

Úloha IV.P ... sítko

10 bodů

Navrhněte co nejvíce způsobů separace látek ze směsi a detailně popište fyzikální princip i experimentální postup u alespoň třech z nich (tak, aby každá rozepsaná možnost využívala jinou fyzikální/chemickou vlastnost látky).

Káva se připravuje na život experimentálního fyzika :D

Úvod

Na začiatok si zadefinujeme typy zmesí a stručne popíšeme ich vlastnosti. Potom nám už nič nebude brániť detailne rozobrať tri zvolené separačné metódy a na záver si v krátkosti predstavíme aj niekoľko ďalších.

Zmesi

Poznáme tri základné typy zmesí, a to homogénne, heterogénne a koloidné. Hoci sa všetky skladajú z aspoň dvoch chemicky čistých látok, ktoré spolu nereagujú; tak sa medzi nimi dajú nájsť malé rozdiely.

Homogénna zmes Homogénne zmesi sú charakterizované tým, že veľkosť rozpustených častíc jednotlivých zložiek je menšia ako 10^{-9} m a neexistuje medzi nimi rozhranie. Ich dôležitou vlastnosťou je, že v celom objeme majú rovnaké fyzikálne vlastnosti (napr. teplotu varu a tuhnutia, hustotu, zloženie atď.). Môžu sa vyskytovať vo všetkých skupenstvách, napr. vzduch ako plyná zmes, morská voda ako kvapalná zmes (*roztok*) alebo bronz ako pevná zmes (*zliatina*).

Heterogénna zmes Na rozdiel od homogénnych zmesí, heterogénne nemajú v celom objeme jednoznačne definované zloženie alebo fyzikálne vlastnosti. Zmes sa typicky skladá z niekoľkých fáz, ktoré sú navzájom oddelené rozhraniami, na ktorých sa skokovo menia fyzikálne vlastnosti častí systému. Častice systému sú štandardne väčšie ako 10^{-7} m. Dvojzložkové heterogénne zmesi delíme podľa skupenstiev zložiek na nasledujúce kategórie:

- pevná látka v kvapaline – *suspenzia*, napr. piesok vo vode;
- kvapalina v kvapaline – *emulzia*, napr. zmes oleja a vody;
- plyn v kvapaline – *pena*, napr. pena na holenie;
- kvapalina v plyne – *hmla*, napr. klasická ranná hmla;
- pevná látka v plyne – *dym*, napr. dym z horenia.

Je dôležité spomenúť, že niekedy je rozdiel medzi heterogénnou a koloidnou zmesou veľmi malý.

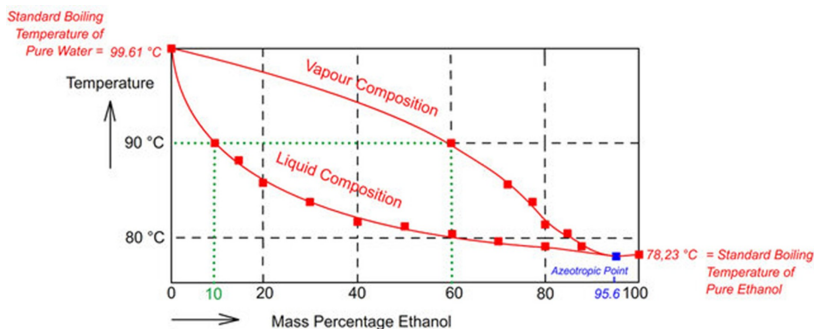
Koloidná zmes Koloidná zmes je názov pre disperzné systémy, ktoré veľkosťou častíc spadajú do rozmedzia medzi homogénnymi a heterogénnymi zmesami (od 10^{-9} m do 10^{-7} m). Majú množstvo zaujímavých vlastností, napríklad ich častice vedia vykonávať slabší tepelný pohyb a difundovať. Na druhej strane nie všetky koloidné zmesi sú stabilné a môžu sedimentovať alebo aglomerovať. Vyšetrovaním koloidných zmesí sa zaoberá koloidná chémia. Zástupcov predstavujú rôzne gély, aerosóly a koloidné roztoky (koloidné striebro a zlato, nanodiamanty a pod.). V budúcnosti by mohli mať významné využitie v nanotechnológiách.

