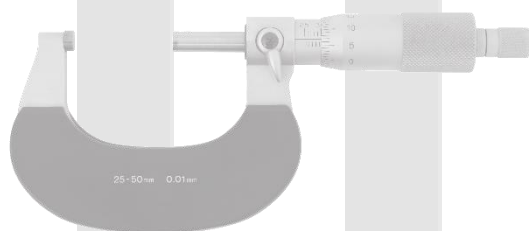


KEMISKE OPLØSNINGER

UNDERVISNINGSELEMENT

K3

—
**UNDERVISNING
I MÅLETEKNIK**



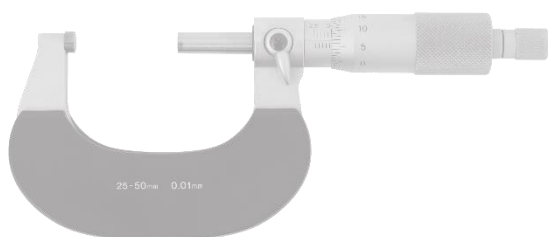
metrologi.dk



KEMISKE OPLØSNINGER

Carsten Thistrup

1. udgave – november 2017, redigeret september 2019



Copyright © 2017 metrologi.dk – Materialet må ikke anvendes til kommercielt brug, uden tilladelse fra metrologi.dk.

Metrologi.dk er finansieret af Styrelsen for Forskning og Innovation i perioden 2016 – 2018. Materiale er udarbejdet i et samarbejde mellem GTS-institutterne DFM A/S, FORCE Technology og DELTA - a part of FORCE Technology.

Læs mere om projektet på www.metrologi.dk.

Parterne i Metrologi.dk kan ikke gøres ansvarlig for fejl og mangler i indholdet af undervisnings materialet eller i indholdet på websitet, samt indholdet i de eksterne dokumenter og websites, der linkes til, medmindre andet følger af dansk rets almindelige regler.

Grafisk design af: Henriette Schäfer Høyrup og David Balslev-Harder.

Indholdsfortegnelse

1 Opløsning af kemiske stoffer	1
1.1 Baggrund.....	1
1.2 Opløsning af gasser, væsker og faste stoffer	1
Boks 1: Atomer.....	2
1.3 Mol.....	2
1.4 Støchiometri	3
1.5 Molaritet, massebrøkdel, molbrøk og molalitet.....	3
1.5.1 Molaritet	4
1.5.2 Massebrøkdel (masseprocent)	5
1.5.3 Molbrøk.....	6
Boks 2: Massefylde af vand	6
1.5.4 Molalitet.....	6
1.6 Opløselighed	7
1.6.1 Opløseligheds afhængighed af polaritet	7
Boks 3: Eksempler og øvelser - beregning af molaritet og molalitet	8
1.6.2 Temperaturafhængighed	10
Boks 4: Vand som kemisk opløsningsmiddel ...	11
1.7 Fortynding af opløsninger.....	12
2 Måleprincipper ved fremstilling af en opløsning ..	12
2.1 Måleudstyr.....	12
Boks 5: Eksempler og øvelser - beregning af fortynding af opløsninger.....	13
Boks 6: Saltning af veje	14
2.2 Laboratorievægte	15
Boks 7: Dialyse	16
2.3 Afvejning til opløsninger	17
2.4 Volumenafmåling af opløsninger.....	17
2.4.1 Pipette	17
2.4.2 Burette.....	19
2.4.3 Måleglas	19
2.4.4 Aflæsning af væskesøjle	20
Boks 8: Øvelse - aflæsning af væskesøjle.....	20
2.4.5 Klassificering og kalibrering	20
2.5 Usikkerhedsbestemmelse ved volumenafmåling for en opløsning	20
2.6 Usikkerhedsbudget for molalitet af opløsning ..	21
2.6.1 Usikkerhed på molalitet	21
Boks 9: Eksempel - beregning af usikkerhed på pipettering.....	22
3 Opsummering.....	22
Boks 10: Eksempel - beregning af usikkerhed på afvejning.....	24
4 Litteratur.....	25
Appendix A - Opdrift	26
Boks 11: Eksempel - beregning af usikkerhed på afvejning med opdrift.....	27

1 Opløsning af kemiske stoffer

1.1 Baggrund

Undervisningselement K3 omhandler kemiske opløsninger og de parametre, som påvirker opløselighed af kemiske stoffer. Formålet er, at den studerende på baggrund af undervisningselementet opnår forståelse for anvendte begreber for opløsninger og opløselighed. Derved bliver den studerende i stand til at fastlægge volumenet eller massen af kemiske stoffer i vandige opløsninger. Endvidere introduceres den studerende til det udstyr, som anvendes ved fremstilling af opløsninger. Med udgangspunkt i udstyret lærer den studerende at opstille usikkerhedsbudgetter for opnåede koncentrationer af vandige opløsninger.

1.2 Opløsning af gasser, væsker og faste stoffer

Når et stof bringes ned i en væske, vil stoffets molekyler vekselvirke med væskens molekyler. Hvis molekylerne opnår et lavere energiniveau ved at reagere med hinanden, kan stoffet opløses. Hvis det ikke er tilfældet, vil stoffet forblive i sin oprindelige form og vil f.eks. kunne ses som et bundfald i væsken. I nogle tilfælde vil stoffet delvist blive opløst, så kun noget af stoffet reagerer med væsken. Dvs. nogle af molekylerne reagerer med hinanden, mens andre ikke gør. Selv en ganske lille mængde stof, f.eks. en knivspids pulver, indeholder ufatteligt mange molekyler, måske mere end 10^{20} molekyler (et éttal med 20 nuller eller ét hundrede milliarder milliarder). Man kan derfor ikke holde styr



Figur 1 Øl er en opløsning, hvor en væske (alkohol), et fast stof (malt), og en gas (CO_2) er opløst i opløsningsmidlet vand.

på hvilke molekyler, som er opløst og hvilke som ikke er.

Når man anvender så store tal, er det derfor mere hensigtsmæssigt at benytte statistik. Hvert molekyle af et givent stof har mulighed for at reagere med en given væskes molekyler og derved opløses i væsken. Men det er ikke alle molekyler, som reagerer med væsken. Så i stedet for at udtale sig om det enkelte molekyles evne til at reagere med væsken, dvs. stoffets mikroskopiske egenskaber, benytter man en statistisk, dvs. makroskopisk størrelse, som opløseligheden af stoffet. Det er et gennemsnitligt mål for evnen af stoffets molekyler til at blive opløst. Jo flere af stoffets molekyler i væsken, som reagerer med væsken, des større er stoffets opløselighed.

Både gasser, væsker og faste stoffer kan opløses i hinanden. Tabel 1 angiver eksempler på forskellige typer af opløsninger bestående af stoffer opløst i opløsningsmidler. Øl er et eksempel på en opløsning, hvor en væske (alkohol), et fast stof (malt), og en gas (CO_2) er opløst i opløsningsmidlet vand (se Figur 1). Vi vil i det følgende primært fokusere på

Tabel 1 Typer af opløsninger.

Opløst stof	Opløsningsmiddel	Type af opløsning	Eksempel
Gas	Væske	Væske	Danskvand
Væske	Væske	Væskeblanding	Vin
Fast stof	Væske	Væske med fast stof	Saltvand
Gas	Gas	Gasblanding	Atmosfærisk luft
Fast stof	Fast stof	Legering	Rustfrit stål

væsker og faste stoffer opløst i opløsningsmidlet vand.

Opløsninger af kemiske stoffer sker under kemiske reaktioner. Det kan f.eks. være almindelig køkkensalt (natriumklorid, NaCl) opløst i vand. I de konkrete situationer ønsker man først at vide, om stoffet er svært eller let opløseligt. Som vi kender det fra husholdningen, er almindelig køkkensalt og sukker stoffer, som let opløses i vand. Derimod er AgCl, som indgår i pH referenceelektroder (se undervisningselement K2), et stof, som er svært opløseligt. Man vil også gerne vide, hvor meget af stoffet, som er opløst i et givent opløsningsmiddel. Hertil kan anvendes forskellige målbare størrelser. Det bliver uddybet i de næste afsnit.

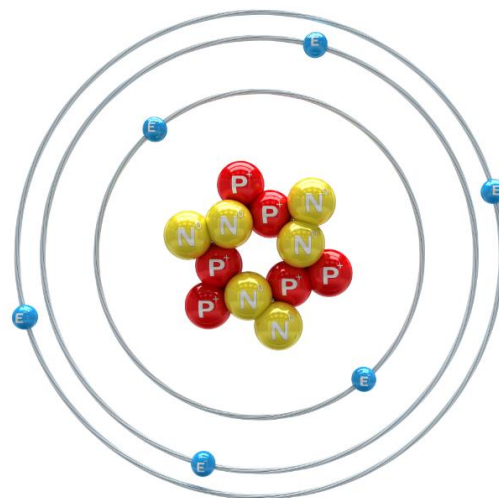
1.3 Mol

Et mol af et givent opløst stof i en væske svarer til, at der er lige så mange enheder af stoffet (f.eks. ioner eller molekyler) som antallet af atomer i 12 gram kulstof-12. Dette tal kaldes for Avogadros tal, som er $6,022 \times 10^{23}$, hvor $10^{23} = 100\,000\,000\,000\,000\,000\,000$ (et ét-tal efterfulgt af 23 nuller).

I 12 gram kulstof-12 er der derfor 1 mol; i 24 gram kulstof-12 er der 2 mol, osv. Man siger, at molmassen er 12 gram/mol.

Kulstof har atomnummeret seks, hvilket betyder, at atomkernen indeholder seks protoner. I kulstof-12 består kernen derudover af seks neutroner (se Boks 1). Summen af antal protoner og neutroner i atomkernen bestemmer molmassen, som i kulstof-12 er $(6+6)$ gram/mol = 12 gram/mol. Imidlertid findes der andre typer kulstof med et andet antal neutroner. Man kalder stoffer med samme antal protoner, men forskelligt antal neutroner for *isotoper*. De tilhører samme grundstof og reagerer kemisk på samme måde, men deres molmasse og fysiske egenskaber er forskellige. Naturligt forekommende kulstof består primært af kulstof-12. Men det indeholder også en række andre isotoper, herunder kulstof-14. Kulstof-14 har seks protoner og otte neutroner. Naturligt forekommende kulstof har derfor i gennemsnit en lidt højere molmasse, som er 12,0107 g/mol. Så i 12 gram naturligt forekommende kulstof er der derfor ikke helt 1 mol, men

Boks 1: Atomer



Figur 2 Model af kulstofatomet.

Atomer består af en positiv kerne og en række elektronskaller med negativt ladede elektroner. Kernen er meget lille i forhold til atomets størrelse, men indeholder næsten al massen. Den består af positivt ladede protoner (P) og neutrale neutroner (N). Antallet af protoner bestemmer hvilket grundstof, atomet er. Neutronerne sørger for at holde sammen på kernen ved at binde sammen med de positivt ladede protoner, som ellers har tendens til indbyrdes at frastøde hinanden. Antallet af neutroner bestemmer, hvilket isotop, atomet er. Hvert grundstof kan eksistere med forskellige antal neutroner. I Figur 2 er vist en simpel model for kulstofatomet, som består af 6 protoner og 6 elektroner (E). Den hyppigst forekommende isotop for kulstofatomet er kulstof-12, hvor tallet 12 angiver det samlede antal protoner og neutroner, dvs. kulstof-12 består af 6 protoner og 6 neutroner. Kulstof forekommer også f.eks. som kulstof-14, som består af 6 protoner og 8 neutroner.

$$\frac{12 \text{ g}}{12,0108 \text{ g/mol}} = 0,9991 \text{ mol.}$$

I Figur 3 er vist ét mol afvejte for en række stoffer. Det er meget forskelligt, hvor meget ét mol af forskellige stoffer vejer, og hvor meget de fylder. Selv om kobbers massefylde ($8,9 \text{ g/cm}^3$) er meget større end sukkers ($1,6 \text{ g/cm}^3$), så både vejer og fylder ét mol sukker meget mere end ét mol kobber. Det skyldes, at sukkermolekylet $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, som består af 12 kulstofatomer, 22 brintatomer og 11 iltatomer, er meget større og tungere end kobberatomet.



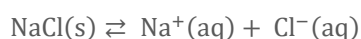
Figur 3 Et mol af forskellige stoffer med angivelse af antal gram for hvert stof.

Molmassen for grundstofferne kan findes i tabeller for det periodiske system eller i en atommasse-tabel. I denne tekst er benyttet atommasse-tabel-len fra Ref. [1]. I nedenstående Tabel 2 er listet molmassen for en række hyppigt anvendte grundstoffer i kemi: brint/hydrogen (H), kulstof (C), kvælstof /nitrogen (N), ilt/oxygen (O), kalium (K), natrium (Na), klor (Cl) og calcium (Ca). Tabellen angiver den gennemsnitlige molmasse for det naturligt forekommende stof. For hvert grundstof er grundstofnummeret angivet i parentes. Det bemærkes, at for de mange lettere grundstoffer er værdien for molmassen cirka det dobbelte af grundstofnummeret. I de tilfælde er der for den mest almindeligt forekommende isotop lige mange protoner og neutroner i grundstofkernen.

1.4 Støchiometri

Når et stof opløses i vand i forskellige bestanddele af stoffet, vil der optræde forskellig stofmængde af de enkelte opløste bestanddele i opløsningen. For at bestemme disse stofmængder opskriver man reaktionskemaet for opløselighedsreaktionen. For opløsning af NaCl i vand, er reaktionskemaet

Ligning 1



Her fortæller (s), at NaCl er på fast form (s=solid), mens (aq) fortæller, at Na^+ og Cl^- er opløst i vand

Tabel 2 Molmasse for nogle grundstoffer [1].

