

Ferdinand Pietsch

Akkumulátory a jejich použití. [I.]

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 42 (1913), No. 1, 111--118

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/122113>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1913

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

jako samozřejmou věc, že tento úhrnný obnos energie systému závisí způsobem jednoznačným na veličinách, jež system dokonale určují a jimiž jsou na př. teplota, objem, tlak, vzájemná vzdálenost atd. Pravíme, že energie jest jednoznačnou funkcí těchto veličin a sice invariantní. Nicméně přeměny energie, jichž izolovaný system jest sídlem, nejsou libovolné. Jsou podstatně dvojího druhu: zvrtné a nezvrtné. Je-li tam na př. kyvadlo kývající bez všelijakých překážek pohybu, mění se v něm stále energie kinetická v potenciálnou a ta zase v kinetickou atd. Pohyb kyvadla jest děj zvrtný, může jíti v jednom i druhém směru. Kýve-li však kyvadlo se třením, mění se v každém okamžiku část jeho energie kinetické v teplo a tento děj jest nezvrtný: nikdy nedovede toto teplo se zpět přeměnit v kinetickou energii toho kyvadla. Vidíme, že jsou to v první řadě děje nezvrtné, jež mohou jíti jen v jednom směru. A nyní pozor: Veličina, jež určuje směr těchto dějů, zvrtných i nezvrtných, nazývá se *entropie*. Jest právě tak jako energie jednoznačnou funkcí veličin, dokonale určujících system. Zákon o entropii pak jest tento: V izolovaném systemu jsou jen takové děje a přeměny energie možny, při kterých entropie systemu zůstává buď nezměněnou (při dějích zvrtných), aneb roste (děje nezvrtné).

Číselně nedovedeme arciť vypočítati ani úhrnný obnos energie nějakého systemu, ani obnos jeho entropie. Našemu pozorování jsou přístupny pouze difference těchto veličin.

Akkumulátory a jich použití.

Píše Dr. Ferd. Pietsch.

Akkumulátory, často sekundární články zvané, slouží ku nahromadění energie elektrické. Než elektrina nedá se ve své původní formě nahromaditi, nýbrž ve formě energie chemické, jak to právě u akkumulátorů shledáváme. Známý jest úkaz polarisace na platinových elektrodách do kyseliny sírové ponořených. Vedeme-li jimi proud, usadí se na elektrodách vodík a kyslík, jež způsobí, že elektrody účinkují jako články z různých kovů

sestávající, který pak vysílá po krátkou dobu proud opačného směru, než je proud původní. Účinek polarisační se objeví lépe, vezmeme-li elektrody z jiného materiálu, na němž místo plynu se vytvoří nějaká sloučenina okysličením nebo redukcí vzniklá. Opakujme experiment se dvěma olověnými deskami, jež ponoříme do 30%ho roztoku čisté kyseliny sírové. Desky jsou z téhož materiálu nedávají proud. Zavedeme-li do desek proud, tu nastává po krátké době čilý vývoj kyslíku a vodíku. Přerušíme-li po nějaké době proud a spojíme nyní desky se zvonkem elektrickým tu počne zvonek silně zvonit, což jest důkazem, že desky tvoří nyní článěk. Proud trvá asi minutu, načež slábne a brzy úplně zmizí.

Zavedeme-li opět proud, tu nevyvinuje se plyn hned, nýbrž teprve po krátké době: necháme-li po vypnutí proudu zvonek opět zvonit, zvoní již déle než poprvé. Opakujeme-li nabíjení častěji, tu docílíme snadno po desátém nabíjení, že zvonek zvoní již čtvrt hodiny. Vyjmeme-li desky, tu vidíme, že jedna deska, pozitivní, pokryla se hnědou látkou, druhá má však barvu šedou asi jako břidlice. Chemická akce v článku jest velmi složitá; můžeme si ji však takto jednoduše vysvětliti. Desky olověné jsou již ze vzduchu pokryty šedou vrstvou oxydu. Na pozitivní desce vlivem vznikajícího kyslíku se vytvoří superoxyd olova, hnědý PbO_2 , kdežto na negativní desce vznikající vodík redukuje vrstvu oxydu PbO na olovo pórovité, na houbu olověnou. I máme nyní článěk, jehož elektrody jsou z různého materiálu; na jedné straně olovo, na druhé kysličník olova PbO_2 . Mezi takovými deskami panuje značný rozdíl potenciálu, obnášející 2 V, což nenajdeme u žádného článku primárního. Vydávají-li uvedené desky proud, tu nastává podobný úkaz, jenom že na opačných elektrodách. Na pozitivní elektrodě vylučující se vodík redukuje PbO_2 na PbO , a na negativní desce se vlivem kyslíku mění houbovité olovo rovněž na PbO .