Separáčné metódy

Tento pojem je spoločným označením pre fyzikálno-chemické procesy, ktorými dokážeme oddeľovať jednotlivé zložky zmesí bez toho, aby sme menili ich chemickú podstatu. Preto napríklad elektrolyzu nezaraďujeme medzi separáčné metódy. Ďalej si priblížime najdôležitejšie separáčné metódy.

Destilácia Destilácia je separačná metóda, ktorou dokážeme rozdeliť zmes kvapalín s rozdielnymi teplotami varu. V nasledujúcom odseku sa pokúsime objasniť, na akom princípe funguje destilácia, pretože práve to v mnohých riešeniach nebolo vysvetlené úplne správne.

Pre zjednodušenie predpokladajme, že ide o homogénnu zmes kvapalín, ktorá má vlastný bod varu ležiaci medzi teplotami varu jednotlivých zložiek. Pri destilácii zahrejeme zmes na vlastnú teplotu varu, kde začne rapidná premena kvapalnej zmesi na zmes plynú (odparujú sa obe zložky súčasne, nie len tá s nižšou teplotou varu). Plyná zmes však nebude mať rovnaké zloženie ako kvapalná, pretože zložka s nižším bodom varu bude prechádzať do plyného skupenstva rýchlejšie ako tá s vyššou teplotou varu. Celý tento proces popisuje Raoultov a Daltonov zákon. Pre jednoduchosť neuvádzame jednotlivé rovnice, no môžeme si ukázať, ako sa mení teplota varu a hmotnostný pomer zložiek v parách v závislosti od hmotnostného pomeru zložiek kvapalnej zmesi pre konkrétny prípad. Graf takejto závislosti sa typicky nazýva destilačnou alebo zložkovou krivkou. Príklad destilačnej krivky pre zmes etanolu a vody je uvedený na obrázku 1. [1]



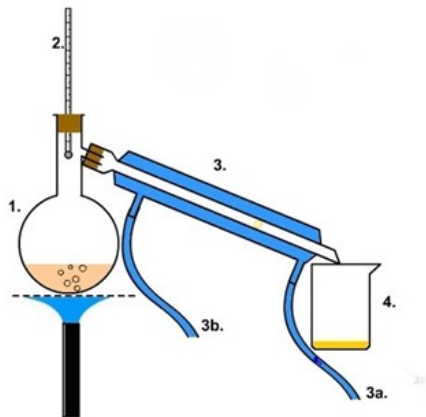
Obrázek 1: Destilačný graf pre zmes etanolu a vody.

Na vodorovnej osi je vynesенý hmotnostný zlomok etanolu v zmesi a na zvislej osi jej bod varu. Samotný graf sa skladá z dvoch kriviek. Nižšie sa nachádza krivka popisujúca rovnováhu v kvapalnej zmesi (dá sa z nej odčítať, ako sa mení bod varu zmesi podľa jej zloženia) a nad ňou krivka, ktorá popisuje rovnováhu v nasýtených parách (pre danú teplotu varu a zloženie kvapaliny vieme predpovedať zloženie vzniknutých pár).

Na obrázku 1 sú dobre viditeľné limity tejto separačnej metódy. Pomocou destilácie totiž nikdy nedokážeme úplne oddeliť zložky homogénnej zmesi kvapalín; výsledný destilát bude vždy znečistený (na druhej strane, veľa separačných metód má podobnú nevýhodu, ktorá vyplýva z termodynamiky). Čím bližšie k získaniu čistého destilátu budeme, tým bližšie pri sebe budú obe krivky a účinnosť destilácie bude klesať. Navyše v niektorých prípadoch sa krivky môžu spojiť a vytvoriť tak azeotropický bod, ktorý účinnosť destilácie ešte viac zníži. Na riešenie

problému azeotropického bodu existuje niekoľko trikov, napríklad pridanie inej zložky do zmesi, čo vedie k zmene destilačného grafu.