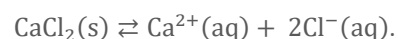
Grundstof	H (1)	C (6)	N (7)	O (8)	K (19)	Na (11)	Cl (17)	Ca (20)
Molmasse [g/mol]	1,007 95	12,010 8	14,007	15,999	39,098	22,990	35,453	40,078

(aq=aqueous). I reaktionskemaet er angivet to pile. Pilen, som peger mod højre, er reaktionen, hvor NaCl dissocierer (dvs. spalter) i henholdsvis Na^+ og Cl^- ioner. Pilen, som peger mod venstre, er reaktionen hvor Na^+ og Cl^- ioner associerer, dvs. danner (ion)-bindinger med hinanden. For let opløselige stoffer er reaktionen mod højre dominerende, mens for tungt opløselige stoffer er reaktionen mod venstre dominerende.

Ifølge reaktionskemaet (Ligning 1) vil der for hvert mol af NaCl, som er fuldstændig opløst i vand dannes ét mol af Na^+ og ét mol af Cl^- .

For et stof som calciumklorid (CaCl_2) ser reaktionskemaet således ud

Ligning 2



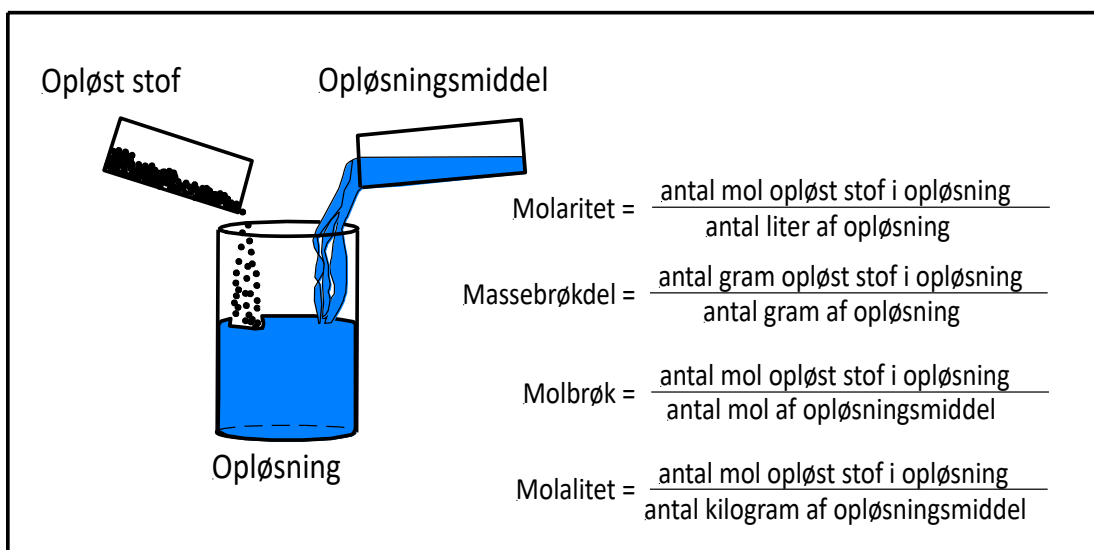
Ifølge reaktionskemaet (Ligning 2) vil der for hvert mol af CaCl_2 , som er fuldstændig opløst i vand, dannes ét mol af Ca^{2+} og to mol af Cl^- .

Denne bestemmelse af sammensætningen og forholdet mellem antal molekyler og atomer i kemiske forbindelser, som indgår i kemiske reaktioner, kalder man for *støchiometri*.

1.5 Molaritet, massebrøkdel, molbrøk og molalitet

En væskes *molaritet* er et udtryk for, hvor meget af et stof, som er opløst i væsken. Det omtales ofte som *molær koncentration* eller blot *koncentration*. Det udtrykker, hvor mange mol af det pågældende stof, som én liter af opløsningen indeholder.

Ulempen ved at benytte molaritet er, at dens størrelse afhænger af opløsningens massefylde (densitet), som igen afhænger af, hvor meget stof, som er opløst. Når man kommer det opløste stof i opløsningsmidlet, vil volumen af opløsningen ændre sig. Denne ændring i volumen skal man tage hensyn til under afmåling. Det kan være svært, med mindre



Figur 4 Molaritet, massebrøkdelt, molbrøk og molalitet for en opløsning. Bemærk, at molaritet og massebrøkdelt beregnes i forhold til henholdsvis antal liter og gram af hele opløsningen, mens molbrøk og molalitet beregnes i forhold til henholdsvis antal mol og antal kilogram af opløsningsmidlet. Det opløste stof forudsættes at kunne opløses fuldstændigt i opløsningsmidlet.

man har nøjagtigt kendskab til den færdige opløsnings massefylde. Desuden er volumen af en opløsning afhængig af temperaturen, så molaritet af en opløsning afhænger af den temperatur, hvor man benytter opløsningen.

Det er derfor ofte mere hensigtsmæssigt at benytte *molalitet*, som angiver hvor mange mol af det opløste stof, som ét kilogram af opløsningsmidlet indeholder. Molalitet er baseret på separat afvejning af opløst stof og opløsningsmiddel. De to afvejsninger er uafhængige af opløsningens massefylde. Desuden varierer masse ikke med temperaturen. For vandige opløsninger med relativt lave koncentrationer, er væskens massefylde tæt på 1 g/mL = 1 kg/L. I det tilfælde fylder ét kilogram af en opløsning ca. én liter. Værdierne for molalitet (i mol/kg) og molaritet (i mol/L) vil da ligge tæt på hinanden.

Alternativt anvendes *massebrøkdelt*, som er forholdet mellem massen af det opløste stof og massen af opløsningen. Et tilsvarende udtryk er *molbrøk*, som er forholdet mellem antal mol opløst stof og antal mol opløsningsmiddel. Molaritet og massebrøkdelt beregnes i forhold til henholdsvis antal mol og antal gram af *opløsningen*, dvs. i forhold til den samlede mængde stof af opløst stof og opløsnings-

middel. Massebrøkdelt og molbrøk beregnes i forhold til henholdsvis antal mol og antal gram af *opløsningsmidlet*. I Figur 4 er opsummeret, hvordan de fire størrelser beregnes. En nærmere beskrivelse følger i de næste fire afsnit (1.5.1 - 1.5.4), hvor der udledes formler, som anvendes i forbindelse med beregninger.

1.5.1 Molaritet

Vi kan udtrykke molaritet (c_2) af et opløst stof på følgende måde:

$$c_2 = \frac{\text{antal mol opløst stof i opløsning}}{\text{antal liter af opløsning}} \text{ [mol/L]}.$$

Enheden for molaritet er mol pr. liter, forkortet mol/L eller blot M, og den er angivet i firkantet parentes i udtrykket for c_2 . Når vi skal beregne molaritet (c_2) skal vi altså bestemme 1) antal mol opløst stof i opløsningen og 2) volumen af hele opløsningen i liter, dvs. inklusiv opløsningsmiddel og opløst stof, og beregne forholdet mellem 1) og 2), dvs. dividere de to tal.

Antal mol opløst stof er forholdet mellem massen af det opløste stof (m_2) og molmassen af det opløste stof (M_2);

Ligning 3

$$N_2 [\text{mol}] = \frac{m_2 [\text{g}]}{M_2 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]},$$

hvor enhederne er angivet i firkantet parenteser. Volumen af opløsningen er bestemt som forholdet mellem 1) den samlede masse af opløsningen ($m_1 + m_2$), hvor m_1 er massen af opløsningsmidlet, og 2) massefylden af opløsningen (ρ), dvs.

Ligning 4

$$V[\text{mL}] = \frac{(m_1 + m_2)[\text{g}]}{\rho[\frac{\text{g}}{\text{mL}}]}.$$

For at få volumen i liter i stedet for milliliter skal vi dividere med 1000;

Ligning 5

$$V[\text{L}] = \frac{(m_1 + m_2)[\text{g}]}{\rho[\frac{\text{g}}{\text{mL}}] \cdot 1000[\frac{\text{mL}}{\text{L}}]}.$$

Molariteten (c_2) af det opløste stof i enheden mol/L kan da udregnes som forholdet mellem N_2 og V , hvilket ifølge (Ligning 3) og (Ligning 5) giver

Ligning 6

$$c_2 = \frac{N_2}{V} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{1000 \cdot \rho}{M_2},$$

hvor ρ er massefylden af opløsningen i enheden g/mL og M_2 er molmassen af det opløste stof i enheden g/mol. Faktoren 1000 svarer til at skalere g/mL til g/L for at få c_2 i enheden mol/L. For overskuelighedens skyld har vi undladt enhederne i formeludtrykket (Ligning 6). Det vil vi også gøre i kommende udledte formeludtryk.

Tabel 3 Massefylde (densitet) af vand ved forskellige temperaturer og 1 atm. tryk [2].

Temperatur	0°C	4°C	15°C	25°C	40°C	100°C
Vands massefylde [g/mL]	0,999 842 6	0,999 975 0	0,999 101 6	0,997 048 0	0,992 220 4	0,958 40

Som tidligere nævnt afhænger molaritet af temperaturen, og det kan være en ulempe. Hvis temperaturen ændrer sig, vil volumen af opløsningen (dvs. antal liter af opløsningen) også ændre sig. I Tabel 3 er vands massefylde (densitet) angivet ved forskellige temperaturer og ved én atmosfæres tryk. Som det ses af tabellen, er vands massefylde mindre ved høje temperaturer (f.eks. 40 °C) end ved moderate temperaturer (f.eks. 25 °C). Det fylder derfor tilsvarende mere ved høje temperaturer end ved lave temperaturer. Vand fylder igen mere, når det nærmer sig frysepunktet ved 0 °C. Is fylder jo mere end vand. Faktisk fylder vand mindst ved

en temperatur tæt på ca. 4 °C, hvor det har størst massefylde (se Tabel 3).

Dataene i Tabel 3 er for standard vand ved én atmosfæres tryk og fri for opløste stoffer og gasser og med en kendt isotopisk sammensætning (se afsnit 1.3). Når vand eksponeres til atmosfærisk luft vil gasser som O_2 og CO_2 være opløst i vandet og det ændrer lidt på vands massefylde. Rent, gasfrit vand ved 1 atm. tryk fylder mest ved 3,98 °C; tæt på de 4 °C, som angivet i Tabel 3. Du genkender sikkert værdien 1 g/mL som massefylde for vand, men der er tale om en tilnærmet værdi (se Boks 2 på side 6). Ønsker man høj nøjagtighed på bestemmelse af vands massefylde, må man tage hensyn til tryk, temperatur samt renheden af vand.

1.5.2 Massebrøkdel (masseprocent)

Denne størrelse anvender man ofte, når man angiver den maksimale mængde af et stof, som kan opløses (se afsnit 1.6);

$$w_2 = \frac{\text{antal gram opløst stof i opløsning}}{\text{antal gram af opløsning}} [1].$$

hvor [1] angiver at enheden er et éttal, dvs. udtrykket er dimensionsløst.

På tilsvarende måde som for molaritet, angives *massebrøkdel (masseprocent)* i forhold til hele op-

løsningen. Bemærk desuden, at massebrøkdel er et forhold mellem to tal med samme enhed. Enheden for massebrøk er derfor et éttal, som er angivet i en firkantet parentes udtrykket for w_2 . Massebrøkdel kan også udtrykkes som procentdel. Hvis f.eks. 5 g NaCl er opløst i 495 g vand (opløsningsmiddel) er massebrøkdelen $5 \text{ g} / (495 \text{ g} + 5 \text{ g}) = 0,01$. I procent er massebrøkdelen $0,01 \cdot 100\% = 1\%$. Stoffer som almindelig køkkensalt (NaCl) og calciumklorid (CaCl_2) opløses let i vand. For letopløselige stoffer kan der opnås høje stofkoncentrationer, og man angiver ofte opløseligheden som masseprocent af opløst stof, hvilket kan udtrykkes;

Ligning 7

$$w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}.$$

Her er m_2 massen af det opløste stof, og m_1 er massen af det vand, som stoffet er opløst i. Ofte ser man *vægtprocent* som navn for *masseprocent* og enheden angivet som w/w %. F.eks. vil en *masseprocent* (eller *vægtprocent*) på 2,1 % ofte angives som 2,1 w/w %.

Sammen med mange andre formler anvendt i dette undervisningselement er formlen (Ligning 7) listet i Tabel 4 på side 9. Bemærk, at formlerne også kan læses "omvendt". Hvis w_2 er udtrykt som funktion af m_2 og m_1 , som i (Ligning 7), kan i stedet f.eks. m_2 udtrykkes som funktion af w_2 og m_1 på følgende måde;

Ligning 8

$$m_2 = \frac{w_2}{1 - w_2} m_1.$$

Denne formel kan du også finde i Tabel 4. Det er ikke alle kombinationer af udtryk, som er listet i Tabel 4. Så i nogle øvelser kan det være nødvendigt selv at bestemme det omvendte udtryk.

Ved at kombinere (Ligning 6) og (Ligning 7), kan molaritet også udtrykkes;

Ligning 9

$$c_2 = 1000 \cdot w_2 \frac{\rho}{M_2}.$$

Dette udtryk er også listet i Tabel 4.

