

شناسنامه

The Feynman Lectures on Physics, Vol. 1, Ch. 45

درسنامه‌های فیزیک فاینمن، جلد ۱، فصل ۴۵

مترجم: مسعود هاشمی

ویراستار: مریم بهرامی

حروف‌چین: زهرا کاویان

نسخه‌ی ۱۰۰ تاپستان ۱۳۹۹

حلقه‌ی مترجمان ژرفا

این اثر با کسب مجوز از ناشر بین‌المللی به منظور انتشار رایگان نسخه‌ی الکترونیکی آن تهیه شده است و حق نشر آن برای انجمن علمی ژرفا مستقر در دانشگاه صنعتی شریف محفوظ می‌باشد. ایرادات این نسخه را با ما در میان بگذارید و در پیشبرد این پروژه‌ی عام‌المنفعه مشارکت کنید. برای دریافت ترجمه‌ی دیگر فصل‌های این کتاب به وبسایت ژرفا مراجعه کنید.

www.Zharfa90.ir

این صفحه از قصد خالی گذاشته شده است.

فصل ۴۵

تشریح ترمودینامیک^۱

۱.۴۵ انرژی درونی^۲

وقتی می‌خواهیم ترمودینامیک را به کار ببریم، مبحثی نسبتاً دشوار و پیچیده است و برای ما مناسب نیست در این دوره خیلی وارد کاربردهای آن شویم. البته مبحث ترمودینامیک برای مهندسان و شیمی‌دانان بسیار اهمیت دارد و کسانی که به این مبحث علاقه مند هستند، می‌توانند کاربردهای آن را در شیمی فیزیک یا ترمودینامیک مهندسی یاد بگیرند. همچنین کتاب‌های مرجع معادلات خوبی مانند گرما و ترمودینامیک زیمانسکی^۳ وجود دارد که انسان می‌تواند در مورد این مبحث بیشتر بیاموزد. در ویرایش چهاردهم دایره المعارف بریتانیکا^۴ می‌توان مقالاتی عالی در مورد ترمودینامیک و ترموشیمی، و در مقالات شیمی بخش‌هایی در مورد شیمی فیزیک، تبخیر^۵، میعان^۶ گازها و غیره پیدا کرد.

مبحث ترمودینامیک پیچیده است، زیرا روش‌های مختلف بسیاری برای توصیف یک شیء وجود دارد. اگر بخواهیم عملکرد یک نوع گاز را توصیف کنیم، می‌توانیم بگوییم که فشار بستگی به دما و حجم دارد، یا می‌توانیم بگوییم که حجم بستگی به دما و فشار دارد. یا در مورد انرژی درونی U ، ممکن است بگوییم که به دما و حجم بستگی دارد، اگر اینها متغیرهایی باشند که ما انتخاب کرده‌ایم؛ اما همچنین ممکن است بگوییم که به دما و فشار بستگی دارد، یا فشار و حجم و به همین ترتیب. در فصل گذشته در مورد تابع دیگری از دما و حجم، به نام آنتروپی^۷ S بحث کردیم؛ و البته می‌توانیم از این متغیرها هر تعداد که دوست داریم توابع دیگری بسازیم؛ برای مثال $U - TS$ تابعی از دما و حجم است. بنابراین تعداد زیادی کمیت‌های متفاوت داریم که می‌توانند به صورت توابعی از انواع ترکیب‌های مختلف متغیرها باشند.

¹Thermodynamics

²Internal energy

³Zemansky

⁴Encyclopedia Britannica

⁵vaporization

⁶liquefaction

⁷entropy

برای حفظ سادگی بحث در این فصل، باید از ابتدا برای استفاده از دما و حجم به عنوان متغیرهای مستقل تصمیم بگیریم. شیمیدانان از دما و فشار استفاده می‌کنند، زیرا برای اندازه‌گیری و کنترل در آزمایش‌های شیمیایی آسان‌تر هستند، اما ما در طول این فصل باید از دما و حجم استفاده کنیم، جز در یک موقعیت که در آن خواهیم دید چگونه باید تبدیل به سیستم متغیرهای شیمیادانان را انجام دهیم.

پس اولاً فقط یک سیستم از متغیرهای مستقل را در نظر می‌گیریم: دما و حجم. ثانیاً، فقط در مورد دو تابع وابسته یعنی انرژی درونی و فشار بحث خواهیم کرد. تمام توابع دیگر می‌توانند از اینها مشتق شوند، بنابراین لازم نیست که آنها را مورد بحث قرار دهیم. با وجود این محدودسازی‌ها، ترمودینامیک باز هم یک مبحث به نسبت دشوار است، اما کاملاً دست نیافتنی نیست!

ابتدا مقداری ریاضیات را مرور خواهیم کرد. اگر یک کمیت تابعی از دو متغیر باشد، باید در مورد ایده‌ی مشتق این کمیت، کمی دقیق‌تر از موردی که فقط یک متغیر وجود دارد، فکر کرد. منظور ما از مشتق فشار نسبت به دما چیست؟ تغییر فشار همراه با تغییری در دما؛ که البته تا حدودی بستگی به این دارد که چه بر سر حجم می‌آید زمانی که T در حال تغییر است. قبل از اینکه مفهوم مشتق نسبت به T معنای دقیق داشته باشد، باید تغییر در V را مشخص کنیم. برای مثال، ممکن است از آهنگ تغییر P نسبت به T زمانی که V ثابت نگه داشته شده است، بپرسیم. این نسبت همان مشتق معمولی است که معمولاً به صورت dP/dT می‌نویسیم. ما به طور معمول از نماد مخصوص $\partial P/\partial T$ استفاده می‌کنیم، تا به یاد داشته باشیم که P علاوه بر T به متغیر دیگر V نیز بستگی دارد، و اینکه این متغیر دیگر، ثابت نگه داشته می‌شود. ما نه تنها از نماد برای توجه به این واقعیت که متغیر دیگر ثابت نگه داشته می‌شود استفاده خواهیم کرد، بلکه همچنین متغیری را که ثابت نگه داشته می‌شود بصورت شاخص پایین $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ می‌نویسیم. از آنجا که ما فقط دو متغیر مستقل داریم، این علامت زائد است، اما به ما کمک خواهد کرد که حواسمان را در انبوه مشتقات جزئی ترمودینامیکی حفظ کنیم.

