



## Svovlsyres fortyndingsvarme

**Hedlund, Frank Huess; Frutiger, Jerome; Sin, Gürkan**

*Published in:*  
Dansk Kemi

*Publication date:*  
2018

*Document Version*  
Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

*Citation (APA):*  
Hedlund, F. H., Frutiger, J., & Sin, G. (2018). Svovlsyres fortyndingsvarme. Dansk Kemi, 99(3), 16-20.

## DTU Library

Technical Information Center of Denmark

---

### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

# Svovlsyres fortyndingsvarme

Det er god latin, at syrer fortyndes ved at hælde syren i vand, aldrig omvendt. Der udvikles betydelige mængder varme, og kogning kan slynge syre og vand ud af beholderen. Selvom svovlsyre anvendes i enorme mængder, er det overraskende vanskeligt at finde data for fortyndingsvarmen. Det rådes der bod på med denne artikel.

Af Frank Huess Hedlund,  
Jérôme Frutiger og Gürkan Sin

Svovlsyre er et vigtigt basiskemikalie med et utal af industrielle anvendelser som kunstgødning, detergenter, plastik, fibre og pigmenter. Handelsvaren koncentreret svovlsyre er typisk 96 eller 80 vægtprocent. Batterisyre i blyakkumulatorer er ofte 33 vægtprocent svovlsyre.

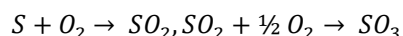
Da en stærk syre kan uddrive en svagere syre, kan svovlsyre bruges til fremstilling af andre syrer. I gødningsindustrien anvendes svovlsyre eksempelvis til oplukning af fosfatminerale og uddrivning af fosforsyre. Hvis svovlsyre tilsættes køkkensalt, uddrives dampe af HCl, som derefter kan absorberes i vand til saltsyre. Det kan her nævnes, at da en lagertank med godt 16.000 ton koncentreret svovlsyre pludselig kollapsede i Helsingborg i 2005, strømmede syren ud i havnen, hvorefter havnebassinet afgav store mængder dampe af HCl, som dannede en aerosol eller tåge af saltsyredråber. Lagertanken var blevet undermineret grundet brud på en vandledning [1].

Koncentreret svovlsyre er stærkt vandsugende og der frigives varme ved fortynding. I forbindelse med en dødsulykke med svovlsyre, hvor der også skete en varmeudvikling, havde denne artikels førsteforfatter behov for at beregne, i hvilket omfang varmeudviklingen kunne forklares ved indtrængen af vand.

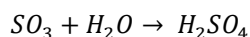
Selvom svovlsyre anvendes i enorme mængder, var det overraskende vanskeligt at finde praktiske anvisninger på beregning af temperaturstigningen og nogenlunde tilgængelige data for fortyndingsvarmen. Resultatet af denne lille undersøgelse kunne derfor være nyttig for andre.

## Koncentrationer

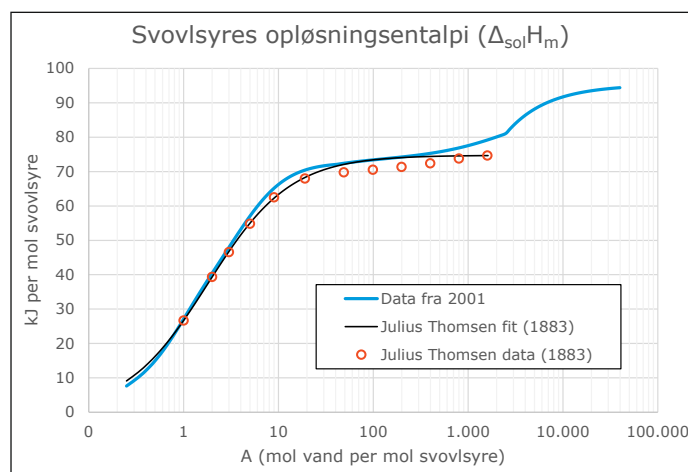
Svovlsyre fremstilles ved afbrænding af rent svovl og efterfølgende oxidation af den dannede svovldioxid videre til svovltrioxid



