

**VÝROBA CHLORU A HYDROXIDU SODNÉHO
ELEKTROLYTICKÝMI METODAMI
TEXT PRO UČITELE**

Mgr. Jana Prášilová
prof. RNDr. Jiří Kameníček, CSc.

Olomouc, 2013

Obsah

1. Téma v učebnicích používaných na gymnáziích
2. Teoretické poznatky k problematice
 - 2.1. Hlavní rozdíly mezi elektrolýzou roztoku a taveniny chloridu sodného
 - 2.2. Základní metody průmyslové výroby hydroxidu sodného
 - 2.3. Výhody a nevýhody použitých metod
3. Náměty na praktická cvičení k tématu
4. Pracovní listy pro žáka
5. Metodika pro hodinu základního typu
6. Metodika pro laboratorní cvičení
7. Použitá literatura a elektronické zdroje

1. Téma v učebnicích používaných na gymnáziích

Problematika elektrolýzy chloridu sodného je v učebnicích podrobněji rozebírána v rámci průmyslové výroby hydroxidu sodného. Autoři učebnic se zpravidla omezují pouze na krátký popis diafragmové, popř. amalgámové metody, a zápis dějů pomocí zjednodušených rovnic. Schéma obou způsobů výroby NaOH s popisem je uvedeno v učebnici [1] a [2], nákres elektrolyzéry s popisem v učebnici [3].

2. Teoretické poznatky k problematice

V rámci doplnění informací je třeba zaměřit pozornost na následující otázky:

- 1) Jaké jsou hlavní rozdíly mezi elektrolýzou roztoku a taveniny chloridu sodného?
- 2) Čím se liší základní metody průmyslové výroby hydroxidu sodného?
- 3) Výhody a nevýhody použití jednotlivých metod?

2.1. Hlavní rozdíly mezi elektrolýzou roztoku a taveniny chloridu sodného

Při porovnávání obou procesů je bezpodmínečně nutné vzít v úvahu přítomnost iontů v tavenině a v roztoku a jejich reakce probíhající na elektrodách (viz Tabulka 1).

Tabulka 1: Porovnání elektrolýzy taveniny a roztoku chloridu sodného

	Tavenina NaCl	Roztok NaCl
Přítomnost iontů	Na^+, Cl^-	$\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$
Anoda (+)	grafitová	titanová (aktivovaná platinovými kovy)
Katoda (-)	železná	železná
Stejnoseměrné napětí	7 – 8 V	4 V
Reakce probíhající na anodě (+)	$2 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^\bullet + 2 \text{e}^-$ $2 \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$	$2 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^\bullet + 2 \text{e}^-$ $2 \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$
Reakce probíhající na katodě (-)	$2 \text{Na}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na}$	$2 \text{Na}^+ + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$
Produkty	Na, Cl₂	NaOH, Cl₂, H₂

Zatímco nad anodou se soustřeďuje chlor v obou případech, v okolí katody a na ní probíhají odlišné procesy. V případě elektrolýzy taveniny NaCl vzniká v okolí záporné elektrody tavenina kovového sodíku lehčí než elektrolyt a udržuje se tedy nad ní.

Provádíme-li elektrolýzu roztoku NaCl, v elektrolytu jsou přítomny kromě sodných a chloridových iontů i oxoniové kationty, hydroxidové anionty a nedisociované molekuly vody. Produkty elektrolýzy roztoku NaCl jsou tedy NaOH, Cl₂ a H₂.

V závislosti na materiálu elektrod, použitém napětí a teplotě mohou při elektrolýze roztoku NaCl vznikat i další produkty: O₂, NaOCl, NaClO₃ a NaClO₄, podrobněji viz [4].

2.2. Základní metody průmyslové výroby hydroxidu sodného

V průmyslové praxi se chlor a hydroxid sodný vyrábí třemi metodami: diafragmovou, amalgámovou a membránovou. V České republice se NaOH vyrábí klasickou amalgámovou metodou. Nejmodernější z uvedených metod je membránová elektrolýza, nejstarší diafragmová.

Při porovnání amalgamového a diafragmového postupu výroby zjistíme, že se liší především v elektrochemických procesech probíhajících na katodách (viz Tabulka 2).

