

# Fordampningsvarme for vand

PETER KJELDSSEN, Rosborg Gymnasium

## Indledning

En hyggelig kollegial snak med en god kollega<sup>1)</sup> om fordampningsvarmen for vand gav anledning til, at min kollega fremtryllede en gammel artikel<sup>2)</sup>, der meget pædagogisk anviser en beregningsmetode til at bestemme størrelsen af fordampningsvarmen i et temperaturinterval.

Jeg har gentaget beregningen for vand og tænker, at det er muligt at forstå og gennemregne for en dygtig/interesseret (SRP) elev.

## Hypotesen

Hypotesen i artiklen er, at forholdet mellem densiteten for den mættede damp,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(g)$  og densiteten for vand,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(l)$  ved samme temperatur er lig med forholdet mellem antallet af vandmolekyler,  $N_{\text{fordamp}}$ , der har tilstrækkelig fart til at fordampe, og antallet af vandmolekyler,  $N_{\text{ikke fordamp}}$ , der netop ikke har fart nok til at fordampe:

$$\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(g)}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(l)} = \frac{N_{\text{fordamp}}}{N_{\text{ikke fordamp}}}$$

Venstre side af ligningen kan beregnes ud fra tabelopslag, og højresiden angår vandmolekylernes fartfordeling, hvilket er beskrevet ved maxwellfordelingen.

## Maxwellfordelingen

En samling vandmolekyler har meget forskellige hastigheder, der i termisk ligevægt har en fordeling  $f(v)$ , beskrevet ved maxwellfordelingen (tæthedsfunktion)

$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left( \frac{m}{k_B \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{k_B \cdot T}}, \quad v > 0$$

hvor  $m$  er massen,  $v$  farten af vandmolekylet,  $T$  er kelvintemperaturen og  $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  er boltzmannkonstanten.

Fordelingen har maksimum ved farten  $v_0$  givet ved

$$v_0 = \sqrt{\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{m}}$$

For temperaturen  $25^\circ\text{C}$  er den mest sandsynlige fart

$$v_0(25^\circ\text{C}) = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,380649 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot (273,15 + 25) \text{K}}{18,02 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{kg}}} = 525 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Med  $v_0$  som enhed for farten, giver det anledning til at indføre en dimensionsløs variabel  $x$  ved ligningen

$$v = v_0 \cdot x \quad \text{og dermed} \quad dv = v_0 \cdot dx$$

Tæthedsfunktionen  $f(x)$  hørende til variabelen  $x$  indføres med krav om, at

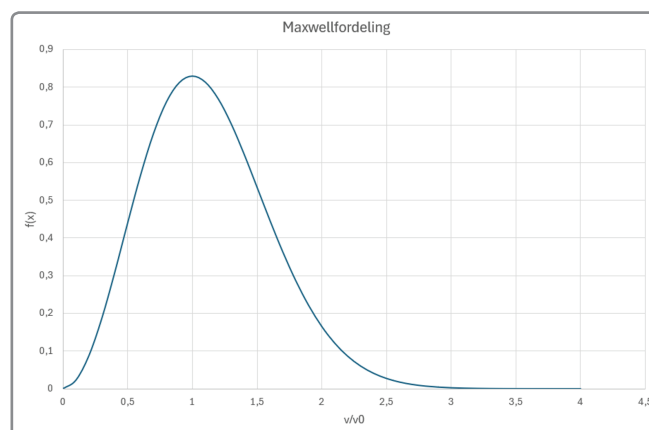
$$f(v) \cdot dv = f(x) \cdot dx$$

og ved substitution og beregning fås

$$\begin{aligned} f(v) \cdot dv &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left( \frac{m}{k_B \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v_0^2 \cdot x^2 \cdot e^{-x^2} \cdot v_0 \cdot dx \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left( \frac{m}{k_B \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot x^2 \cdot e^{-x^2} \cdot \left( \frac{2 \cdot k_B \cdot T}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot dx \\ &= 4 \cdot \sqrt{\frac{1}{\pi}} \cdot x^2 \cdot e^{-x^2} \cdot dx \end{aligned}$$

Heraf ses, at tæthedsfunktionen  $f(x)$  for variabelen  $x$  er

$$f(x) = 4 \cdot \sqrt{\frac{1}{\pi}} \cdot x^2 \cdot e^{-x^2}, \quad x > 0$$



Figur 1  
Maxwellfordeling for farten  $v$  i enheden  $v_0$ .

