

Podobnie, minimum trójmianu kwadratowego względem a

$$W(a, b_0) = \left[\sum_i x_i^2 \right] a^2 - \left[2 \sum_i (y_i - b_0) x_i \right] a + \sum_i (y_i - b_0)^2$$

osiągane jest w punkcie
$$a_0 = \frac{1}{2} \frac{2 \sum_i (y_i - b_0) x_i}{\sum_i x_i^2},$$
 skąd

$$(**) \quad a_0 \sum_i x_i^2 = \sum_i x_i y_i - b_0 \sum_i x_i.$$

Podstawiając (*) do (**) otrzymamy

$$a_0 \left[\sum_i x_i^2 - \bar{x} \sum_i x_i \right] = \sum_i x_i y_i - \bar{y} \sum_i x_i,$$

skąd po przekształceniach

$$(***) \quad a_0 = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}.$$

Wzory (***) i (*) dają szukane rozwiązanie. W naszym konkretnym przykładzie otrzymamy

$$a_0 = 1,03, \quad b_0 = 11,3.$$

Dla znających rachunek prawdopodobieństwa: wystarczy skorzystać ze wzorów $E[(X-EX)^2] = E(X^2) - [E(X)]^2$ i $E[(X-EX)(Y-EY)] = E(XY) - EY \cdot EX$.

Zasady ekstremalne w termodynamice

Dr Bogdan CICHOCKI

Zanim przejdziemy do omówienia zagadnienia wspomnianego w tytule niniejszego artykułu, przypomnimy podstawowe pojęcia termodynamiki. Wiemy na podstawie doświadczenia, że każde ciało makroskopowe, niezależnie od stanu początkowego, osiąga po pewnym czasie stan równowagi. Stan taki można scharakteryzować przez podanie niewielkiej liczby parametrów. Przykładowo, stan równowagi określonej liczby moli gazu jednoskładnikowego opisują w pełni dwie wielkości (np. ciśnienie p i objętość V). Na skutek działania czynników zewnętrznych układ fizyczny może przechodzić z jednego stanu równowagi do innego. Przejściem takim zwanym *procesem termodynamicznym* rządzą pewne prawa. Zgodnie z treścią pierwszej zasady termodynamiki w procesie termodynamicznym zmiana energii wewnętrznej U układu (tzn. różnica między wartościami U w stanach końcowym i początkowym) jest równa sumie ciepła Q dostarczonego układowi i pracy L wykonanej nad układem, czyli

$$(1) \quad U_k - U_p = Q + L.$$

Jeżeli ciało fizyczne składa się z dwóch części, powiedzmy 1 i 2, to jego energia wewnętrzna U jest równa

$$(2) \quad U = U_1 + U_2 + U_{12},$$

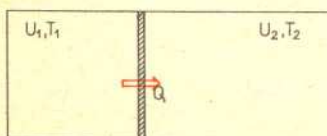
gdzie U_1, U_2 są energiami wewnętrznymi poszczególnych części, zaś U_{12} energią oddziaływania tych części. Ponieważ dla ciał makroskopowych $U_1 \gg U_{12}$ i $U_2 \gg U_{12}$, więc w przybliżeniu zachodzi związek

$$(3) \quad U = U_1 + U_2.$$

Mówimy, że wielkość U ma własność addytywności.

Pierwsza zasada termodynamiki nie charakteryzuje w pełni procesów występujących w przyrodzie. Aby się o tym przekonać, rozważmy następujący przykład. Wyobraźmy sobie układ fizyczny składający się z dwóch podukładów 1 i 2, o energiach wewnętrznych i temperaturach odpowiednio U_1, T_1 i U_2, T_2 . Niech między tymi podukładami znajduje się ścianka przewodząca ciepło. Z doświadczenia wiemy, że układ taki znajduje się w stanie równowagi, o ile $T_1 = T_2$. Jeżeli tak nie jest, to z układu o wyższej temperaturze przepływa ciepło do układu o niższej temperaturze, aż do momentu wyrównania się temperatur. Zgodnie z pierwszą zasadą każdy proces, dla którego zachodzi równość (1), jest możliwy. Również taki, w którym ciepło przepływa w kierunku przeciwnym niż ten, o którym wspomnieliśmy powyżej. Wynika z tego, że pierwsza zasada wymaga uzupełnienia. Zadanie to spełnia druga zasada termodynamiki.

Istnieje wiele równoważnych sformułowań drugiej zasady termodynamiki. Właściwie to już podaliśmy jedno z nich. Mianowicie, jest to twierdzenie dotyczące kierunku przepływu ciepła. Sformułowanie to podane po raz pierwszy przez Clausiusa jest bardzo poglądowe, jednakże droga prowadząca od niego do wniosków o charakterze ogólnym jest dość zawiła. Omówimy teraz inne sformułowanie drugiej zasady termodynamiki, które przybiera postać zasady



$T_1 > T_2$

$$\frac{1}{\text{crown}} = ?$$

ekstremalnej. Brzmi ono następująco: „Istnieje addytywna funkcja stanu S zwana entropią określona przez związek

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v = \frac{1}{T} \quad \text{i} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_u = \frac{p}{T}$$

która osiąga wartość maksymalną w stanie równowagi”.

Symbol $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v$ oznacza pochodną funkcji S (dwa zmiennych) względem U .

Wyrażenie „osiąga wartość maksymalną” wymaga wyjaśnienia.