Tabulka 2: Porovnání diafragmového a amalgamového způsobu elektrolýzy roztoku NaCl

	Diafragmový způsob	Amalgamový způsob
Přítomnost iontů	Na ⁺ , Cl ⁻ , H ₃ O ⁺ , OH ⁻	Na ⁺ , Cl ⁻ , H ₃ O ⁺ , OH ⁻
Anoda (+)	titanová (pokrytá TiO ₂ , RuO ₂)	titanová (pokrytá TiO ₂ , RuO ₂)
Katoda (-)	železná	rtuťová (kapalná)
Oddělení prostoru anody a katody	porézní přepážkou (dříve karcinogenní azbest, dnes tkaniny, keramické materiály)	prostory nejsou odděleny další procesy probíhají v tzv. rozkladné nádobě
Reakce probíhající na anodě (+)	2 Cl ⁻ → 2 Cl [•] + 2 e ⁻ 2 Cl [•] → Cl ₂	2 Cl ⁻ → 2 Cl [•] + 2 e ⁻ 2 Cl [•] → Cl ₂
Reakce probíhající na katodě (-)	2 H ₂ O + 2 e ⁻ → H ₂ + 2 OH ⁻ Na ⁺ + OH ⁻ → NaOH	2 Na ⁺ + 2 e ⁻ + x Hg → 2 NaHg _x (sodíkový amalgám)
Doprovodné reakce		v rozkladné nádobě: 2 NaHg _x + 2 H ₂ O → 2x Hg + 2 NaOH + H ₂
Produkty	Cl ₂ , H ₂ , NaOH	Cl ₂ , H ₂ , NaOH

a) Diafragmová metoda

Jak již název metody předesílá, při **diafragmové metodě elektrolýzy roztoku chloridu sodného** je katodový a anodový prostor oddělen diafragmou (porézní polopropustnou přepážkou), přes kterou migrují především sodné kationty. Prostor je oddělen proto, aby vznikající produkty elektrolýzy nezačaly spolu reagovat. Katoda je v praxi vyrobena z děrovaného železného plechu, na němž je nanášena diafragma (viz Obrázek 1). Diafragma musí být z materiálu, který odolá působení chloru i hydroxidu sodného. Starší typy anod jsou vyrobeny z grafitu, novější jsou konstruovány z titanu, který je pokryt oxidem titaničitým, popř. rutheničitým.

Chloridové anionty migrují k anodě, na které vzniká a uvolňuje se chlor. Sodíkové kationty migrují do katodového prostoru, kde v roztoku s hydroxidovými anionty vzniká hydroxid sodný. Na katodě vzniká, z důvodu malého přepětí vodíku na železe, vodík. Díky diafragmě a hydrostatickému přetlaku solanky v anodovém prostoru neputují hydroxidové ionty k anodě a nedochází k tvorbě kyslíku.

Roztok, který je odváděn z katodického prostoru, obsahuje přibližně 17 % NaCl a 10 % NaOH. Odpařením a zahuštěním (na 50% roztok NaOH) ke krystalizaci na vakuových odparkách se z roztoku vyloučí nejprve NaCl. Tavenina NaOH po ochlazení ztuhne do známých tvarů peciček, perliček či šupin.

b) Amalgamový způsob elektrolýzy roztoku chloridu sodného

Způsob získal svůj název podle při procesu vznikající slitiny – tzv. amalgamu (obecně se tak nazývají slitiny kovů se rtutí). Zařízení pro amalgamovou elektrolýzu sestává ze dvou částí: vlastního elektrolyzéry a rozkladné nádoby. Díky katodě z kapalné rtuti (vlivem tvorby amalgamu a alkalického prostředí) je při vlastní elektrolýze potlačen vznik vodíku (vliv přepětí vodíku). Starší typy anod jsou vyrobeny rovněž z grafitu, novější jsou konstruovány z titanu, který je pokryt oxidem titaničitým popř. rutheničitým.

V elektrolyzéry chloridové ionty putují k titanové anodě, kde vzniká chlor. Sodné ionty migrují ke rtuťové katodě, kde tvoří se rtuťí amalgam. Sodíkový amalgam (I) je veden do rozkladné nádoby, kde reaguje s vodou za vzniku NaOH. Ve vrchní části rozkladače se hromadí vodík. Regenerovaná rtuť se vrací do elektrolyzéry k dalšímu použití.