## Middelkinetisk energi

Vandmolekylets (translatoriske) kinetiske energi er givet ved det velkendte udtryk

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

Da vandmolekylerne har en fordeling af forskellige hastigheder fra 0 til (i princippet) uendelig, er det interessant at beregne middelværdien for den kinetiske energi

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{(v_0 \cdot x)^2} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_0^2 \cdot \overline{x^2}$$

hvor  $\overline{x^2}$  betyder middelvadratet af farten  $x$ , og der gælder, at



# NY TEMABOG TIL FYSIK



*Et nyt univers og en ny himmel* er en aktuel bog om moderne astronomi.

Bogen handler om de nye store rumprojekter som James Webb-teleskopet og Gaia-satellitten. I bogen beskrives instrumenterne, de videnskabelige resultater samt deres betydning for vores teorier om universet.

*Et nyt univers og en ny himmel* handler også om søgningen efter exoplaneter, hvor der er mulighed for liv. I de senere år er antallet af kendte exoplaneter steget eksplosivt som følge af de nye store mængder data. Nogle af de metoder, forskerne bruger til at undersøge exoplaneterne, beskrives også i bogen.

Det sidste kapitel handler om de udfordringer, astronomerne oplever med lysforurening fra byer og kommercielle satellitter i kredsløb om Jorden.



Køb bogen her

Denne titel indgår i fagpakken til astronomi og fagpakken til fysik.



$$\overline{x^2} = \int_0^\infty x^2 \cdot f(x) dx = \frac{3}{2}$$

Størrelsen af den middelkinetiske energi for vandmolekylerne ved kelvintemperaturen  $T$  er dermed givet ved

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_0^2 \cdot \overline{x^2} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \left( \frac{2 \cdot k_B \cdot T}{m} \right) \cdot \frac{3}{2} = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T$$

Dette resultat er vigtigt, da det viser sammenhængen mellem den translatoriske bevægelse af vandmolekylerne og temperaturbegrebet.

Ved temperaturen  $25^\circ\text{C}$  er den middelkinetiske energi for vandmolekylerne

$$\begin{aligned}\bar{E}_{\text{kin}} &= \frac{3}{2} \cdot 1,380649 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot (273,15 \text{ K} + 25 \text{ K}) \\ &= 6,2 \cdot 10^{-21} \text{ J}\end{aligned}$$

### Escapehastighed

Med kendskab til maxwellfordelingen kan den mindste hastighed  $x_{\min}$  for de vandmolekyler, der har tilstrækkelig fart til at fordampe, bestemmes.

Maxwellfordelingen deles i to halvdele af  $x_{\min}$ , hvor sandsynligheden for at finde et vandmolekyle med en fart større end  $x_{\min}$  er givet ved integralet over tæthedsfunktionen

$$P(x \geq x_{\min}) = \int_{x_{\min}}^\infty f(x) dx$$

og tilsvarende for sandsynligheden for at finde et vandmolekyle med en fart mindre end  $x_{\min}$

$$P(x \leq x_{\min}) = \int_0^{x_{\min}} f(x) dx$$

Ifølge hypotesen er forholdet mellem de to sandsynligheder givet ved forholdet mellem densiteter, altså

$$\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(g)}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(l)} = \frac{\int_{x_{\min}}^\infty f(x) dx}{\int_0^{x_{\min}} f(x) dx}$$

hvor  $x_{\min}$  er den ubekendte, og de to densiteter ved kelvintemperaturen  $T$  forudsættes kendte.

I den originale artikel fra 1924 er det tydeligt, at denne del af beregningerne har været et kolossalt stort arbejde, hvor arealberegningerne blev foretaget ved, at man tegnede en maxwellfordeling på et stort papir og derefter talte tern under grafen...