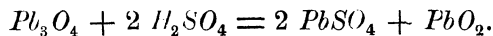
I jest pochopitelno, že v tom okamžiku, kdy změna na obou deskách je dokončena, desky přestanou míti rozdíl potenciálu, jsou z téže látky.

Na základě znalosti polarisace sestrojil Planté před padesáti lety první olověný akumulátor. Aby získal značné plochy, na nichž by se aktivní sloučeniny mohly tvořit, svinul dva tenké

plechy olověné dvěma kaučukovými proužky izolované do spirály a vsadil je do válcovité sklenice, naplněné roztokem kyseliny sírové. Na to článěk stále nabíjen a opět vybíjen, aby se vytvořila dostatečně silná vrstva jednak oxydu, jednak houby olověné. Neboť na vrstvě těchto látek jež na změně chemické podíl běrou, záleží schopnost článku přijímatí a vydávati proud. Poněvadž však dlouho to trvá, než oxyd pronikne do hloubky, nutno nabíjeti a vybíjeti častěji, a to s přestávkami, jež se prodlužují na týdny až měsíce. Postup takový nazývá se formování. Planté uveřejnil svůj návod ku formování v časopise „Recherches sur l'électricité“, dle kterého články nabíjejí se a vybíjejí první den několikrát po sobě, načež pokračuje se až druhý den týmž způsobem; pak obrátí se směr proudu a deska negativní se mění na pozitivní. Na to po několikadenním odpočinku se nabíjí a vybíjí původním proudem. Aby vrstva oxydu měla čas hlouběji proniknouti, nechají se akumulátory státi týden, načež se opět vybíjejí a nabíjejí. Pausy stávají se delšími, až dosahují měsíce. Později nesmí se již akumulátor nabíjeti obráceným proudem, neboť by se massa aktivní na pozitivní desce uvolnila a kapacita by klesla. Formování Plantéhoovo trvalo rok a bylo nákladné. Plantéův hotový akumulátor, vážící 2,5 *kg*, měl schopnost vydávati proud 1 Ampère po dobu 5 hodin čili měl kapacitu 5 Ampèrhodin.

Faure přišel záhy na myšlenku urychlití vývoj aktivní massy tím, že pokryl desky kysličníkem nebo solí olověnou. Za tím účelem rozdělal minium (Pb_3O_4) s kyselinou sírovou a pokryl desku pozitivní otvory opatřenou touto massou. Negativní desku vyplnil buď směsí minia a klejtu (PbO), nebo klejtem samotným.

Při prvním nabíjení se redukovalo minium na superoxyd a klejt na houbu olověnou dle rovnice



Tím povstala rázem na obou deskách silná vrstva aktivní massy, jež při dalším užívání se ještě zvětšovala. Faureův způsob formování patentován r. 1881. Zdálo by se, že problém akumulátorů by tím byl rozřešen, neboť mohu zhotoviti desku ku př. ve formě mřížky olověné s velkými otvory, do níž mohu pak