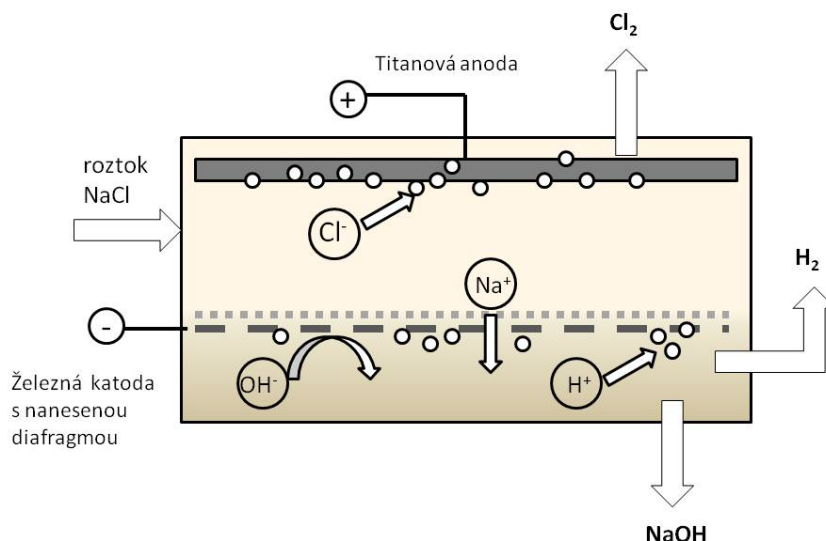
Z rozkladné nádoby je odčerpáván roztok obsahující až 60 % NaOH vysoké čistoty a přibližně 27 % NaCl.

c) Membránová metoda

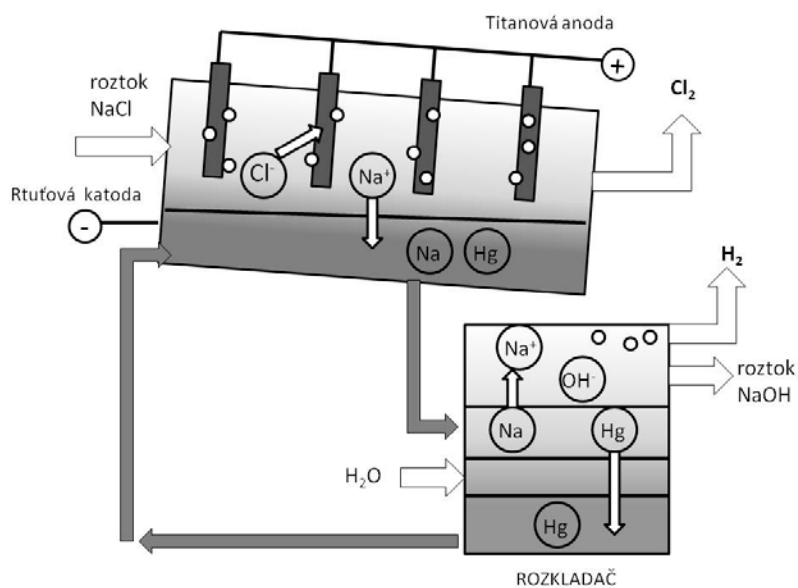
Membránová elektrolýza roztoku chloridu sodného funguje obdobně jako diafragmová. Inovace metody spočívá v použití iontově selektivní membrány, která propouští pouze sodné kationty a vodu. Membrána obsahuje vrstvy kyselin perfluorokarboxylové a perfluorosulfonové [5]. Katody jsou vyrobeny z železných popř. niklových plechů. Anody jsou z aktivovaného titanu stejně jako u předešlých dvou metod.

Při elektrolýze se na anodě vylučuje chlor, na katodě vodík. V katodovém prostoru vzniká roztok NaOH o koncentraci 30 % obsahující pouze minimální množství NaCl (pod 0,05 %).