1.5.3 Molbrøk

Molbrøk er forholdet mellem antal mol af det opløste stof og antal mol af opløsningsmidlet, dvs.

$$X_2 = \frac{\text{antal mol opløst stof i opløsning}}{\text{antal mol af opløsningsmiddel}} [1],$$

Ligesom for massebrøkdelen er enheden et éttal. I symboler kan molbrøkken udtrykkes

Ligning 10

$$X_2 = \frac{N_2}{N_1},$$

hvor N_2 er antal mol af det opløste stof og N_1 er antal mol af opløsningsmidlet.

1.5.4 Molalitet

Molalitet er forholdet mellem antal mol af det opløste stof og massen af opløsningsmidlet i kilogram, dvs.

Boks 2: Massefylde af vand



Figur 5 Vanddråbe over vandoverflade.

Definitionen på kilogrammet var oprindeligt relateret til vands massefylde, så massen af 1 dm³ vand svarede præcist til 1 kg ved 1 atmosfæres tryk og ved den temperatur, hvor vand er tungest (se undervisningselement M1). Vand består imidlertid af forskellige isotoper (se afsnit 1.3). I f.eks. "tungt vand" med indhold af deuterium har brintatomets kerne to neutroner i stedet for normalt én. Derfor indgik det også i definitionen, at vand skulle bestå af en standard vandprøve kaldet "Standard Mean Ocean Water" (SMOW). Endvidere var det forudsætningen, at vandet var rensat for urenheder og ikke indeholdt opløste gasser som ilt og kuldioxid. Ved disse meget bestemte betingelser, var vands massefylde derved bestemt som 1 kg/1 dm³ = 1 g/cm³ eller i SI enheder 1000 kg/m³. En liter ("L") var samtidigt defineret som volumen (= rumfanget) af 1 kg "standard vand", og standard vands massefylde kunne derfor også udtrykkes som 1 g/mL.

Definitionen på massefylde af vand kom dermed til at afhænge både af definitionen af kilogrammet (enheden "kg") og definitionen af meteren (enheden "m"). Men samtidigt var kilogrammet specificeret som massen af et platin/iridium lod, som opbevares i Paris. Intentionen var, at dette lod skulle have samme masse som 1 L "standard vand". I 1964 fandt man ud af, at "standard vand" var knapt så tungt, som man tidligere havde målt, og målingerne 1 mL og 1 g/cm³ afveg fra hinanden med 28 ppm (parts per million), dvs. 28 million'te dele eller 0,028 g per kg. Efter 1964 blev literen omdefinert, så det i stedet svarede til 1 dm³ [9].

Det betyder, at data baseret på liter fra før 1964 skal korrigeres med faktoren 1,000 028. Når vi regner i dag, kan vi benytte 1 L = 1 dm³, eller 1 mL = 1 cm³. Men massefylden af "standard vand" er således ikke 1,000 000 g/cm³, men snarere (1,000 000 g/cm³)/1,000 028=0,999 972 g/cm³.

$$b_2 = \frac{\text{antal mol opløst stof i opløsning}}{\text{antal kilogram af opløsningsmiddel}} \text{ [mol/kg]}.$$

Bemærk, at der i enheden indgår *kilogram*. Derved opnås en umiddelbar sammenlignelighed mellem enhederne for molaritet og molalitet, da 1 L opløsning normalt har en masse tæt på 1 kg (se afsnit 1.5). I symboler kan molalitet udtrykkes;

Ligning 11

$$b_2 = 1000 \frac{N_2}{m_1},$$

hvor N_2 er antal mol af det opløste stof i opløsningen, og m_1 er massen af opløsningsmidlet i gram, og hvor faktoren 1000 er omsætning fra gram til kilogram.

Ved brug af Ligning 3 og Ligning 7 kan Ligning 11 omskrives til;

Ligning 12

$$b_2 = 1000 \frac{w_2}{(1-w_2) \cdot M_2}.$$

Dette udtryk er også listet i Tabel 4. I Boks 3 er angivet nogle eksempler og øvelser på beregning af molalitet og molaritet.

1.6 Opløselighed

I de foregående afsnit har vi introduceret forskellige størrelser som et mål for hvor meget stof, som opløses i en væske. Vi har ved udregningerne antaget, at stofferne kunne opløses fuldstændigt i væ-



Figur 6 Koncentreret opløsning af salt i højre bægerglas og mættet opløsning i venstre bægerglas med bundfældning) Når stoffets mætningspunkt er nået, falder saltet til bunds.

sket. Der er imidlertid en grænse for, hvor meget stof, man kan opløse i et *opløsningsmiddel*. Denne

grænse kalder man for stoffets *opløselighed*. Det er oftest underforstået, at opløsningsmidlet er vand.

I Boks 4 på side 11 forklares det, hvorfor vand normalt er så godt et opløsningsmiddel. Stoffer, som opløses let i vand, kaldes for *letopløselige*, mens stoffer, som ikke opløses så let, kaldes for *tungtopløselige*. Yderligere opdeles stoffer efter, om de er organiske eller uorganiske og om de er polære eller upolære.

Man kan i princippet bestemme et stofs opløselighed ved at opløse stoffet under afvejning og observere, når stoffet bundfælder sig. Et af det mest almindelige stoffer fra husholdningen, som vi ofte opløser i vand, er køkkensalt (NaCl). Lad os nu forestille os, at vi vil undersøge, hvor meget af dette stof, som kan opløses i vand. Vi opmåler først en vis mængde vand i et bægerglas, hælder lidt salt i ad gangen og omrører. I starten vil saltet kunne opløses, men på et tidspunkt vil man se, at saltet falder til bunds i bægerglasset. Stoffets mætningspunkt er da nået (se Figur 6).

I kemiske håndbøger [1] [2] er angivet opløselighed for stoffer. Man kan da udregne, hvor meget af det pågældende stof som kan opløses.

For NaCl er f.eks. angivet en opløselighed med en masseprocent på 26,45 w/w % ved 25 °C [2], dvs. $w_2 = 26,45 \% / 100 \% = 0,2645$. I 1000 g vand (m_1) kan der da opløses (se formel i Tabel 4);

$$m_2 = \frac{w_2}{1-w_2} m_1 = \frac{0,2645}{1-0,2645} 1000 \text{ g} = 360 \text{ g}.$$

Dette er en relative stor mængde, og NaCl er derfor et letopløseligt stof.

1.6.1 Opløseligheds afhængighed af polaritet

Man skelner mellem polære og upolære stoffer. Polære stoffer har en *inhomogen* (ujævn) ladningsfordeling, mens ladningsfordelingen i upolære stoffer er *homogen* (jævn). Polære stoffer og ioner som NaCl opløses i polære stoffer, mens upolære stoffer opløses i upolære stoffer. Polære og upolære stoffer som henholdsvis vand og benzin kan derimod ikke opløses i hinanden.

Boks 3: Eksempler og øvelser - beregning af molaritet og molalitet

Vi vil anvende formlerne i Tabel 4.

Eksempel 1.1

Beregn hvor mange gram salt (NaCl) der skal tilsættes for at danne 100 mL 0,5 mol/L saltopløsning ved 1 atm. tryk og ved en temperatur på 25 °C. Bestem derefter molariteten af opløsningen, hvis temperaturen hæves til 40 °C. Det antages, at massefylden for en 0,5 mol/L NaCl opløsning er $\rho_{25^{\circ}\text{C}} = 1,0171 \text{ g/mL}$ ved 25 °C og $\rho_{40^{\circ}\text{C}} = 1,0118 \text{ g/mL}$ ved 40 °C (bemærk, at vi anvender indeks " $_{25^{\circ}\text{C}}$ " for parametre ved 25 °C og indeks " $_{40^{\circ}\text{C}}$ " for parametre ved 40 °C).

Ud fra reaktionsskemaet (Ligning 1) samt Tabel 2, finder vi

Parameter	Symbol	Beregning	Værdi
Molmasse opløst stof NaCl	M_2	$1 \cdot 22,990 \text{ g/mol} + 1 \cdot 35,453 \text{ g/mol} =$	58,443 g/mol
Antal mol NaCl i opløsning	N_2	$c_2 \cdot V / 1000 = 0,5 \text{ mol/L} \cdot 100 \text{ mL} / (1000 \text{ mL/L}) =$	0,05 mol
Antal gram NaCl	m_2	$M_2 \cdot N_2 = 58,443 \text{ g/mol} \cdot 0,05 \text{ mol} =$	2,922 g

Der skal således tilsættes 2,922 g til at danne en 0,5 mol/L opløsning med et samlet volumen på 100 mL.

For at bestemme, hvor meget molariteten ændrer sig, når temperaturen ændrer sig fra 25 °C til 40 °C, benytter vi, at masse og antal mol ikke ændrer sig, når temperaturen ændrer sig. Men det gør volumenet. Så vi bestemmer først massen af opløsningen og dernæst volumen ved 40 °C. Vi kan da bestemme molariteten ved 40 °C.

Parameter	Symbol	Beregning	Værdi
Masse af opløsning	$m_2 + m_1$	$V_{25^{\circ}\text{C}} \cdot \rho_{25^{\circ}\text{C}} = 100 \text{ mL} \cdot 1,0171 \text{ g/mL} =$	101,71 g
Volumen ved 40 °C	$V_{40^{\circ}\text{C}}$	$(m_1 + m_2) / \rho_{40^{\circ}\text{C}} = 101,71 \text{ g} / (1,0118 \text{ g/mL}) =$	100,52 mL
Molaritet ved 40 °C	$c_{2,40^{\circ}\text{C}}$	$1000 \cdot N_2 / V_{40^{\circ}\text{C}} = (1000 \text{ mL/L}) \cdot (0,05 \text{ mol}) / (100,52 \text{ mL}) =$	0,497 mol/L

Molariteten har således ændret sig fra 0,500 mol/L til 0,497 mol/L, dvs. 0,6% ved en temperaturstigning fra 25°C til 40°C.

Eksemplet viser, at molaritet har en relativ høj temperaturafhængighed. Ved nøjagtige målinger er det som nævnt tidligere mere hensigtsmæssigt at benytte molalitet, som er temperaturuafhængig. Massen af en opløsning ændrer sig ikke, hvis man sikrer sig, at der ikke sker fordampning af opløsningen.

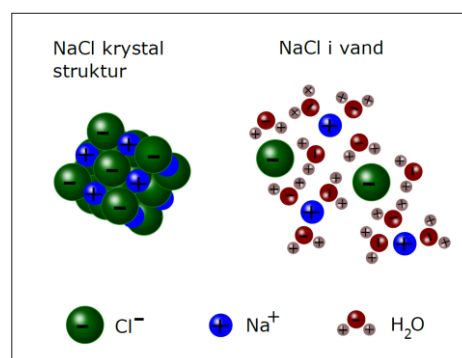
Bemærk, hvordan enhederne ophæver hinanden i beregningsskemaet ovenfor. Ved beregning af masse, multipliceres "mL" med "g/mL", hvilket giver "g". Ved beregning af volumen, divideres "g" med "g/mL", hvilket giver "mL". Ved beregning af molaritet, multipliceres med faktoren 1000, som har enheden "mL/L", så resultatet "mol/mL" bliver til "mol/L". Vi ved, at 1 L = 1000 mL, og det hjælper at huske på, der skal *multipliseres* med 1000, da vi kan have 1000 gange flere "mol" i en liter end, at vi kan have i en milliliter.

Tabel 4 Skema til beregning af massebrøkdel, molbrøk, molaritet og molalitet. I tabellen benyttes volumen (=rumfang). Skemaets formler anvendes i eksempler og øvelser.

Beskrivelse	Symbol	Enhed	Formel/værdi
Masse af opløsningsmiddel	m_1	g	
Masse af opløst stof	m_2	g	$\frac{c_2 \cdot M_2 \cdot V}{1000} = \frac{w_2}{1 - w_2} m_1$
Massebrøkdel af opløst stof	w_2	1	$\frac{m_2}{m_1 + m_2}$
Massefylde af opløsning	ρ	g/mL	
Volumen af opløsning	V	mL	$\frac{m_1 + m_2}{\rho}$
Antal mol af opløsningsmiddel	N_1	mol	$\frac{m_1}{M_1}$
Antal mol opløst stof	N_2	mol	$\frac{m_2}{M_2}$
Molbrøk af opløst stof	X_2	1	$\frac{N_1}{N_2}$
Molmasse af opløsningsmiddel	M_1	g/mol	Vand: 18,015 g/mol
Molmasse af opløst stof	M_2	g/mol	
Molaritet af opløst stof	c_2	mol/L (M)	$1000 \cdot \frac{N_2}{V} = 1000 \cdot w_2 \frac{\rho}{M_2}$
Molalitet af opløst stof	b_2	mol/kg (m)	$1000 \cdot \frac{N_2}{m_1} = 1000 \cdot \frac{w_2}{M_2(1 - w_2)}$
Volumen af fortyndet opløsning med molaritet c_2'	V'	mL	$\frac{c_2}{c_2'} \cdot V$
Masse af tilsat opløsningsmiddel ved fortynding fra b_2 til b_2'	$m_1' - m_1$	g	$m_1 \cdot \left(\frac{b_2}{b_2'} - 1 \right)$

I Figur 7 er skitseret, hvordan NaCl opløses i vand. NaCl dissocieres, dvs. spaltes, i kationen Na^+ (positivt ladet ion) og anionen Cl^- (negativt ladet ion). At stoffet dissocieres betyder, at ionbindingerne mellem Na og Cl brydes; Na afgiver en elektron til Cl, og de to dannede ioner Na^+ og Cl^- kan bevæge sig i vandet. Påtrykker man en spænding over væsken, vil der fremkomme elektrisk strøm i opløsningen. En sådan opløsning kaldes for en elektrolyt (se undervisningselement K1).

