

Emul. stopa 38 063 11

Czyt. 41. 100g!

DR. INŻ. STANISŁAW FRYZE
PROF. POLITECHNIKI LWOWSKIEJ

ELEKTROTECHNIKA OGÓLNA

TOM DRUGI

PRĄDY STAŁE

CZĘŚĆ DRUGA

DZIAŁANIA PRĄDÓW STAŁYCH

L W Ó W

NAKŁADEM „KOMISJI WYDAWNICZEJ” TOWARZYSTWA BRATNIEJ POMOCY
STUDENTÓW POLITECHNIKI LWOWSKIEJ

1930

69
96

S.05

WSZELKIE PRAWA AUTORSKIE ZASTRZEŻONE

621.31



12609/2

12/60

ODBITO W ZAKŁADACH LITOGRAFICZNYCH D. O. K. '71, LWÓW, PL. BERNARDYŃSKI 6

Dr. Inż. Stanisław Fryze
Prof. Politechniki Lwowskiej.

ELEKTROTECHNIKA OGÓLNA.

T O M II.

PRĄDY STAŁE.

Część druga: DZIAŁANIA PRĄDÓW STAŁYCH.

Wstęp.

Prądowi elektrycznemu towarzyszy cały szereg zjawisk, związanych z przemianami energii. Traktujemy je jako działania prądu, wyobrażając sobie, że prąd przenosi energję z jednej części obwodu do drugiej tak samo, jak to czynią n.p. pasy lub linie transmisyjne pędni mechanicznej.

Wnogie i różnorodne działania prądu można podzielić na kilka grup, które mieszczą zarówno przemiany energii elektrycznej na inne formy energii, jakoteż przemiany tych innych form na energję elektryczną. Szczególnie ważne znaczenie techniczne mają, przynależne tu także, przemiany pracy prądu na pracę mechaniczną i odwrotnie, pracy mechanicznej na pracę prądu. Podstawę naszych rozważań stanowić będzie ogólnie obwód prądu, którego teorję poznaliśmy poprzednio (Część I, tom II).

Działania prądu w obwodach elektrycznych podzielimy na następujące grupy:

1. Działania elektrotermiczne (Elektrotermja).

Przynależą tu te wszystkie zjawiska, które cechuje powstawanie ciepła w obwodzie kosztem energii elektrycznej, oraz także i te, gdzie ciepło ulega przemianie na energję elektryczną.

2. Działania elektrochemiczne (Elektrochemja).

Do tej grupy zaliczamy te wszystkie zjawiska, w których albo energja chemiczna ulega przemianie na energję elektryczną, lub też energja elektryczna zostaje przemieniona na energję chemiczną.

3. Działania elektromagnetyczne (Elektromagnetyzm).

Prądowi elektrycznemu towarzyszy pole magnetyczne. Utrzymanie tego pola nie wymaga wprowadzenia żadnego nakładu energii, jednakże wytworzenie pola magnetycznego z pomocą prądu (elektromagnetyzm) połączone jest również z nakładem energii. (Przemiana energii elektrycznej w energję pola magnetycznego). Zarówno ta przemiana, jakoteż odwrotna (energji pola magnetycznego w energję elektryczną) przynależą jednak do grupy działań indukcyjnych.

4. Działania elektryczne (Pole elektryczne obwodu).

Wokół obwodu pod prądem, oraz wewnątrz przewodników wiodących prąd, ujawnia się pole elektryczne, analogiczne do pola elektrostatycznego. (Zasadnicze właściwości tego pola omówione były w Części I-szej tomu II-go).

5. Działania dynamiczne (Elektrodynamika).

Przewodniki pod prądem działają na siebie dynamicznie (przyciąganie, odpychanie), bądźto za pośrednictwem swego pola magnetycznego bądźteż elektrycznego (Doświadczenia Nikolaiewa).

6. Działania indukcyjne (Indukcja).

Zmiany pola magnetycznego wzniesają stany elektryczne (Indukcja elektromagnetyczna).

Zmiany pola elektrycznego wzniesają stany magnetyczne (Indukcja magnetoelektryczna).

Przeradzanie się jednych stanów w drugie jest istotą fal elektromagnetycznych.

7. Działania promieniotwórcze (Promieniowanie).

Pewne części obwodu lub całe obwody mogą być (w pewnych warunkach) źródłem różnego rodzaju promieniowania (cieplnego, świetlnego, chemicznego, ogólnie energii promienistej). Przynależą tu także promienie katodowe (ruch swobodnych elektronów), promienie kanalikowe (ruch cząstek materjalnych naelektryzowanych dodatnio), oraz promienie Röntgena i fale elektromagnetyczne.

Działania promieniotwórcze wymagają nakładu energii w obwodzie, w istocie swojej bowiem stanowią rozpraszanie energii w przestrzeń.