Výroba chloru a hydroxidu sodného elektrolytickými metodami

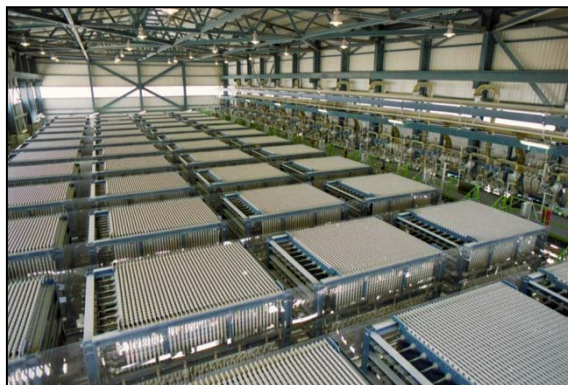


Obrázek 1: Diafragmový způsob výroby NaOH



Obrázek 2: Amalgamový způsob výroby NaOH

V průmyslové praxi jsou elektrolyzéry umístěny ve velkých halách (cca 50 až 200 kusů). Chlor je odsáván tak, aby bylo zabráněno jeho uvolňování do prostoru haly. Protože vodík tvoří se vzduchem výbušnou směs, je třeba zajistit jeho odsávání z elektrolyzéry i z rozkladače tak, aby nebyl přisáván okolní vzduch. Často se vyrobený vodík a chlor nechá zreagovat na HCl v tzv. Danielově hořáku.



Obrázek 3: Hala s membránovými elektrolyzéry (převzato z [6])

2.3. Výhody a nevýhody použitých metod

Energeticky nejméně náročná je diafragmová metoda. Její nevýhodou je však nízký výtěžek NaOH a znečištění dalšími látkami vznikajícími při elektrolýze. Nejčistší a nejvyšší podíl NaOH získáme amalgámovou elektrolýzou. Diskutabilní je však ekologické hledisko (viz Tabulka 3). Za účelem možné selekce iontů a snížení nepříznivých dopadů na životní prostředí se postupně vyvíjejí různé druhy membrán.

Tabulka 3: Porovnání aspektů používání amalgámové metody elektrolýzy roztoku NaCl

Amalgámová elektrolýza roztoku chloridu sodného	
Výhody	Nevýhody
vysoká čistota NaOH	znečišťující páry rtuti
koncentrace NaOH v roztoku až 60 %	potenciální hrozba úniků rtuti do ovzduší, vody a půdy v okolí výroben
nízké náklady na výrobní zařízení	

3. Náměty na praktická cvičení k tématu

Pozorování závislosti průběhu elektrolýzy roztoku NaCl na vloženém napětí

Aby mohl soustavou probíhat elektrický proud I , je třeba na elektrody vložit určité minimální napětí U , tzv. *rozkladné napětí*. Velikost elektrického proudu, který soustavou protéká, závisí např. na velikosti plochy elektrod nebo koncentraci elektrolytu. Během elektrolýzy roztoku chloridu sodného vzniká hydroxid sodný, chlor a vodík.

Úkol: Porovnej závislost elektrického proudu na vloženém napětí

Pomůcky:

U-trubice, uhlíkové elektrody, krokosvorky, vata, kádinka, skleněná tyčinka, lžička, zdroj elektrického napětí, miliampérmetr, jodidoškrobový papírek

Chemikálie:

NaCl, indikátor fenolftalein

Pracovní postup:

- v kádince připravíme 10% roztok NaCl,
- do U-trubice vložíme vatu do střední části a trubici naplníme připraveným roztokem NaCl,
- do obou ramen trubice přikápneme fenolftalein, promícháme,
- do anodového prostoru vložíme jodidoškrobový papírek,
- připojíme zdroj elektrického napětí a miliampérmetr do obvodu,
- pomocí zdroje stejnosměrného napětí postupně vkládáme napětí a pozorujeme, od které hodnoty začne elektrolýza probíhat a jaký proud soustavou protéká,

4. Pracovní listy pro žáka

Přiřaď správné pojmy týkající se elektrolýzy roztoku a taveniny chloridu sodného!

	tavenina NaCl	roztok NaCl
ionty	-----	-----
anoda	-----	-----
katoda	-----	-----
produkty	-----	-----

titanová anoda		železná katoda	
Cl ⁻	OH ⁻	Na ⁺	Cl ₂
	NaOH	Na	železná katoda
	H ₂	H ₃ O ⁺	grafitová anoda
			Na ⁺

©Prášilová, Kameníček

Přiřaď správné pojmy týkající se elektrolýzy roztoku a taveniny chloridu sodného!

	tavenina NaCl	roztok NaCl
ionty	----- Na ⁺ , Cl ⁻	----- Na ⁺ , Cl ⁻ , H ₃ O ⁺ , OH ⁻
anoda	----- grafitová anoda	----- titanová anoda
katoda	----- železná katoda	----- železná katoda
produkty	----- Na, Cl ₂	----- NaOH, H ₂ , Cl ₂

©Prášilová, Kameníček

Doplň rovnice probíhající na elektrodách při elektrolýze roztoku a taveniny chloridu sodného!