فرض می‌کنیم که تابع $f(x, y)$ به دو متغیر مستقل x و y بستگی دارد. منظور ما از $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ به سادگی، مشتق عادی است که به روش معمولی به دست آمده است، اگر y را به عنوان یک ثابت در نظر بگیریم:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}.$$

به طور مشابه، تعریف می‌کنیم:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y}.$$

برای مثال، اگر $f(x, y) = x^2 + yx$ ، آنگاه $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2x + y$ و $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = x$. می‌توانیم این ایده را به مشتقات بالاتر تعمیم دهیم: $\partial^2 f/\partial y^2$ یا $\partial^2 f/\partial y \partial x$. نماد اخیر نشان می‌دهد که ابتدا با ثابت

فرض کردن y ، از f نسبت به x مشتق می‌گیریم، سپس با ثابت در نظر گرفتن x از نتیجه نسبت به y مشتق می‌گیریم. ترتیب واقعی مشتق‌گیری بی‌اهمیت است: $\partial^2 f / \partial x \partial y = \partial^2 f / \partial y \partial x$. ما نیاز به محاسبه Δf در $f(x, y)$ زمانی که x به $x + \Delta x$ و y به $y + \Delta y$ تغییر می‌کند، داریم. در تمام موارد زیر فرض می‌کنیم Δx و Δy بی‌نهایت کوچک هستند:

$$\begin{aligned} \Delta f &= f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y) \\ &= \underbrace{f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y + \Delta y)}_{\Delta x \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y} + \underbrace{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}_{\Delta y \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x} \end{aligned} \quad (1.45)$$

معادله‌ی آخر رابطه‌ای اساسی است که Δf را برحسب Δx و Δy بیان می‌کند. به عنوان مثال برای استفاده از این رابطه، بگذارید تغییر در انرژی درونی $U(T, V)$ را وقتی دما از T به $T + \Delta T$ و حجم از V به $V + \Delta V$ تغییر می‌کند محاسبه کنیم. با استفاده از معادله‌ی (۱.۴۵)، می‌نویسیم:

$$\Delta U = \Delta T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \Delta V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T. \quad (2.45)$$

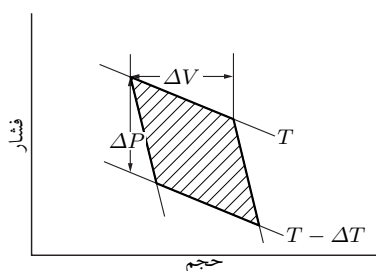
در فصل گذشته ما یک عبارت دیگر برای تغییر ΔU در انرژی درونی هنگامی که مقدار گرمای ΔQ به گاز اضافه می‌شود پیدا کردیم:

$$\Delta U = \Delta Q - P \Delta V. \quad (3.45)$$

با مقایسه‌ی معادلات (۲.۴۵) و (۳.۴۵)، ممکن است ابتدا به نظر رسد $P = -(\partial U / \partial V)_T$ ، اما این درست نیست. برای به دست آوردن رابطه صحیح، ابتدا فرض می‌کنیم در حالی که حجم را ثابت نگه می‌داریم، مقدار گرمای ΔQ را به گاز اضافه می‌کنیم، به طوری که $\Delta V = 0$. با $\Delta V = 0$ معادله‌ی (۳.۴۵) به ما می‌گوید که $\Delta U = \Delta Q$ و معادله‌ی (۲.۴۵) می‌گوید $\Delta U = (\Delta U / \Delta T)_V \Delta T$ ، به طوری که $(\Delta U / \Delta T)_V = \Delta Q / \Delta T$ نسبت $\Delta Q / \Delta T$ ، مقدار گرمایی که باید به یک ماده با ثابت نگه داشتن حجم، داده شود تا دما به اندازه‌ی یک درجه تغییر کند، گرمای ویژه^۸ در حجم ثابت نامیده می‌شود و با نماد C_V نشان داده می‌شود. با این استدلال نشان داده‌ایم که:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V. \quad (4.45)$$

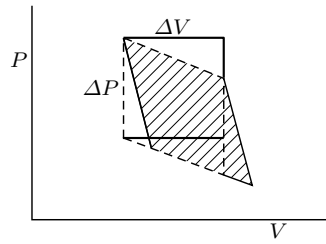
^۸specific heat



۱.۴۵. نمودار فشار-حجم برای چرخه‌ی کارنو. منحنی‌های مشخص شده با T و $T - \Delta T$ خطوط هم‌دما و منحنی‌های با شیب بیشتر خطوط بی‌دررو هستند. ΔV تغییر حجم است زمانی که گرمای ΔQ در دمای ثابت T به گاز اضافه شده است. ΔP تغییر فشار در حجم ثابت است وقتی دمای گاز از T به $T - \Delta T$ تغییر یافته است.