8. Działania fizjologiczne (Elektrofizjologia).

Prądy elektryczne wywierają dobroczynny lub szkodliwy wpływ na organizmy żywe zwierzęce i roślinne. Organizmy żywe mogą być siedliskiem SEM-czynnych, a temsamem mogą wytwarzać prądy.

W przebiegu zjawisk, zgrupowanych w powyżej podanych działaniach, ważną rolę odgrywają właściwości materji, stanowiącej p o d ł o ż e prądu, oraz właściwości o t o c z e n i a obwodu (osrodek).

Podłoże prądu decyduje ogólnie o jego istocie:

W metalach płyną prądy k o n d u k c y j n e : Przewodzenie elektryczności w formie ruchu ujemnych elektronów, przeskakujących z orbity jednego atomu na orbitę atomu sąsiedniego.

W elektrolitach mamy prądy k o n w e k c y j n e : Ruch naboji elektrycznych dodatnich i ujemnych, łącznie z materją (jony).

Gazy mogą być siedliskiem zarówno prądów konwekcyjnych (jony), jakoteż prądów polegających na r u c h u swobodnych elektronów (promienie katodowe) i ruchu cząstek materjalnych naelektryzowanych dodatnio (promienie kanalikowe).

W izolatorach występują ogólnie słabe prądy konwekcyjne (jak w elektrolitach) i częściowo także kondukcyjne (jak w metalach). Pozatem zmiany polaryzacji izolatorów mogą być również traktowane jako prąd (Prąd dielektryczny Maxwella).

Próżnia nie przewodzi wcale elektryczności nawet w formie iskier. Jednakże mogą się w niej rozchodzić fale elektromagnetyczne i mogą przez nią przelatywać swobodne elektrony, względnie cząstki naładowane dodatnio.

Powstawanie i zanikanie pola elektrycznego w próżni traktujemy równieko prąd (Maxwellowski).

Ośrodek otaczający tor prądu ma wpływ głównie na pole elektryczne i magnetyczne obwodu (Dielektryki stałe, ciekłe, gazowe, ciała para-dia-i ferromagnetyczne), także rodzaj prądu ma ważne znaczenie dla przebiegu zjawisk, zachodzących wewnątrz i wokół obwodów elektrycznych.

Ogólnie rozróżniamy:

Prądy stałe o stałym kierunku i stałym natężeniu, oraz prądy zmienne o zmieniających się naprzemian kierunkach (w dwie przeciwne strony) i zmiennych natężeniach

Prądy zmienne dzielimy jeszcze na następujące grupy:

- a) Prądy zmienne aperiodyczne (o zmianach dowolnych),
- b) Prądy zmienne periodyczne (o zmianach cyklicznie się powtarzających w stałych okresach czasu),
- c) Prądy sinusoidalne (o zmianach według sinusoidy),
- d) Prądy pulsujące (o zmianach jedynie natężenia, przy zachowaniu stałego kierunku)

Niektóre zjawiska, jak fale elektromagnetyczne, powstają jedynie przy zmianach prądu, szczególnie przy szybkich zmianach. Działania chemiczne ujawniają się całej rozciągłości i we wszystkich swych charakterystycznych cechach, przy prądach stałych. Inne jest działanie fizjologiczne prądów stałych, a inne prądów szybkozmiennych (n.p. prądów Tesli).

W części niniejszej znajdą uwzględnienie jedynie działania prądów stałych, względnie zmieniających się powolnie.

Działania prądów zmiennych będą omówione oddzielnie (w tomie III).

Przy omawianiu działań prądu w obwodach elektrycznych szczególną uwagę poświęcić należy przemianom energetycznym. Zjawiska każdej z poprzednio podanych grup działań podzielimy ogólnie na takie w których energia elektryczna przemienia się na różne inne formy energii (ciepło, energię chemiczną, energię pola elek-

trycznego i magnetycznego, pracę mechaniczną, energię promieniastą, energię kinetyczną, rozpedzonych naboji i t.p.), oraz na takie, w których różne inne formy energii przemieniają się na energię elektryczną (ogniwa chemiczne, termiczne, generatory prądu, zanik pola magnetycznego i elektrycznego, rozbrojenie układów nasiektryzowanych i t.p.).

Na podstawie rozważań w tym względzie uważać będziemy prawo zachowania energii - które jak doświadczenia ucza - nie doznają naruszenia także i we wszystkich

działaniach elektrycznej i magnetycznej natury.

Perpetuum mobile jest niemożliwe do urzeczywistnienia także w zakresie zjawisk elektrycznych i magnetycznych.

DZIAŁANIA ELEKTROTERMICZNE.

Wstęp.