Med moderne CAS-programmer er det til gengæld ikke en stor sag at løse. For temperaturen  $25^\circ\text{C}$  er<sup>3)</sup>

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}(g) = 23,05 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \quad \text{og} \quad \rho_{\text{H}_2\text{O}}(l) = 0,99707 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

og ligningen, der skal løses, er dermed

$$\frac{23,05 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{0,99707 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = \frac{\int_{x_{\min}}^\infty f(x) dx}{\int_0^{x_{\min}} f(x) dx} \cdot x_{\min} (25^\circ\text{C}) = 3,476$$

Det betyder, at vandmolekylerne, der forlader væsken ved fordampning, *alle* har mindst farten

$$v_{\min} = v_0 (25^\circ\text{C}) \cdot 3,476 = 525 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 3,476 = 1825 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Det er en stor fart i sammenligning med den mest sandsynlige fart  $525 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  ved temperaturen  $25^\circ\text{C}$ , og derfor udgør de flygtende vandmolekyler kun en lille brøkdel af størrelse

$$\int_{3,476}^\infty f(x) dx = 0,0023 \%$$

af det samlede antal vandmolekyler.

Tæthedsfunktionen for de hurtige vandmolekyler kan findes ved loven om betinget sandsynlighed og er givet ved

$$f_{\text{escape}}(x) = \frac{f(x)}{\int_{x_{\min}}^\infty f(x) dx}, \quad x > x_{\min}$$

Middelværdien for den kinetiske energi for de hurtige vandmolekyler, fås ved samme beregning som tidligere og med tæthedsfunktionen  $f_{\text{escape}}(x)$ :

$$\bar{E}_{\text{escape,kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_0^2 \cdot \overline{x^2}$$

hvor

$$\overline{x^2}_{\text{escape}} = \frac{1}{\int_{x_{\min}}^\infty f(x) dx} \int_{x_{\min}}^\infty x^2 \cdot f(x) dx$$

For temperaturen  $25^\circ\text{C}$  fås

$$\overline{x^2}_{\text{escape}} (25^\circ\text{C}) = \frac{1}{\int_{3,476}^\infty f(x) dx} \int_{3,476}^\infty x^2 \cdot f(x) dx = 13,2$$

og dermed er middelværdien af den kinetiske energi for de vandmolekyler, der fordampes

$$\bar{E}_{\text{escape,kin}} = k_B \cdot T \cdot 13,42 \cong \left( \frac{3}{2} k_B \cdot T \right) \cdot 9$$

I sammenligning med middelværdien for alle vandmolekyler altså ca. en faktor 9 større.

### Fordampning

Ved fordampning skal vandmolekylerne dels overvinde molekyltiltrækningen til nabovandmolekyler og dels ekspandere i dampfasen og dermed udføre et arbejde på den omgivende luft.

Begge processer er energikrævende og derfor betinget af, at de flygtende vandmolekyler har et stort overskud af energi i sammenligning med de tilbageværende vandmolekyler.



Samtidig må der imidlertid gælde, at temperaturen af damp og væske efter fordampningen er ens, hvilket betyder, at vandmolekylerne i dampfasen har samme middelkinetiske energi som de tilbageværende vandmolekyler i væsken.

Forskellen i kinetisk energi for ét gram væske, der fordamper, og den kinetiske energi for ét gram væske, der forbliver væske, er dermed fordampningsvarmen.

Fordampningsvarmen i enheden J/g er dermed

$$L_f = E_{\text{kin,lg fordamp}} - E_{\text{kin,lg væske}}$$

For vand gælder, at antallet af vandmolekyler i ét gram, er givet ved

$$N_{\text{lg vand}} = \frac{m}{M} \cdot N_A = \frac{1 \text{ g}}{18,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 3,34 \cdot 10^{22}$$

og ved temperaturen 25 °C fås

$$L_f(25^\circ\text{C}) = 3,34 \cdot 10^{22} \cdot (6,2 \cdot 10^{-21} \text{ J}) \cdot \left( \frac{13,12}{1,5} - 1 \right) = 1600 \frac{\text{J}}{\text{g}}$$

## Resultater

På figur 2 ses resultatet af en beregning af fordampningsvarmen for vand i temperaturintervallet 0 °C – 100 °C med beregningen for temperaturen 25 °C markeret med rødt.