Vand er en let polær væske. De to elektroner, som omkredser brintkernen vil blive tiltrukket af iltkernen. Derved vil vandmolekylet ved brintatomerne have en positiv pol, mens det ved iltatomet vil have en negativ pol (se også Boks 4 på side 11). Som skitseret i Figur 7. vil brintatomer med positive poler



Figur 7 Køkkensalt (NaCl) opløses i de (polære) ioner Na^+ og Cl^- i den let polære væske vand.

omslutte den negativt ladede Cl^- ion og danne hydrogenbindinger, mens oxygenatomer med negative poler vil omslutte den positivt ladede Na^+ ion.

Eksempel 1.2

Beregn molbrøk, molalitet og molaritet for 3 g NaCl opløst i 100 g vand ved 25 °C. Det antages, at massefylden for opløsningen er 1,0176 g/mL.

Parameter	Symbol	Beregning	Værdi
Masse af opløst stof (NaCl)	m_2		3 g
Molmasse NaCl	M_2	$1 \cdot 22,990 \text{ g/mol} + 1 \cdot 35,453 \text{ g/mol} =$	58,443 g/mol
Antal mol NaCl	N_2	$m_2/M_2 = 3 \text{ g}/(58,443 \text{ g/mol}) =$	0,051 33 mol
Masse af opløsningsmiddel (H ₂ O)	m_1		100 g
Molmasse H ₂ O	M_1	$2 \cdot 1,00795 \text{ g/mol} + 1 \cdot 15,999 \text{ g/mol} =$	18,015 g/mol
Antal mol opløsningsmiddel	N_1	$m_1/M_1 = 100 \text{ g}/(18,015 \text{ g/mol}) =$	5,551 mol
Molbrøk	X_2	$N_2/N_1 = (0,05133 \text{ mol})/(5,551 \text{ mol}) =$	0,009 25
Molalitet	b_2	$1000 \cdot N_2/m_1 = (1000 \text{ g/kg}) \cdot 0,05133 \text{ mol}/100 \text{ g} =$	0,513 mol/kg
Volumen af endelig opløsning	V	$(m_1 + m_2)/\rho = (100 \text{ g} + 3 \text{ g})/(1,0176 \text{ g/mL}) =$	101,22 mL
Molaritet	c_2	$1000 \cdot N_2/V = (1000 \text{ mL/L}) \cdot (0,05133 \text{ mol})/(101,22 \text{ mL}) =$	0,507 mol/L

Øvelse 1.1

Beregn hvor mange gram CaCl₂ der skal tilsættes for at fremstille en opløsning på 100 mL med en molaritet på 0,5 mol/L ved 1 atm. tryk og ved en temperatur på 25 °C (svar: $m_2 = 5,549 \text{ g}$).

Øvelse 1.2

Fra øvelse 1.1, beregn massebrøkdel af opløst stof samt molalitet og molbrøk. Det antages, at massefylden for den endelige opløsning er 1,045 g/mL. Vink: start med at beregne massen af opløsningsmidlet (m_1) vha. ligning 5 (svar: $w_2 = 0,0561$; $b_2 = 0,505 \text{ mol/kg}$; $X_2 = 0,0091$).

Dissocieringsprocessen kræver tilførsel af energi. Det kræver energi *at bryde* bindingerne mellem Na og Cl. *At danne* hydrogenbindinger genererer samtidig en mængde energi, men den er mindre end energien, som kræves for at bryde bindingerne mellem Na og Cl. Så man vil observere, at temperaturen af opløsningen falder, når man tilsætter NaCl til vand (se også Boks 6 på side 14). Opløsning af NaCl i vand benævnes som en *endoterm* proces; dvs. processen optager varme. Ved opløsning af visse andre stoffer kan man opleve den modsatte proces: at temperaturen stiger, når man tilsætter

stoffet. Det gælder f.eks. for stoffet CaCl₂. Her kræver det også energi at bryde bindingerne mellem Ca og Cl; men dannelse af hydrogenbindinger genererer en mængde energi, som overstiger energien til at bryde bindingerne mellem Ca og Cl. En sådan proces, som afgiver varme, kaldes for *eksoterm*.

Stoffer som NaCl, KCl og CaCl₂ opløses let i vand, men andre stoffer som f.eks. AgCl opløses dårligt i vand. AgCl er således et tungtopløseligt stof.

1.6.2 Temperaturafhængighed

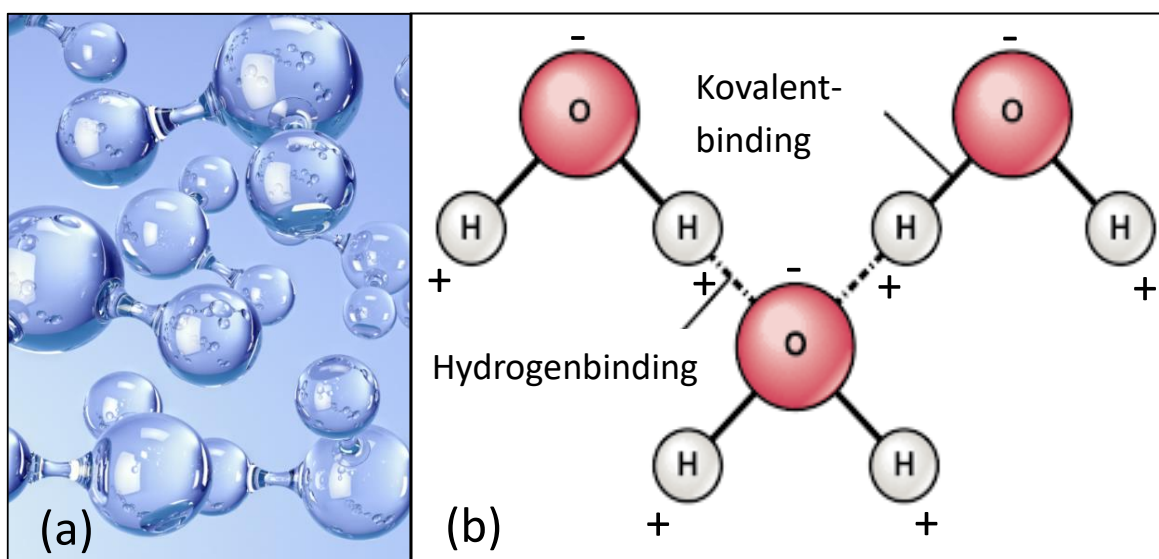
For de fleste faste stoffer og væsker som opløses i væsker, gælder reglen, at opløselighed stiger med

stigende temperatur. For nogle stoffer er denne effekt betydelig. For eksempel er opløseligheden af glycerin, en byggeblok af proteiner, 52,8 g i 100 g vand ved 80°C, men kun 33,2 g ved 30°C [3].

Hvis vi opløser 52,8 g glycerin i 100 g vand ved 80 °C, og sænker temperaturen til 30 °C, vil man forvente, at glycerinen blev udfældet til krystaller. Dette sker nogen gange, men ikke altid. I nogle tilfælde kan man opnå en overmættet opløsning, så

det opløste stof er opløst med en koncentration, som er højere end, hvad væsken normalt kan indeholde af stoffet. Dette skyldes, at molekylerne behøver en overflade, hvor de kan begynde krystalliseringsprocessen. Processen kan f.eks. sættes i gang ved, at man ryster glasset. Går processen først i gang, vil den fortsætte indtil opløsningen har den normale mætningsgrad.

Boks 4: Vand som kemisk opløsningsmiddel



Figur 8 (a) Molekylær grafik af vandmolekyler (b) skitse af vandmolekyler med kovalente bindinger og hydrogenbindinger.

Vand dækker 70% af jordens overflade og er essentielt for livet på jorden. 70% af den menneskelige krop består af vand. Rent drikkevand er grundlæggende for vores sundhed og trivsel og er en ressource, der er stigende mangel på. Vand er et universelt opløsningsmiddel, som er i stand til at opløse en række stoffer af meget forskellig art, fra sukker til salt, fra DNA til brint. Men hvorfor er vand så specielt?

Brint er det første grundstof i det periodiske system og har kun én elektron. Denne elektron vil altid være involveret i en binding. Ved kovalent binding med ilt vil hver elektron fra de to brintatomer forskydes mod iltatomet. De to brintatomer vil derfor være svagt positivt ladede, mens iltatomet vil være svagt negativt ladet, som illustreret i Figur 8(b). Det negativt ladede oxygenatom fra et vandmolekyle vil binde til to positivt ladede brintatomer fra to andre vandmolekyler. Disse bindinger kaldes for hydrogenbindinger (se Figur 8(b)). De er svagere end kovalente bindinger, men alligevel så kraftige, at de er ansvarlige for mange af vands egenskaber, herunder et anormalt højt smeltepunkt og kogepunkt. Der kræves meget energi til at separere vandmolekylerne fra hinanden.

Det er vands struktur med hydrogenbindinger, som er årsagen til at så mange stoffer kan opløses i vand. F.eks. opløses sukker let pga. hydrogenbindinger mellem sukkermolekylets hydroxylgrupper (OH-) og vandmolekylerne. Det er også vands evne til at virke som en dipol, som bevirker, at f.eks. salt opløses så let i vand. Vands negativt ladede ilt binder til natriumionerne, mens de positivt ladede brintatomer binder til klorionerne (se afsnit 1.6).

Vands evne til at opløse en lang række stoffer gør det til et ideelt medium for levende organismer. Men det er samtidig også en årsag til, at vi oplever vandforurening mange steder.



Figur 9 Fire forskellige fortyndinger af et stof med stigende fortynding fra højre mod venstre.

1.7 Fortynding af opløsninger

Ved fortynding af opløsninger er mængden af det opløste stof konstant, og der tilsættes opløsningsmiddel, indtil den ønskede fortynding er opnået (se Figur 9 med fem forskellige fortyndinger).

Udgangspunktet er ofte, at man har en opløsning med en molaritet c_2 og volumen V , og man ønsker en opløsning med molaritet c_2' , som nu har volumen V' . Da mængden af det opløste stof er konstant, gælder der derfor;

Ligning 13

$$c_2 \cdot V = c_2' \cdot V',$$

og man kan da bestemme, hvad volumen (V') af den fortyndede opløsning skal være.

Volumen er svært at måle nøjagtigt. Desuden er det temperaturafhængigt. For nøjagtige afmålinger vil man derfor ofte benytte molalitet i stedet for (se afsnit 1.5). Både væsken og stoffet, som skal opløses, kan afvejes mere nøjagtigt. Desuden er masse temperaturuafhængig.

Er udgangspunktet, at man har en opløsning med en molalitet b_2 , hvor massen af det opløste stof (m_2) og massen af opløsningsmidlet (m_1) er givet, kan massen af opløsningsmidlet justeres til m_1' for at få en fortyndet opløsning med en molalitet på b_2' . Der gælder således følgende udtryk;

Ligning 14

$$m_1 \cdot b_2 = m_1' \cdot b_2'$$

en forøgede masse af opløsningsmidlet, som skal tilsættes, er givet ved massen af opløsningsmidlet

i den fortyndede opløsning minus massen af opløsningsmidlet af den oprindelige opløsning, dvs. $m_1' - m_1$. Ligning 14 kan derfor også udtrykkes;

Ligning 15

$$m_1' - m_1 = m_1 \cdot \left(\frac{b_2}{b_2'} - 1 \right).$$

Formlerne i Ligning 13 og Ligning 15 er angivet i Tabel 4.

Boks 5 indeholder nogle regneeksempler.

2 Måleprincipper ved fremstilling af en opløsning

2.1 Måleudstyr

Ved fremstilling af en vandig opløsning er det vigtigt at sikre sig, at stofmængde af opløst stof og opløsningsmiddel er afmålt med den ønskede nøjagtighed. Det kræver en vurdering af med hvilken præcision, som måleudstyr og operatør kan måle. Det kræver også kendskab til måleudstyrets nøjagtighed samt sporbarhed. I Figur 11 er vist tre forskellige typer udstyr, som typisk anvendes ved fremstilling af opløsninger, (a) måleglas, (b) pipette og (c) laboratorievægt.

Måleudstyrets præcision afhænger af udlæsningen på måleudstyret, f.eks. hvor fin inddelingen er på måleglasset, den mindste mængde væske en pipette kan dosere, eller hvor mange cifre vægten kan gengive ved gentagne vejninger af det samme lod. Måleudstyrets nøjagtighed afhænger af sporbarheden, f.eks. hvor måleglassets inddeling eller pipettens doseringsmål er produceret i forhold til en sporbar reference, eller hvor godt vægten er kalibreret og justeret ved de forskellige skalaer.

At kunne dosere med høj nøjagtighed er vigtigt i mange sammenhænge. F.eks. er det i dialysebehandling vigtigt, at dialysevæsken har den rette koncentration af salte, som naturligt findes i blod (se Boks 7 på side 16).

Boks 5: Eksempler og øvelser - beregning af fortynding af opløsninger

Vi vil anvende formlerne i Tabel 4.

Eksempel 1.3

Bestem volumen af en 1 M HCl opløsning, som skal fremstilles ud fra 50 mL koncentreret saltsyre (HCl). Molariteten af koncentreret saltsyre er 12,1 M.

Ud fra Ligning 13 eller den tilsvarende formel i Tabel 4 kan vi bestemme volumen af den ønskede opløsning:

$$V' = \frac{c_2}{c_2'} \cdot V = \frac{12,1 \text{ M}}{1 \text{ M}} \cdot 50 \text{ mL} = 605 \text{ mL}.$$

Det bemærkes, at mens volumen for en opløsning ændres som forholdet mellem molariteter, så gælder det ikke tilsvarende for molalitet. Det skyldes, at massefylden af væsken ændrer sig ved fortynding. Vi illustrerer det ved endnu et eksempel.