Denne svovltrioxid kan opløses i vand til svovlsyre



Hvis der anvendes støkiometriske mængder, dannes 100 vægt-



Figur 1. Figuren viser svovlsyres molære opløsningsentalpi som funktion af fortyndingsstallet A. Der frigives varme ved syrens dissociering og hydrering af de dannede ioner. Men først ved stor fortynding dissocierer svovlsyrens andet brintatom og bidrager med yderligere hydreringsvarme. Da Julius Thomsen foretog sine målinger, var det ikke kendt, at svovlsyre var en diprotisk syre. Problemer med at måle små temperaturforskelle ved store fortyndinger og kurvens aftagende forløb må have overbevist Thomsen om det nytteløse i yderligere fortynding.

procent svovlsyre. Det forholder sig imidlertid således, at SO<sub>3</sub> gassen også er opløselig i den dannede svovlsyre, hvorved der dannes rygende svovlsyre (oleum). Den opløste mængde SO<sub>3</sub> kan omregnes til svovlsyreækvivalenter, hvorved den angivne syrestyrke for oleum kan nå op på både 120 og 140 procent. Vægtprocenter større end 100 får sædvanligvis øjenbrynene til at hæve sig, men den er altså god nok. Oleum behandles dog ikke videre i denne artikel.

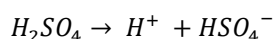
Fortyndet svovlsyre kan koncentrerer ved destillation. Ved koncentrationer under 70 vægtprocent afdestilleres stort set udelukkende vand. Svovlsyre og vand danner en azeotrop med kogepunkt 339°C ved 98,3 vægtprocent syre. Højere koncentrationer kan kun opnås ved absorption af SO<sub>3</sub>. Der er altid lidt vand i handelsvaren. Vandfri svovlsyre krystalliserer ved +10°C, men allerede ved et vandindhold på 1½ procent er frysepunktet omkring 0°C. Frysepunktet for 96 procent svovlsyre er ca. -15°C [2].

Koncentrationen af handelsvaren opgives altid som vægtprocent syre. Kemikere udtrykker sædvanligvis vandige koncentra-

tioner i molaritet (mol per liter opløsning) eller molalitet (mol per kg vand, og derfor temperaturuafhængig), men det giver problemer, hvis syren er vandfri. I det følgende vil koncentrationen udtrykkes som (x) molbrøk svovlsyre og (1-x) molbrøk vand. Endvidere anvendes fortyndingstallet A, som udtrykker antal mol vand per mol svovlsyre.

### Fortyndingsvarme

Svovlsyre er en meget stærk syre. Det er dog kun det første brintatom, der har denne stærkt sure karakter



I en vandig opløsning vil vandmolekyler pakke sig om disse to ioner. Det er denne hydrering, der frigiver varme. Ved yderligere fortynding dissocierer også hydrogensulfationen, således at der frigives varme ved hydrering af i alt tre ioner.

Varmeudviklingen udtrykkes ved den molære fortyndingsentalpi  $\Delta_{dil}H_m$  (eng: molar enthalpy of dilution). Den er defineret som ændringen i den molære opløsningsentalpi  $\Delta_{sol}H_m$  (eng: molar enthalpy of solution), når koncentrationen ændres fra  $x_1$  til  $x_2$ , altså

$$\Delta_{dil}H_m(x_1 \rightarrow x_2) = \Delta_{sol}H_m(x_2) - \Delta_{sol}H_m(x_1) \quad (1)$$

Entalpierne er molære, de udtrykkes i Joule per mol af det opløste stof (eng: solute), her per mol svovlsyre. Opløsningsmidlet er vand (eng: solvent).

