)}{\alpha^t} \underset{(k,k)}{\left[\frac{\partial^2 u}{\underbrace{\partial x^I \partial x^{II}} \partial x^i \partial x^j} \right]} \underset{(k,p)}{\alpha} + \underset{(p,k)}{\alpha^t} \underset{(k,p)}{\left[\frac{\partial^2 u}{\underbrace{\partial x^I \partial x^{II}} d x^i d x^j} \right]} + \right.$$

$$\left. + \underset{(p,k)}{\left[\frac{d^2 u}{\underbrace{\partial x^{II} \partial x^I} d x^i d x^j} \right]} \times \underset{(k,p)}{\alpha} + \underset{(p,p)}{\left[\frac{\partial^2 u}{\underbrace{\partial x^{II} \partial x^{II}} \partial x^i d x^j} \right]} \right) \times d x^{II}$$

$$\begin{cases} i = 1 \ldots\ldots k \\ j = 1 \ldots\ldots k \end{cases}$$

Identicamente será:

b) $[M_{I\,II}] = [M_{ij}] \quad \begin{cases} i = 1 \ldots\ldots k \\ j = k+1 \ldots n \end{cases}$

$$51) \text{ e } M_{ij} = (d x^{II})^t \left(\alpha^t \cdot \left[\frac{\partial^2 u}{\underbrace{\partial x^I \partial x^I} \partial x^i \partial x^j} \right] \alpha + \alpha^t \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^I \partial x^{II} \partial x^i \partial x^j} \right] + \right.$$

$$\left. + \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^{II} \partial x^I \partial x^i \partial x^j} \right] \cdot \alpha + \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^{II} \partial x^{II} \partial x^i \partial x^j} \right] \right) d x^{II}$$

c) $[M_{II\,I}] = [M_{ij}] \quad \begin{cases} i = k+1 \ldots n \\ j = 1 \ldots\ldots k \end{cases}$

$$52) \text{ e } M_{ij} = (d x^{II})^t \left(\alpha^t \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^I \partial^I \partial x^i \partial x^j} \right] \alpha + \alpha^t \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^I \partial x^{II} \partial x^i \partial x^j} \right] + \right.$$

$$\left. + \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^{II} \partial x^I \partial x^i \partial x^j} \right] \cdot \alpha + \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^{II} \partial x^{II} \partial x^i \partial x^j} \right] \right) d x^{II}$$

d) $[M^{II\,II}] = (M^{ij}) \quad \begin{cases} i = k+1 \ldots n \\ j = k+1 \ldots n \end{cases}$

$$53) \text{ e } M^{ij} = (d x^{II})^t \left(\alpha^t \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^I \partial x^I \partial x^i \partial x^j} \right] \alpha + \alpha^t \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^I \partial x^{II} \partial x^i \partial x^j} \right] + \right.$$

$$\left. + \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^{II} \partial x^I \partial x^i \partial x^j} \right] \cdot \alpha + \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^{II} \partial x^{II} \partial x^i \partial x^j} \right] \right) d x^{II}$$

Aqui se dá por terminada a dedução do formulário mais importante para a discussão da estabilidade dos sistemas termodinâmicos.

IV) Problema do equilíbrio e estabilidade de Sistemas Termoestáticos

IV 1) *Introdução*

Apresentado no capítulo antecedente algum formulário que interesse à discussão do problema do equilíbrio e estabilidade, cabe agora apresentar os conceitos básicos.

Seja dado um sistema A e consideremos um sistema a de A, com uma extensão muito menor.

A ordem de grandeza do sub-sistema a será suficientemente pequena para poderem desprezar-se os efeitos energéticos de a em A de ordem superior à primeira.

Tendo sido escolhido, ao *acaso*, o sub-sistema a, as conclusões a que se chegarem podem generalisar-se a todo o sistema A.

Estando o sistema A isolado do universo exterior, procura-se conhecer do *equilíbrio* e de *estabilidade* desse equilíbrio do sistema A, verificando se o sub-sistema a está ou não em equilíbrio e se este é ou não estável, em relação ao sub-sistema A-a.

Para caracterizar um sub-sistema a dentro do sistema A é necessário definir-lhe um domínio o que pode realizar-se tomando um parâmetro extensivo para referência e fixar a extensão de a e de A-a medidas por esse parâmetro.

Pode até fixar-se apenas uma relação entre vários parâmetros extensivos que permite definir um qualquer deles em relação aos restantes.

Sob o ponto de vista formal este esclarecimento podia ser dispensado, mas para bem interpretar o facto Termoestático, a ausência de uma referência a esta dificuldade esvazearia de conteúdo a operação de *diferenciação* de um sub-sistema a dentro de um sistema A ou a do isolamento de A do restante universo.

IV 2) *Definição do sistema* A e a

Seja dado um sistema A descritível completamente num espaço Termoestático de $n + 1$ variáveis extensivas independentes: $(X^0 \dots X^n)$ e seja X^0 a variável escolhida para definir a extensão de a.

Como o sistema A está isolado em relação ao Universo, todas as variáveis extensivas de A são constantes.

$$54) \quad \begin{cases} X^i_A = \text{Const} \\ d\,X^i_A = 0 \end{cases} \qquad i = (0, \dots n)$$

No sistema A isolemos o sub-sistema a e seja X^0_a a extensão de X^0 de a que se admite constante por hipótese de isolamento de a em A.

Então haverá, para os sistemas a e A-a, as seguintes relações:

$$55) \quad \begin{cases} x^i_a = \dfrac{X^i_a}{X^0_a} & i = 1 \dots n \\[2ex] u_a = \dfrac{U_a}{X^0_a} & \text{(energia interna do sistema } a\text{, que é uma função homogénea de ordem 1).} \end{cases}$$

e

$$56) \quad \begin{cases} x^i_{A-a} = \dfrac{X^i_{A-a}}{X^0_{A-a}} & i = 1 \dots n \\[2ex] u_{A-a} = \dfrac{U_{A-a}}{X^0_{A-a}} \end{cases}$$

Às variáveis extensivas x^i, u, dá-se o nome genérico de *variáveis específicas* pois representam o valor do parâmetro ou grandeza considerada por unidade de extensão do parâmetro X^o tomado para medida da extensão do sistema.

Normalmente X^o é escolhido entre as variáveis que têm a natureza de uma *massa* (moles de um determinado componente ou a soma das moles de um conjunto de componentes presentes, etc.).