Eksempel 1.4

En 100 mL, 2 M HCl opløsning fortyndes 10 gange til en 1000 mL 0,2 M HCl opløsning ved 20°C. Dvs. $c_2:c_2'=10:1$, hvor $c_2=0,2 \text{ M}$ og $c_2'=0,02 \text{ M}$. Bestem molaliteten af den oprindelige opløsning og den fortyndede opløsning, idet det antages, at ved 20°C er massefylden af 2 M HCl opløsningen $\rho=1,0330 \text{ g/mL}$, og af 0,2 M HCl opløsningen er massefylden $\rho'=1,0010 \text{ g/mL}$.

Beregningen er vist i tabellen nedenfor. Bemærk, at mens fortyndingsforholdet i molaritet er $c_2:c_2'=0,2:0,02=10:1$, så er fortyndingsforholdet i molalitet $b_2:b_2'=2,08:0,201=10,35:1$.

Parameter	Symbol	Beregning	Værdi
Masse af opløst stof (HCl)	M_2	$(1 \cdot 1,00795 + 1 \cdot 35,453) \text{ g/mol} =$	36,461 g
Antal mol i 100 mL 2 M HCl opløsning	N_2	$c_2 \cdot V / 1000 = 2 \text{ mol/L} \cdot 100 \text{ mL} / (1000 \text{ mL/L}) =$	0,200 mol
Masse af opløst stof	m_2	$M_2 \cdot N_2 = 36,461 \text{ g/mol} \cdot 0,20 \text{ mol} =$	7,292 g
Samlede masse af opløsning	$m_1 + m_2$	$\rho \cdot V = 1,0330 \text{ g/mL} \cdot 100 \text{ mL} =$	103,30 g
Masse af opløsningsmiddel	m_1	$(m_1 + m_2) - m_2 = 103,3 \text{ g} - 7,292 \text{ g} =$	96,01 g
Molalitet af oprindelig opløsning	b_2	$1000 \cdot N_2 / m_1 = (1000 \text{ g/kg}) \cdot 0,2 \text{ mol} / 96,01 \text{ g} =$	2,08 mol/kg
Masse af opløsning, 10 gange fortyndet (0,2 M)	$m_1' + m_2$	$\rho' \cdot V' = 1,0010 \text{ g/mL} \cdot 1000 \text{ mL} =$	1001,00 g
Masse af opløsningsmiddel, 10 gange fortyndet opløsning (0,2 M)	m_1'	$(m_1' + m_2) - m_2 = 1001,00 \text{ g} - 7,292 \text{ g} =$	993,71 g
Volumen af endelig opløsning	V	$(m_1 + m_2) / \rho = (100 \text{ g} + 3 \text{ g}) / (1,0176 \text{ g/mL}) =$	101,22 mL
Molalitet af 10 gange fortyndet opløsning (0,2 M)	b_2'	$1000 \cdot N_2 / m_1' = (1000 \text{ g/kg}) \cdot (0,20 \text{ mol}) / (993,71 \text{ g}) =$	0,201 mol/kg

Eksempel 1.5

Beregn fra *eksempel 1.4*, hvor mange gram opløsningsmiddel, som skal tilsættes, hvis den samme opløsning i stedet skal fortyndes 10 gange i molalitet, dvs. $b_2 : b_2' = 10 : 1$.

Parameter	Symbol	Beregning	Værdi
Samlede masse af opløsning	m_1	Fra <i>eksempel 1.4</i>	96,01 g
Masse af tilsat opløsningsmiddel for 10 gange fortyndet molalitet	$V_{40^\circ\text{C}}$	$m_1 \cdot \left(\frac{b_2}{b_2'} - 1 \right) = (96,01 \text{ g}) \cdot \left(\frac{10}{1} - 1 \right) =$	864,1 g

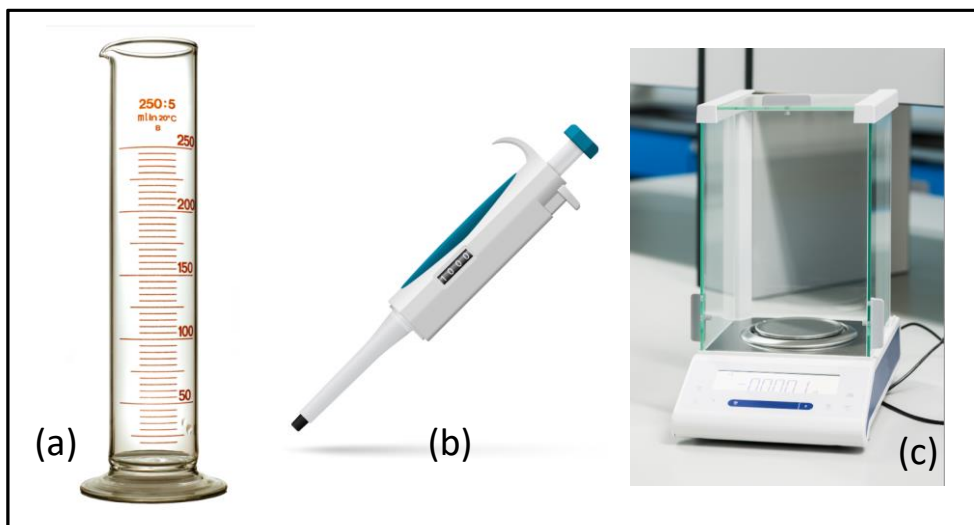
Boks 6: Saltning af veje



Figur 10 Snerydning og saltning af veje.

Om vinteren sørger kommuner og vejdirektoratet for at holde vejene fri for is. Det gøres normalt ved at salte vejene. Som beskrevet i Boks 4, så holdes vandmolekylerne sammen via hydrogenbindinger. Positiv og negativ ladning tiltrækker hinanden, så ilt-hjørnet i ét molekyle søger sammen med brint-hjørner i andre vandmolekyler. I væske tilstand har vandmolekylerne tilstrækkelig bevægelsesenergi til, at de kan bevæge sig frit mellem hinanden. Ved faldende temperaturer reduceres bevægelsesenergien for vandmolekylerne, og ved 0°C er denne energi tilstrækkeligt lav til, at hydrogenbindingerne får vandmolekylerne til at krystallisere til fast stof, dvs. is.

NaCl nedsætter vands frysepunkt, idet natrium-ionerne og klor-ionerne kommer imellem vandmolekylerne og giver en svagere binding mellem dem (se Figur 7). Ved at salte med NaCl kan man reducere vands frysepunkt til -7°C . Man kan også salte med CaCl_2 eller MgCl_2 . I modsætning til NaCl, som reagerer endotermisk med vand, dvs. at NaCl opløst i vand optager varme, så reagerer CaCl_2 og MgCl_2 eksotermisk med vand, dvs. at der dannes varme ved reaktionen. Specielt ved optøning af hårdnakkede isplader kan det være en fordel at benytte CaCl_2 og MgCl_2 , idet disse salte vil opvarme isen under tøj-processen. Selv om både CaCl_2 og MgCl_2 giver endnu lavere frysepunktsænkning end NaCl, anvender man dog oftest NaCl, da det er billigst, og ved temperaturer lavere end -7°C er luften normalt så tør, at der ikke er behov for at salte [11].



Figur 11 Måleudstyr som anvendes ved fremstilling af opløsninger, (a) måleglas, (b) pipette og (c) laboratorievægt.

I undervisningselementet A1 er begreberne præcision og nøjagtighed nærmere beskrevet. Undervisningselementet beskriver også, hvordan en sporbarhedskæde hænger sammen for måleudstyr.

2.2 Laboratorievægte

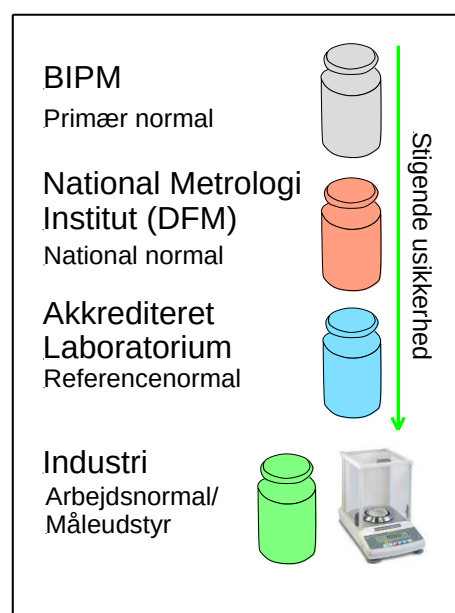
I Figur 12 er vist sporbarhedskæden for laboratorievægte, som anvendes i analyselaboratorier i industrien. Det er vigtig at kende denne kæde og sørge for jævnlig kalibrering. Derved sikres, at afvejning til kemiske opløsninger resulterer i blandinger med koncentrationer inden for den ønskede usikkerhed (se undervisningselementet A1).

Som omtalt i afsnit 1.5, benytter man molalitet, hvis man ønsker opløsninger med en høj grad af nøjagtighed og præcision på koncentrationen af det opløste stof. Molalitet er baseret på separat afvejning af det opløste stof og opløsningsmidlet, som oftest vil være vand.

Afvejning med en laboratorievægt kan gøres betydelig mere nøjagtigt end med en pipette. De bedste pipetter kan dosere volumener med en nøjagtighed på $\pm 0,2\%$. Anvendes en laboratorievægt med højpræcision kan man afveje opløsninger med nøjagtighed på $\pm 0,002\%$. Det kræver dog, at laboratorievægten jævnligt kalibreres med masse-normaler, som kalibreres med normaler fra et akkrediteret laboratorium (se Figur 12). Bestemmelse af molalitet

baseres på to afvejninger. Desuden skal man tage hensyn til opdrift og usikkerhed på den molære masse af det opløste stof. Usikkerheden på molalitet vil da typisk blive $\pm 0,01\%$ eller højere. Det er dog 10-20 gange mere nøjagtigt end, hvad man kan opnå med pipettering.

Som omtalt i undervisningsmodulerne A1 og M1, går sporbarheden for masse til primærnormalen ved *Bureau International des Poids et Mesures*



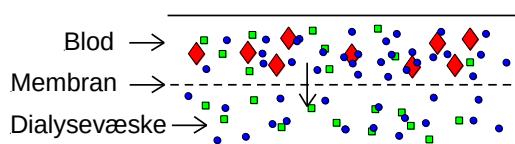
Figur 12 Sporbarhedskæde på laboratorielodder.

(BIPM) i Paris, og sporbarhed opnås ved, at der foretages sammenlignende målinger mellem primærnormalen og den nationale normal ved det nationale metrologiinstitut, som i Danmark er DFM (se Figur 12). Sammenligningerne fortsætter længere ned i kæden til referencenormaler ved akkrediterede laboratorier og endeligt til arbejdsnormaler, som anvendes i laboratorier i industrien, bl.a. til at

kalibrere laboratorievægte. Ved hver sammenlignende måling forøges usikkerheden.

Kalibreringslodder er klassificeret efter usikkerhed på deres massebestemmelse. Jo højere oppe man er i sporbarhedskæden, des mindre usikkerhed må usikkerheden være. Ud over primærnormalen og nationale normaler har lodder af klasse E1 højest nøjagtighed ($\pm 0,5$ mg på 1 kg), og kan benyttes til

Boks 7: Dialyse



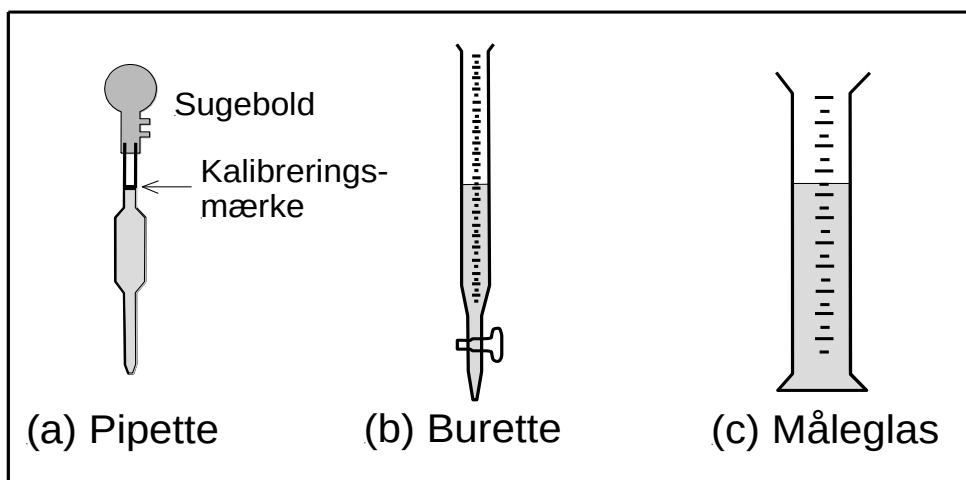
Figur 13 (a) Patient i dialysebehandling, (b) skematisk illustration af membranfilter til dialyse.

Dialyse er den ældste anvendelse af membranfiltrering og går tilbage til midten af 1940'erne. Det er en filtrering gennem en semipermeabel (halvgennemtrængelig) membran, hvor der på hver side af membranen er to forskellige opløsninger. Systemet vil forsøge at skabe ligevægt ved, at koncentrationen af de opløste stoffer bliver det samme på hver side af membranen. Hvis den ene opløsning indeholder opløste stoffer i vand, mens den anden opløsning er rent vand, vil de opløste stoffer bevæge sig mod den anden opløsning, indtil der er lige store koncentrationer af stofferne i de to opløsninger. Denne mekanisme kaldes for diffusion og har også været omtalt i undervisningselementet K2. Den semipermeable membran vil imidlertid i større eller mindre grad hindre koncentrationsudjævningen.