Kim og Roth publicerede i 2001 [3] følgende udtryk for svovlsyres opløsningsentalpi i Joule per mol svovlsyre

$$\Delta_{sol}H_m(x) = (1-x)(b_6y^6 + b_5y^5 + b_4y^4 + b_3y^3 + b_2y^2 + b_1y + b_0); \quad y = 1 - 2x \quad (2)$$

$$0,024 < x < 0,83$$

og

$$\Delta_{sol}H_m(x) = (1-x) \left( \frac{c_1}{x+c_2} + c_3 \right) \quad (3)$$

$$0,0004 < x < 0,024$$

konstanterne er

$$\{b_0; \dots; b_6\} = \{-54218; -24701; 18505; 12354; -57981; -25415; 59051\}$$

$$\{c_1; c_2; c_3\} = \{-5,1823; 0,00029925; -73626\}$$

Der frigives varme, idet opløsningsentalpien af de hydrerede ioner er lavere end reaktanternes, og forskellen (fortyndingsentalpien) er derfor negativ. Af blandt andet visuelle årsager (kurveforløb) kan det være hensigtsmæssigt at anvende positive størrelser. I det følgende anvendes gloserne fortyndingsvarme og fortyndingsentalpi i flæng, de er ens, blot med modsat fortegn.

### Thomsen-Berthelot Princippet

Et af de store teoretiske spørgsmål på Julius Thomsens tid var, hvorfor visse kemiske reaktioner forløb spontant, mens andre ikke gjorde. Julius Thomsen var overbevist om, at denne såkaldte kemiske affinitet kunne forklares ud fra varmeudviklingen, at alle spontane kemiske ændringer var forbundet med frigivelse af varme (altså eksoterm).

Den franske kemiker Marcellin Berthelot fremsatte noget senere en lignende teori, hvilket medførte en lang og bitter strid mellem de to om prioritet; hvem havde fremsat teorien først.

Teorien, som nu kendes som Thomsen-Berthelot princippet, blev støttet af et stort antal eksperimentelle resultater, men ikke alle. Selvom visse spontane kemiske processer var tydeligt endoterm, og derfor klart falsificerede Thomsen-Berthelot princippet, ræsonnerede tyske Walther Nernst, at når en teori kan forklare så mange observationer, så må den indeholde elementer af sandhed [9].

Teorien blev forladt, da Gibbs og Helmholtz i 1880'erne forklarede affinitet som termodynamisk potential og udviklede teorier om fri energi som den drivende kraft baseret på overvejelser om entropi.

Gibbs definition af fri energi ( $G=H-TS$ ) viser, at Thomsen havde fat i noget af det rigtige. Reaktioner forløber spontant, hvis den fri energi af produkterne er lavere end reaktanternes, altså hvis  $\Delta G$  er negativ. Entalpi (H) indgår i udtrykket for fri energi, og hvis reaktionen er eksoterm, og  $\Delta H$  derfor er negativ, så passer pengene (ofte). Thomsens teori bryder klart sammen ved endoterm reaktioner, hvor  $\Delta H$  er positiv. Thomsen manglede det andet led i G-funktionen med bidraget fra en tilvækst i entropi (S).

### Julius Thomsen

Den danske kemiker Julius Thomsen, se faktaboks på næste side, var en af de første, som foretog nøjagtige bestemmelser af varmeudviklingen, eller varmetoningen, som det hed dengang, ved fortynding af svovlsyre

Målet var at bestemme den maksimale varmeudvikling, som nødvendigvis forekommer ved den største fortynding. Det er måske her, der er forskel på kemiingeniører og kemikere. Ingeniører er primært interesseret i at fortynde fra én koncentration til en anden. Kun kemikere har interesse i at fortynde en syre uendeligt meget.