Posto isto, e tendo em vista a aditividade da energia interna, poderá escrever-se:

$$57)\quad \begin{cases} U_A = U_{A-a} + U_a \\ \Delta U_A = \Delta U_{A-a} + \Delta U_a \end{cases}$$

e desenvolvendo em série de Taylor (as funções u são contínuas e portanto deriváveis até qualquer ordem dentro da região do espaço Termoestático que contém o ponto considerado), obtemos:

$$58)\quad \begin{cases} \Delta U_A = dU_A + \dfrac{1}{2!} d^2U_A + \dfrac{1}{3!} d^3U_A + \dfrac{1}{4!} d^4U_A + \cdots \\ \Delta U_{A-a} = dU_{A-a} + \dfrac{1}{2!} d^2U_{A-a} + \cdots \\ \Delta U_a = dU_a + \dfrac{1}{2!} d^2U_a + \cdots \end{cases}$$

Mas como a extensão de *a* era muito pequena em relação a *A-a*, admitimos por hipótese que as perturbacões energéticas em *A-a*, resultantes de *a*, eram desprezáveis a partir da 1.ª ordem, donde resulta que pode escrever-se

$$59)\quad \begin{cases} \Delta U_A = dU_A + \dfrac{1}{2!} d^2U_A + \cdots \\ \Delta U_{A-a} = d\,U_{A-a} \\ \Delta U_a = dU_a + \dfrac{1}{2} d^2U_a + \cdots \end{cases}$$

ou

$$60)\quad \begin{cases} \Delta U_A = \Delta U_{A-a} + \Delta U_a = dU_{A-a} + dU_a + \dfrac{1}{2!} d^2U_a + \cdots \\ \qquad = X^o_{A-a}\, du_{A-a} + X^o_a\, du_a + X^o_a\, d^2u_a + X^o_a\, d^3u_a + \cdots \end{cases}$$

e ainda:

$$61)\quad \begin{cases} du_A = X^o_{A-a}\, du_{A-a} + X^o_a\, du_a \\ d^2u_A = X^o_a\, d^2u_a \\ d^3u_A = X^o_a\, d^3u_a \\ d^4u_A = X^o_a\, d^4u_a \\ \dots\dots\dots\dots\dots \end{cases}$$

IV 3) *Conceito de equilíbrio e estabilidade*

É postulado fundamental de termoestática que a energia *u* dum sistema A isolado tende para um *mínimo*.

Com esta simples afirmação permissial transforma-se o problema do equilíbrio e estabilidade num simples problema de máximos e mínimos condicionados.

Se $u = u(x^1 \dots x^n)$ for uma função qualquer contínua na região do espaço em estudo, estando as variáveis $x^1 \dots x^n$ sujeitas a um sistema de $k \leq n$ funções contínuas nessa mesma região, com a forma

$$62) \begin{cases} c'(x^1 \dots x^n) = 0 \\ \vdots \\ c^k(x' \dots x^n) = 0 \end{cases}$$

o problema do equilíbrio e estabilidade resume-se a verificar se u é *mínimo* no ponto considerado sujeitando o sistema a deslocamentos virtuais condicionados à satisfação do sistema 62).

A primeira condição, para que u seja mínimo num ponto, é ser $du = 0$ para deslocamentos virtuais condicionadas a 62).

Esta primeira condição é *necessária* mas não suficiente e impõe a estacionaridade da função u no ponto ou seja o *equilíbrio* do sistema A nesse ponto.

Verificada essa condição há que estudar d^2u e ver ser $d^2u > 0$, *condição suficiente* para que u seja *mínimo* e o equilíbrio do sistema seja *estável*.

Se d^2u não for positivo para os deslocamentos virtuais compatíveis com 62), então o sistema não tem um equilíbrio estável, a não ser que $d^2u = 0$ e haverá, nessa hipótese que estudar derivadas de ordem superior.

Esta matéria é clássica e só interessa por isso estudar aqui as aplicações à termoestática, o que se fará nos capítulos seguintes.

V — Equilibrio

VI) *Equilíbrio não condicionado*

O sistema A para que esteja em equilíbrio será *necessário* (mas não suficiente) que $dU_A = 0$ mas de 61) sabe-se que:

$$63) \quad \begin{aligned} dU_A &= X^0_{A-a}\, du_{A-a} + X^0_a\, du_a \\ &= X^0_{A-a} \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial u_{A-a}}{\partial x^i_{A-a}}\, dx^i_{A-a} + X^0_a \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial u_a}{\partial x^i_a} \cdot dx^i_a \\ &= \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial u_{A-a}}{\partial x^i_{A-a}} \cdot dX^i_{A-a} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial u_a}{\partial x^i_a} \cdot dX^i_a \end{aligned}$$

mas tendo em vista 54) será ainda:

$$64) \quad 0 = dX^i_A = dX^i_{A-a} + dX^i_a \qquad i = 1, \dots n$$

e substituindo 64 em 63) temos:

$$65) \quad 0 = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial u_{A-a}}{\partial x^{i-a}_A} - \frac{\partial u_a}{\partial x^i_a} \right) \cdot dx^i_a$$

e para que esta equação seja satisfeita qualquer que seja dX^i_a, $i = 1, \dots n$, será finalmente:

$$66) \quad \frac{\partial u_{A-a}}{\partial x^i_{A-a}} = \frac{du_a}{dx^i_a} \qquad i = 1, \dots\dots n$$

ou em linguagem matricial:

$$67)\quad \left[\frac{\partial u_{A-a}}{\partial x^i_{A-a}}\right] = \left[\frac{\partial u_a}{\partial x^i_a}\right] \qquad \text{ou} \qquad \left[\underset{A-a}{u^i}\right] = \left[{}_a u^i\right]$$

que significa que os vectores das *forças generalizadas* dos sistemas $A - a$ e a têm de ser iguais.

Daqui resulta que os respectivos trabalhos virtuais são iguais e de sinais contrários e portanto a sua soma é nula e portanto não se altera o valor de energia interna do sistema A ($dU_a = 0$).

O sistema de equações 66) pode interpretar-se representando x^i várias grandezas.

$x^i = s$ (entropia) será $\dfrac{\partial u}{\partial s} = T$ (temperatura) e a condição de equilíbrio impõe que $T_{A-a} = T_a$

$x^i = v$ (volume) será $\dfrac{\partial u}{\partial v} = -P$ (Pressão) e a condição e equilíbrio impõe que $P_{A-a} = P_a$

$x^i = n$ (Número de moles) será $\dfrac{\partial u}{\partial n}$ μ (Potencial químico) e novamente será $\mu_{A-a} = \mu_a$

Estas igualdades são muito conhecidas em Termoestática.