حالا بیایید دوباره مقدار گرمای ΔQ را به گاز اضافه کنیم، اما این بار T را ثابت نگه می‌داریم و اجازه می‌دهیم حجم به اندازه‌ی ΔV تغییر کند. تجزیه و تحلیل در این مورد پیچیده‌تر است، اما می‌توانیم ΔU را با استدلال کارنو محاسبه کنیم، یعنی استفاده از چرخه‌ی کارنو^۹ که در فصل گذشته معرفی کردیم. نمودار فشار-حجم برای چرخه‌ی کارنو در شکل ۱.۴۵ نشان داده شده است. همانطور که قبلاً نشان داده‌ایم، مقدار کل کار انجام شده توسط گاز در چرخه‌ی برگشت پذیر^{۱۰} برابر است با $\Delta Q(\Delta T/T)$ ، که ΔQ مقدار انرژی گرمایی اضافه شده به گاز است زمانی که گاز به طور هم‌دما در دمای T از حجم V تا $V + \Delta V$ منبسط می‌شود، و $T - \Delta T$ دمای پایانی است که گاز هنگام منبسط شدن به صورت بی‌دررو روی ضلع دوم چرخه به آن می‌رسد. اکنون نشان خواهیم داد که این کار انجام شده نیز توسط مساحت سطح هاشورخورده در شکل ۱.۴۵ داده می‌شود. در هر شرایط، کار انجام شده توسط گاز برابر است با $\int P dV$ که مثبت است وقتی گاز منبسط می‌شود و منفی است هنگامی که گاز متراکم شده است. اگر P را برحسب V ترسیم کنیم، تغییرات P و V با استفاده از منحنی‌ای نشان داده می‌شود که مقدار P را متناظر با هر مقدار خاصی از V به دست می‌دهد. وقتی حجم از یک مقدار به مقدار دیگری تغییر می‌کند، کار انجام شده توسط گاز، انتگرال $\int P dV$ ، مساحت زیر منحنی وصل‌کننده‌ی مقادیر اولیه و نهایی V است. هنگامی که این ایده را به چرخه‌ی کارنو اعمال کنیم، می‌بینیم همانطور که چرخه را دور می‌زنیم، با توجه به علامت کار انجام شده توسط گاز، کار خالص انجام شده توسط گاز دقیقاً مساحت سطح هاشورخورده در شکل ۱.۴۵ است. اکنون می‌خواهیم مساحت سطح هاشورخورده را به روش هندسی ارزیابی کنیم. چرخه‌ای که در شکل ۱.۴۵ استفاده کرده‌ایم از آنچه که در فصل قبلی استفاده کردیم از این نظر متفاوت است که اکنون فرض می‌کنیم ΔT و ΔQ بی‌نهایت کوچک هستند. ما بین خطوط بی‌دررو^{۱۱} و خطوط هم‌دما^{۱۲} که بسیار به هم نزدیک هستند در حال کار هستیم. در شکل ۱.۴۵، شکل نشان داده شده توسط خطوط پرننگ وقتی ΔT و ΔQ به صفر نزدیک می‌شوند، به متوازی الاضلاع نزدیک می‌شود. مساحت این متوازی‌الاضلاع دقیقاً $\Delta V \Delta P$ است، که ΔV تغییر در حجم است هنگامی که انرژی ΔQ در دمای ثابت به گاز افزوده می‌شود، و ΔP تغییر در فشار است هنگامی که دما در حجم ثابت به اندازه‌ی ΔT تغییر می‌کند. با تشخیص اینکه

^۹Carnot cycle^{۱۰}reversible^{۱۱}adiabatic^{۱۲}isothermal



۲.۴۵. مساحت سطح هاشورخورده = مساحت احاطه شده توسط خط چین ها = مساحت مستطیل $\Delta V \Delta P$

مساحت سطح هاشورخورده در شکل ۱.۴۵ برابر است با مساحتی که توسط خطوط نقطه‌چین در شکل ۲.۴۵ احاطه شده‌است، به راحتی می‌توان نشان داد که مساحت سطح هاشورخورده توسط $\Delta V \Delta P$ داده شده‌است. این مساحت به نوبه‌ی خود فقط به اندازه‌ی اضافه کردن و کاستن مساحت‌های مثلث‌های برابر در شکل ۲.۴۵، از مستطیل محدود شده توسط ΔP و ΔV متفاوت است. اکنون بیاید نتایج مباحثی را که تاکنون انجام داده‌ایم خلاصه کنیم:

$$\left. \begin{array}{l} \text{یا} \\ \frac{\Delta T}{T} \cdot (\text{گرمای مورد نیاز برای تغییر } V \text{ به اندازه } \Delta V \text{ در } T \text{ ثابت}) \\ = \Delta V \cdot (\text{تغییر در } P \text{ وقتی } T \text{ به اندازه } \Delta T \text{ تغییر می‌کند}) \\ \text{یا} \\ T = T(\partial P / \partial T)_V \cdot (\text{گرمای مورد نیاز برای تغییر } V \text{ به اندازه } \Delta V) \end{array} \right\} \quad (۵.۴۵)$$

معادله‌ی (۵.۴۵) نتیجه‌ی اساسی استدلال کارنو را بیان می‌کند. تمام ترمودینامیک را می‌توان از معادله‌ی (۵.۴۵) و قانون اول، که در معادله‌ی (۵.۴۵) بیان شده‌است، محاسبه کرد. معادله‌ی (۵.۴۵) در اصل قانون دوم است، اگر چه این معادله در ابتدا توسط کارنو در شکل کمی متفاوت استنتاج شد، چون او از تعریف ما از دما استفاده نکرده‌است.

اکنون می‌توانیم $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ را محاسبه کنیم. اگر حجم را به اندازه‌ی ΔV تغییر دهیم، انرژی درونی U چه اندازه تغییر می‌کند؟ اولاً، U تغییر می‌کند زیرا گرما وارد شده‌است و ثانیاً، U تغییر می‌کند به دلیل اینکه کار انجام شده‌است. باتوجه به معادله‌ی (۵.۴۵) گرما وارد شده برابرست با:

$$\Delta Q = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V,$$

و کار انجام شده بر روی ماده $-P \Delta V$ است. بنابراین، تغییر ΔU در انرژی درونی دو بخش دارد:

¹³internal energy

$$\Delta U = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V - P \Delta V. \quad (۶.۴۵)$$

با تقسیم دو طرف بر ΔV ، آهنگ^{۱۴} تغییر U با V در دمای ثابت T را پیدا می‌کنیم:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P. \quad (۷.۴۵)$$

در ترمودینامیک مورد بحث ما، که در آن T و V تنها متغیرها و P و U تنها توابع هستند، معادلات (۳.۴۵) و (۷.۴۵) معادلات اساسی‌ای هستند که تمام نتایج این مبحث را می‌توان از آنها به دست آورد.