Sådanne målinger er forbundet med betydelige eksperimentelle vanskeligheder, da der skal måles meget små temperaturforskelle ved de høje fortyndinger. En anden stor kemiker på Julius Thomsens tid, ærkerivalen Berthelot fra Frankrig, gjorde sig lignende anstrengelser. Vi ved [4], at Berthelot anvendte en 6-liters beholder af platin, som var omgivet af en beholder

## Pipettecenteret

Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

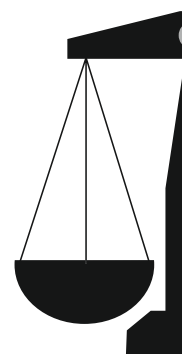
Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.



### Pipettecenteret

Skovkanten 41 · 4700 Næstved  
Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49  
Email. nielslindgaard@stofanet.dk  
www.pipettecenteret.dk



## ■ Julius Thomsen

Julius Thomsen (1826-1909) var en stor dansk kemiker. Han havde mange tillidshverv, medlem af Københavns borgerrepræsentation (1861-1894), direktør for Den polytekniske læreanstalt (1883-1902), medlem og senere præsident for Videnskabernes selskab, i en periode rektor for Københavns Universitet, medlem af et utal af kommissioner, o.a. Han opdagede og patenterede en metode til at fremstille soda ud fra kryolit brudt i minen i Ivittuut, Grønland. Det var grundlaget for Kryolitsodafabrikken Øresund (senere Øresund's chemiske Fabriker), som startede produktionen i 1859 med Julius Thomsen som direktør. Fabrikken lukkede i 1990.

Julius Thomsen fremsatte sine første tanker om kemisk affinitet i 1852 og gjorde herefter eksperimentelle bestemmelser af kemiske processers varmeudvikling (reaktionsentalpier) til en livsopgave. Over en periode på små tyve år udførte han egenhændigt 3.500 kalorimetrisk bestemmelser. Det er mere end 175 eksperimentelle arbejder om året (!) udført sideløbende med hans mange andre opgaver. Han ønskede ingen assistance, for han mente, at sammenligneligheden blev størst, når målingerne blev udført af den samme person. Resultaterne blev løbende publiceret og til sidst samlet i et firebindsværk, Thermochemische Untersuchungen, 1882-1886.

Efter denne kraftpræstation kastede han sig over andre emner, blandt andet grundstoffernes placering i det periodiske system. Hans senere termokemiske artikler var mest af polemisk art og rettet mod især Berthelot.

Thomsens eksperimentelle arbejder havde stor værdi. Blandt andet gjorde de det muligt at eftervisse gyldigheden af massevirkningsloven, som var fremsat af de norske Guldberg og Waage i 1867. Et hovedværk fra 1936 med termokemiske stofdata [10], særligt dannelsesentalpier, citerer mange af Thomsens arbejder, herunder hans kalorimetrisk bestemmelser af svovlsyres fortyndingsvarme.

Han var i næsten 35 år medlem af Københavns Borgerrepræsentation. Han bidrog med stor teknisk indsigt i en vigtig periode, hvor byen gennemgik store forandringer, blandt andet inden for gasværker, kloakering, sporveje og elektricitetsværker.

Julius Thomsen havde ry for en noget brysk og selvsikker fremtræden. Når han havde udtrykt sin mening i Borgerrepræsentationen, var der næppe mere at sige om den sag, mente han. Da der i 1893 kom liberale og socialdemokrater ind i byens råd, behandlede han dem som "uforskammede fredsforstyrre".

Han modtog talrige udenlandske æresbevisninger, dog aldrig nogen fransk, hvilket tilskrives hans kontrovers med Berthelot. Julius Thomsens Plads ved metrostation Forum på Frederiksberg i København er opkaldt efter ham.

(Kilde: Primært E. Rancke-Madsens artikel i Dansk Biografisk Leksikon [11])

af kobber, som igen var omgivet af en af sølv. Disse beholdere blev placeret i en væsentlig større dobbeltvægget jernbeholder med 10-14 liter vand i kappen. Hele apparaturet henstod i dagvis beskyttet mod solindfald for at opnå temperaturligevægt. Først da begyndte måleserierne. Med nutidige øjne virker det lidt besynderligt at konstruere kalorimetre af materialer med høj varmeledningsevne.

