Encontro Regional do Centro da SPM
Caldas da Rainha
12 a 14 Setembro 1984

A Entropia e Desigualdades Matemáticas

por

Carlos Fiolhais
Departamento de Física da U. Coimbra

P.T. Landsberg (1978a) chamou a atenção para um exemplo simples de uma conexão entre princípios físicos e teoremas matemáticos. O uso combinado da primeira e da segunda leis da termodinâmica para resolver um problema elementar permite uma "demonstração física" da desigualdade entre a média aritmética e geométrica (DMAG). Apesar de existirem já na literatura matemática dezenas de demonstrações dessa desigualdade (Bellman e Beckenbach, 1971) a referida prova termodinâmica tem um interesse pedagógico pois permite ao estudante compreender que a afirmação:

"A entropia de um sistema isolado nunca pode diminuir"

é tão verdadeira como a DMAG.

Nesta nota, além de se apresentar o exemplo de Landsberg, generaliza-se o seu resultado, obtendo uma cadeia de desigualdades. Efectua-se depois um cálculo de aplicação física.

A termodinâmica está baseada em leis empíricas bem estabelecidas. A energia interna U e o calor Q são conceitos introduzidos no quadro da 1ª lei. Se um sistema for isolado, então por definição, há conservação da energia interna

$$\Delta U = 0 \qquad (1)$$

A entropia S é uma grandeza que surge no desenvolvimento da 2ª lei. De um ponto de vista matemático, a diferencial dS é a diferencial exacta que se obtém da diferencial inexacta $đQ_r$, fluxo de calor num processo infinitesimal reversível, multiplicando-o pelo factor integrante $\frac{1}{T}$, onde T é a temperatura absoluta,

$$dS = \frac{đQ_r}{T} \quad . \qquad (2)$$

Existe um teorema matemático que garante a existência desse factor integrante para qualquer equação diferencial $đF=0$ em 2 variáveis independentes (P.T. Landsberg, 1978 b)

De acordo com a definição de entropia (2), a 2ª lei conduz ao facto que a entropia de um sistema isolado ou se mantém (processos reversíveis) ou aumenta (processos irreversíveis).

$$\Delta S \geq 0 \qquad (3)$$

Como a entropia pode ser interpretada como "grau de desordem" de um sistema, é fácil ter-se a intuição do que si gnifica a 2ª lei da termodinâmica. Por exemplo, de acordo com esta lei, não se pode converter um fluxo de calor (transferência desordenada de energia), uma vez que "a desordem não evolui naturalmente para a ordem". Em linguagem comum: "não se pode fazer andar um comboio aquecendo-lhe as rodas".

Considerem-se dois corpos idênticos, cuja capacidade calorífica é constante $C_p = A$, $(A \in \mathbb{R}^+)$, e que inicialmente se encontram às temperaturas absolutas T_1 e $T_2 > T_1$ $(T_1, T_2 \in \mathbb{R}^+)$. Se eles forem postos em contacto, dentro de uma fronteira rígida e adiabática, i.e. de tal modo que o sistema conjunto esteja isolado, a temperatura final T_f obtida depois de estabelecido o equilíbrio térmico, é fixada pela 1ª lei

$$\Delta U = Q = \int_{T_1}^{T_f} C_p \, dT + \int_{T_2}^{T_f} C_p \, dT = A\,(T_f - T_1) + A(T_f - T_2) = 0$$

$$T_f = \frac{1}{2}\,(T_1 + T_2) \qquad (4)$$

Por outro lado a 2ª lei fixa um limite inferior para essa temperatura

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_p dT}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{C_p}{T}\, dT = A\,(\log \frac{T_f}{T_1} + \log \frac{T_f}{T_2}) =$$

$$= A \log \frac{T_f^{\,2}}{T_1\,T_2} \geq 0$$

$$T_f \geq \sqrt{T_1\,T_2} \qquad (5)$$

No caso (e só nesse caso) dos dois corpos estarem inicialmente à mesma temperatura $T_1 = T_2$, então já existe equilíbrio térmico, e há conservação de entropia;

$$\Delta S = 0$$
$$T_f = \sqrt{T_1 T_2} \qquad (6)$$

A suposição efectuada de se ter uma capacidade calorífica constante não é válida para um sistema físico a todas as temperaturas. Em particular, a 3ª lei da termodinâmica

$$\lim_{T \to 0} S = 0 \qquad (7)$$

obriga a que $\lim\limits_{T \to 0} C_p = 0$

Uma fórmula simples como

$$C_p = AT^{\alpha} \qquad \alpha \in Z^+ \qquad (8)$$

apresenta o limite correcto (sabe-se aliás da mecânica estatística quântica que (8) com $\alpha = 3$ é a fórmula realizada na natureza a baixas temperaturas).

É pois pertinente formular, utilizando o ponto de vista termodinâmico atrás exposto, possíveis generalizações da DMAG a partir de capacidades caloríficas dadas por (8), ou

i) A desigualdade entre a raiz média quadrática e a média aritmética.

iii) A desigualdade entre a média geométrica e a média harmónica.