V 2) *Equilíbrio condicionado*

Admitamos que o vector deslocamento está sujeito a k condições da forma 62).

Em 23) já vimos que:

$$68)\quad du = \left(\frac{\partial u}{\partial x^I} \cdot \alpha + \frac{\partial u}{\partial x^{II}}\right) \cdot \partial x^{II}$$
$$= (u_I \;.\; \alpha + u_{II}) \;.\; dx^{II}$$

Tem interesse estudar alguns casos particulares:

a) As condições $c^k = 0$ são lineares em x^I, então α é uma matriz de termos constantes.

b) Se $c^k = 0$ além de linear, verifica-se ainda que $\dfrac{\partial\,(c^1 \ldots\ldots c^k)}{\partial\,(x^1 \ldots\ldots x^k)}$ é quadrado (k, k) e

$$\det \frac{\partial\,(c^1 \ldots\ldots c^k)}{\partial\,(x^1 \ldots\ldots x^k)} \neq 0 \qquad \text{então será:} \quad \frac{\partial\,(c^1 \ldots\ldots c^k)}{\partial\,(x^1 \ldots\ldots x^k)} \cdot \begin{bmatrix} dx^1 \\ dx^k \end{bmatrix} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \begin{bmatrix} dx^1 \\ dx^k \end{bmatrix} = 0$$

donde $\alpha = 0$ e a expressão de du reduz-se a:

$$69)\quad du = u_{II} \;.\; dx^{II} = 0$$

Este resultado significa que se alguns parâmetros extensivos forem *constantes* ($dx^I = 0$), então basta impor que o trabalho das restantes forças generalizadas u_{II} seja nulo.

c) *Não existem condições $c^k = 0$*

Então o problema degenera no do equilíbrio não condicionado, com efeito.

α não existe, e $x^{II} = x^{I+II}$

donde $\qquad du = \dfrac{\partial u}{\partial\,(x^I, x^{II})} \cdot \begin{bmatrix} dx^I \\ dx^{II} \end{bmatrix} = 0$

ou $\qquad \dfrac{\partial u}{\partial x^i_{A-a}} = \dfrac{\partial u}{\partial u^i_a}$.

VI) Estabilidade

VI 1) *Introdução*

Tratamos em V) a condição *necessária* ou de equilíbrio, neste capítulo será abordada a condição *suficiente* ou de *estabilidade*.

Damos a seguir o resumo das várias situações possíveis de ocorrer:

1.º caso $\begin{cases} d\,u_A = 0 \\ d^2 u_A > 0 \end{cases}$ O sistema está em equilíbrio estável.

2.º caso $\begin{cases} d\,u_A = 0 \\ d^2 u_A < 0 \end{cases}$ O sistema está em equilíbrio instável.

3.º caso $\begin{cases} d\,u_A = 0 \\ d^2 u_A \lessgtr 0 \end{cases}$ O sistema está em equilíbrio mas a estabilidade depende do deslocamento virtual imposto. O sistema só pode ser condicionalmente estável ou (instável).

4.º caso $\begin{cases} d\,u_A = 0 \\ d^2 u_A = 0 \end{cases}$ O sistema está em equilíbrio mas a sua estabilidade é *indefinida* e só pode definir-se ou impondo condições aos deslocamentos ou testando derivadas de ordem superior.

4.º — 1.º caso $\begin{cases} d\,u_A = 0 \\ d^2 u_A = 0 \end{cases}$ e $\begin{cases} d^3 u_A = 0 \\ d^4 u_A > 0 \end{cases}$ O sistema cuja estabilidade era indefinida (4.º caso), é afinal *estável*.

4.º — 2.º caso $\begin{cases} d\,u_A = 0 \\ d^2 u_A = 0 \end{cases}$ e $\begin{cases} d^3 u_A = 0 \\ d^4 u_A < 0 \end{cases}$ O sistema é instável.

4.º — 3.º caso $\begin{cases} d\,u_A = 0 \\ d^2 u_A = 0 \end{cases}$ e $\begin{cases} d^3 u_A = 0 \\ d^4 u_A \gtrless 0 \end{cases}$ O sistema só condicionalmente poderá ser estável (ou instável).

4.º - 4.º caso $\begin{cases} d\,u_A = 0 \\ d^2 u_A = 0 \end{cases}$ e $\begin{cases} d^3 u_A = 0 \\ d^4 u_A = 0 \end{cases}$ A estabilidade do sistema é *indefinida*.

Felizmente que nas aplicações de termoestática, os problemas de estabilidade resolvem-se, em geral, até $d^2 u_A$ e só excepcionalmente será necessário estudar $d^4 u_A$, porém, formalmente não há limite na ordem de diferenciação.

É evidente que à medida que se avança na ordem da diferenciação, menos clara se torna a natureza da estabilidade do sistema, pois só diferenças de ordem muito elevada permitem esclarecer e conhecer da estabilidade e portanto menos segura e, fisicamente, mensurável ou observável é essa estabilidade.

VI 2) *Estabilidade de sistemas não condicionados*

Já vimos em 61) que:

$$d^2 u_A = X_a^0 \, d^2 u_a$$

mas $X_a^0 > 0$, porque as propriedades médias extensivas são essencialmente *positivas*, mas o sistema *a*, embora pequeno, tem uma extensão X_a^0 não *nula*, então tanto monta testar a positividade de $d^2 u_A$ como a de $d^2 u_a$.

Daqui por diante, para aligeirar a simbologia, suprimiremos o índice *a*.

Tendo em vista o que se acaba de expor será:

$$d^2 u_A - d^2 u_a - d^2 u = [d x]^t \, [u_{ij}] \, [d x]$$

Em cálculo matricial prova-se que o estudo de $d^2 u$ se pode fazer através da matriz $[u_{ij}]$ e, em particular, o espectro da matriz $[u_{ij}]$, fornece informações importantes a respeito de $d^2 u$.

Sejam $\lambda_1 \ldots\ldots \lambda_n$ as n raízes de equação característica $[u_{ij}] - \lambda\, I = 0$; estas raízes podem algumas ou todas serem iguais, e se $[u_{ij}]$ for uma matriz simétrica de termos reais como sucede com u (energia interna) esses λ_i são todos reais.