Om Julius Thomsen oplyses, at han aflæste et termometer

med et "optisk hjælpemiddel", velsagtens et mikroskop, hvorved han kunne aflæse temperaturer med hele tre decimalers præcision. Det må ganske afgjort være grænsen for, hvad der kan aflæses visuelt.

## Uendelig fortynding

For vandige opløsninger er den termodynamiske referencetilstand en 1-molar opløsning ved 25°C og 1 atm. Men ved bestemmelse af opløsningsentalpi må referencetilstanden defineres ved uendelig fortynding. Som beskrevet nedenfor, konvergerer Julius Thomsen beregningsudtryk mod en værdi på 17,86 kcal/mol (74,7 kJ/mol). Små 50 år senere var denne værdi uændret, Max Planck nævner i 1917 værdien 17,9 kcal/mol [5]. Det er formentlig først ved fremkomsten af elektroniske termofølere med ekstrem præcision (bedre end 10<sup>-6</sup> °K [4]), at målingerne forbedres væsentligt, de seneste værdier lader til at være omtrent 96 kJ/mol.

## Resultater

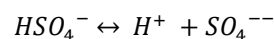
I 1883 angav Julius Thomsen dette udtryk for den molære fortyndingsvarme  $Q_m$  (per mol svovlsyre) [6].

$$Q_m = \frac{17860 A}{A + 1,7983} \left( \frac{cal}{mol} \right) \quad (4)$$

Figur 1, side 16, sammenligner Thomsens udtryk med de nyere regressionsudtryk publiceret i 2001. Nu skal man altid passe på med logaritmiske afbildninger, hvor selv de største afvigelser nemt forsvinder som dug for solen, men op til A=300 (1,7 vægtprocent) er der nogenlunde overensstemmelse.

Det er dog tydeligt, at hans måleresultater allerede fra A=50 systematisk er lavere end de nyere værdier, endda også lavere end hans eget beregningsudtryk, som må siges at være faldet lidt heldigt ud. I 1921 foreslog Wilson, at Thomsen formentlig havde en smule vand i sin 100% svovlsyre [4]. Ganske små mængder vand, så lidt som 20 ppm, vil give afvigende resultater for fortyndingsvarmen [7]. Datidens peer-review standard afspejles måske i, at Wilson i sin artikel formår at omtale vores danske kemiker som både Thomsen, Thomson og Thompsen [4].

Men efter A=300 melder problemerne sig, idet hydrogen-sulfationen begynder at dissociere og bidrage med yderligere hydreringsvarme



Dette sker dog meget langsomt. Selv i stærkt fortyndede opløsninger på 0,08 vægtprocent (0,008 M eller A=6630) er kun halvdelen dissocieret [4].

Vi kan se, at Thomsens målinger (korrekt) begynder at vise en svagt stigende tendens efter A=99, men netop ved de høje fortyndinger er måleusikkerheden stor. Og hvordan skulle den gode Thomsen dog vide, at svovlsyre er en diprotisk syre? Det blev først foreslået af Svante Arrhenius i 1884 [4]. Måleusikkerheden ved høje fortyndinger og kurvens aftagende forløb

Den danske kemiker Julius Thomsen var aktiv i sidste halvdel af 1800-tallet. Internationalt huskes han især for sine bidrag til termokemien og Thomsen-Bethelot princippet. Som cirka 25-årig opdagede han en metode til fremstilling af soda, hvilket var starten på industrieventyret Kryoliffabrikken. Han havde mange andre betydningsfulde poster, professor i kemi og senere rektor ved Københavns Universitet og direktør for Den polytekniske læreanstalt. (Foto er venligst udlånt af Teknologihistorie DTU).



må have fået Thomsen til at ræsonnere, at yderligere fortynding ville være nytteløs.