Deve notar-se que as desigualdades i e ii) se podem deduzir matematicamente da DMAG. Assim:

i) É fácil reconhecer que

$$\frac{T(2)}{T(1)}^{2} = 2 - \left[\frac{T(0)}{T(1)}\right]^{2} \qquad (12)$$

Pela DMAG, é $\left[\frac{T(0)}{T(1)}\right]^{2} \leq 1$, pelo que $\frac{T(2)}{T(1)} \geq 1$.

Por outro lado, como $\left[\frac{T(0)}{T(1)}\right]^{2} \geq 0$, pode obter-se um limite superior para $\frac{T(2)}{T(1)}$. Consequentemente

$$1 \leq \frac{T(2)}{T(1)} \leq \sqrt{2} \qquad (13)$$

i.e. $T(2)$ não pode ser muito diferente de $T(1)$.

Outro modo de provar a desigualdade i) a partir da DMAG consiste em verificar que i) não é mais do que um caso particular, com $b_1 = b_2 = \frac{1}{2}$, da desigualdade de Cauchy-Schwartz

$$a_1 b_1 + a_2 b_2 \leq \sqrt{a_1^2 + a_2^2}\ \sqrt{b_1^2 + b_2^2} \qquad (14)$$

Esta última pode-se deduzir da DMAG (ver Bellman e Beckenbach 1971).

iii) De $T(0)^2 = T(-1)\,T(1)$ vem que

$$\left[\frac{T(0)}{T(-1)}\right]^{2} = \left[\frac{T(1)}{T(0)}\right]^{2} \qquad (15)$$

pelo que a desigualdade entre a raiz média geométrica e harmónica é equivalente à DMAG. Neste caso, não se conhece um limite superior para o quociente $\frac{T(0)}{T(-1)}$.

Como exemplo de aplicação das desigualdades (10) à previsão de resultados de experiências físicas, consideremos que o equilíbrio térmico entre os dois corpos é estabelecido, não por um processo irreversível, mas antes por um processo reversível. Para isso utilizamos os dois corpos como fontes quente e fria de uma máquina térmica de Carnot, que realiza ciclos infinitesimais. Assim, em cada ciclo sai da fonte quente um fluxo de calor $\bar{d}Q_2$, e entra para a fonte fria um fluxo de calor $\bar{d}Q_1$, enquanto se realiza o trabalho $\bar{d}w = (\bar{d}Q_2) - (\bar{d}Q_1)$ sobre o exterior. Da formulação de Carnot da 2ª lei, vem que a razão dos módulos dos fluxos de calor trocados em cada ciclo infinitesimal é igual à razão das temperaturas absolutas das duas fontes

$$\left|\frac{\bar{d}Q_2}{\bar{d}Q_1}\right| = \frac{T'_1}{T'_2} = -\frac{T'^{\alpha}_1}{T'^{\alpha}_2}\,\frac{dT'_1}{dT'_2} \qquad (16)$$

onde T'_1 e T'_2 representam as temperaturas intermédias, durante o processo, respectivamente dos corpos 1 e 2.

Integrando a segunda igualdade entre as temperaturas iniciais dos dois corpos e a temperatura final comum T', obém-se

$$\int_{T_1}^{T'} T_1'^{\alpha-1}\, dT_1' + \int_{T_2}^{T'} T_2'^{\alpha-1}\, dT_2' = 0 \qquad (17)$$

temperatura final é, de acordo com a definição (9), e as de
igualdades (10)

$$T' = T(\alpha) \leq T(\alpha+1) \qquad (18)$$

temperatura final no caso do processo reversível é portan-
o menor que no processo irreversível.

Podemos formular as seguintes conclusões:

1) Existe uma dedução termodinâmica de uma hierarquia
e desigualdades, que pode ser entendida como uma generaliza
ão natural da DMAG. O facto da DMAG ser matematicamente e-
uivalente a outras desigualdades compreende-se de um modo in
uitivo, no presente contexto, pois que todas elas são dedu-
idas com base nos mesmo princípios físicos gerais. As dife-
enças formais provêm da consideração de substâncias com pro
riedades térmicas diferentes. Vê-se assim que a mais impor-
ante lei da física expressa por uma desigualdade (muitas ve
es chamada lei da entropia) está relacionada com a desigual
ade matemática mais importante.

2) Como consequência, no processo reversível de esta-
elecimento de equilíbrio térmico obtém-se uma temperatura fi
al menor que no processo irreversível. No primeiro caso, rea
liza-se trabalho, à custa evidentemente da energia interna

do sistema, já que o sistema conjunto não está isolado. A me
nor temperatura final no processo reversível é fácil de com-
preender para um gás ideal, porque existe então uma propor-
cionalidade directa entre energia interna e temperatura. O
sistema perde energia, e a sua temperatura final tem de ser
mais baixa do que no caso em que o sistema está isolado.

R E F E R Ê N C I A S

1 - P.T. LANDSBERG (1978a), Phys. Lett. 67A, 42

2 - R. BELLMAN e BECKENBACH (1971) "Inequalities", Springer, Berlin.

3 - P.T. LANDSBERG (1978 b) "Thermodynamics and statistical mechanics", Oxford University Press, Oxford.