Na bežnú destiláciu potrebujeme zdroj tepla (väčšinou kahan), destilačnú banku, teplomer so zátkou, chladič, chladiivo (väčšinou studenú vodu) a kadičku na zachytávanie destilátu. Jednoduchá aparátúra je uvedená na obrázku 2. [2]



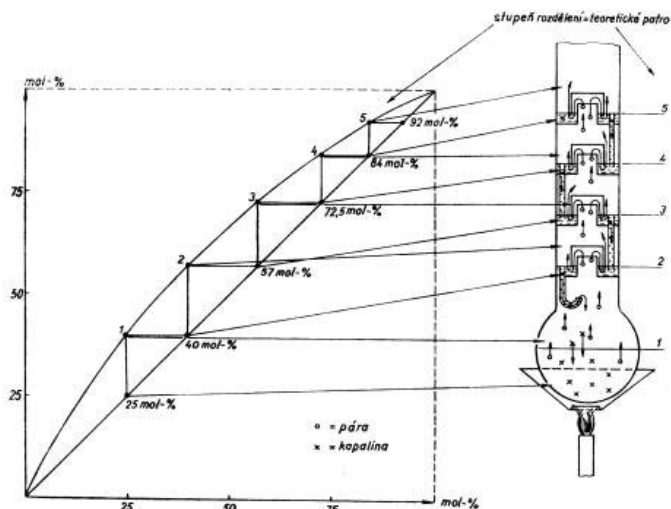
Obrázek 2: Schematické znázornenie destilačnej aparatúry: 1. destilačná banka so zmesou, 2. teplomer so zátkou, 3. chladič, 3a./3b. prívod a odvod chladiiva, 4. kadička s destilátom.

Postup nie je náročný, najprv zostavíme aparatúru podľa obrázku 2, následne nalejeme zmes do destilačnej banky a uzavrieme ju zátkou s teplomerom. Otvoríme prívod vody a začneme zmes zahrievať. Zároveň sledujeme teplotu pár a pri jej výraznejšom zvýšení nad prvotne ustálenú hodnotu destiláciu ukončíme a odoberieme destilát z kadičky. Tento proces je však efektívny len ak majú zložky zmesi dostatočne vzdialené body varu a koncentrácia destilovanej látky nie je vysoká už na začiatku. V opačnom prípade je potrebné postup opakovať.

Pre zvýšenie efektivity sa v priemysle používa rektifikačná kolóna. Tá sa skladá z viacerých poschodí, kde dochádza ku kondenzácii a opätovnému vyparovaniu pár, čo má za následok vyššiu koncentráciu destilovanej látky na konci kolóny. V podstate ide o opakovanú jednoduchú destiláciu, akurát naraz v jednej kolóne. Ak ju využijeme na destiláciu zmesi s viacerými zložkami (napr. ropa) a z istých poschodí budeme odvádzat koncentrované jednotlivé zložky, hovoríme o frakčnej kolóne na destiláciu. Schematický náčrt rektifikačnej kolóny aj s priradenými bodmi z destilačného grafu je uvedený na obrázku 3. [3]

Destilácia je dôležitá priemyselná metóda, na ktorej stojí väčšina chemického priemyslu. Naproti tomu je pre svoju vyššiu náročnosť a nižšiu efektivitu menej využívaná v laboratóriách a pokiaľ je to možné, nahradí sa jednoduchšou a najmä efektívnejšou metódou.