Det er tydeligt, at den beregnede fordampningsvarme er aftagende med voksende temperatur, hvilket man også ser ved de målte værdier, figur 2.

Omvendt er den beregnede fordampningsvarme konsekvent for lille for alle temperaturer, og lignende resultater finder forfatterne i artiklen.

En mulighed forklaring kunne være, at fordampningsvarmen er proportional med hele den kinetiske energi og ikke kun den translatoriske kinetiske energi som angivet i formlen

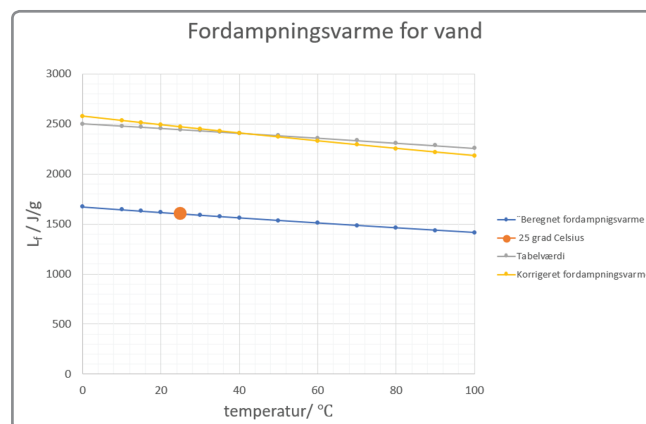
$$L_f(t) = 3,35 \cdot 10^{22} \cdot \left( \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T \right) \cdot \left( \frac{\overline{x^2}_{\text{escape}}(t)}{1,5} - 1 \right)$$

Et vandmolekyle har foruden lineær bevægelse også mulighed for at rotere, hvilket fx ses i størrelsen af den molspecifikke varmekapacitet for vanddamp<sup>4)</sup>  $c_v \cong 3 \cdot R$ , svarende til 6 frihedsgrader.

En mulig korrektion til udtrykket for fordampningsvarmen kunne derfor være at inkludere den kinetiske energi hørende til rotationer, altså:

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T + \bar{E}_{\text{kin, rotation}}$$

Med en fælles faktor 1,54 fås pæn overensstemmelse for alle temperaturer, hvilket indikerer, at rotationsenergien bidrager



Figur 2

Fordampningsvarmen for vand beregnet (blå), tabelværdi (grå) og korrigeret beregning (gul).

med ca. 50 % ekstra kinetisk energi for det enkelte vandmolekyle i væskefasen.

## Konklusion

Med en hypotese angående betingelsen for, hvornår vandmolekyler fordamper fra en væske, beregnes fordampningsvarmen for vand i temperaturintervallet 0 °C – 100 °C.

Resultatet af beregningen giver i første omgang for små værdier for fordampningsvarmen, men den rigtige temperaturafhængighed. Med en yderligere antagelse om, at fordampningsvarmen er proportional med ikke den translatoriske men i stedet den samlede middelkinetiske energi af vandmolekylerne, fås pæn overensstemmelse.

Kvaliteten af beregningen forudsætter dog, at rotationsenergien for et vandmolekyle bidrager med ca. 50 % ekstra kinetisk energi i sammenligning med den translatoriske kinetiske energi.

## Noter

- 1) Morten Villadsen, ansat på Rosborg Gymnasium & Hf, Vejle i perioden 2022–2024.
- 2) THE KINETIC THEORY OF EVAPORATION (1924).
- 3) Databog Fysik Kemi, Erik Strandgaard Andersen m.fl., F&K Forlag 11. udg. 4. oplag 2009.
- 4) Ved 25 °C.

## Litteratur

THE KINETIC THEORY OF EVAPORATION, D. B. Macleod, M.A., D.Sc. – A Paper read before the FARADAY SOCIETY Monday November 17 th, 1924, PROFESSOR F. G. DONNAN, C.B. E., F.R.S., President, in the Chair. – Transactions of the Faraday Society, 1971, Volume 67, Page 1 to 3681.