## Andre beregningsudtryk

Hvis man synes, at ligning (2), side 17, ser lidt besværlig ud, kan vores eget tilnærmede udtryk for den molære opløsningsentalpi være attraktivt for koncentrationsintervallet mellem 1 og 95 vægtprocent syre

$$\Delta_{sol}H_m(x) = -38315x^2 + 115811x - 75289 \quad (5)$$

$$0,003 < x < 0,80$$

Som tidligere er enheden Joule per mol svovlsyre, og systemet er x molbrøk syre og (1-x) molbrøk vand.

## Beregningseksempel

Vi kan nu beregne fortyndingsvarme og temperaturstigning for en tænkt situation med fortynding af 96 vægtprocent svovlsyre til batterisyre på 33 vægtprocent.

Syren skal blandes med 1,91 kg vand for at nå koncentrationen 33 vægtprocent. Molbrøk syre ved start og slut beregnes til  $x_1 = 0,815$  og  $x_2 = 0,0830$ . Se tabellen nedenfor:

		Start		Slut	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
Mw	kg/kmol	98,08	18,02	98,08	18,02
Cp	kJ/kg/°C	1,390	4,174	1,390	4,174
m	kg	0,960	0,040	0,960	1,949
n	mol	9,788	2,220	9,788	108,2
x	molbrøk	0,815		0,083	
w	vægt%	0,960		0,330	
A	fortynd	0,227		11,05	

Da vi er magelige, anvender vi helst beregningsudtryk [5] for den molære opløsningsentalpi. Startkoncentrationen ligger godt nok lidt uden for det anbefalede anvendelsesinterval, men mange praktiske ingeniører ser ikke så nøje på den slags formaliteter. Den molære fortyndingsentalpi fås da ved beregningsudtryk [1]

$$\Delta_{dil}H_m(x_1 \rightarrow x_2) = -65,9 - (-6,3) = -59,6 \frac{kJ}{mol}$$

Vi foretager en historisk kontrol ved sammenligning med Thomsens udtryk [4]. Fortyndingstallet A er per definition

$$A = (1 - x)/x \quad (6)$$

og Thomsens molære fortyndingsvarme beregnes til

$$\Delta Q_m(A_1 \rightarrow A_2) = 15,4 - 2,0 = 13,4 \text{ (kcal/mol)}$$

Omregnet til Joule er afvigelsen cirka seks procent, hvilket må siges at være udmærket præsteret af Thomsen i sidste halvdel af 1800-tallet.

Den totale fortyndingsentalpi  $\Delta_{dil}H$  fås ved multiplikation

med antal mol svovlsyre. Herefter opstilles en energibalace, som løses for  $\Delta T$

$$m_{syre} C_{p,syre} \Delta T + m_{vand} C_{p,vand} \Delta T + \Delta_{dil}H = 0$$

Under forenklede antagelser, blandt andet om idealitet samt at  $C_p$  er uafhængig af temperaturen, beregnes temperaturstigningen til cirka 62°C. Hvis reaktanterne har temperaturen 20°C, bliver syreblandingen cirka 82°C varm.

Hvis syren langsomt, og under stadig kraftig omrøring, hældes i vand, og vi ser bort fra varmetab, vil temperaturen af blandingen stige støt og roligt til de 82°C, hvilket er en ikke særlig behagelig temperatur for arbejde med en meget stærk syre.

Men hvis det gøres omvendt, hvis vandet hældes i syren, bliver det rigtig ubehageligt. Forenklede beregninger viser, at temperaturen stiger kraftigt og topper ved 140°C, efter at 300 g vand er

Retsch

TECHNOLOGY

SKANLAB

Reliable particle size and particle shape analysis of powders, granules and suspensions with Dynamic Image Analysis

dual camera technology

Kvinderupvej 30 · 3550 Slangerup · Tlf: 4738 1014 · www.retsch.dk

blandet i syren, figur 2. Herefter aftager temperaturen langsomt og ender på de ca. 80°C. Temperaturen holder sig netop under syreblandingens kogepunkt, men ikke under vandets kogepunkt. Dette er afgjort et problem, idet syren er væsentlig tungere end vand, hvorfor der lokalt nemt kan ligge et vandlag oven på syren.