Podem então considerar-se várias hipóteses no que respeita às raízes λ_i.

Ordenemos as raízes em valor relativo; e seja $\lambda_1 \leqslant \lambda_2 \leqslant \ldots\ldots \leqslant \lambda_n$, então teremos:

a) $\lambda_1 > 0$ — então todos os $\lambda_i > 0$, $d^2 u > 0$ e o sistema é estável (u é mínimo). A matriz $[u_{ij}]$ é *positiva e definida*.

b) $\lambda_n < 0$ — então todos os $\lambda_i < 0$, $d^2 u < 0$ e o sistema é instável (u é máximo). A matriz $[u_{ij}]$ é *negativa definida*.

c) $\begin{cases} \lambda_1 < 0 \\ \lambda_n > 0 \end{cases}$ — haverá raízes positivas e negativas a estabilidade do sistema, se houver, só será *condicional*, e haverá que impor condições aos deslocamentos virtuais $d x^i$. A matriz $[u_{ij}]$ é *indefinida*.

d) $\{ \lambda_1 = \ldots = \lambda_k = 0$, isto é, algumas das raízes são nulas, $d^2 u = 0$ e o sistema só condicionalmente poderá ser estável (ou instável) ou então terão de ser estudadas diferenciais de ordem superior. A matriz $[u_{ij}]$ é *semidefinida*.

Está assim estabelecida a correspondência entre as raízes λ_i da matriz $[u_{ij}]$ e $d^2 u$ e portanto com a estabilidade dos sistemas termoestáticos.

Veja-se o Apêndice no fim do artigo para informações complementares sobre matrizes.

VI 3) *Estabilidade condicional*

Já vimos em 35) que

$$d^2 u = (d x^{II})^t \, [W_{ij}] \, d x^{II}$$

o estudo de $d^2 u$ far-se-á por intermédio da matriz $[W_{ij}]$ e tudo quanto se disse para $[u_{ij}]$ se repete aqui «mutatis mutandis».

Tem interesse contudo rever alguns casos particulares.

a) o sistema $\{c^k = 0$ é linear, então a matriz $\dfrac{\partial\, (c^1 \ldots\ldots c^k)}{\partial\, (x^1 \ldots\ldots x^k)}$ é uma matriz de termos constantes e tal sucede igualmente com a matriz α.

Então $\dfrac{\partial\, \alpha}{\partial\, x^i} = \dfrac{\partial\, \alpha^t}{\partial\, x^i} = 0$ donde β e α serem nulos. e $[W_{ij}]$ reduz-se a:

$$70) \quad [W_{ij}] = \alpha^t A_a \alpha + \alpha^t u_b + u_c \alpha + u_d$$

Esta propriedade é muito importante porque na vizinhança do ponto do espaço Termoestático no qual se deseja testar a estabilidade do sistema é sempre possível linearisar o sistema de condições $c^k = 0$.

Esta linearisação de $c^k = 0$, permite, sem perda de generalidade, estudar-se a estabilidade do sistema por meio de $[W_{ij}]$ dado por 70).

b) O sistema $c^k = 0$ além de linear nele só intervêm k variáveis independentes x^i.

Então como det $\dfrac{\partial (c^1 \ldots \ldots c^k)}{\partial (x^1 \ldots \ldots x^k)} \neq 0$, terá de ser $d x^1 = \ldots \ldots = d x^k = 0$ ou seja, há k variáveis extensivas constantes ($d x_j = 0$) $j = 1 \ldots \ldots k$.

Então $[z^i_j] = 0$ e a matriz $[W_{ij}]$ reduz-se a $[W_{ij}] = u_d$.

(p. p.)

Esta propriedade é muito importante, porque:

1.° Basta testar u_d que é de ordem $p < n$.

2.° Pode $[u_{ij}]$ ter raízes negativas ou nulas e portanto $d^2 u$ não ser estável, mas u_d pode ter só raízes positivas e então o sistema é condicionalmente estável.

VII) Inversão de Matrizes e suas propriedades

VII 1) *Introdução*

Já vimos que dum geral será:

$$71) \quad [d u_i] = [u_{ij}] [d x^j] = \frac{\partial (u_I \ldots\ldots u_n)}{\partial (x^1 \ldots\ldots x^n)} \cdot [d x^j]$$

Partindo a matriz pela linha k e coluna k será ainda:

$$72) \quad \begin{cases} d u_I = \dfrac{\partial (u_I)}{\partial (x^I)} \cdot d x^I + \dfrac{\partial (u_I)}{\partial (x^{II})} \cdot d x^{II} \\[2ex] d u_{II} = \dfrac{\partial (u_{II})}{\partial (x^I)} \cdot d x^I + \dfrac{\partial (u_{II})}{\partial (x^{II})} \cdot d x^{II} \end{cases}$$

ou

$$73) \quad \begin{cases} d x_I = \dfrac{\partial (x^I)}{\partial (u_I)} \cdot d u_I - \dfrac{\partial (x^I)}{\partial (u_I)} \cdot \dfrac{\partial (u_I)}{\partial (x^{II})} \cdot d x_{II} \\[2ex] d u_{II} = \dfrac{\partial (u_{II})}{\partial (x^I)} \cdot \dfrac{\partial (x^I)}{\partial (u_I)} \cdot d u_I + \\[2ex] \qquad + \left\{ - \dfrac{\partial (u_{II})}{\partial (x^I)} \cdot \dfrac{\partial (x^I)}{\partial (u_I)} \cdot \dfrac{\partial (u_I)}{\partial (x^{II})} + \dfrac{\partial (u_{II})}{\partial (x^{II})} \right\} \cdot d x^{II} \end{cases}$$

que pode representar-se ainda sob a forma:

$$74) \quad \begin{bmatrix} d x^I \\ \cdots\cdots \\ d u^{II} \end{bmatrix} = \left[\begin{array}{c|c} \dfrac{\partial (x_I)}{\partial (u^I)} & - \dfrac{\partial (x^I)}{\partial (u_I)} \cdot \dfrac{\partial (u_I)}{\partial (x^{II})} \\ \hline \dfrac{\partial (u_{II})}{\partial (x^I)} \cdot \dfrac{\partial (x^I)}{\partial (u_I)} & - \dfrac{\partial (u_{II})}{\partial (x^I)} \cdot \dfrac{\partial (x^I)}{\partial (u_I)} \cdot \dfrac{\partial (u_I)}{\partial (x^{II})} + \\ & + \dfrac{\partial (u_{II})}{\partial (x^{II})} \end{array} \right] \times \begin{bmatrix} \partial u_I \\ \cdots\cdots \\ d x^{II} \end{bmatrix}$$