velké množství aktivní massy umístit a tím značné kapacity docílit. Bohužel provedení velmi dobré myšlenky narazilo záhy na praktické obtíže. Neboť massa aktivní, jež nanesena byla na olověné desce, nikdy nedrží tak pevně na olovu jako vrstva oxydu na olovu vzniklá. I nastává brzy vypadávání akt. massy z otvorů, zejména když massa aktivní zvětšuje svůj objem, což se stává nejčastěji tehdy, vybíjíme-li akumulátory docela. Pak zvětšení objemu pozitivní desky je tak velké, že deska se zhroutí a často i krátké spojení uvnitř akumulátoru nastane. Vypadávání aktivní hmoty má za následek klesání kapacity. Celá snaha konstruktérů nesla se tím směrem, aby se dal akumulátorům takový tvar, kterým by se vypadávání hmoty zamezilo. Nelze zde pro nedostatek místa uvést všechny nesčetné typy akumulátorových desk, jež během času se vyvinuly, než podotýkám aspoň tolik, že lze rozdělit akumulátory přibližně na dva druhy: Akumulátory s aktivní massou, u nichž není jádra olověného, jež by pevnou prostřední stěnu tvořilo, druhý typ akumulátory povrchové s jádrem pevným olověným, u nichž vlnitým povrchem co možná největší plocha se docíljuje. První druh má tu výhodu, že jest lehčí; máf málo olova a více massy; nevýhodou jest však, že nesnese příliš silný proud na 1 dm^2 , neboť massa snadněji se uvolní; mimo to mají tyto články menší trvanlivost, neboť superoxyd vniká také časem do součástí olověných, jež celou desku pohromadě drží a právě v době, kdy deska dosahuje největší schopnosti pojmouti proud, rozpadává se. Druhé akumulátory mají tu výhodu, že snesou větší zatížení proudové, a mají daleko větší trvanlivost, neboť než pronikne superoxyd celou stěnu olověnou, trvá velmi dlouho. Nevýhodná jest u nich značnější váha. Co se týče formování desk, tu zejména u pozitivních vrátili se konstruktéři aspoň částečně k Plantéovu způsobu. Aby lépe aktivní massa držela, formuje se nejprve deska dle Plantéa a pak teprve na kysličník proudem vzniklý nanese se aktivní massa, jež pak lépe drží.

U povrchových akumulátorů formuje se deska pozitivní někdy jen Plantéovou formací, negativní však pomocí nanesené aktivní massy. Často se to provede tak, že na začátku se vloží do rýh akumulátorů povrchových aktivní massa, jež však záhy ze žlábků na venek se rozšiřujících vypadá, ale nahrazena jest

již massou, jež se již vlivem proudu na desce utvořila (Systém Tudor). Akumulátory ty mají tím způsobem již ze začátku prakticky přijatelnou kapacitu

Hotové desky akumulátorové zavěšují se do skleněných nádob tak, že jedna deska pozitivní visí mezi dvěma negativními, nebo dvě pozitivní mezi třemi negativními atd., čímž desky oboustranně se využívají. Do nádob naleje se roztok chemicky čisté (zejména chloru prosté) kyseliny sírové o hustotě mezi 1,145—1,159 čili 19—20 Beaumé. U některých užívá se i hustšího roztoku až 27 Bé.

Nabíjíme-li, stoupá hustota kyseliny a klesá opět při vybíjení i lze citlivým hustoměrem dobře kontrolovatí stav akumulátorů.