۲.۴۵ کاربردها

اکنون بیایید راجع به معنای معادله‌ی (۷.۴۵) بحث کنیم و ببینیم چرا به سوالاتی که در فصل گذشته طرح کردیم، پاسخ می‌دهد. ما مسئله زیر را در نظر گرفتیم: در نظریه‌ی جنبشی، واضح است که افزایش دما، به دلیل بمباران اتم‌ها بر روی یک پیستون، منجر به افزایش فشار می‌شود. به همین دلیل فیزیکی، زمانی که ما اجازه می‌دهیم پیستون به عقب برگردد، گرما از گاز بیرون کشیده می‌شود؛ به منظور حفظ دمای ثابت، گرما باید مجدداً بازگردانده شود. وقتی گاز سرد می‌شود، منبسط می‌گردد و زمانی که گرم می‌شود، فشار افزایش می‌یابد. باید بین این دو پدیده ارتباطی وجود داشته باشد و این ارتباط به صراحت در معادله‌ی (۷.۴۵) داده شده است. اگر ما حجم را ثابت نگه داریم و دما را افزایش دهیم، فشار با آهنگ $(\partial P / \partial T)_V$ افزایش می‌یابد. این مرتبط با این واقعیت است: اگر ما حجم را افزایش دهیم، گاز سرد می‌شود مگر اینکه مقداری گرما وارد کنیم تا دما ثابت بماند، و $(\partial U / \partial V)_T$ مقدار گرمایی را که لازم داریم تا دما ثابت بماند، به ما می‌دهد. معادله‌ی (۷.۴۵) رابطه‌ی اساسی بین این دو اثر را بیان می‌کند. این همان چیزی است که وعده دادیم هنگامی که به قوانین ترمودینامیک رسیدیم پیدا خواهیم کرد. بدون دانستن سازوکار داخلی گاز و تنها با دانستن اینکه ما نمی‌توانیم حرکت دائمی نوع دوم ایجاد کنیم، می‌توانیم ارتباط بین مقدار گرمای مورد نیاز برای آنکه دما طی انبساط گاز ثابت بماند و تغییر فشار وقتی گاز در حجم ثابت گرم می‌شود، را استنتاج کنیم!

اکنون که نتیجه‌ای را که برای یک گاز می‌خواستیم داریم، بیایید یک نوار لاستیکی را در نظر بگیریم. هنگامی که نوار لاستیکی را می‌کشیم، پی می‌بریم که دمای آن افزایش می‌یابد و هنگامی که نوار لاستیکی را گرم می‌کنیم، متوجه می‌شویم که خود را می‌کشد. معادله‌ای که رابطه‌ای مشابه را برای یک نوار لاستیکی می‌دهد همانطور که معادله‌ی (۳.۴۵) برای گاز می‌دهد، کدام است؟ برای نوار لاستیکی وضعیت چیزی شبیه

¹⁴rate

به این خواهد بود: وقتی گرمای ΔQ وارد شود، انرژی درونی به اندازه‌ی ΔU تغییر کرده و مقداری کار انجام شده است.

تنها تفاوت، این خواهد بود که کار انجام شده توسط نوار لاستیکی به جای $P\Delta V$ ، $-F\Delta L$ است، که F نیروی وارد بر نوار و L طول نوار است. نیروی F تابعی از دما و طول نوار است. با قراردادن $-F\Delta L$ به جای $P\Delta V$ در معادله (۳.۴۵) خواهیم داشت:

$$\Delta U = \Delta Q + F \Delta L. \quad (۸.۴۵)$$

با مقایسه‌ی معادلات (۳.۴۵) و (۸.۴۵)، می‌بینیم که معادله‌ی نوار لاستیکی با جایگزینی صرف یک حرف به جای حرف دیگر به دست می‌آید. علاوه بر این، اگر ما L را جایگزین V و $-F$ را جایگزین P کنیم، تمام بحث ما در مورد چرخه‌ی کارنو به نوار لاستیکی اعمال می‌شود. برای مثال بلافاصله می‌توانیم نتیجه بگیریم که گرمای ΔQ مورد نیاز برای تغییر طول به اندازه‌ی ΔL توسط معادله (۵.۴۵) داده می‌شود: $\Delta Q = -T(\partial F/\partial T)_L \Delta L$. این معادله به ما می‌گوید که اگر طول نوار لاستیکی را ثابت نگه داشته و نوار را گرم کنیم، می‌توانیم مقدار افزایش نیرو را برحسب گرمای مورد نیاز برای ثابت نگه داشتن دما، زمانی که نوار کمی شل شده است محاسبه کنیم. بنابراین می‌بینیم که معادله‌ای یکسان هم بر گاز و هم بر نوار لاستیکی اعمال می‌شود. درحقیقت، اگر کسی بتواند $\Delta U = \Delta Q + A\Delta B$ را بنویسد، که A و B نشان دهنده‌ی کمیت‌های مختلف نیرو و طول، فشار و حجم، و غیره می‌باشند؛ می‌تواند نتایج حاصل برای گاز را با قرار دادن A و B به جای $-P$ و V اعمال نماید. برای مثال، اختلاف پتانسیل الکتریکی یا «ولتاژ» E در یک باتری و بار ΔZ را که از طریق یک باتری حرکت می‌کند در نظر بگیرید. می‌دانیم که کار انجام شده در یک سلول الکتریکی برگشت پذیر، مانند یک باتری انبارشی^{۱۵}، $E\Delta Z$ است (چون ما عبارت $P\Delta V$ را در کار داخل نمی‌کنیم، نیاز داریم که باتری مان حجم ثابتی را نگه داشته باشد). اجازه دهید ببینیم ترمودینامیک در مورد عملکرد یک باتری چه چیزی می‌تواند به ما بگوید. اگر E را بجای P و Z را بجای V در معادله‌ی (۶.۴۵) جایگزین کنیم، بدست می‌آوریم:

$$\frac{\Delta U}{\Delta Z} = T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_Z - E. \quad (۹.۴۵)$$

معادله‌ی (۹.۴۵) می‌گوید که انرژی درونی U زمانی که بار ΔZ از میان سلول حرکت می‌کند تغییر می‌کند. چرا $\Delta U/\Delta Z$ صرفاً ولتاژ E باتری نیست؟ (پاسخ این است که هنگامی که بار از میان سلول حرکت می‌کند، باتری واقعی گرم می‌شود. انرژی درونی باتری تغییر می‌کند، اولاً به دلیل اینکه باتری مقداری کار روی مدار بیرونی انجام می‌دهد و ثانیاً به دلیل اینکه باتری گرم شده است.) نکته قابل توجه این است که بخش دوم

¹⁵storage battery

می‌تواند مجدداً برحسب نحوه‌ی تغییر ولتاژ باتری با دما بیان شود. اتفاقاً، هنگامی که بار از میان سلول حرکت می‌کند، واکنش های شیمیایی رخ می‌دهد، و معادله‌ی (۹.۴۵) روشی عالی برای اندازه‌گیری مقدار انرژی مورد نیاز برای ایجاد یک واکنش شیمیایی را پیشنهاد می‌دهد. تمام آنچه که ما باید انجام دهیم ساخت سلولی است که روی واکنش اثر می‌گذارد، ولتاژ را اندازه می‌گیرد، و مقدار تغییر ولتاژ با دما را زمانی که هیچ باری از باتری بیرون نمی‌کشیم اندازه بگیرد!