Esta operação, *inversão parcial* da matriz, só é possível se:

$$\det \frac{\partial (u_I)}{\partial (x^I)} \neq 0 \qquad \text{como, em geral, sucede em Termostática.}$$

Tendo em atenção o significado dos Jacobianos representados em 74) poderá explicitar-se esta expressão e tomar a forma seguinte:

$$
75)\quad \begin{bmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ dx^k \\ \cdot\ \cdot \\ du_{k+1} \\ \vdots \\ du_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial x^1}{\partial u_1} \cdots\cdots \frac{\partial x^1}{\partial u_k} & \frac{\partial x^1}{\partial x_{k+1}} \cdots\cdots \frac{\partial x^1}{\partial x^u} \\ \frac{\partial x^k}{\partial u_1} \cdots\cdots \frac{dx^k}{\partial u_k} & \frac{\partial x_k}{\partial x^{k+1}} \cdots\cdots \frac{\partial x^k}{\partial x^u} \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot & \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \frac{\partial u_{k+1}}{\partial u_1} \cdots\cdots \frac{\partial u_{k-1}}{\partial u^k} & \frac{\partial u_{k+1}}{\partial x^{k+1}} \cdots\cdots \frac{\partial u_{k+1}}{\partial x^u} \\ \vdots & \\ \frac{\partial u}{\partial u_1} \cdots\cdots \frac{\partial u_u}{\partial u_k} & \frac{\partial u_u}{\partial x^{k+1}} \cdots\cdots \frac{\partial u_u}{\partial x^u} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} du_1 \\ \vdots \\ du_k \\ \cdot\ \cdot \\ dx^{k+1} \\ \vdots \\ dx^u \end{bmatrix}
$$

$$
\text{ou} \qquad \begin{bmatrix} dx^I \\ du^{II} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} N_{ik} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} du^I \\ dx^{II} \end{bmatrix}
$$

A função $[N_{ik}]$ dá-se o nome de transformada de Lagrange — Legendre e as mais representativas são:

	função de Helmholtz	$F = u - T.s$
76)	» » Entálpica	$H = u + P.v$
	» » Gibbs	$G = u - T.s + Pv$

e constituem respectivamente inversões parciais entre:

$$
\begin{array}{lcl} T\ e\ s & \longrightarrow & \text{Helmholtz} \\ -\ P\ e\ v & \longrightarrow & \text{Entálpica} \\ \text{e} \quad \left\{ \begin{array}{l} T\ e\ s \\ P\ e\ v \end{array} \right\} & \longrightarrow & \text{Gibbs} \end{array}
$$

VII 2) *Variáveis dependentes e independentes*

As relações que traduz a nova forma 75) fazem das variáveis ($du_1 \ldots\ldots du_k$, $dx^{k+1} \ldots\ldots dx^n$) variáveis independentes e ($dx^1 \ldots\ldots dx^k$, $du_{k+1} \ldots\ldots du_n$) desempenham a função de variáveis dependentes.

A inversão de matriz (parcial ou total) põe em evidência o sentido arbitrário que toma a classificação das variáveis em dependentes e independentes.

De facto o que existe é um sistema de n relações a $2n$ variáveis que permite determinar n delas em relação às restantes.

Esta circunstância dá maior generalidade a forma das funções que definem as condições $c^k = 0$, as quais podem tomar a forma seguinte:

$$
77) \quad f^j (u_1 \ldots\ldots u_n,\ x^1 \ldots\ldots x^n) = 0
$$

$$
j = (1, \ldots\ldots k) \text{ e } k \leqslant n
$$

As funções $f^j = 0$ têm de ser contínuas no domínio em estudo.

Note-se que é sempre possível reduzir a forma $f_j = 0$ à forma $c_j = 0$, substituindo $u_1, \ldots\ldots, u_n$

pelas funções respectivas de $x^1 \ldots\ldots x^n$, funções essas que são contínuas no domínio em estudo por hipótese.

VII 3) *Condições da forma* $f^j(u_1 \ldots\ldots u_n, x^1 \ldots\ldots x^n) = 0$

Admitamos então que são dadas $k \leqslant n$ condições da forma $f^j(u_1 \ldots\ldots u_n, x^1, \ldots\ldots x^n)$, sendo $j = 1, \ldots\ldots k$; as funções f^j são contínuas no domínio em estudo.

Escolhamos n variáveis para variáveis independentes e sejam $(u_1 \ldots\ldots u_k, x^{k+1} \ldots\ldots x^n)$

Para qualquer $df^j = 0$ será:

$$78)\quad df^j = \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial f}{\partial u_i} du_i + \sum_{j=k+1}^{n} \frac{\partial f}{\partial u_j} \times \left(\sum_{i=k+1}^{n} \frac{\partial u_j}{\partial x^i} dx^i + \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial u_j}{\partial u_i} . du_i \right)$$

$$+ \sum_{i=k+1}^{n} \frac{\partial f}{\partial x^i} \partial x^i + \sum_{j=1}^{k} \frac{\partial f}{\partial x^j} \times \left(\sum_{i=1}^{k} \frac{\partial x_j}{\partial u_i} du_i + \sum_{i=k+1}^{n} \frac{\partial x^j}{\partial x^i} dx^i \right)$$

$$= \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial f}{\partial u_i} \cdot \partial u_i + \sum_{j=k+1}^{n} \frac{\partial f}{\partial u_j} \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial u_j}{\partial u_i} du_i + \sum_{j=1}^{k} \frac{\partial f}{\partial u^j} \times \sum_{i=i}^{k} \frac{\partial x^j}{\partial u_i} \cdot du_i +$$

$$+ \sum_{i=k+1}^{n} \frac{\partial f}{dx^i} dx^i + \sum_{j=k+1}^{n} \frac{\partial f}{\partial x_j} \sum_{i=k+1}^{n} \frac{\partial u_j}{\partial x^i} \cdot dx^i + \sum_{j=i}^{n} \frac{\partial f}{\partial x^j} \times \sum_{i=k+1}^{n} \frac{\partial x^j}{\partial x^i} \cdot dx^i$$

ou ainda:

$$79)\quad df^j = \left\{ \frac{\partial f}{\partial (u_I)} + \frac{\partial f}{\partial (x^I, u_{II})} \times \frac{\partial (x^I, u_{II})}{\partial (u_I)} . \right\} du_I +$$

$$+ \left\{ \frac{\partial f}{\partial (x^{II})} + \frac{\partial f}{\partial (x^I, u^{II})} \times \frac{\partial (x^I, u_{II})}{\partial (x^{II})} \right\} dx^{II}$$

sendo, como sempre:

$$dx^I = \begin{bmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ dx^k \end{bmatrix} \qquad dx^{II} = \begin{bmatrix} dx^{k+1} \\ \vdots \\ dx^n \end{bmatrix}$$

$$du^I = \begin{bmatrix} du_1 \\ \vdots \\ du^k \end{bmatrix} \qquad du_{II} = \begin{bmatrix} dx_{k+1} \\ \vdots \\ du_n \end{bmatrix}$$