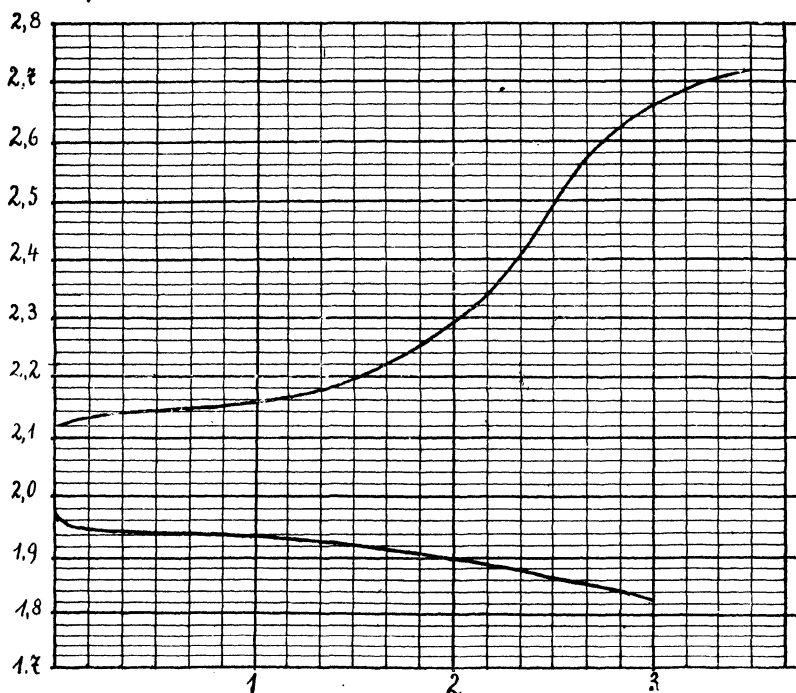
Vnitřní odpor akumulátorů jest velmi nepatrný, neboť desky o velkém průřezu stojí v dobře vodivé kapalině. Obnáší tedy jen setinu nebo tisícinu Ohmů dle velikosti článku. Z toho je zřejmo, že nesmíme nikdy krátce spojití svorky akumulátoru, neboť prochází pak při napjetí 2 V neobyčejně silný proud, jímž nejen akumulátor se brzy vybije, ale také aktivní massa vyvinujícím se plynem se uvolní. Dle velikosti své snáší každý akumulátor jen určitý maximální proud, nad který se jíti nesmí, nemá-li se akumulátor pokazití. U některých typů čítá se maximální zatížení proudové 0,9 Ampère na 1 dm² desky, u jiných druhů ještě větší.

Napjetí akumulátoru nedávajícího proud obnáší kolem 2 V. Začneme-li vybíjet normálním proudem, tu napjetí záhy klesne na 1,93 V, načež rovnoměrně ubývá do 1,82, pak klesá již rychleji až k 1,75 V, odkud již velmi rapidně klesá na nullu. (Obr. 1., 2. nám ukazuje křivku vybíjecí i nabíjecí.) Proto vybíjejí se akumulátory buď do napjetí 1,82 nebo na nejdále přípustnou mez 1,75 V.

Pod tuto mez nesmíme nikdy akumulátory vybítí, neboť massa aktivní zvětšuje pak svůj objem a desky se hrouť a rozpadávají.

Nabíjíme-li akumulátory normálním proudem, tu vzroste již během několika minut napjetí na 2,15 V, načež rovnoměrně narůstá asi do 2,25 V. V tu dobu počínají na pozitivní desce vystupovati bublinky kyslíku, z čehož jest patrnó, že se již celý proud ne-

spotřebuje na změnu aktivní massy, nýbrž část na rozklad vody. Nabíjme-li dále, tu napjetí stoupne již pomaleji až k mezi 2,75 V, při čemž čím dále tím více bublinek kyslíku na pozitivní a také vodíku na negativní desce vystupuje.

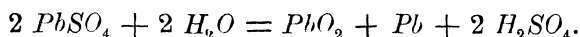


Obr. 1. a 2.

Čím méně neproměněné aktivní hmoty zůstává, tím více vody se rozkládá, až při konci nabití plyny na obou deskách se bouřlivě vyvinoují, akumulátory se „vaří“, až kapalina se mléčně zakalí; pak dosahujeme největšího napjetí 2,73 V. Mez, při které je akumulátor nabit, není tak určitá, jako při vybití. Dle některých stačí nabíjetí akumulátory do napjetí 2,5 V. Ostatně dobrým prostředkem ku poznání náboje jest hustoměr, neboť při vybití hustota kyseliny klesá, při nabíjení stoupá.

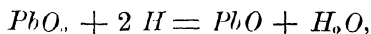
Bližme-li se konci nabíjení, což lze pozorovati na tom, že se již plyn začíná vyvinovati, jest účelné zeslabiti proud, neboť tak jako tak celý se již na změnu hmoty nedá užítko-

vati. Na akumulátorech vzniká proudem vedle uvedených jich sloučenin síran olovnatý $PbSO_4$. Při nabíjení rozkládá se sulfát a tvoří se kyselina sírová a voda se spotřebuje dle této rovnice

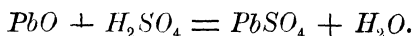


Při vybíjení naopak kapalině odnímá se kyselina a tvoří se voda, čímž hustota klesá.