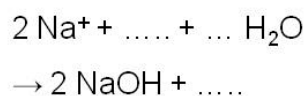
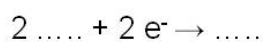
tavenina NaCl

roztok NaCl

Reakce probíhající na anodě (+)



Reakce probíhající na katodě (-)



©Prášilová, Kameníček

Doplň rovnice probíhající na elektrodách při elektrolýze roztoku a taveniny chloridu sodného!

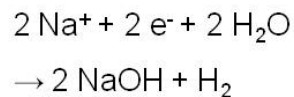
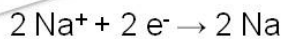
tavenina NaCl

roztok NaCl

Reakce probíhající na anodě (+)

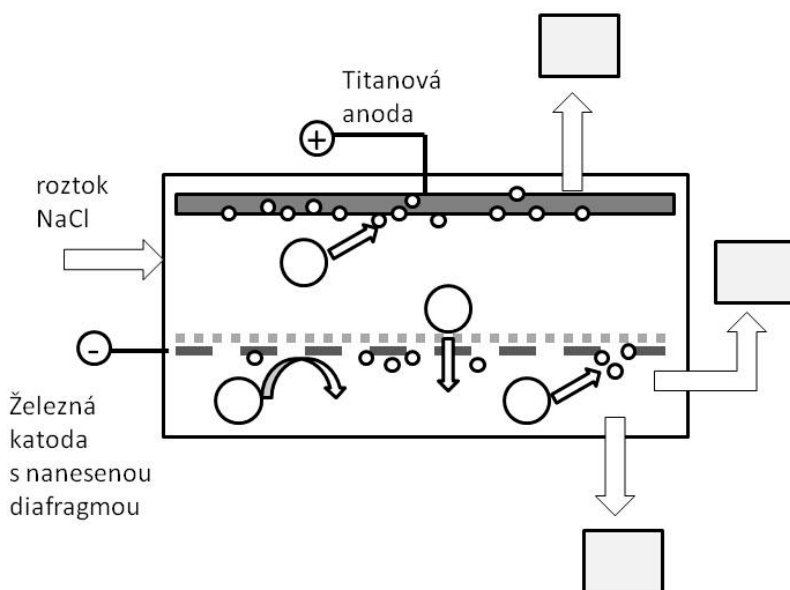


Reakce probíhající na katodě (-)



©Prášilová, Kameníček

Doplň údaje do obrázku diafragmové metody elektrolýzy roztoku NaCl!



K doplnění:

Cl^-

Na^+

NaOH

H^+

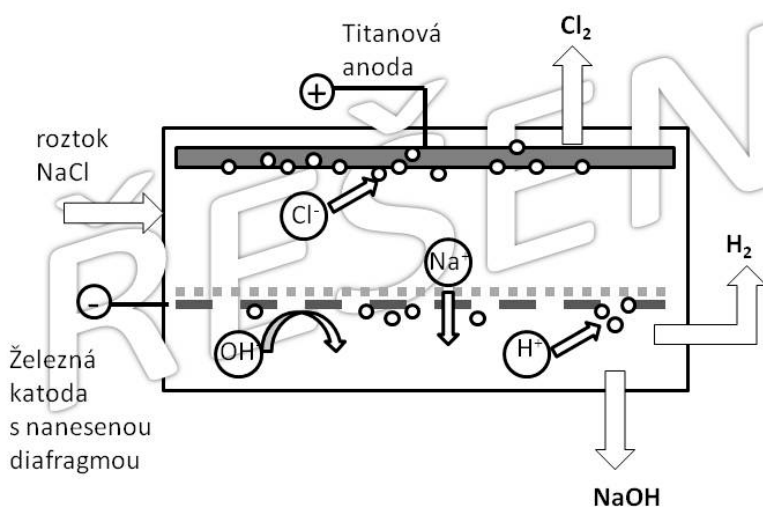
OH^-

H_2

Cl_2

©Prášilová, Kameníček

Doplň údaje do obrázku diafragmové metody elektrolýzy roztoku NaCl!