Os Jacobianos de forma $\frac{\partial f}{\partial (u_I)}$, $\frac{\partial f}{\partial (x^{II})}$ e $\frac{\partial f}{\partial (x^I, u_{II})}$ são obtidos a partir das equações 17).

Os Jacobianos de forma $\frac{\partial (x^I, u_{II})}{\partial (u_I)}$ e $\frac{\partial (x^I, u_{II})}{\partial (x^{II})}$ são obtidos a partir da matriz $[N_{ik}]$ em 75).

Posto isto, designamos simbòlicamente df^i, em 79), por:

$$80)\quad df^i = [f^j_1 \ldots f^j_n] \times \begin{bmatrix} du_1 \\ \vdots \\ du_k \\ dx^{k+1} \\ \vdots \\ dx^n \end{bmatrix} = 0$$

Então será possível escrever a equação matricial seguinte:

$$81)\quad \begin{bmatrix} f_1^1 \\ \vdots \\ f_1^k \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} d u_1 \\ \vdots \\ d u_k \\ d x^{k+1} \\ \vdots \\ d x^n \end{bmatrix} = 0$$

A equação 81) é idêntica à equação 17) e desempenha idêntica função.

Novamente se impõe à matriz $[f_k^i]$ que tenha a ordem K, ou seja, há pelo menos um determinante K ordem não nulo:

$$82)\quad \det \frac{\partial (f^1 \dots f^k)}{\partial \underbrace{(u_i \dots x_c)}_{k}} \neq 0$$

Então as equações abaixo indicadas são suficientes para estudar a estabilidade do sistema nos precisos termos em que o foi quando as matrizes em confronto eram $[c_i^j]$ e $[u_{ik}]$ e portanto não interessa repetir aqui.

As equações são:

$$83)\quad \begin{cases} \begin{bmatrix} d x^I \\ d u_{II} \end{bmatrix} = [V_{ij}] \cdot \begin{bmatrix} d u_I \\ d x^{II} \end{bmatrix} \\ \text{e} \\ \dfrac{\partial (f^1 \dots f^k)}{\partial (u_I, x^{II})} \times \begin{bmatrix} d u_I \\ d x^{II} \end{bmatrix} = 0 \end{cases}$$

VII - 4) *Alguns casos particulares*

Os casos particulares são os mesmos considerados quando se estudaram as funções $C^k = 0$, isto é, linearidade de $f^k = 0$ e dentro deste o caso ainda mais particular de $f^i = 0$, $(j = 1 \dots k)$, só intervirem as variáveis $(u_1, \dots, u_k)$ e $\det \dfrac{\partial (f^1 \dots f^k)}{\partial (u_1 \dots u_k)} \neq 0$, então será $d u_1 = \dots = d u_k = 0$ e encontramo-nos na situação referida na alínea b) de VI 3) e já vimos então que só interessa estudar o menor principal N_d, isto é, ser for:

$$84)\quad \begin{bmatrix} d x^I \\ \dots\dots \\ d u_{II} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} N_a & \vdots & N_b \\ \dots\dots & \vdots & \dots\dots \\ N_c & \vdots & N_d \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} d u_I \\ \dots\dots \\ d x^{II} \end{bmatrix}$$

então, se $du_I = 0$, só interessa examinar o menor N_d.

Assim, se $d u_1 = \dots\dots d u_k = 0$, procede-se primeiro a inversão parcial de matriz $[V_{ij}]$ em relação a $d u_1, \dots\dots d u_k$ e obtém-se a matriz $[N_{ij}]$ e estuda-se apenas o menor N_d dessa matriz.

Note-se que $N_d \equiv V_d$, o que é fácil de demonstrar, para o que basta recordar que

$$85)\quad d u_{II} = \frac{\partial (u_{II})}{\partial (x^{II})} \cdot d x^{II} \quad \text{e} \quad \frac{\partial (u_{II})}{\partial (x^{II})} \equiv N_d \equiv V_d$$

Esta circunstância permite imediatamente conhecer N_d sem ter que inverter parcialmente a matriz $[v_{ij}]$.

VIII) Introdução do conceito de isolamento como uma condição exterior ao sistema

Ao estudar no Capítulo IV 1 e 2) o isolamento (e diferenciação) do sub-sistema a dentro do sistema A, fez-se referência à escolha de um parâmetro x^0 para medir a extensão de a e fixá-la num certo valor.

Depois de tratado e estudado o equilíbrio e estabilidade condicionados é fácil de ver que fixar x_a^o é o mesmo que acrescentar às k condições $c_i = 0$ mais uma, $c^0(x^0, x \,..\, x^n) = 0$.

Nestes termos, a estabilidade dum Sistema Termoestático pode sempre ser tratada, como um problema de equilíbrio e estabilidade condicionado, uma vez que haverá, pelo menos, uma condição, $c^0(x^0 \ldots x^n) = 0$. Porém o espaço termoestático terá $(n+1)$ dimensões pois além das variáveis $x^1 \ldots x^n$ há que acrescentar a variável x^0, eliminada na operação de isolamento.

Esta forma de tratar é uniforme e muito mais geral e por isso se recomenda. Aliás todo o formulário anterior se aproveita, basta que no índice n esteja contada a variável x^0 destinada a definir o isolamento de a em A.

IX) Estabilidade de sistemas condicionados quando $d^2 u = 0$

Já vimos, em VI), que sendo $d^2 u = 0$, é necessário estudar as diferenciais $d^3 u$ e $d^4 u$ para esclarecer da estacionaridade da função u no ponto considerado.