Allerede efter tilsætning af 150 g vand, hvor den opblandede syre er fortyndet til cirka 80 vægtprocent og har en specifik densitet på cirka 1,7, er temperaturen steget til 120°C. Ved denne temperatur har vand et damptryk på knap 2 bar abs. Ligger der lokalt et vandlag oven på syren, vil vandet i grænselaget koge. Damptrykket og ekspansionen vil slynge vand og syre ud af beholderen med stor kraft.

## Nøjagtigere beregning.

Kaj Thomsen fra DTU Kemiteknik gør opmærksom på, at der ligger en gratis demoversion på nettet af et værktøj [8] til beregning af vandige opløsnings egenskaber. Programmet inddrager blandt andet, at reaktionsvarme og varmekapaciteter er temperaturafhængige. Hvis reaktanterne har temperaturen 20°C, oplyser Kaj Thomsen, at programmet beregner sluttemperaturen til 86°C.

Temperaturafhængigheden spiller en rolle, og Kaj Thomsen oplyser, at visse resultater passer bedre, hvis der tages højde for, at Julius Thomsens udtryk [4] er ved 18°C, mens de andre udtryk [2], [3] og [5] er ved 25°C.

Man kan ikke lade være med at tænke tanken. Men nej. Kaj oplyser, at han ikke er i familie med Julius Thomsen.

## Præcision - en slutbemærkning

Da varmeudviklingen ved meget store fortyndinger som tidligere nævnt hovedsageligt kun har teoretisk interesse, vover vi påstanden, at Julius Thomsens gamle udtryk [4] giver tålelige resultater for mange praktiske ingeniørmæssige overslagsberegninger.

## I kemiundervisningen

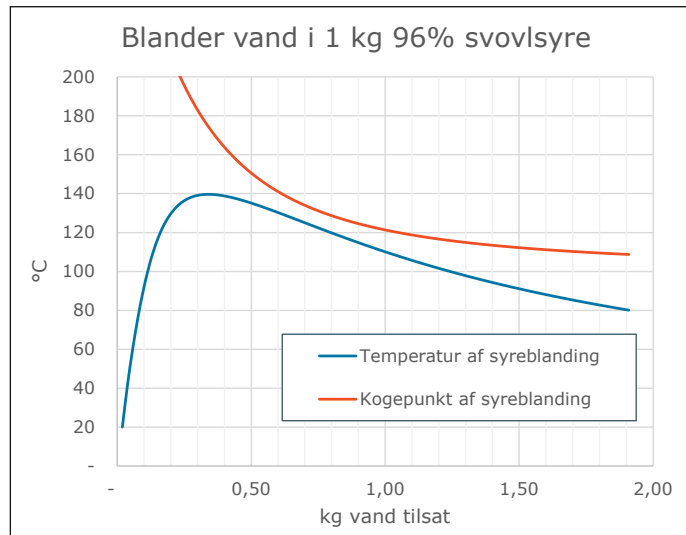
Hvis en underviser i kemi skulle være på jagt efter emner til gode opgaver, kunne svovlsyres fortyndingsvarme være en oplagt kandidat.

Der er mange muligheder. Der kan øves en række fundamentale færdigheder med omregning mellem forskellige enheder, vægtprocenter, molbrøker, fortyndingstal m.m. Afbildninger af fortyndingsentalpien som funktion af molfraktion syre er udfordrende, det kræver logaritmiske skalaer, akser skal vendes o.a. Der kan stilles opgaver i beregning af temperaturstigning, som kan verificeres eksperimentelt, øvelserne kan nemt varieres ved at fortynde i lunkent eller koldt vand. Dissociationen af andensyren kan efter sigende [4] følges ved ledningsevne måling. Fortyndingsvarmen kan også beregnes på anden vis ud fra dannelsesentalpier, selvom de er noget svære at finde.