Chromatografia Chromatografia je zaujímavá separačná metóda, ktorou sa oddeľujú látky na základe ich rôznej afinity k stacionárnej a mobilnej fáze. Stacionárna fáza je typicky tvorená pórovitejšou pevnou látkou (napríklad silikagél, uhličitan vápenatý a i.), mobilnou fázou môže byť buď plyn alebo kvapalina, podľa čoho sa následne chromatografia delí na kvapalinovú a plynovú. Stacionárna a mobilná fáza majú rozdielne fyzikálno-chemické vlastnosti, takže



Obrázek 3: Schéma rektifikační kolony s přiřazenými body z destilačního grafu.

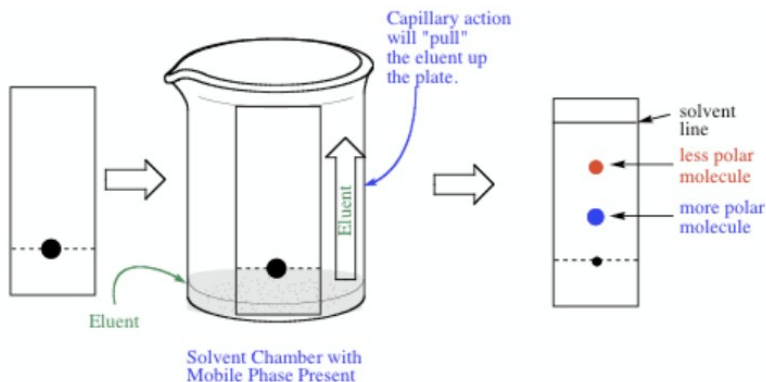
skúmaná zmes bude mať rôznu afinitu k jednotlivým fázam (ide o vlastnosti elementárnych molekúl a atómov – chromatografia dokáže rozdeliť aj viaczložkové homogénne roztoky).

Na jednoduchú chromatografiu na tenkej vrstve stačí TLC platnička (hliníkový pliešok, na ktorom je nanesený silikagél – stacionárna fáza), eluent (roztok viacerých zložiek – mobilná fáza), kadička, hodinové sklíčko a ceruzka. Schematicky je znázornená na obrázku 4. [4]

Prvým krokom je príprava samotnej TLC platničky, tá spočíva v narysovaní dvoch jemných rovnobežných čiar ceruzkou. Prvá z nich bude zodpovedať štartovacej čiare, na ktorú budeme nanášať skúmanú zmes. Druhá bude koncová čiara – až sa na ňu dostane elučný roztok, tak chromatografiu ukončíme. Na štartovaciu čiaru nanesieme (najlepšie kapilárou) po kvapkách analyzovanú zmes a dbáme na to, aby sa nerozpila. Po zaschnutí ju vložíme do vopred pripravenej kadičky s elučným roztokom, pričom jeho hladina musí ležať pod štartovacou čiarou na platničke. Kadička by počas chromatografie mala byť zakrytá, aby sa zabránilo odparovaniu. Prikrýjeme ju napríklad hodinovým sklíčkom alebo Petriho miskou a pozorujeme vyvolávanie.

Až elučný roztok pretne koncovú čiaru, platničku vyberieme a necháme vyschnúť. Ak koncovú čiaru nedosiahne, zaznačíme si miesto, pokiaľ sa elučný roztok skutočne dostal. Po usušení pozorujeme, do akých výšok od štartovacej čiary sa dostali jednotlivé zložky zmesi. Pomer týchto výšok k výške, do ktorej vystúpil elučný roztok, sa nazýva retardačný (alebo retenčný) faktor. Z jeho hodnoty môžeme pomocou tabuliek odhadnúť, aké látky sme zo zmesi oddelili (odhad prirodzene závisí od použitej pevnej a mobilnej fázy, preto je nutné použiť vhodnú tabuľku). Platí, že zložka s vyššou afinitou k stacionárnej fáze vystúpi nižšie ako zložka, ktorá má vyššiu afinitu k mobilnej fáze.