اکنون فرض می‌کنیم که می‌توان حجم باتری را ثابت نگه داشت، چون زمانی که کار انجام شده توسط باتری را برابر $E\Delta Z$ قرار دادیم، عبارت $P\Delta V$ را حذف کردیم. معلوم می‌شود که از لحاظ فنی ثابت نگه داشتن حجم کاملاً دشوار است. ساده‌تر این است که سلول را در فشار جو ثابت، نگه داریم. به همین دلیل، شیمیدانان هیچ یک از معادلاتی را که در بالا نوشته ایم دوست ندارند: آنها معادلاتی را که عملکرد تحت فشار ثابت را توصیف می‌کنند، ترجیح می‌دهند. ما در ابتدای این فصل استفاده از T و V را به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب کردیم. شیمیدانان P و T را ترجیح می‌دهند و ما اکنون بررسی خواهیم کرد چگونه نتایجی که تاکنون به دست آورده‌ایم می‌تواند به سیستم متغیرهای شیمیدانان منتقل شود. به یاد داشته باشید که در مرحله‌ی بعدی ممکن است به راحتی سردرگمی رخ دهد زیرا T و V را با T و P جابه‌جا کرده‌ایم. ما در معادله‌ی (۳.۴۵) با $\Delta U = \Delta Q - P\Delta V$ شروع کردیم که $P\Delta V$ ممکن است با $E\Delta Z$ یا $A\Delta B$ جایگزین شود. اگر به طریقی بتوانیم عبارت آخر، $P\Delta V$ ، را با $V\Delta P$ جایگزین کنیم، پس P و V را تعویض کرده‌ایم، و شیمیدانان خوشحال خواهند شد. خوب، یک انسان باهوش متوجه می‌شود که مشتق حاصل ضرب PV برابر است با $d(PV) = PdV + VdP$ ، و اگر این معادله را به معادله‌ی (۳.۴۵) اضافه کنیم، به دست می‌آوریم:

$$\begin{aligned}\Delta(PV) &= P\Delta V + V\Delta P \\ \Delta U &= \Delta Q - P\Delta V \\ \hline \Delta(U + PV) &= \Delta Q + V\Delta P\end{aligned}$$

برای اینکه نتیجه مانند معادله‌ی (۳.۴۵) به نظر برسد، $U + PV$ را چیز جدیدی تعریف می‌کنیم که آنتالپی^{۱۶}، H ، نامیده می‌شود و می‌نویسیم $\Delta H = \Delta Q + V\Delta P$.
اکنون آماده هستیم که نتایج مان را با قواعد زیر به زبان شیمیدانان تبدیل کنیم: UH ، $P - V$ ، VP .
به عنوان مثال، رابطه‌ی اساسی که شیمیدانان به جای معادله‌ی (۷.۴۵) استفاده می‌کنند عبارت است از:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V.$$

¹⁶enthalpy

اکنون باید روشن شده باشد که چگونه یک متغیر به متغیرهای T و P شیمیادانان تبدیل می‌شود. حال به متغیرهای اصلی مان برمی‌گردیم: برای بقیه ی این فصل، T و V متغیرهای مستقل هستند. اکنون اجازه دهید نتایجی را که به دست آورده‌ایم، به تعدادی از موقعیت‌های فیزیکی اعمال کنیم. ابتدا گاز ایده آل را در نظر بگیرید. از نظریه‌ی جنبشی می‌دانیم که انرژی درونی گاز فقط به حرکت مولکول‌ها و تعداد آن‌ها بستگی دارد. انرژی درونی به T بستگی دارد، اما به V نه. اگر V را تغییر بدهیم، اما T را ثابت نگه داریم، U تغییر نمی‌کند. بنابراین $(\partial U/\partial V)_T = 0$ ، و معادله‌ی (۷.۴۵) به ما می‌گوید که برای گاز ایده آل:

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = 0. \quad (10.45)$$

معادله‌ی (۱۰.۴۵) معادله‌ی دیفرانسیلی است که می‌تواند به ما چیزی درباره‌ی P بگوید. ما مشتقات جزئی را به روش زیر حساب می‌کنیم: چون این مشتق جزئی در V ثابت است، آن را با یک مشتق عادی جایگزین می‌کنیم و برای یادآوری، به طور صریح می‌نویسیم « V ثابت». پس معادله‌ی (۱۰.۴۵) می‌شود:

$$T \frac{\Delta P}{\Delta T} - P = 0; \quad V \text{ const}, \quad (11.45)$$

که می‌توانیم از آن انتگرال بگیریم تا به دست آوریم:

$$\begin{aligned} \ln P &= \ln T + \text{const}; & V \text{ const}, \\ P &= \text{const} \times T; & V \text{ const}. \end{aligned} \quad (12.45)$$

می‌دانیم که برای یک گاز ایده آل فشار به ازای هر مول برابر است با:

$$P = \frac{RT}{V}, \quad (13.45)$$

که چون V و R ثابت هستند با (۱۲.۴۵) سازگار است. چرا ما زحمت انجام این محاسبه را به خود می‌دهیم، اگر از قبل نتایج را می‌دانستیم؟ زیرا از دو تعریف مستقل دما استفاده کرده‌ایم! در یک مرحله فرض کردیم که انرژی جنبشی مولکول‌ها متناسب با دما است، فرضی که یک مقیاس دما را تعریف می‌کند و آن را مقیاس گاز ایده آل خواهیم نامید. در معادله‌ی (۱۳.۴۵) بر اساس مقیاس گاز است. ما همچنین دماهایی را که در مقیاس گاز اندازه‌گیری می‌شوند دماهای جنبشی^{۱۷} می‌نامیم. بعداً، دما را به روش دوم که

¹⁷kinetic temperatures

کاملاً مستقل از هر ماده است، تعریف می‌کنیم. از استدلال‌های مبتنی بر قانون دوم، ما چیزی را که ممکن است «دمای مطلق ترمودینامیکی اصلی»^{۱۸} T بنامیم تعریف کردیم، همان T که در معادله‌ی (۱۲.۴۵) ظاهر می‌شود. آنچه که ما در اینجا ثابت کردیم این است که فشار یک گاز ایده آل - گازی که انرژی درونی آن به حجم وابسته نیست - متناسب با دمای مطلق ترمودینامیکی اصلی است. ما همچنین می‌دانیم که فشار متناسب با دمای اندازه‌گیری شده در مقیاس گاز است. بنابراین می‌توانیم نتیجه بگیریم که دمای جنبشی متناسب با «دمای مطلق ترمودینامیکی اصلی» است. این البته بدان معنی است که اگر ما هشیار باشیم می‌توانیم دو مقیاس را با هم مطابقت دهیم. در این مثال، حداقل این دو مقیاس طوری انتخاب شده‌اند که منطبق شوند، یعنی ثابت تناسب طوری انتخاب شده که ۱ باشد. اغلب اوقات انسان برای خودش سختی را انتخاب می‌کند، اما در این مورد آنها را برابر قرار داده‌است!