Działania elektryczne, którym towarzyszą przemiany termiczne, podzielić można na dwie grupy ogólne:

A. Działania elektrotermiczne przy których energia elektryczna przetwarza się na ciepło (ciepło Joule'a, ciepło łuku elektrycznego, iskrenia i t.p.).

B. Działania termoelektryczne przy których ciepło przetwarza się na energię elektryczną (termoprądy).

Do pierwszej grupy (A) przynależą:

1. Wytwarzanie ciepła przy przepływie prądu przez przewodniki (metale, węgiel, elektrolity (roztwory kwasów, zasad, soli) izolatory (szkło, porcelana, drzewo).

We wszystkich tych przypadkach ciepło powstaje wskutek przepływu prądu przez opór omowy materji i da się opisać jednym prawem Joule'a, stąd nazwa "ciepło Joule'a". Przykłady: Grzanie się pod prądem przewodów, opornic metalowych i wodnych, wanien elektrolitycznych, ogniw galwanicznych, materiałów izolacyjnych itd. Przynależy tu także wytwarzanie ciepła przez prądy wirowe.

2. Wytwarzanie ciepła przy transporcie elektryczności przez gazy i pary. Ciepło powstaje tu głównie wskutek zderzeń jakie zachodzą między poszczególnymi binami (zmiany molekularne materji). Zmiany te mogą doprowadzić nawet do cienia gazów i par, szczególnie rozrzedzonych. Przykłady grzania się rurek Geisslera, neonowych, par rtęci w prostownikach i t.p.

3. Wytwarzanie ciepła w łuku elektrycznym między elektrodami węglowymi, metalowymi. Wysoką temperaturę powodują tu głównie uderzenia elektronów o elektrodę dodatnią oraz cząstek naelektryzowanych dodatnio o elektrodę ujemną.

4. Wytwarzanie ciepła podczas iskrenia występującego na luźnych stykach w l.

rysaczach, pod szczotkami na kolektorach i na pierścieniach ślizgowych maszyn elektr.

Przynależą tu także efekty termiczne wyładowań iskrowych przy wysokich napięciach (iskry induktora Ruhmkorffa i t.p.). Powstawanie ciepła ma tu analogiczne przyczyny jak w łuku elektr.

5. Wytwarzanie ciepła przy udarze rozpędzonych elektronów (n.p. na antikatodzie w lampach röntgenowskich). Ciepło powstaje tu w analogiczny sposób jak przy zderzeniach rozpędzonych cząstek materji z ciałem nieprzenikliwym.

6. Wytwarzanie ciepła przy pochłanianiu fal elektromagnetycznych. Ciepło powstaje tu w analogiczny sposób jak pod I (Ciepło Joule'a).

7. Wytwarzanie ciepła przy przepolaryzowaniu dielektryków, czyli t.zw. ciepło histerezy elektrycznej. Ciepło powstaje tu wskutek ruchu naboji elektrycznych w obrębie cząstek molekularnych, a także prawdopodobnie wskutek molekularnych ruchów cząstek.

Przy szybkozmiennych prądach ciepło histerezy przewyższa wielokrotnie ciepło Joule'a wytwarzane wskutek przewodzenia prądu.

8. Wytwarzanie ciepła przy przemagnesowywaniu ciał magnetycznych, (szczególnie ferromagnetycznych), czyli t.zw. ciepło histerezy magnetycznej. Ciepło powstaje tu wskutek ruchu cząstek molekularnych.

Elektrotechnicznie wytwarzamy ciepło, przepuszczając prąd przez opory (grzejniki oporowe, piece oporowe) i z pomocą łuku elektrycznego (piece łukowe). Mówimy wtedy o wyzyskaniu działań elektrotermicznych do celów praktycznych.

Wizualne powstawania ciepła w gazach i parach, przy iskrzeniu, ciepło histerezy magnetycznej i elektrycznej, oraz ciepło powstające przy udarze elektronów, dalej zjawiska powstawania ciepła w przewodach, służących do transportu energii elektrycznej, oraz w elektrolitach, tam gdzie przepływ prądu ma na celu jedynie działania elektrochemiczne są w ogólności niepożądane, a temsamem szkodliwe.

W rozdziale niniejszym omówimy wyczerpująco, z wyżej wymienionych jedynie a elektrotermiczne podlegające prawu Joule'a. Inne działania elektrotermiczne będą uwzględnione w dalszych rozdziałach, traktujących oddzielnie o prze-

wodnictwie elektrycznym gazów i par, o łuku elektr. i iskrzeniu, oraz o działaniach elektr. prądów zmiennych i prądach elektronowych.

Do działań termoelektrycznych (w których ciepło przetwarza się na energję elektr.) przynależą:

1. Efekt Seebecka,
2. Efekt Peltiera,
3. Efekt Thomsona.

Omówimy je tu ze względu na ważne znaczenie techniczne pirometrów (termometrów elektrycznych) uwzględniając także pirometry oporowe, jakkolwiek te przynależą do poprzedniej grupy działań elektrotermicznych.