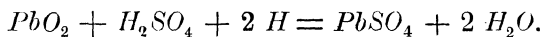
Přesnější vyznačení chemické akce v akumulátoru jest toto: Při vybíjení máme na jedné straně PbO_2 (+), na druhé Pb (—). Nejprve desoxyduje se částečně PbO_2 na PbO dle rovnice



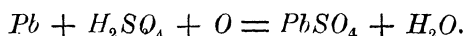
avšak oxid PbO sloučí se s kyselinou na síran olovnatý dle rovnice



Celý proces při vybíjení dal by se rázem naznačiti takto:

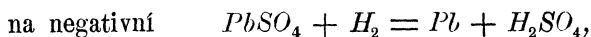


Na negativní desce se tvoří PbO jenž rovněž sekundární akcí dává síran a vodu dle rovnice

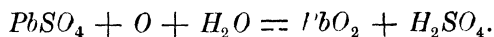


Povstávají tudíž na pozitivní desce 2 molekuly a na negativní 1 molekula vody; proto klesá hustota kyseliny, z níž část se spotřebuje.

Při nabíjení se kyselina sírová rozloží na H_2 , SO_3 , O , při čemž SO_3 se s vodou H_2O regeneruje na H_2SO_4 a vodík a kyslík působí na obou deskách takto:



na pozitivní



Celkem ubyly dvě molekuly vody a přibyla 1 molekula kyseliny sírové; proto přibývá hustoty kyseliny. Vybijeme-li akumulátory úplně, zejména slabým proudem, a necháme-li tak státi, tu povlekají se tvrdou kůrou síranu olovnatého, jenž jsa málo vodivým způsobí značné stoupenutí odporu článku. Takovéto „ztvrdlé“ desky klesnou na kapacitě, i musíme, chceme-li je uvéstí v původní stav, nabíjeti je normálním proudem s dvou-

hodinovými přestávkami, až všechn síran se rozloží a pozitivní desky opět zhnědnou.

Necháme-li nabité akumulátory stát, tu jim to celkem neškodí; lokální chemickou akcí ztrácejí denně 1–2% náboje, takže během 160 dní se úplně vybijí. Nelze tedy akumulátory nahromaditi energii na delší dobu. (Pokračování.)

Astronomická zpráva na prosinec 1912, leden a únor 1913.

Veškerá časová udání vztahují se na meridián a čas středoevropský.

Slunce přechází v prosinci ze souhvězdí Štíra do Střelce, v lednu do Kozoroha a v únoru do Vodnáře.

Datum	<i>Z</i>	<i>V</i>	δ	Rovnice času	
1912. XII.	1.	3 ^h 59 ^m	19 ^h 40 ^m	— 21° 48'	— 10 ^m 57 ^s
	6	3 57	19 46	— 22 30	— 8 56
	11.	3 56	19 52	— 23 00	— 6 43
	16.	3 56	19 56	— 23 19	— 4 20
	21.	3 57	19 59	— 23 27	— 1 52
	26.	4 00	20 01	— 23 23	+ 0 37
	31.	4 05	20 02	— 23 07	+ 3 04
1913. I.	1.	4 06	20 02	— 23 02	+ 3 33
	6.	4 11	20 00	— 22 33	+ 5 51
	11.	4 16	19 59	— 21 52	+ 7 58
	16.	4 24	19 54	— 21 00	+ 9 50
	21.	4 31	19 59	— 19 59	+ 11 24
	26.	4 39	19 45	— 18 48	+ 12 39
	31.	4 49	19 38	— 17 29	+ 13 35
II.	1.	4 50	19 37	— 17 13	+ 13 44
	6.	4 59	19 28	— 15 43	+ 14 15
	11.	5 08	19 20	— 14 08	+ 14 26
	16.	5 16	19 11	— 12 27	+ 14 18
	21.	5 25	19 02	— 10 41	+ 13 51
	26.	5 33	18 52	— 8 51	+ 13 08