۳.۴۵ معادله‌ی کلاؤسیوس - کلاپرون^{۱۹}

تبخیر مایع کاربرد دیگری از نتایجی است که استنتاج کرده‌ایم. فرض کنید مقداری مایع در یک سیلندر داریم، به طوری که می‌توانیم آن را با فشار دادن پیستون متراکم کنیم و از خودمان می‌پرسیم: «اگر دما را ثابت نگه داریم، فشار چگونه با حجم تغییر می‌کند؟» به عبارت دیگر، می‌خواهیم یک منحنی هم‌دما بر روی نمودار $P - V$ رسم کنیم. ماده‌ی درون سیلندر، گاز ایده آلی نیست که قبلاً در نظر گرفتیم، اکنون ممکن است در فاز^{۲۰} مایع یا بخار باشد یا هر دو فاز ممکن است وجود داشته باشند. اگر فشار کافی اعمال کنیم، ماده به مایع چگالیده می‌شود. حال اگر باز هم سخت‌تر فشار دهیم، حجم بسیار کم تغییر می‌کند و منحنی هم‌دما ما به سرعت با کاهش حجم، بالا می‌رود، همانطور که در سمت چپ شکل ۳.۴۵ نشان داده شده‌است.

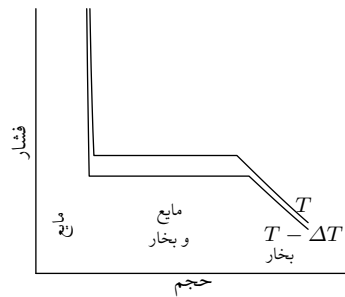
اگر حجم را با بیرون کشیدن پیستون افزایش دهیم، فشار تا زمانی که ما به نقطه‌ای برسیم که در آن مایع شروع به جوشیدن می‌کند کاهش می‌یابد، و سپس بخار شروع به تشکیل شدن می‌کند. اگر پیستون را دورتر بکشیم، تمام آنچه که اتفاق می‌افتد این است که مایع بیشتری تبخیر می‌شود. هنگامی که مقداری مایع و مقداری بخار در سیلندر وجود دارد، این دو فاز در تعادل هستند، مایع تبخیر می‌شود و بخار با همان آهنگ چگالیده می‌شود. اگر فضای بیشتری برای بخار ایجاد کنیم، بخار بیشتری برای حفظ فشار مورد نیاز است، بنابراین کمی مایع دیگر تبخیر می‌شود، اما فشار ثابت باقی می‌ماند.

در قسمت تخت منحنی در شکل ۳.۴۵ فشار تغییر نمی‌کند، و مقدار فشار در اینجا فشار بخار در دمای T نامیده می‌شود. همانطور که به افزایش حجم ادامه می‌دهیم، زمانی پیش می‌آید که مایع بیشتری برای تبخیر وجود ندارد. در این خط اتصال، اگر حجم را بیشتر گسترش دهیم، فشار به همان اندازه‌ی یک گاز معمولی کاهش می‌یابد، همانطور که در سمت راست نمودار $P - V$ نشان داده شده‌است. منحنی پایینی،

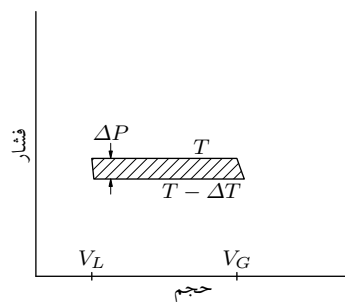
¹⁸grand thermodynamic absolute temperature

¹⁹The Clausius-Clapeyron equation

²⁰phase



۳.۴۵. خطوط هم‌دما برای بخار چگال‌پذیر فشرده‌شده در یک سیلندر. در سمت چپ، ماده در فاز مایع است. در سمت راست، ماده تبخیر شده‌است. در مرکز، مایع و بخار، هر دو، در سیلندر موجود هستند.



۴.۴۵. نمودار فشار-حجم برای چرخه‌ی کارنو با (یک) بخار چگال‌پذیر در سیلندر. در سمت چپ، ماده در حالت مایع است. مقدار گرمای L به دمای T اضافه شده تا مایع بخار شود. با تغییر T به $T - \Delta T$ ، بخار به طور بی‌دررو منبسط می‌شود.

در شکل ۳.۴۵ خط هم‌دما در دمای کمی پایین‌تر $T - \Delta T$ است. فشار در فاز مایع کمی کاهش می‌یابد، زیرا مایع با افزایش دما منبسط می‌شود (برای اکثر مواد، اما نه برای آب در نزدیکی نقطه‌ی انجماد^{۲۱})، و فشار بخار در دمای پایین‌تر، پایین‌تر است. اکنون با اتصال دو خط هم‌دما (مثلاً با خطوط بی‌دررو) در هر دو انتهای قسمت تخت بالایی؛ چرخه‌ای ایجاد خواهیم کرد، همان‌طور که در شکل ۴.۴۵ نشان داده شده‌است. قصد داریم از استدلال کارنو استفاده کنیم، که به ما می‌گوید گرمای اضافه شده به ماده در تغییر آن از مایع به بخار، به کار انجام شده توسط ماده وقتی چرخه را طی می‌کند مرتبط است. اجازه دهید گرمای مورد نیاز برای تبخیر ماده در سیلندر را L بنامیم. مشابه بحثی که درست قبل از معادله‌ی (۵.۴۵) گفته شد، می‌دانیم که کار انجام شده توسط ماده برابر است با $L(\Delta T/T)$. همانند گذشته، کار انجام شده توسط ماده مساحت سطح هاشورخورده است، که تقریباً $\Delta P(V_G - V_L)$ است، اختلاف فشار بخار در دو دمای T و $T - \Delta T$ ، که هر دو حجم در فشار بخار در دمای T اندازه‌گیری شده‌است. با