Hvis de opløste stoffer er salte og proteiner, kan man med en passende membran opnå, at saltet går igennem membranen, mens de store proteinmolekyler holdes tilbage. Det er funktionen af en semipermeabel membran, at den tillader passage af nogle typer af stoffer, men tilbageholder andre typer stoffer.

En sådan membran anvendes i dialysebehandling. Blodet flyder på den ene side af membranen, og på den anden side af membranen flyder en dialysevæske. Blodet renses ved, at uønskede stoffer diffunderer gennem den semipermeable membran til dialysevæsken. Ved dialyseprocessen fjernes overskydende legemsvæske og affaldsstoffer, som dannes ved omsætning af proteiner. Samtidig reduceres uønskede høje koncentrationer af ioner fra opløste salte i blodet som Na^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , og SO_4^{2-} . Dialysevæsken har koncentrationer af salte, som matcher, hvad der er normalt i blodet. Det rensede blod vil da have koncentrationer af saltene, som er tæt på de ønskede værdier. Renseprocessen er normalt en funktion, som foretages af nyrerne og udledes med urinen. Uden dialyse vil patienter med ophørt nyrefunktion dø af urinforgiftning.

Behandlingens effekt svarer til 10-15% af den normale nyrefunktion, så dialysebehandling renses ikke blodet ligeså godt som en persons egne nyrer. Hvis det er muligt, vil man derfor erstatte dialysebehandling med nyretransplantation, som normalt vil give patienten en betydelig bedre rensesproces, og patienten kan undgå timelange dialysebehandling.



Figur 14 Udstyr anvendt til afmåling af volumener af opløsninger.

at overføre sporbarhed mellem en national normal og en normal ved et referencelaboratorium (lyseblåt lod i Figur 12). Lodder af klasse E2 eller F1 med nøjagtigheder på henholdsvis $\pm 1,6$ mg og ± 5 mg på 1 kg kan benyttes til at kalibrere laboratorievægte (lysegrønt lod i Figur 12).

2.3 Afvejning til opløsninger

Som omtalt i forrige afsnit, kan en kalibreret laboratorievægt med høj præcision anvendes ved fremstilling af opløsninger med koncentrationer af høj nøjagtighed. Proceduren til fremstilling af en opløsning er i korte træk følgende:

- 1) Reaktionskemaet for opløsning af stoffet opskrives, så man kender masseforholdet mellem de opløste stoffer (se afsnit 1.6).
- 2) Det undersøges, om blandingen ligger under det opløste stofs mætningspunkt (se afsnit 1.6 og Figur 6).
- 3) Ud fra den ønskede molalitet i mol/kg og den ønskede mængde opløsningsmiddel i kg, udregnes antal gram af stoffet, som skal opløses i opløsningsmidlet (se afsnit 1.5).
- 4) Temperatur, tryk og relativ fugtighed i laboratoriet aflæses.
- 5) Opløsningsmiddel afvejes.
- 6) Stoffet afvejes.
- 7) Stoffet tilsættes opløsningsmidlet og blandes ved omrøring (typisk en magnetomrører).

- 8) Usikkerhedsbudget beregnes ud fra de målte værdier og vægtenes specifikationer og kalibreringer (typisk anvendes to forskellige vægte i 5) og 6), da skalaerne ofte er meget forskellige).

Har man indgående kendskab til det stof, man skal opløse, kan punkt 1) og 2) ofte springes over. Opstilling af usikkerhedsbudget i punkt 8) vil blive omtalt i afsnit 2.6.

2.4 Volumenafmåling af opløsninger

I Figur 14 er vist tre forskellige typer af måleudstyr til afmålinger af volumener, (a) pipette, (b) burette og (c) måleglas.

2.4.1 Pipette

En pipette er et lille rør (typisk af glas eller plastik), som anvendes til at overføre målbare væskemængder fra én beholder til en anden beholder. Pipetter findes i mange typer, men anvendes oftest, når man har behov for at overføre mindre end 100 mL af en opløsning. Der er to hovedvarianter af pipetter: *volumetriske pipetter* og *målepipetter* (se Figur 15).

Volumetriske pipetter anvendes til at afmåle en foruddefineret mængde væske, og de er kalibreret ved en bestemt temperatur (ofte 20 °C). Et kalibreringsmærke angiver, hvortil pipetten skal fyldes, for at pipetten indeholder det kalibrerede volumen.



Figur 15 (a) Målepipette og (b) volumetrisk pipette.

af væsken. *Målepipetter* har en graderet skala. En afmåling af en dosering foretages ved aflæsning af væskeoverfladens højde i pipetten før dosering og efter dosering og trække de to tal fra hinanden. *Målepipetter* er ikke lige så nøjagtige som volumetriske pipetter.

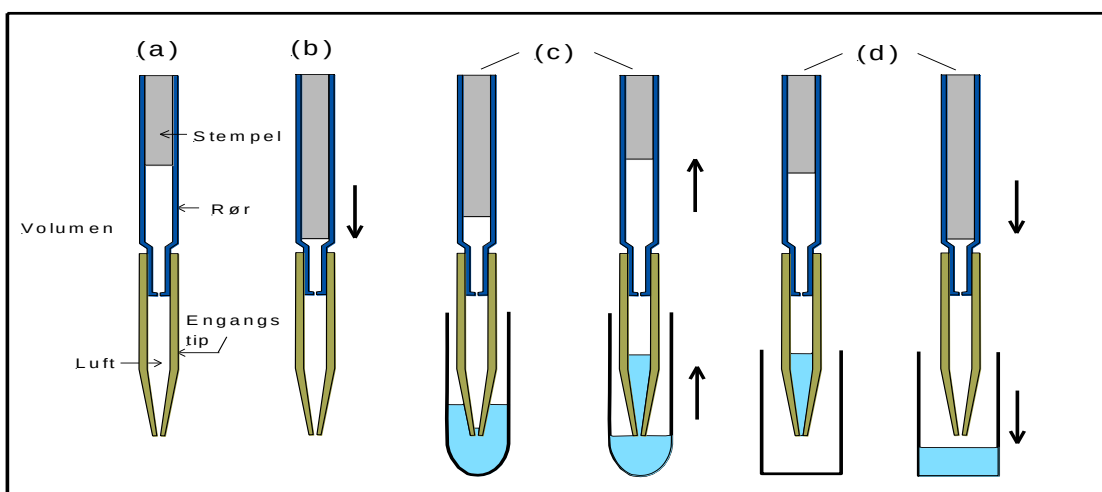
En "sugebold" er oftest monteret i den ene ende af pipetten (se Figur 14(a)). Pipetten anvendes på følgende måde. Man nedsænker pipetten i væsken og fylder pipetten op til kalibreringsmærket, fjerner bolden og placerer hurtigt en pegefinger på pipettens ende. Pipetten løftes op fra væsken og aftørres for væskedråber med en ren klud. Man sikrer sig, at væskens overflade er sammenfaldende med kalibreringsmærket. Pipetten placeres over beholderen, hvortil væsken skal overføres, og man slipper pegefingeren fra pipettens top, så væskeindholdet kan løbe ned i beholderen. Der vil typisk

være en lille mængde væske i bunden af pipetten efter at den er tømt. Pipetten er kalibreret til at indeholde denne mængde, så den bør efterlades og ikke blæses ud.

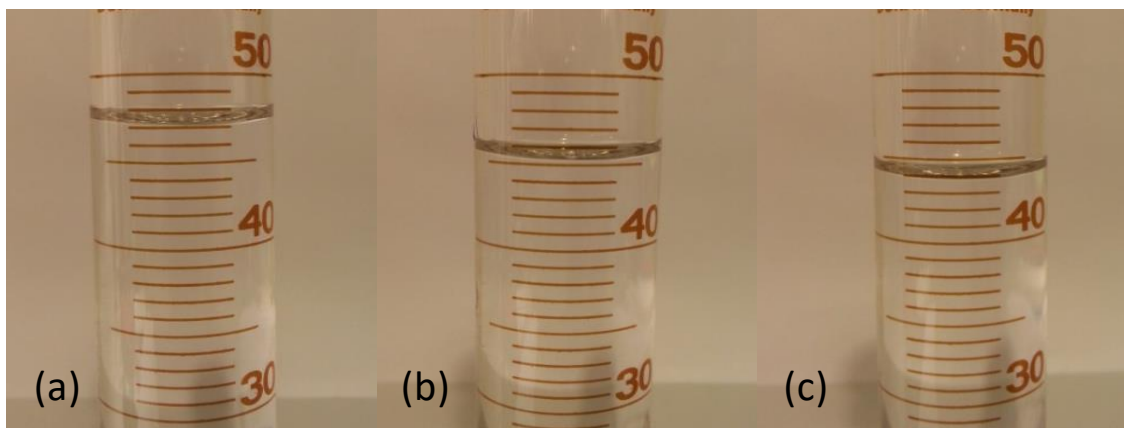
Mere moderne pipetter består typisk af en stempelmekanisme, som er baseret på luft-forskydning. I Figur 16 er skitseret virkemåden for en sådan pipette, og hvordan den håndteres. Som skitseret i Figur 16(a) består pipetten af et lufttæt stempel i et rør, og hvor der er monteret en engangstip i bunden af røret.

Fremgangsmåden er følgende (se Figur 16(a)-(d)):

- Først vælges det volumen på pipetten, som man ønsker at dosere, og stemplet bevæger sig til en passende position.
- Trykknappen på pipetten aktiveres for at kunne aspirere (dvs. opsuge) væskemængden. Stemplet sænker sig og presser et luftvolumen ud svarende til den valgte volumen på pipetten.
- Pipetten nedsænkes i opløsningen i en beholder, så den er tilstrækkeligt nedsænket til at kunne opsuge den ønskede mængde opløsning, men ikke helt tæt på bunden. Trykknappen på pipetten frigøres; et vakuum skabes inden i tippen, og trykket fra omgivelserne presser væsken op i tippen.



Figur 16 Pipette baseret på luft-forskydning (se Ref. [4]).



Figur 17 Væskeoverflade i et måleglas med nominel volumen på 50 mL og med tre forskellige væskehøjder i (a), (b) og (c)

- (d) Pipetten placeres over en anden beholder. Trykknappen aktiveres igen. Lufttrykket stiger inden i røret og tippes. Den komprimerede luft skubber væsken ud af tippes. Væsken med det ønskede volumen kan derved overføres til den anden beholder.

Pipetter findes også i elektroniske versioner, hvor stempelbevægelser er kontrolleret af en indbygget mikroprocessor, og hvor man kan gemme brugerdefinerede protokoller. Ud over at gøre arbejdet lettere for operatøren har de elektroniske pipetter den fordel, at de er mindre operatøraftængige. Med en manuel pipette kan det variere, hvor kraftigt operatøren presser på stempelfunktionen. I løbet af en arbejdsdag kan selv den bedst trænede operatør blive træt af gentagne pipetteringer, hvorved nøjagtigheden og præcisionen bliver dårligere [4].

Der vil opstå slid på pipettens mekaniske dele ved gentagen brug. Dosering af reaktive opløsninger vil nedbryde pipettens materialer, specielt stempel, fjedre og pakninger fremstillet af polymere. En pipettes virkemåde afhænger desuden både af lufttemperaturen og af den relative luftfugtighed. Pipettens dosering vil derfor variere over tid, og det er nødvendigt jævnligt at kalibrere pipetten. Hvor ofte dette bør gøres afhænger af, hvor meget pipetten bruges, hvilke typer væsker, som benyttes,

samt den påkrævede nøjagtighed. Et typisk kalibreringsinterval vil være 6 måneder, men det afhænger af kravene til det enkelte laboratorium.

Når der anvendes volumetrisk udstyr som en pipette, bør det doserede eller afmålte volumen mindst være på 50% af den fulde kapacitet af udstyret. Ellers bliver usikkerheden på målingen uforholdsmæssig stor, og det er da bedre at anvende en pipette med mindre kapacitet. Før brug bør udstyret inspiceres for mekanisk slid, og pipettetip bør undersøges for brud eller andre beskadigelser. Det er vigtigt, at udstyret er rengjort tilstrækkeligt. Specielt kan fedtstoffer påvirke virkemåden af pipetten.

2.4.2 Burette

En burette er en beholder, som er udformet som et smalt rør med en inddeling i f.eks. tiendedele milliliter og med en hane i bunden, hvor afmålte volumener af væsken kan tappes (se Figur 14(b)). Den anvendes typisk i titrering, hvor man ønsker af bestemme mængden af syre i en ukendt opløsning ved at tilsætte en stærk base med kendt koncentration og observere ændringer i pH undervejs. I titreringsprocessen kender man ikke på forhånd det nødvendige volumen.

2.4.3 Måleglas

Denne type udstyr er ikke velegnet til nøjagtige målinger. Til dosering af approksimative væskevolumener vil man ikke kalibrere denne type udstyr.

Der kan dog være undtagelser. Ved bestemmelse af et pulvers massefylde, hvor volumen af pulveret skal bestemmes, kan det f.eks. være nødvendigt at kalibrere måleudstyret.

2.4.4 Aflæsning af væskesøjle

Pga. overfladespændinger vil de fleste væsker herunder vand bøje opad ved glaskanterne (se Figur 17). I en væske som kviksølv bøjer væsken dog nedad ved glaskanterne. Ved aflæsning af væskesøjler i måleglas, pipetter og buretter, er det væskeoverfladens midterste punkt som benyttes. Effekten bidrager til usikkerheden på aflæsningen. En vurdering af usikkerheden vil være skønsmæssig, men producentens vejledning kan ofte være til hjælp.