K doplnění:

©Prášilová, Kameníček

Doplň údaje do obrázku amalgamové metody elektrolýzy roztoku NaCl!

Titanová anoda (+)

roztok NaCl

(-)

NaHg_x

H₂O

ROZKLADAČ

©Prášilová, Kameníček

K doplnění:

Cl⁻

Na⁺

NaOH

H⁺

OH⁻

H₂

Cl₂

Na

Doplň údaje do obrázku amalgamové metody elektrolýzy roztoku NaCl!

Titanová anoda (+)

roztok NaCl

(-)

Cl⁻

Na⁺

NaHg_x

H₂O

ROZKLADAČ

Cl₂

H₂

NaOH

©Prášilová, Kameníček

K doplnění:

Přiřaď správné pojmy k jednotlivým metodám výroby NaOH!

diafragmová metoda

amalgamová metoda

membránová metoda

nejstarší metoda

nejmodernější metoda

iontově selektivní membrána

ekologická rizika

energeticky nenáročná

přepážka

rozkladná nádoba

©Prášilová, Kameníček

Přiřaď správné pojmy k jednotlivým metodám výroby NaOH!

diafragmová metoda

amalgamová metoda

membránová metoda

nejstarší metoda

nejmodernější metoda

iontově selektivní membrána

ekologická rizika

energeticky nenáročná

přepážka

rozkladná nádoba

©Prášilová, Kameníček

5. Metodika pro hodinu základního typu

Zařazení tématu do výuky:

- A. Anorganická chemie ⇒ s-prvky a jejich sloučeniny ⇒ sodík a jeho sloučeniny ⇒ výroba hydroxidu sodného
- B. Obecná chemie ⇒ chemická rovnováha ⇒ rovnováha v redoxních reakcích ⇒ elektrolýza

Téma I	Ročník
Elektrolýza roztoku a taveniny chloridu sodného	2. ročník
Vstupní předpoklady	
<p><i>Žák by se měl orientovat v následující problematice:</i></p> <p>Základní princip elektrolýzy. Faradayovy zákony. Pojem elektroda a její značení v rámci elektrolýzy. Oxidace a redukce. Disociace.</p>	
Předpokládané výsledky výuky	
<p><i>Žák:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • porovná přítomnost iontů v roztoku a v tavenině NaCl • zapíše pomocí rovnice reakce probíhající na jednotlivých elektrodách • rozliší průběh oxidace a redukce na elektrodách • odvodí produkty vznikající při elektrolýze taveniny NaCl a při elektrolýze roztoku NaCl 	
Metody výuky	Učební pomůcky
<ul style="list-style-type: none"> • rozhovor • problémový výklad • výklad • <i>samostatná práce žáků</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • prezentace k tématu v MS PowerPoint • učební text • pracovní list pro žáka

Formou rozhovoru s žáky učitel zopakuje základní poznatky z oblasti elektrolýzy. Pomocí problémového výkladu odvodí společně s žáky chemické děje, probíhající při elektrolýze NaCl v roztoku a tavenině, a vznikající produkty. Výkladem doplní nové informace týkající

se technického provedení v praxi. Pro upevnění učiva použijeme pracovní listy (doplňovačky).

Téma II	Ročník
Základní metody průmyslové výroby chloru a hydroxidu sodného	2. ročník
Vstupní předpoklady	
<p><i>Žák by se měl orientovat v následující problematice:</i></p> <p>Přítomnost iontů v roztoku NaCl.</p> <p>Zápis (pomocí rovnice) reakcí probíhajících na elektrodách při elektrolýze roztoku NaCl.</p> <p>Produkty vznikající při elektrolýze roztoku NaCl.</p>	
Předpokládané výsledky výuky	
<p><i>Žák:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • vyjmenuje tři základní elektrolytické metody průmyslové výroby Cl₂ a NaOH • porovná rozdíly v uspořádání elektrolyzérů pro diafragmovou a amalgamovou metodu • zapíše pomocí rovnice reakce probíhající při amalgamové metodě elektrolýzy roztoku NaCl • zhodnotí efektivnost jednotlivých metod a jejich ekologické hledisko 	
Metody výuky	Učební pomůcky
<ul style="list-style-type: none"> • rozhovor • demonstrační výklad • diskuse • <i>práce ve skupině (ve dvojicích)</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • prezentace k tématu v MS PowerPoint • postery s uspořádáním elektrolyzérů pro diafragmovou a amalgamovou metodu • učební text • pracovní list pro žáka