Vi anbefaler varmt artiklen [4] af Ilya A. Leenson fra Moskva Statsuniversitet, som kommer vidt omkring. Leensons artikel har været en virkelig god kilde til inspiration, uden hvilken vi ikke havde skrevet denne artikel.

## Epilog

Tusind tak til Kaj Thomsen fra DTU Kemiteknik, som har hjulpet med præcisering af artiklens terminologi og fluks kunne fremskaffe en digital kopi af Julius Thomsens originalartikel fra sit personlige bibliotek, samt ikke mindst bidrage med en nøjagtig beregning af temperaturstigningen for blandingseksemplet. Også tak til Kirsten Sandberg Bloch, Anders Børsting og Morten Thellefsen fra Haldor Topsøe for hjælpsom assistance. Artiklen er skrevet som frivilligt



Figur 2. Hvis vand hældes i 96 vægtprocent syre stiger temperaturen kraftigt. Allerede efter tilsætning af 250 g vand er temperaturen steget til 135°C. Vands damptryk ved denne temperatur er 3,1 bar abs (2,1 bar overtryk), hvilket er et almindeligt dæktryk for en personbil. Hvis der lokalt ligger et vandlag oven på syren, vil vandet koge eksplosivt og kaste vand og syre ud af beholderen.

arbejde. Vi bliver af principielle grunde nødt til at tage forbehold for trykfejl.

Frank Hedlund (ph.d.) er risikoekspert i Cowi og ekstern lektor på DTU i risk management.

Jérôme Frutiger er post doc. og Gürkan Sin er professor ved PROSYS research center på DTU Chemical Engineering.

E-mail:

Frank Huess Hedlund: fhhe@cowi.com

Jérôme Frutiger: jfru@kt.dtu.dk

Gürkan Sin: gsi@kt.dtu.dk

## Referencer

1. C. Hellner, U. Kjellberg, Olycka med utsläpp av svavelsyra vid Kemira Kemi AB i Helsingborg, M län, den 4 februari 2005., Statens haverikommission (SHK), Karlstad, Sverige, 2008.
2. H. Müller, Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide, Ullmann's Encycl. Ind. Chem. (2000). doi:10.1002/14356007.a25\_635.
3. S.K. Kim, M. Roth, Enthalpies of dilution and excess molar enthalpies of an aqueous solution of sulfuric acid, J. Chem. Eng. Data. 46 (2001) 138–143. doi:10.1021/je0000221.
4. I.A. Leenson, Sulfuric acid and water: Paradoxes of dilution, J. Chem. Educ. 81 (2004) 991–994. doi:10.1021/ed081p991.
5. M. Planck, Treatise on Thermodynamics, Mother Earth Publishing Association, New York, 1917.
6. J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. Dritter band. Wässrige Lösung und Hydratbildung., Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1883.
7. W.L. Gardner, E.C. Jekel, J.W. Cobble, Thermodynamic properties of high-temperature aqueous solutions. IX. Standard partial molal heat capacities of sodium sulfate and sulfuric acid from 0 to 100 deg. J. Phys. Chem. 73 (1969) 2017–2020. doi:10.1021/j100726a062.
8. K. Thomsen, Aqueous Salt Solutions, (2018) - <http://www.phasediagram.dk/products.htm>.
9. W.H. Cropper, Great Physicists: The Life and Times of Leading Physicists from Galileo to Hawking, Oxford University Press, 2004.
10. F.R. Bichowsky, Frederick D. Rossini, The Thermochemistry of the Chemical Substances, Reinhold Publishing, New York, 1936.
11. E. Rancke-Madsen, Julius Thomsen, Dansk Biogr. Leks. 1979–84. (n.d.). <http://denstoredanske.dk/index.php?sideId=298309>.