²¹freezing point

برابر قراردادن این دو عبارت برای سطح مذکور، به دست می‌آوریم $L(\Delta T/T) = \Delta P(V_G - V_L)$ ، یا

$$\frac{L}{T(V_G - V_L)} = (\partial P_{\text{vap}}/\partial T). \quad (14.45)$$

معادله‌ی (۱۴.۴۵) رابطه‌ی بین آهنگ تغییر فشار بخار با دما و مقدار گرمای مورد نیاز برای تبخیر مایع را نشان می‌دهد. این رابطه توسط کارنو استنتاج شد، اما معادله‌ی کلاؤسیوس-کلاپرون نامیده می‌شود. اکنون اجازه دهید معادله‌ی (۱۴.۴۵) را با نتایج حاصل از نظریه‌ی جنبشی مقایسه کنیم. معمولاً V_G خیلی بزرگتر از V_L است. بنابراین $V_G - V_L \approx V_G = RT/P$ در مول. اگر علاوه بر این فرض کنیم که L ثابت است، مستقل از دما - تقریبی نه چندان خوب - پس خواهیم داشت $\partial P/\partial T = L/(RT^2/P)$. پاسخ این معادله دیفرانسیل عبارت است از:

$$P = \text{const} e^{-L/RT}. \quad (15.45)$$

بگذارید این معادله را با تغییر فشاری که با دما رخ می‌دهد و قبلاً از نظریه‌ی جنبشی به دست آوردیم مقایسه کنیم. نظریه‌ی جنبشی، حداقل بطور تقریبی، نشان می‌دهد که احتمالاً تعداد مولکول‌ها^{۲۲} در واحد حجم از بخاری که در بالای یک مایع قرار دارد، عبارت است از:

$$n = \left(\frac{1}{V_a}\right) e^{-(U_G - U_L)/RT}, \quad (16.45)$$

در اینجا عبارت $U_G - U_L$ انرژی درونی در هر مول از گاز منهای انرژی درونی در هر مول از مایع است، یعنی انرژی مورد نیاز برای تبخیر یک مول از مایع. معادله‌ی (۱۵.۴۵) از ترمودینامیک و معادله‌ی (۱۶.۴۵) از نظریه‌ی جنبشی بسیار به هم وابسته هستند زیرا فشار nkT است، اما آنها دقیقاً یکسان نیستند. با این حال اگر به جای $L = \text{const}$ ، فرض کنیم $U_G - U_L = \text{const}$ ؛ معلوم می‌شود که دقیقاً یکسان هستند. اگر فرض کنیم، $U_G - U_L = \text{const}$ مستقل از دما است، در نتیجه استدلالی که منجر به معادله‌ی (۱۵.۴۵) شد، به معادله‌ی (۱۶.۴۵) منتج خواهد شد. چون با تغییر حجم، فشار ثابت است؛ تغییر در انرژی درونی $U_G - U_L$ برابر است با گرمای وارد شده L منهای کار انجام شده $P(V_G - V_L)$ ، به طوری که $L = (U_G + PV_G) - (U_L + PV_L)$. این مقایسه، مزایا و معایب ترمودینامیک را نسبت به نظریه جنبشی نشان می‌دهد: اول از همه، معادله‌ی (۱۴.۴۵) که با استفاده از ترمودینامیک به دست آمده است، دقیق است، در حالی که معادله‌ی (۱۶.۴۵) فقط می‌تواند تقریب زده شود، به عنوان مثال، اگر در شرایطی U تقریباً ثابت باشد و مدل هم درست باشد. دوم، ممکن است ما به درستی درک نکنیم گاز چگونه به مایع تبدیل

²²the possibility, ..., that the number of

می‌شود، با این وجود معادله ی (۱۴.۴۵) درست است، در حالی که (۱۶.۴۵) فقط تقریبی است. سوم، اگر چه بحث ما در مورد گاز در حال چگال شدن به مایع اعمال می‌شود، این استدلال برای هر تغییر حالت دیگر، درست است. برای مثال، تبدیل جامد به مایع همان نوع از منحنی را دارد که در شکل های ۳.۴۵ و ۴.۴۵ نشان داده شده است. با معرفی گرمای نهان^{۲۳} برای ذوب^{۲۴}، $M/mole$ ، فرمول مشابه با معادله ی (۱۴.۴۵)، $(\partial P_{melt}/\partial T)_V = M/[T(V_{liq} - V_{solid})]$ است. هرچند ممکن است نظریه ی جنبشی فرآیند ذوب را درک نکنیم، با این حال ما معادله ی درستی داریم. اما زمانی که بتوانیم نظریه ی جنبشی را درک کنیم، مزیت دیگری خواهیم داشت. معادله ی (۱۴.۴۵) فقط یک رابطه ی دیفرانسیل است و ما هیچ راهی برای به دست آوردن ثابت های انتگرال گیری نداریم. در نظریه ی جنبشی، اگر یک مدل خوب که این پدیده را به طور کامل توصیف می‌کند داشته باشیم، می‌توانیم ثابت ها را نیز به دست آوریم. بنابراین برای هریک، مزایا و معایبی وجود دارد. وقتی اطلاعات، کم و وضعیت پیچیده است، روابط ترمودینامیکی واقعاً قوی تر هستند. وقتی وضعیت بسیار ساده است و تجزیه و تحلیل نظری می‌تواند انجام شود، آن وقت بهتر است سعی شود از طریق تجزیه و تحلیل نظری، اطلاعات بیشتری کسب گردد. یک مثال دیگر: تابش جسم سیاه.^{۲۵} ما جعبه ای را که حاوی تابش باشد و نه چیز دیگر، مورد بحث قرار دادیم. در مورد تعادل^{۲۶} بین نوسانگر^{۲۷} و تابش صحبت کرده ایم. همچنین متوجه شدیم که فوتون هایی که به دیواره ی جعبه برخورد می‌کنند، فشار P را اعمال می‌کنند، و $PV = U/3$ را یافتیم، که در آن U انرژی کل تمام فوتون ها و V حجم جعبه است. اگر $U = 3PV$ را در معادله ی اصلی (۷.۴۵) جایگزین کنیم، در می‌یابیم که:^{۲۸}