Como condição necessária terá de ser $d^3 u = 0$, e como condição suficiente terá de ser ainda $d^4 u > 0$.

IX 1) *Condição necessária* $d^3 u = 0$

De 40) sabe-se que:

86) $du = (W_s^I \alpha + W_s^{II}) \,.\, dx^{II} = 0$ e para que 86) se verifique qualquer que seja dx^{II} será ainda

87) $W_s^I \alpha + W_s^{II} = 0$

o significado de W_s^I e W_s^{II} encontra-se nas expressões 38).

O caso particular de ser $\alpha = 0$ implica que:

$$W_s^{II} = u_s = \left[\frac{\partial}{\partial x^1} u_{sij}, \ldots\ldots, \frac{\partial}{x^n} u_{sij} \right] \text{ e } dx^{II} = \begin{bmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ dx^n \end{bmatrix}$$

IX 2) *Condição suficiente* : $d_4 u > 0$

Para estudar $d^4 u$, há que examinar a matriz indicada na expressão 48) ou, se α for de termos constantes, a expressão 49) ou, se $\alpha = 0$, basta estudar $[M_{II\,II}]$.

Sucede porém que a averiguação da estabilidade de sistemas Termoestáticos, nas regiões do espaço onde $d^2 u = 0$, faz-se ao sistema livre (sem condições) porque o que interessa é conhecer as propriedades do sistema e não do sistema mais as condições exteriores.

Então a expressão a empregar é a indicada em 14).

Por não ser o objecto deste trabalho o estudo $d^4 u$, não se desenvolve mais este ponto.

X) Método dos Multiplicadores de Lagrange

Um método frequentemente empregado para estudar máximos e mínimos condicionados é o dos multiplicadores de Lagrange.

Nalguns casos este método tem vantagens sobre o que foi desenvolvido nos capítulos anteriores e por isso dá-se aqui um rápido resumo.

Seja dada uma função $u(x^1 \ldots x^n)$ continua em determinada região do espaço e procura-se conhecer dos seus máx. e min. nessa região.

Sejam $m \leqslant n$ condições c^k da forma:

88) $c^k(x^1 \dots x^n) = 0 \qquad K = 1, \dots, n$ (c^k é contínua nessa região).

Designamos por:

$$89) \begin{cases} c_i^k = \dfrac{\partial c^k}{\partial x^i} \\ c_{ij}^k = \dfrac{\partial c^k}{\partial x^i \, \partial x^j} \\ \dfrac{\partial (c^1 \dots c^k)}{\partial (x^1 \dots x^n)} = \underset{(m,\, n)}{\begin{bmatrix} c_1^1 \dots c_n^1 \\ c_1^m \dots c_n^m \end{bmatrix}} \end{cases}$$

Admitamos ainda que a ordem da matriz é m, isto é, há um ou vários determinantes de ordem m não nulos.

O Método dos multiplicadores de Lagrange consiste em formar a função $U(x^1 \dots x^n)$ tal que:

$$90) \quad U = u + \sum_{k=1}^{m} \lambda_k c^k$$

a λ_k dá-se o nome de multiplicador de Lagrange e são a determinar.

Trata-se a função U, em vez de u, como se U não estivesse condicionado.

Cálculo de d U

$$91) \quad dU = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial u}{\partial x^i} \cdot dx^i + \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{m} \lambda_k \frac{\partial c^k}{\partial x^i} \cdot dx^i$$

que pode representar-se também sob a forma:

$$92) \quad dU = \left\{ \underset{(1,\, n)}{\frac{\partial (u)}{\partial (x^1 \dots x^n)}} + \underset{(1,\, m)}{\begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_m \end{bmatrix}^t} \times \underset{(m,\, n)}{\frac{\partial (c^1 \dots c^m)}{\partial (x^1 \dots x^n)}} \right\} \times \underset{(n,\, 1)}{\begin{bmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ dx^n \end{bmatrix}}$$

A condição necessária de estacionaridade será $dU = 0$ e para que tal verifique qualquer que seja o vector $\begin{bmatrix} x^1 \\ x^n \end{bmatrix}$ será ainda:

$$93) \quad \frac{\partial (u)}{\partial (n^1 \dots x^n} + \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_m \end{bmatrix}^t \times \frac{\partial (c^1 \dots c^m)}{\partial (x^1 \dots x^n)} = 0$$

Cálculo de $d^2 U$

$$94) \quad d^2 U = \begin{bmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ dx^n \end{bmatrix}^t \left\{ \frac{\partial (u_1 \dots\dots u_n)}{\partial (x^1 \dots\dots x^n)} + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial}{\partial (x^1 \dots\dots x^n)} \left(\begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_m \end{bmatrix}^t \frac{\partial (c^1 \dots\dots c^n)}{\partial (x^1 \dots\dots x^n)} \right) \right\} \begin{bmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ dx^n \end{bmatrix}$$

Sendo $u_i = \dfrac{\partial u}{\partial x^i}$ $i = 1, \ldots\ldots, n$

Realizando as operações indicadas em 94), temos:

$$95)\quad d^2 U = \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial^2 u}{\partial x^i \partial x^j} \cdot dx^i\, dx^j \rightarrow \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{m} \lambda_k \frac{\partial^2 c^k}{\partial x^i \partial x^j}\, dx^i\, dx^j$$

Designando por

$$96)\quad A_{ij} = \frac{\partial u}{\partial x^i \partial x^j} + \sum_{k=1}^{m} \lambda_k \frac{\partial^2 c^k}{\partial x^i \partial x^j}$$

A matriz $[A_{ij}]$ toma a forma:

$$97)\quad [A_{ij}] = \frac{\partial (u_1 \ldots\ldots u_n)}{\partial (x^1 \ldots\ldots x^n)} + \frac{\partial}{\partial (x^1 \ldots\ldots x^n)} \left(\begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_m \end{bmatrix}^t \frac{\partial (c^1 \ldots\ldots c^m)}{\partial (x^1 \ldots\ldots x^n)} \right)$$

e substituido 97) em 94) obtemos finalmente:

$$98)\quad d^2 U = \begin{bmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ dx^n \end{bmatrix}^t \times [A_{ij}] \times \begin{bmatrix} dx^1 \\ \vdots \\ dx^n \end{bmatrix}$$