Pomocí rozhovoru se žáky učitel zopakuje základní pojmy a průběh elektrolýzy roztoku NaCl. Demonstračním výkladem objasní rozdíly mezi diafragmovou a amalgamovou metodou výroby NaOH. Formou diskuse zhodnotí spolu s žáky možná rizika, výhody a nevýhody použití jednotlivých metod. Spolupráci vyřeší žáci zadané úkoly v pracovním listu pro upevnění nového učiva.

6. Metodika pro laboratorní cvičení

Úloha	Ročník
Pozorování závislosti průběhu elektrolýzy roztoku NaCl na vloženém napětí	2. ročník
Vstupní předpoklady	
<p><i>Žák by se měl orientovat v následující problematice:</i></p> <p>Anoda. Katoda.</p> <p>Přítomnost iontů v roztoku NaCl.</p> <p>Zápis (pomocí rovnice) reakcí probíhajících na elektrodách při elektrolýze roztoku NaCl.</p> <p>Produkty vznikající při elektrolýze roztoku NaCl.</p> <p>Fyzika – elektrický proud (I), napětí (U).</p>	
Předpokládané výsledky výuky	
<p><i>Žák:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • správně připojí krokosvorky vedené z anody a katody na zdroj napětí • připraví roztok NaCl o daném hmotnostním zlomku • odečítá průběžně hodnotu elektrického proudu v závislosti na vloženém napětí • detekuje produkty elektrolýzy NaCl 	
Pomůcky	Chemikálie
<ul style="list-style-type: none"> • U-trubice • uhlíkové elektrody • krokosvorky • vata • kádinka • skleněná tyčinka • lžička • zdroj elektrického napětí • miliampérmetr • jodidoškrobový papírek 	<ul style="list-style-type: none"> • NaCl • indikátor fenolftalein (F – vysoce hořlavé) <p>Příprava indikátoru: 0,1 g fenolftaleinu rozpustíme v 10 cm³ ethanolu.</p>
Metody výuky	
<ul style="list-style-type: none"> • práce ve skupině (ve dvojicích) 	
Poznámky	
<ul style="list-style-type: none"> • dle počtu zdrojů, které máme k dispozici, utvoříme počet pracovních skupin 	

- každé skupině je možné zadat přípravu roztoku NaCl o jiném hmotnostním zlomku a výsledky pracovních skupin za závěr porovnat
- pracovním skupinám je třeba zkontrolovat připojení elektrod ke zdroji napětí i připojení miliampérmetru
- experimentálně stanovené orientační hodnoty pro elektrolýzu 20% roztoku NaCl: při vloženém napětí 4 V protéká systémem proud o velikosti 41 mA a lze detekovat produkty elektrolýzy

Bezpečnostní pokyny

- po dobu cvičení by měli žáci používat ochranné brýle
- při vkládání napětí na elektrody dbáme, aby se žáci nedotýkali kovových částí krokosvorek

7. Použitá literatura

1. BANÝR, J., BENEŠ, P. a kol.: *Chemie pro střední školy*. Praha: SPN, 1995.
2. AMANN, W., EISNER, W. a kol.: *Chemie pro střední školy 2a*. Praha: Scientia, 1998.
3. ŠRÁMEK, V., KOSINA, L.: *Obecná a anorganická chemie*. Olomouc: FIN, 1996.
4. ŠVANDOVÁ, V., ŠTOSOVÁ, T., KAMENÍČEK, J., PRÁŠILOVÁ, J., HUSÁREK, J., ŠINDELÁŘ Z. a KLEČKOVÁ, M.: *Vybraná témata pro výuku chemie: 1. část*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012.
5. WICHTERLE, K.: *Chemická technologie*. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2010.
6. <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-b01-brine.htm> [cit. 2013-11-16]
7. HRANOŠ, P.: *Anorganická technologie: studijní text pro SPŠCH*. Ostrava: Pavel Klouda, 2000.