Boks 8: Øvelse - aflæsning af væskesøjle

Øvelse 2.1

Hvad vil du aflæse måleglassets indhold til i de tre tilfælde i Figur 17, og hvad vil du vurdere præcisionen på aflæsningen til? Sammenlign med en studiekammerat.

2.4.5 Klassificering og kalibrering

Udstyr til volumenafmåling af væsker er inddelt i to klasser: Klasse A og Klasse B. Denne klassificering gælder dog ikke for måleglas. Forskellen mellem de to klasser er primært baseret på tolerancegrænserne på det nominelle volumen af glasudstyr. Som beskrevet i undervisningselementet A1 betyder tolerance de grænser, som producenten garanterer, at udstyret overholder under givne forudsætninger. Under normale omstændigheder bør en kalibrering af udstyret give som resultat, at usikkerheden er mindre end eller sammenlignelig med producentens angivne tolerance.

For et givent volumen er tolerancen for Klasse B dobbelt så høj som for Klasse A. Udstyret vil være mærket med følgende: a) tolerance (A eller B), b)

kapacitet (typisk μL , mL eller cm^3) og c) reference-temperatur (normalt 20°C). Desuden vil der ofte være angivet flow-tid/doseringstid samt identifikationsnummer og andre koder.

Klasse A pipetter med volumener større end 5 mL har tolerancer på $\pm 0,2\%$ eller bedre. Nøjagtigheden og præcisionen for mindre Klasse A pipetter eller Klasse B pipetter er dårligere. Målepipetter har typisk tolerancer på $0,5\text{--}1,0\%$.

Kalibrering af volumetrisk glasudstyr bør ske med jævne mellemrum, især hvis Klasse A udstyr er påkrævet. For opgaver med mindre krav til nøjagtighed, hvor den krævede nøjagtighed har fem gange højere værdier eller mere end tolerancen på udstyret, kan kalibrering ofte undlades.

Kalibrering af volumetrisk udstyr bør udføres ved at følge relevante ISO standarder [5] [6] [7] og ved at anvende vand til laboratoriebrug [8]. Udstyret rengøres, specielt så det er fri for fedtstoffer. Som beskrevet i standarderne foretages kalibrering af pipetter oftest gravimetrisk, dvs. ved massebestemmelse. Sporbarheden sikres derved gennem laborievægtens sporbarhed (se Figur 12). Mængden, som udstyret doserer eller indeholder, afvejes med en kalibreret laborievægt (se afsnit 2.2), og volumenet bestemmes ud fra kendskab til vands massefylde ved pågældende temperatur, tryk og relativ fugtighed.

Bemærk, at kalibreringen vil være temperaturfølsom og bør som hovedregel udføres ved 20°C . Hvis udstyret anvendes ved en anden temperatur, bør der korrigeres for dette. F.eks. vil 100 mL ved 20°C have et volumen på 99,9 mL ved 13°C og 100,1 mL ved 25°C .

2.5 Usikkerhedsbestemmelse ved volumenafmåling for en opløsning

Som beskrevet i forrige afsnit vil man ved nøjagtig volumenafmåling af opløsninger oftest anvende pipetter. Beskrivelsen i dette afsnit er derfor rettet mod pipetter, men der vil være en tilsvarende fremgangsmåde for andre metoder med volumenafmåling.

Følgende parametre har betydning, når vi skal opskrive et usikkerhedsbudget for afmåling af et volumen (V):

- 1) Tolerancen på volumenet, som angivet af producenten, $u_{\text{tol}}(V)$.
- 2) Usikkerhed på repeterbarheden af pipetteringen, $u_{\text{rep}}(V)$.
- 3) Usikkerhed på volumen af den doserede opløsning pga. en temperaturforskel fra 20 °C, $u_{\text{temp}}(V)$.

Det antages, at pipetten har været rengjort, og at der ikke befinder sig overskydende dråber inde i pipettens tip efter pipetteringen.

Usikkerheden på volumenbestemmelsen kan bestemmes som kvadratrodssummen af de tre parametre nævnt ovenfor;

Ligning 16

$$u(V) = \sqrt{u_{\text{tol}}^2(V) + u_{\text{rep}}^2(V) + u_{\text{temp}}^2(V)}.$$

Som omtalt i afsnit 2.4.5 er pipetter oftest kalibreret ved 20 °C. Hvis temperaturen, hvor pipetten anvendes, er højere, vil væsken udvide sig, og volumenet vil være større. Omvendt hvis temperaturen er lavere, vil væsken fylde mindre, og volumenet vil være mindre. Udvidelsen er proportionalt med volumenet og temperaturændringen, dvs. at den kan udtrykkes som en konstant multipliceret med volumenet og med temperaturændringen. Dette kan udtrykkes som

Ligning 17

$$u_{\text{temp}}(V) = \gamma \cdot V \cdot u(t),$$

hvor γ er en konstant, som er den termiske udvidelseskoefficient for vand, og $u(t)$ er temperaturændringen i forhold til 20 °C. $u(t)$ kan indeholde både en systematisk temperaturforskel ($u_{\text{sys}}(t)$) fra 20 °C, hvis f.eks. pipetten anvendes ved 23 °C, og $u(t)$ kan også indeholde usikkerhed på temperaturmålingen samt temperaturvariationer under målingen $u_{\text{var}}(t)$. Da de to bidrag er uafhængige af hinanden, kan de lægges sammen i kvadrat, så

Ligning 18

$$u(t) = \sqrt{u_{\text{sys}}^2(t) + u_{\text{var}}^2(t)}.$$

I Boks 9 er givet et eksempel på anvendelse af Ligning 16-Ligning 18 ved beregning af usikkerhed på en pipettering.

2.6 Usikkerhedsbudget for molalitet af opløsning

Usikkerhed i forbindelse med vejning med en laborativægt er beskrevet i undervisningselement M1.

2.6.1 Usikkerhed på molalitet

Som beskrevet i afsnit 1.5 bestemmes molalitet (b_2) som forholdet mellem antal mol opløst stof (N_2) og massen af opløsningsmidlet (m_1). Antal mol opløst stof er;

Ligning 19

$$N_2 = \frac{m_2}{M_2},$$

hvor m_2 [g] og M_2 [g/mol] er henholdsvis massen og molmassen af det opløste stof. Molaliteten er da;

Ligning 20

$$b_2 = \frac{N_2}{m_1} = \frac{m_2}{M_2 m_1}.$$

Ifølge Ligning 20 afhænger usikkerheden på molaliteten ($u(b_2)$) af usikkerhederne på massebestemmelse af opløst stof ($u(m_2)$) og opløsningsmiddel ($u(m_1)$), samt usikkerheden på molmassen ($u(M_2)$). Sidstnævnte må vi få fra tabelværdier eller fra producenten af stoffet.

Vi kan da udtrykke den relative usikkerhed på molaliteten som følgende kvadratrods af summen af de kvadrede relative usikkerhedsbidrag (se også undervisningselement A3);

Ligning 21

$$\frac{u(b_2)}{b_2} = \sqrt{\left(\frac{u(m_1)}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{u(m_2)}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{u(M_2)}{M_2}\right)^2}.$$

Ved anvendelse af Ligning 19-Ligning 21

er der i Boks 10 givet et eksempel på usikkerhedsberegning for afvejning af en saltopløsning.

Boks 9: Eksempel - beregning af usikkerhed på pipettering

Eksempel 2.1

I et laboratorium, som holder en rumtemperatur på $(23,0 \pm 1,0)^\circ\text{C}$ ønskes anvendt en 10 mL pipette. Producenten angiver dosering ved 20°C til at være $(10,00 \pm 0,03)$ mL. Pipetten anvendes til at dosere laboratorievand, som har en temperaturudvidelseskoefficient på $\gamma = 0,00021\text{ }1/^\circ\text{C}$. Gentagne målinger med pipetten har vist, at rent vand kan doseres med en repeterbarhed inden for 0,4%. Dette resultat er opnået med en kalibreret laboratorievægt. Bestem den relative usikkerhed på pipettens dosering.

Parameter	Symbol	Beregning	Værdi
Volumen af pipette	V		10,000 mL
Usikkerhedsbidrag fra tolerance	$u_{\text{tol}}(V)$	$(0,03\text{ mL})/\sqrt{3} =$	0,017 mL
Kalibreringstemperatur	t_{cal}		20°C
Laboratorietemperatur	t		23°C
Systematisk temperaturforskel	$u_{\text{sys}}(t)$	$(23,0 - 20,0)^\circ\text{C} =$	$3,0^\circ\text{C}$
Variation i temperatur	$u_{\text{var}}(t)$	$1,0^\circ\text{C}/\sqrt{3} =$	$0,58^\circ\text{C}$
Usikkerhed på temperatur	$u(t)$	$\sqrt{(3,0)^2 + (0,58)^2}^\circ\text{C} =$	$3,06^\circ\text{C}$
Opløsningens varmeudvidelseskoefficient	γ		$0,00021\text{ }1/^\circ\text{C}$
Usikkerhedsbidrag fra temperatur	$u_{\text{temp}}(V)$	$(0,00021\text{ }1/^\circ\text{C}) \cdot (10\text{ mL}) \cdot 3,06^\circ\text{C} =$	0,0064 mL
Usikkerhedsbidrag fra repeterbarhed	$u_{\text{rep}}(t)$	$0,4\% \cdot 10\text{ mL} =$	0,04 mL
Usikkerhed på volumen ved pipettering	$u(V)$	$\sqrt{(0,017)^2 + (0,04)^2 + (0,0064)^2}\text{ mL} =$	0,044 mL
Relativ usikkerhed	$u(V)/V$	$0,044\text{ mL}/10\text{ mL} =$	0,44%

Usikkerhedsbidragene fra tolerance og fra temperatur er i begge tilfælde beregnet som halvværdibredden af variationsområdet divideret med $\sqrt{3}$ (identisk med helværdibredden divideret med $2\sqrt{3}$) (se også undervisningselementet A3). Det bemærkes, at det dominerende bidrag til usikkerheden er repeterbarheden. Dette vil ofte være tilfældet.

3 Opsummering

Kemiske opløsninger er et centralt emne inden for kemi. I dette undervisningselement (K3) er de væsentlige mekanismer, som betinger at stoffer kan

opløses i hinanden, blevet gennemgået. De kvantitative størrelser molaritet, molalitet, massebrøk og molbrøk, som anvendes om kemiske opløsninger, er blevet introduceret. Der er givet eksempler på, hvordan man udregner disse størrelser.

Måleudstyr, som anvendes ved afmåling af opløsninger, er blevet beskrevet. Det er primært laboratorievægte og pipetter som anvendes ved fremstilling af opløsninger. Der blev givet eksempler på usikkerhedsberegninger på afmåling med pipetter og laboratorievægte. Ønskes fremstilling af en nøjagtig afmålt opløsning, anvendes laboratorievægte og koncentrationen af opløsningen angives i molaritet. Vigtige begreber er opsummeret i nedenstående tabel.

Begreb	Forklaring	Afsnit
Laboratorievægt	Udstyr til bestemmelse af masse; anvendes når opløsninger med koncentrationer af høj nøjagtighed er påkrævet.	2.3
Massebrøkdel	Forholdet mellem antal gram opløst stof i opløsning og antal gram af opløsning.	1.5.2
Mol	Antal enheder af et givent stof svarende til antallet af atomer i 12 gram kulstof-12.	1.3
Molalitet	Forholdet mellem antal mol opløst stof i opløsning og antal kilogram af opløsningsmiddel	1.5.4
Molaritet	Forholdet mellem antal mol opløst stof i opløsning og antal liter af opløsning	1.5.1
Molbrøk	Forholdet mellem antal mol opløst stof i opløsning og antal mol af opløsningsmiddel.	1.5.3
Måleglas	Glas med gradueret skala til approksimativ afmåling af væskevolumen.	2.4.3
Målepipette	Udstyr til afmåling af en gradueret mængde væske.	2.4.1
Opløselighed	Et stofs evne til at blive opløst i opløsningsmidlet.	1.6
Opløsning	Stof som indeholder opløsningsmiddel og opløst stof.	1.2, 1.4
Opløsningsmiddel	Stof anvendt til at opløse et andet stof (det opløste stof).	1.2, 1.4
Opløst stof	Stof som opløses i et opløsningsmiddel.	1.2, 1.4
Volumetrisk pipette	Udstyr til afmåling af en foruddefineret mængde væske, kalibreret ved en bestemt temperatur.	2.4.1

Boks 10: Eksempel - beregning af usikkerhed på afvejning

Eksempel 2.2

Til fremstilling af en 0,1 mol/kg KCl vandig opløsning baseret på 4 kg laboratorievand ved 20 °C anvendes en kalibreret vægt A, som maksimalt kan afveje 12 kg og en vægt B, som maksimalt kan afveje 220 g. Vægten A benyttes til at afveje opløsningsmidler. Den er kalibreret med en usikkerhed på 0,046 g og har en vurderet usikkerhed på aflæsningen på 0,02 g, hvilket inkluderer fluktuationer og drift på aflæsningen under målingen. Vægten B benyttes til at afveje salte og pulvere. Den er kalibreret med en usikkerhed på 0,12 mg og har en vurderet usikkerhed på aflæsningen på 0,1 mg. Det antages, at KCl råmaterialet har en urenhed, som giver et bidrag til usikkerheden på molmassen på 0,03%. Opskriv usikkerhedsbudgettet for molaliteten af den fremstillede opløsning og beregn den samlede relative usikkerhed på molalitet.