Ďalším spôsobom realizácie laboratórnej chromatografie je zostavenie kolóny, ktorú naplníme stacionárnou fázou a budeme ňou tlačiť mobilnú fázou. Výhodou je, že na konci kolóny budú postupne vychádzať odseparované zložky zmesi.



Obrázek 4: Náčrt experimentálneho usporiadania pre chromatografiu na tenkej vrstve.

Chromatografia našla svoje uplatnenie hlavne ako analytická metóda, nakoľko ňou možno efektívne oddeliť zložky aj z malej vzorky zmesi a tie následne skúmať inou metódou. Používa sa v kriminalistike, zdravotníctve, pri organickej syntéze (kontrola čistoty vzorky) a pod. Priemyselne sa takmer nevyužíva, keďže nedokáže efektívne separovať veľké objemy zmesi.

Extrakcia Extrakcia je oddeľovacia metóda, ktorá využíva rôznu rozpustnosť látky (prípadne látok) v rôznych, navzájom nemiešateľných rozpúšťadlách. Typicky sa využíva polárna a nepolárna kvapalina, ktoré zároveň majú rôzne hustoty. Ako polárnu kvapalinu môžeme použiť vodu, prípadne vodné roztoky solí, zriedených kyselín a hydroxidov. Z nepolárnych kvapalina sa najčastejšie používajú organické rozpúšťadlá, ktoré nesmú byť rozpustné vo vode alebo naopak rozpúšťať vodu. Podobne ako pri destilácii, ani pri extrakcii nevieme nikdy získať úplne čistú látku alebo vyextrahovať celú zložku zmesi.

Cieľom extrakcie je presun rozpustenej látky z nepolárneho rozpúšťadla do polárneho, resp. naopak. Laboratórne ju vieme uskutočniť pomocou oddeľovacieho lievika, ktorý môžeme umiestniť na stojan s držiakom. Najskôr do lievika nalejeme kvapalinu s väčšou hustotou (zvyčajne polárnu vodnú fázu), následne s menšou (obvyčajne nepolárnu organickú fázu). Potom lievik uzavrieme a opatrne ním pretrepávame, čím preniesieme istú časť rozpustenej látky do druhého rozpúšťadla. Tento proces možno pokojne vykonávať aj 30 sekúnd. Následne lievik umiestnime naspäť do stojanu, odstránime zátku a počkáme, až sa opätovne vytvorí rozhranie medzi kvapalinami. Potom umiestnime pod lievik kadičku a otvorením ventilu na spodnej časti odlejeme extrakt – hustejšiu zložku, v tomto prípade obohatenú o rozpustenú látku. Ventil musíme zatvoriť tak, aby rozhranie kvapalín zostalo viditeľné v ňom (vyhneme sa tak kontaminácii rozpúšťadiel). Nakoniec zlejeme horným otvorom do druhej kadičky rafinátu – rozpúšťadlo s nižšou hustotou (tu ochudobnené o rozpustenú látku).

Extrakcia našla aj priemyselné uplatnenie, namiesto oddeľovacieho lievika sa však realizuje napríklad v extrakčných kolónach. Príklad takého zariadenia je znázornený na obrázku 5. [5]

Pre zvýšenie efektivity sa dá extrakcia opakovať. Niekedy si pri jej prevedení vieme pomôcť aj chemickou reakciou. Môžeme napríklad nechať niektoré organické látky zreagovať s kyselinou



Obrázek 5: Příklad priemyselne využívanvej extrakčnej kolóny.

alebo hydroxidom, čím stúpne ich polarita a rozpustnosť vo vode. Ak potom chceme z vody získať pôvodnú zlúčeninu, pri ďalšej extrakcii uskutočnime reakciu v spätnom smere.

Okrem kvapalno-kvapalnej extrakcie, ktorú sme popísali vyššie, je bežná aj pevno-kvapalná extrakcia (častejšie nazývaná aj ako lúhovanie). Tá však vyžaduje špecifickejšie experimentálne vybavenie.