Mas $(dx^1 \ldots\ldots dx^n)$ estão sujeitas às condições $c^k = 0$, e daí resulta que:

$$79)\quad [c_i^k] \cdot dx^i] = 0 \,.$$

Donde

$$100)\quad \underset{(1,\,m)}{[dy^i]^t} \cdot \underset{(m,\,n)}{[c_i^k]} \cdot \underset{(n,\,1)}{[dx^i]} = 0$$

Sendo $[dy_i]^t$ um vector arbitrário $(m, 1)$ e transpondo 100) obtém-se:

$$100)\quad \underset{(1,\,n)}{[dx^i]^t} \quad \underset{(n,\,m)}{[c_i^k]^t} \cdot \underset{(m,1)}{[dy^i]} = 0$$

As equações 100) e 101) podem ainda escrever-se:

$$102)\quad \begin{bmatrix} [dx^i] \\ [dy^i] \end{bmatrix}^t \times \left[\begin{array}{c:c} 0 & [c_i^k]^t \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ [c_i^k] & 0 \end{array}\right] \times \begin{bmatrix} [dx^i] \\ [dy^i] \end{bmatrix} = 0$$

Conjugando 98) e 102) obtém-se finalmente:

$$103)\quad d^2 U = \begin{bmatrix} [dx_i] \\ [dy^i] \end{bmatrix}^t \times \left[\begin{array}{c:c} [A^{ij}] & [c_i^k]^t \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ [c_i^k] & 0 \end{array}\right] \times \begin{bmatrix} [dx^i] \\ [dy^i] \end{bmatrix}$$

O estudo da positividade de $d^2 U$ faz-se por meio da matriz:

$$104)\quad \begin{bmatrix} [A_{ij}] & [c_i^k]^t \\ [c_i^k] & 0 \end{bmatrix}$$

A equação característica que permita determinar os valores próprios da matriz é:

$$105)\quad \underset{(m+n),(m+n)}{\begin{bmatrix} [A_{ij}] & [C_i^k]^t \\ [C_i^k] & 0 \end{bmatrix}} - q \underset{(m+n),(m+n)}{\begin{bmatrix} I \end{bmatrix}} = 0$$

Este método tem o inconveniente de aumentar o número de linhas e colunas de matriz que passam a $m + n$.

No método anterior a matriz ou matrizes a testar teriam $(n - m)$ linhas e colunas.

Só o problema particular a resolver poderá decidir qual dos métodos é mais conveniente.

Apêndice

Reserva-se para um apêndice a matéria que adiante se expõe, por se tratar simplesmente de rememorar algumas noções e propriedades de matrizes.

Se $[y]$ e $[x[$ forem dois vectores coluna $(n,1)$ e A uma matriz (n,n), e se entre estas três entidades existir a relação seguinte:

$$[y] = A \cdot [x]$$

Então se T for uma matriz (n,n) chama-se operação de similaridade à que adiante se indica:

$$T[y] = T\,A\,T^{-1}\,T[x]$$

e simbolizando $\quad y = T[y]$

$\quad x = T[x]$

Será ainda $\quad y = T\,A\,T^{-1}\,x$

Ora esta operação de similaridade, no caso das matrizes simétricas e reais, realizada por um operador $T \equiv \Omega$ ortogonal ($\Omega^{-1} = \Omega^t$) pode diagonalisar a matriz A.

$$\Omega\,A\,\Omega^{-1} = \Omega\,A\,\Omega^t = D = \begin{bmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \lambda_n \end{bmatrix}$$

Demonstra-se ainda no cálculo matricial que a operação de similaridade não altera o *espectro de matriz*, isto é, os valores próprios $\lambda_1 \ldots\ldots \lambda_n$ da matriz A e da matriz $T\,A\,T_{-1}$ são os mesmos.

Daqui resulta que os valores próprios de A são os mesmos de D e estes são $\lambda_1 \ldots\ldots \lambda_n$.

Admitam pois que se diagonalisou a matriz A e se obteve D.

Designemos por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Pi \text{ o número de raízes positivas} \\ \nu \quad \text{"} \quad \text{"} \quad \text{"} \quad \text{"} \quad \text{negativas} \\ \text{ordem de matriz a } r = \Pi + \nu \\ \text{assinatura de} \quad \text{"} \quad \text{a } \tau = \Pi - \nu \end{array} \right.$$

A operação de similaridade não alterou nem r nem τ pois não alterou Π nem ν, uma vez que as raízes de A e D são as mesmas.

É evidente que $n \geqslant r$ e $(n-r)$ representa o número de raízes nulas.
Podem formular-se as seguintes hipóteses:

a) $n = r = \sigma$ — a matriz só tem raízes positivas e é portanto — *positiva definida.*

b) $n < r = \sigma$ — a matriz só tem raízes positivas ou nulas e é portanto — *positiva semidefinida.*

c) $r > \sigma$ — a matriz tem raízes positivas e negativas e é *indefinida.*

d) $n = r = -\sigma$ — a matriz tem só raízes negativas e designa-se por *negativa-definida.*

e) $n > r = -\sigma$ — a matriz tem raízes negativas e nulas e designa-se por *negativa semidefinida.*

Tem interesse ainda chamar a atenção que a forma quadrática derivada da matriz D toma a forma seguinte:

$$x^t \; D \; x = [x^1 \; \ldots\ldots \; x^n] \times \begin{bmatrix} \lambda_1 & & \\ & \ddots & \\ & & \lambda_n \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix}$$

$$= \lambda_1 (x^1)^2 + \ldots\ldots + \lambda_n (x^n)^2 = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i (x^i)^2$$

Há vários métodos para diagonalisar matrizes simétricas de elementos riais, entre eles fazemos referência aos métodos de Lagrange e Jacobi, que não apresentaremos aqui.

Algumas propriedades particulares têm no entanto interesse mencionar:

1.º) Uma forma quadrática só é positiva definida se todos os *menores principais* de matriz forem *positivos* ($D_i > 0 \quad i = 1, \ldots\ldots n$).

2.º) Uma forma quadrática é positiva semidefinida se todos os menores principais forem *não negativos.*

3.º) Uma forma quadrática é indefinida se os menores principais da matriz forem positivos e negativos.

BIBLIOGRFIA PRINCIPAL

«The Theory of Matrices» de F. R. Gautmacher — Chelsea Publishing» Co. N.º 7.
«Maxima et minima» - (Finance et Economie Appliquée) — de R. Frisch Dunod.
«Foundations of Economic Analysis» — Paul A. Sumuelson, Harvard Economic Press.
«Thermodynamics» — Herbert B. Callen, John Wiley & Sons Inc.