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 3P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (17.45)$$

چون حجم جعبه ی ما ثابت است، می‌توانیم $(\partial P/\partial T)_V$ را با dP/dT جایگزین کنیم تا یک معادله ی دیفرانسیل معمولی به دست آید. با انتگرال گیری خواهیم داشت: $\ln P = 4 \ln T + const$ ، یا $P = const T^4$. فشار تابش به صورت توان چهارم دما تغییر می‌کند و چگالی انرژی کل تابش، $U/V = 3P$ ، نیز بصورت T^4 تغییر می‌کند. مرسوم است معادله به صورت $U/V = (4\sigma/c)T^4$ نوشته شود، که c سرعت نور است و σ ثابت استفان-بولتزمن^{۲۹} نامیده می‌شود. σ را نمی‌توان به تنهایی از ترمودینامیک به دست آورده شود. در اینجا مثالی خوب از توان و محدودیت های ترمودینامیک وجود دارد. دانستن اینکه U/V به

²³latent heat²⁴melting²⁵blackbody radiation²⁶equilibrium²⁷oscillator

²⁸در این حالت $(\partial P/\partial V)_T = 0$ ، زیرا به منظور حفظ نوسانگر در تعادل در یک دمای مفروض، تابش باید بدون در نظر گرفتن حجم جعبه، در مجاورت نوسانگر یکسان باشد. بنابراین مقدار کل فوتون های داخل جعبه باید متناسب با حجم آن باشد، بطوری که انرژی داخلی در واحد حجم و در نتیجه فشار فقط به دما بستگی دارد.

²⁹Stefan-Boltzmann constant

صورت T^4 تغییر می‌کند موضوع مهمی است، اما دانستن اینکه U/V در هر دمایی واقعاً چقدر بزرگ است نیاز به این دارد که ما به نوعی از جزئیات وارد شویم که فقط یک نظریه‌ی کامل می‌تواند فراهم نماید. برای تابش جسم سیاه، چنین نظریه‌ای داریم و می‌توانیم عبارتی را به روش زیر برای ثابت σ استنتاج کنیم. فرض کنید $I(\omega)d\omega$ توزیع شدت^{۳۰} باشد، یعنی شارش انرژی^{۳۱} از $1m^2$ در یک ثانیه با بسامد بین ω و $\omega + d\omega$. توزیع چگالی انرژی = حجم / انرژی = $I(\omega)d\omega/c$ عبارت است از:

$$\begin{aligned} \frac{U}{V} &= \text{چگالی انرژی کل} \\ &= \int_{\omega=0}^{\infty} \omega + d\omega \text{ and } \omega \text{ چگالی انرژی بین } \\ &= \int_0^{\infty} \frac{I(\omega) d\omega}{c}. \end{aligned}$$

از مباحث قبلی می‌دانیم که

$$I(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^2 (e^{\hbar\omega/kT} - 1)}.$$

با قراردادن این عبارت به جای $I(\omega)$ در معادله‌مان برای U/V ، به دست می‌آوریم:

$$\frac{U}{V} = \frac{1}{\pi^2 c^2} \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

اگر $x = \hbar\omega/kT$ را در عبارت بالا جایگذاری کنیم، خواهیم داشت:

$$\frac{U}{V} = \frac{(kT)^4}{\hbar^3 \pi^2 c^2} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

حاصل این انتگرال، عددی است که می‌توانیم آن را به صورت تقریبی با کشیدن منحنی و محاسبه مساحت توسط شمارش مربع‌ها، به دست آوریم. این عدد تقریباً $6/5$ است. ریاضیدانان بین ما می‌توانند نشان دهند که این انتگرال دقیقاً $\pi^4/15$ است.^{۳۲} از مقایسه‌ی این عبارت با $U/V = (\sigma/c)T^4$ ، پیدا می‌کنیم:

³⁰intensity distribution

³¹energy flow

³² چون $(e^x - 1)^{-1} = e^{-x} + e^{-2x} + \dots$ ، انتگرال برابرست با: $\int_0^{\infty} e^{-nx} x^3 dx$ اما $\sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-nx} dx = 1/n$ و سه

بار مشتق‌گیری نسبت به n می‌دهد، $\int_0^{\infty} x^3 e^{-nx} dx = 1/n^4$ بنابراین انتگرال برابر است با $(1 + 1/16 + 1/81 + \dots)$ و تخمین خوبی از جمع کردن چند عبارت اول به دست می‌آید. در فصل ۵ روشی را خواهیم یافت تا نشان دهیم مجموع توان‌های چهارم وارون اعداد صحیح $\pi^4/90$ است.

$$\sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-nx} x^3 dx.$$

اگر سوراخ کوچکی در جعبه مان ایجاد کنیم، چقدر انرژی در هر ثانیه از طریق سوراخی به اندازه ی واحد سطح، جریان می یابد؟ برای رفتن از چگالی انرژی به شارش انرژی، چگالی انرژی U/V را در c ضرب می کنیم. همچنین در $1/4$ ضرب می کنیم که منشاء آن به شرح زیر می باشد: اول، یک عامل $1/2$ ، چون فقط انرژی ای که به بیرون جریان می یابد از جعبه فرار می کند؛ و دوم، یک عامل $1/2$ دیگر، زیرا انرژی با زاویه ای نسبت به خط عمود به سوراخ نزدیک می شود و این باعث می شود که در عبور از سوراخ به اندازه ی یک عامل کسینوس، کم تاثیرتر شود.^{۳۳} مقدار متوسط تابع کسینوس، $1/2$ است.^{۳۴} اکنون واضح است که چرا می نویسیم $U/V = (4\sigma/c)T^4$: تا بتوانیم در نهایت بگوییم که شار^{۳۵} از یک سوراخ کوچک، σT^4 در واحد سطح است.

$$\sigma = \frac{k^4 \pi^2}{60 \hbar^3 c^3} = 5.67 \times 10^{-8} \frac{\text{watts}}{(\text{meter})^2 (\text{degree})^4}.$$

^{۳۳} یعنی فقط مولفه های عمودی پرتوها خارج می شوند (مترجم).
^{۳۴} مقدار متوسط کسینوس ۰ تا ۹۰ درجه (مترجم).

^{۳۵} flux