Rozważmy izolowany układ fizyczny składający się z wielu podukładów, z których każdy znajduje się w stanie równowagi. W ogólności stan całego układu nie jest stanem równowagi, o czym mogliśmy się przekonać przy rozpatrywaniu przykładu dotyczącego przepływu ciepła. Mimo to dla takiego stanu możemy określić każdą z rozpatrywanych wielkości, jeśli ma ona własność addytywności. Nie jesteśmy w stanie określić temperatury, gdyż może być ona różna w różnych podukładach, ale możemy określić np. energię wewnętrzną. Dotyczy to także entropii zgodnie z jej postulowaną addytywnością. Możemy zatem porównywać wartość entropii w stanie, w którym tylko podukłady są w stanach równowagi, z jej wartością, gdy cały układ jest w równowadze. Wyrażenie „osiąga wartość maksymalną” odnosi się do tego typu porównania.

Wykażemy teraz, że sformułowana przez nas zasada jest zgodna z doświadczeniem.

Rozpatrzymy ponownie układ przedstawiony na rysunku. Przyjmijmy, że przegroda jest nieruchoma. Zatem objętości podukładów 1 i 2 są ustalone. Ponieważ cały układ jest izolowany,

$$U_1 + U_2 = U = \text{const.}$$

Możemy rozpatrywać różne podziały energii U pomiędzy układami, ale tylko jeden odpowiada stanowi równowagi. Podziały te można opisać w pełni podając np. tylko wartość U_1 .

Zgodnie z własnością addytywności entropia S całego układu dla danej wartości U_1 jest równa

$$S(U_1) = S_1(U_1) + S_2(U - U_1),$$

gdzie $S_i(x)$ oznacza entropię i -tego podukładu o energii wewnętrznej x . Jeżeli w stanie równowagi osiąga ona wartość maksymalną, to (traktujemy S jako funkcję jednej zmiennej U):

$$0 = \frac{dS}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} + \frac{dS_2}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} - \frac{dS_2}{dU_2}, \quad \text{czyli}$$

$$(4) \quad \frac{dS_1}{dU_1} = \frac{dS_2}{dU_2}.$$

Przypomnijmy, że równowaga zostanie osiągnięta, gdy $T_1 = T_2$. Widzimy zatem, że pochodna entropii S względem energii wewnętrznej U (przy ustalonej objętości) ma własność analogiczną do temperatury. Przyjmijmy

$$(5) \quad \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

(dlaczego $1/T$, a nie T wyjaśni się za chwilę). Warunek (4) jest warunkiem na ekstremum entropii. Sprawdźmy, że przy przyjęciu związku (5) jest to maksimum. W tym celu wyliczmy zmianę entropii ΔS przy nieznacznym odchyleniu od stanu równowagi. Możemy napisać

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{dS_1}{dU_1} \Delta U_1 + \frac{dS_2}{dU_2} \Delta U_2 = \frac{1}{T_1} \Delta U_1 + \frac{1}{T_2} \Delta U_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Delta U_1.$$

gdź $\Delta U_1 = -\Delta U_2$.

Jeżeli $\Delta U_1 > 0$, to zgodnie z doświadczeniem $T_1 > T_2$ i $\Delta S < 0$, jeżeli zaś $\Delta U_1 < 0$, to $T_1 < T_2$ i również $\Delta S < 0$. Widzimy zatem, że rzeczywiście entropia osiąga maksimum w stanie równowagi (gdybyśmy przyjęli, że $\frac{\partial S}{\partial U} = T$ otrzymalibyśmy minimum). Zwróćmy

jeszcze uwagę, że zamiast T mogliśmy w powyższych wzorach podstawić dowolną rosnącą funkcję T . Zmieniłoby się wtedy jedynie funkcyjną zależność entropii od temperatury. Sama entropia nie jest bowiem określona jednoznacznie przez własność addytywności oraz

maksymalności. Bardziej istotny jest natomiast fakt, że np. $\frac{\partial S}{\partial U}$ zależy jedynie od temperatury.

Przeprowadzenie analogicznego rozumowania w przypadku układu składającego się z dwóch podukładów przedzielonych ruchomym tłokiem pozostawiamy Czytelnikowi. Okazuje się wtedy,

że pochodna $\frac{\partial S}{\partial V}$ ma własności analogiczne do ciśnienia i przyjmujemy, że jest równa $\frac{p}{T}$.

Przytoczone sformułowanie II zasady termodynamiki jest bardzo wygodnym punktem startowym do wyprowadzenia szeregu wniosków natury ogólnej. Warto również wspomnieć, że odgrywa ono ważną rolę przy wytłumaczeniu praw termodynamiki w ramach fizyki statystycznej.



elekcja?



Rozwiązanie zadania M 167.

Niech B' będzie obrazem punktu B w symetrii względem prostej k , X zaś dowolnym jej punktem. Mamy $|AX - BX| = |AX - B'X| \leq AB'$ i równość zachodzi tu tylko w przypadku, gdy punkty X , B' i A są współliniowe. Tak więc szukanym punktem jest punkt X_0 przecięcia prostych AB' i k .

Jeżeli prosta AB' jest równoległa do k , to zadanie nie ma rozwiązania, jeżeli zaś punkty A i B są symetryczne względem k (tzn. $B' = A$), to k jest symetralną odcinka AB i wobec tego dla każdego jej punktu X zachodzi równość $AX - BX = 0$.