Niekoľko príkladov ďalších separačných metód Na záver ešte uvádzame niekoľko ďalších separačných metód s krátkym popisom a aplikáciou v praxi.

Filtrácia: oddeľuje zložky na základe veľkosti častíc (väčšinou pevné látky od kvapaliny alebo plynu). Stretávame sa s ňou každý deň, či už pri čistení vody, vzduchových filtroch, pri vysávaní alebo pri palivových filtroch dopravných prostriedkov.

Sedimentácia a centrifugácia: obe metódy oddeľujú zložky na základe ich rozdielnej hustoty. Sedimentácia pracuje len s gravitačnou silou a je oproti centrifugácii, založenej na odstredivej sile, výrazne pomalšia. Navyše ak sú hustoty zložiek príliš podobné, tak ich sedimentáciou nemožno kvôli difúzii a tepelným pohybom oddeliť. Na druhej strane centrifugácia vyžaduje použitie techniky. So sedimentáciou sa najčastejšie môžeme stretnúť v čističkách odpadových vôd. Centrifugácia sa väčšinou využíva v biochemických laboratóriách a v medicíne.

Magnetická separácia: využíva rozdielnu schopnosť látok interagovať s magnetickým poľom. Typicky sa využíva na oddeľovanie feromagnetických zložiek z rúd alebo pri získavaní kovov z odpadu.

Kryštalizácia: využíva rôznu rozpustnosť dvoch látok v kvapaline. Využíva sa napríklad pri ťažbe soli z morskej vody a pri rôznych purifikačných procesoch.

Elektroforéza: je založená na principě různé pohyblivosti látek v elektrickom poli. Má uplatnenie najmä v biochémmi pri štúdiu a delení bielkovín.

Sublimácia: podobá sa destilácii, využíva schopnosť jednej látky sublimovať, alebo sublimovať rýchlejšie. Zvyčajne sa využíva na čistenie sublimovanej látky.

Osmóza a reverzná osmóza: využíva na oddeľovanie jemnú membránu, ktorou dokáže preniknúť len rozpúšťadlo. Ak na jednu stranu membrány pridáme nejakú rozpustenú látku, tak vzniknutý osmotický tlak začne ťahať vodu zo strany membrány bez rozpustenej látky. Ak tento tlak mechanicky prekonáme, hovoríme o reverznej osmóze, ktorá našla svoje uplatnenie napríklad pri výrobe pitnej vody z morskej.

Dialýza: podobne ako osmóza využíva jemnú membránu, ktorou okrem rozpúšťadla dokážu preniknúť aj niektoré rozpustené látky do určitej veľkosti. Typicky ide o soli a jednoduché zlúčeniny ako močovina; zložitejšie organické komponenty membránou neprejdú. Využíva sa prevažne v medicíne.

Reference

- [1] Boiling temperature diagram for the mixture ethanol-water at standard conditions (100 kPa) (data from Hodgeman et al., 1963, pp. 2582-2584)., dostupné online:
https://www.researchgate.net/publication/372420092_Are_you_teaching_distillation_correctly_in_your_chemistry_classes_An_educational_reconstruction/figures?lo=1
- [2] DESTILACE, dostupné online:
<https://drinkcentrum.cz/destilace>
- [3] Rektifikace, dostupné online:
https://old.fch.upol.cz/skripta/zfcm/rektif/rektif_teorie.htm
- [4] Spectroscopy of Organic Systems, dostupné online:
[https://healy.create.stedwards.edu/Chemistry/CHEM30/organicCD\(Mitzel\)/chapter4/pages3and4/page3and4.htm](https://healy.create.stedwards.edu/Chemistry/CHEM30/organicCD(Mitzel)/chapter4/pages3and4/page3and4.htm)
- [5] Rotating Disc Contactor, Liquid Extraction Systems Manufacturer, Exporter, dostupné online:
<https://tridentlabortek.com/liquid-liquid-extraction-systems/>

Kateřina Charvátová

katerina.charvatova@fykos.cz

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.