Beregning af masse af opløst stof (KCl) samt usikkerhedsbudget er vist i nedenstående skema. Usikkerheden på afvejning med hver af de to laboratorievægte har to bidrag: 1) kalibrering af vægten og 2) præcision ved aflæsning af vægten. Den samlede usikkerhed for hver aflæsning med hver vægt findes som kvadratroden af summen af kvadratet på de to bidrag.

Parameter	Symbol	Beregning	Værdi
Massen af opløsningsmiddel	m_1		4000 g
Molmasse af KCl	M_2	39,0980 g/mol + 35,453 g/mol =	74,5513 g/mol
Antal mol KCl i opløsning	N_2	4 kg · 0,1 mol/kg =	0,4 mol
Massen af KCl	m_2	74,551 g/mol · 0,4 mol =	29,82 g
Vægt A kalibrering			0,046 g
Vægt A aflæsning			0,020 g
Samlede usikkerhed på afvejning med vægt A	$u(m_1)$	$\sqrt{(0,046 \text{ g})^2 + (0,020 \text{ g})^2} =$	0,0502 g
Vægt B kalibrering			0,00012 g
Vægt B aflæsning			0,00010 g
Samlede usikkerhed på afvejning med vægt B	$u(m_2)$	$\sqrt{(0,00012 \text{ g})^2 + (0,00010 \text{ g})^2} =$	0,000156 g
Usikkerhed på molmassen af KCl	$u(M_2)$	0,03% · 74,5513 g/mol =	0,022 g/mol
Relativ usikkerhed på molalitet	$u(b_2)/b_2$	$\sqrt{\left(\frac{0,0502}{4000}\right)^2 + \left(\frac{0,000156}{29,82}\right)^2 + \left(\frac{0,022}{74,551}\right)^2} =$	0,030%

Den bestemte relative usikkerhed på molaliteten er således 0,030% og usikkerheden på molaliteten er $u(b_2) = 0,030\% \cdot 0,1 \text{ mol/kg} = 0,000 030 \text{ mol/kg}$. Molaliteten af opløsningen med ekspanderet usikkerhed er derfor (se undervisningselement A1), $b_2 = (0,100 000 \pm 0,000 060) \text{ mol/kg}$.

Imidlertid har vi ikke taget hensyn til opdrift, som er effekten af den omgivende lufts masse. Resultatet af den beregnede molalitet skal da multipliceres med en faktor. Hvis man ønsker en molalitätsbestemmelse bedre end 0,1%, bør man tage hensyn til opdrift. Dette er gennemgået i appendiks A.

4 Litteratur

glatførebekæmpelse," *Trafik og Vej*, pp. 32-33, Okt. 2012.

- [1] M. N. Bergsøe og H. Jeppesen, Håndbog for Laboratoriefolk, Valby: Nyt Teknisk Forlag, 2012.
- [2] Hayes, W.M., Editor-in-Chief, CRC Handbook of Chemistry and Physics, USA: CRC Press, 2003-2004.
- [3] F. A. Bettelheim og J. March, General, organic & biochemistry, Florida: Saunders College Publishing, 1995.
- [4] Gilson Inc., »Gilson guide to pipetting,« 10 04 2008. [Online]. Available: <http://www.gilson.com/>.
- [5] ISO 4787:2010, "Laboratory glassware - Volumetric instruments - Methods for testing of capacity and for use," International Organization for Standardisation, Geneva, 2010.
- [6] ISO 8655:2002, »Piston-operated volumetric apparatus,« International Organization for Standardization, Geneva, 2002.
- [7] LAB15, »Traceability: Volumetric Apparatus,« United Kingdom Accreditation Service, Middlesex, 2009.
- [8] ISO 3696:1995, »Water for analytical laboratory use - Specification and test methods,« International Organization for Standardization, Geneva, 1995.
- [9] International Organization of Legal Metrology (OIML), »International Recommendation NO 111;1994, Weight of classes E1, E2, F1, F2, M1, M2, M3,« OIML, Paris, 1994.
- [10] M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto and N. Bignell, "Recommended table for the density of water between 0°C and 40°C based on experimental reports," *Metrologia*, vol. 38, pp. 301-309, 2001.
- [11] R. Demmer, "Rygter om salt aflivet: natriumklorid er mester i

Appendix A - Opdrift

Som gennemgået i undervisningselement M1 kræver nøjagtige målinger af masse (dvs. bedre bestemmelse end 0.1%), at der tages hensyn til opdrift. Det er den effekt, at luften har en masse, og at en afvejning afhænger af, hvor meget luft, som skubbes væk af det vejede emne.

Ved afvejning af opløsningsmidlet skal man da multiplicere massen af opløsningsmidlet (m_1) med en korrektionsfaktor k_1 , samt multiplicere massen af det opløste stof (m_2) med en korrektionsfaktor k_2

Udtrykket for molaliteten, hvor der er medtaget effekt af opdrift, bliver da i stedet for;

Ligning 22

$$b_2^o = \frac{(k_2 \cdot m_2)}{M_2(k_1 \cdot m_1)}.$$

Vi har givet molaliteten et "o" for opdrift i hævet skrift. Sammenholdt med Ligning 20 kan vi i stedet skrive Ligning 22 som;

Ligning 23

$$b_2^o = b_2 K^o,$$

hvor b_2 er molaliteten beregnet uden opdrift som angivet i Ligning 20 og K^o er opdriftkorrektionen;

$$K^o = \frac{k_1}{k_2}.$$

De to korrektionsfaktorer k_1 og k_2 afhænger af luftens massefylde (ρ_a), kalibreringsloddets massefylde (ρ_ℓ) samt massefylde af henholdsvis opløsningsmidlet (ρ_1) og opløst stof (ρ_2). Vi antager, at de to afvejninger udføres nogenlunde på samme tid, så ρ_a ikke ændrer sig i løbet af målingerne pga. af variationer i temperatur, tryk og relativ fugtighed. De to faktorer kan da udtrykkes på følgende måde;

$$k_1 = \frac{1 - \frac{\rho_a}{\rho_\ell}}{1 - \frac{\rho_a}{\rho_1}}, \quad k_2 = \frac{1 - \frac{\rho_a}{\rho_\ell}}{1 - \frac{\rho_a}{\rho_2}}.$$

Faktoren $\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_\ell}\right)$ indgår i tælleren for både k_1 og k_2 , som divideres med hinanden ved udregning af K^o . Opdriftkorrektionen kan da udtrykkes;

Ligning 24

$$K^o = \frac{1 - \frac{\rho_a}{\rho_2}}{1 - \frac{\rho_a}{\rho_1}}.$$

Indsættes Ligning 24 i Ligning 23 fås følgende udtryk for molaliteten, hvor der er medtaget effekt af opdrift;

Ligning 25

$$b_2^o = b_2 \frac{1 - \frac{\rho_a}{\rho_2}}{1 - \frac{\rho_a}{\rho_1}}.$$

Den relative usikkerheden på molaliteten, hvor vi tager hensyn til opdrift, kan da udtrykkes;

Ligning 26

$$\frac{u(b_2^o)}{b_2^o} = \sqrt{\left(\frac{u(b_2)}{b_2}\right)^2 + \left(\frac{u(K^o)}{K^o}\right)^2}.$$

hvor $\frac{u(b_2)}{b_2}$ beregnes som beskrevet i afsnit 2.6.1 og $u(K^o)$ er usikkerheden på opdriftkorrektionen. Den er lidt besværligt at udregne. Her angiver vi blot resultatet på den kvadrede usikkerhed;

Ligning 27

$$u^2(K^o) = \frac{\rho_1^2 \left(1 - \frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^2 u^2(\rho_a) + \left(1 - \frac{\rho_2}{\rho_a}\right)^2 \frac{\rho_a^4}{\rho_1^2} u^2(\rho_1) + \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_a}\right)^2 \frac{\rho_a^4}{\rho_2^2} u^2(\rho_2)}{\rho_1^2 \rho_2^2 \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_1}\right)^4}.$$

I Ligning 27 indgår usikkerheden på massefylde for luft ($u(\rho_a)$), opløsningsmiddel, dvs. vand ($u(\rho_1)$) og opløst stof ($u(\rho_2)$) [bemærk notationen: $u^2(\rho_a) = (u(\rho_a))^2$]. Massefylde for luft (ρ_a) afhænger af temperatur (t), tryk (P) og relativ fugtighed (%RH). For værdier af $t = 20 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$, $P = 1013,25 \text{ mbar} \pm 60 \text{ mbar}$ ($1 \text{ atm} \pm 0,059 \text{ atm}$) og %RH = $50\% \pm 30\%$, er $\rho_a = (1,2 \text{ kg/m}^3 \pm 10\%)$ [9]. De fleste laboratorier vil ligge inden for disse grænser.

Ved anvendelse af Ligning 24 - Ligning 27 er der i Boks 11 givet et eksempel på usikkerhedsberegning for afvejning af en saltopløsning, hvor der er taget hensyn til opdrift.

Boks 11: Eksempel - beregning af usikkerhed på afvejning med opdrift

Eksempel A.1

Med *eksempel 2.2* fra Boks 10, hvor afvejningerne er foretaget uden hensyntagen til opdrift, ønsker vi at beregne molalitet og opstille usikkerhedsbudget for molalitet ved at inkludere effekten af opdrift. Under afvejningerne har laboratoriet en temperatur på $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, et tryk på $1020\text{ mbar} \pm 10\text{ mbar}$ og en relativ fugtighed på $35\text{ \%RH} \pm 5\text{ \%RH}$.

Temperatur, tryk og relativ fugtighed ligger inden for de grænser, hvor vi kan antage, at luftens massefylde er $\rho_a = (1,2\text{ kg/m}^3 \pm 10\%)$. Denne værdi og usikkerhed vil vi anvende for ρ_a . For vands massefylde anvender vi $\rho_1 = (0,998 \pm 0,002)\text{ g/mL}$ (se Tabel 3), og for KCl, som opløses, anvender vi en massefylde på $\rho_2 = (1,990 \pm 0,005)\text{ g/cm}^3$ [2]. Beregningerne er vist i nedenstående skema.

Parameter	Symbol	Beregning	Værdi
Molalitet uden effekt af opdrift	b_2	Fra <i>eksempel 2.2</i> i Boks 10	0,1 mol/kg
Massefylde af opløsningsmiddel	ρ_1		0,998 g/cm ³
Usikkerhed på ρ_1	$u(\rho_1)$		0,002 g/cm ³
Massefylde af opløst stof	ρ_2		1,990 g/cm ³
Usikkerhed på ρ_2	$u(\rho_2)$		0,005 g/cm ³
Massefylde af luft	ρ_a	$1,2\text{ g/m}^3 \cdot 0,001\text{ m}^3/\text{cm}^3 =$	0,00120 g/cm ³
Usikkerhed på ρ_a	$u(\rho_a)$	$10\% \cdot \rho_a =$	0,00012 g/cm ³
Opdriftkorrektion	K^o	$\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_2}\right) / \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_1}\right) = \left(1 - \frac{0,00121}{1,990}\right) / \left(1 - \frac{0,00121}{0,998}\right) =$	1,000600
Molalitet med effekt af opdrift	b_2^o	$b_2 K^o = 0,1\text{ mol/kg} \cdot 1,000600$	0,100060 mol/kg
Relativ forskel på b_2 og b_2^o	Δ_2	$(b_2 - b_2^o) / b_2^o = (0,1 - 0,100060) / 0,100060 =$	-0,061%
Usikkerhed på opdrift-korrektion	$u(K^o)$	$\sqrt{\frac{\rho_1^2 \left(1 - \frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^2 u^2(\rho_a) + \left(1 - \frac{\rho_2}{\rho_a}\right)^2 \frac{\rho_a^4}{\rho_1^2} u^2(\rho_1) + \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_a}\right)^2 \frac{\rho_a^4}{\rho_2^2} u^2(\rho_2)}{\rho_1^2 \rho_2^2 \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_1}\right)^4}} =$	0,000060
Relativ usikkerhed på molalitet med effekt af opdrift	$u(b_2^o) / b_2^o$	$\sqrt{\left(\frac{u(b_2)}{b_2}\right)^2 + \left(\frac{u(K^o)}{K^o}\right)^2} = \sqrt{(0,030\%)^2 + (0,0060\%)^2} =$	0,031%
Usikkerhed på molalitet med effekt af opdrift	$u(b_2^o)$	$= 0,031\% \cdot 0,100060\text{ mol/kg} =$	0,000031 mol/kg

Med ekspanderet usikkerhed i absolutte tal og med inkluderet opdrift er resultatet, $b_2^o = (0,100\,060 \pm 0,000\,062)$ mol/kg.

Det bemærkes, at den relative forskel mellem b_2 og b_2^o er på -0,06%, hvilket numerisk er større end usikkerheden $u(b_2)$, som i *eksempel 2.2* blev beregnet til at være 0,030%; når der ikke var taget hensyn til opdrift. Imidlertid er usikkerhedsbidraget fra opdriften i eksemplet negligeabelt, idet det kun ændrer den relative usikkerhed fra 0,030% til 0,031% eller den relative ekspanderede usikkerhed fra 0,060% til 0,062%. Så i dette eksempel bør man for en nøjagtig bestemmelse af molalitet korrigere for opdrift (med -0,06%), men man kan se bort fra usikkerhedsbidraget fra opdriften.

Generelt kan man sige, at hvis en nøjagtighed på molalitet på 0,1% eller større er acceptabelt, så behøver man ikke korrigere for opdrift.