Działania elektrotermiczne mogą się odbywać ogólnie albo samodzielnie bez udziału innych działań, szczególnie chemicznych (Ciepło Joule'a, ogniwa termoelektryczne, pirometry), lub też łącznie z innymi działaniami szczególnie chemicznymi (elektrometalurgia, piece elektr. do wytwarzania karbidu, związków sztokowych, elektrotermiczne działania w ogniwach galwanicznych i t.p.).

W rozdziale niniejszym będą omówione jedynie same działania termiczne, bez uwzględnienia działań chemicznych.

Elektrotermiczne działania chemiczne znajdują uwzględnienie w rozdziale następnym (Elektrochemia).

Z przytoczonych wyżej dwu głównych grup działań elektrotermicznych (A i B), szczególnie ważne znaczenie techniczne mają przemiany energii elektr. na ciepło, tak co do skutków pożądaných (grzejniki, piece elekt. i t.p.), jak i niepożądanych (przewody, opornice, wanny elektryczne i t.p.).

Przemiana ciepła na energję elektr. nie znalazła dotąd pomyślnego rozwiązania. Znane dotąd zjawiska termoelektryczne (efekty Seebecka, Peltiera i Thomsona), umożliwiają taką przemianę tylko w bardzo małym zakresie (małych ilości energii i przy bardzo minimalnej sprawności (η poniżej 1%).

A. PRZEMIANA ENERGJI ELEKTRYCZNEJ NA CIEPŁO.

1. Prawo Joule'a.

Przepływowi prądu elektr. przez opór omowy (R) towarzyszy wytwarzanie ciepła. Zjawisko to nie zależy od kierunku prądu, t. zn. ciepło powstaje w oporze także przy prądach zmiennych. Ilość ciepła (Q) wytworzonego w czasie (t) przy przepływie prądu stałego przez opór omowy (R) jest wprost proporcjonalna do kwadratu natężenia prądu (J), oraz do iloczynu oporu (R) i czasu t.

$$Q = k \cdot J^2 \cdot R \cdot t$$

Prawo to podał Joule (1841)^{x)} i stąd nazwa prawo Joule'a. Q określa t zw. ciepło Joule'a.

Spółczynnik k zależy od doboru jednostek po jednej i drugiej stronie.

Dla J w amp, R w omach, t w sekundach i Q w kal gramowych

$$k = 0,2387, \quad \text{okragko } k \cong 0,24$$

Dla J w amp R w omach, t w godzinach Q w kal kilogramowych

$$k = 0,86$$

Stąd wzór fizyczny na prawo Joule'a

$$Q \cong 0,24 \cdot J^2 \cdot R \cdot t_{\text{sek}} \text{ kal.gr.} \dots \dots \dots (1)$$

Oraz wzór techniczny na prawo Joule'a

$$Q = 0,86 \cdot J^2 \cdot R \cdot t_{\text{godz}} \text{ kal kg.} \dots \dots \dots (2)$$

W eksperymentalnym wzór Joule'a sprawdza się teoretycznie przy założeniu, że praca prądu na oporze omowym R zostaje w całości zamieniona na ciepło:

$$A = U \cdot J \cdot t = J \cdot J \cdot R \cdot t = J^2 \cdot R \cdot t = P \cdot t$$

Kładąc J = 1 A, U = 1 V, P = 1 W i t = 1 sek,

otrzymamy A = 1 dżul = 1 watosekunda = 10⁷ ergów.

^{x)} Pierwsza praca Joule'a ukazała się w czasopiśmie ang. "Philosophical Magazine" (1841, tom 19, Str. 260), jeszcze przed ustaleniem prawa zachowania energii. Praca Roberta Mayera pojawiła się dopiero w 1842 roku, ogólne uznanie zyskała jednak znacznie później. Zjawiska wytwarzania ciepła zarówno przy rozbrojeniu butelek lejdeckich, jakoteż później przy badaniu stosów Volty znane były znacznie wcześniej. Należy jednak pamiętać, że pojęcie oporu wprowadzone zostało do elektrotechniki dopiero w roku 1827 (przez Ohma).

Uwzględniając zaś, że $1 \text{ kgm} = 9.81 \cdot 10^7 \text{ ergów}$ (przy założeniu, że $1 \text{ kg} = 981 \text{ 000 dyn}$, co zachodzi - jak wiadomo z fizyki tylko w miejscach na ziemi, gdzie przyspieszenie ziemskie $g = 9.81 \text{ m/sek}^2$), oraz przyjmując, że równoważnik mechaniczny ciepła wynosi 427 kgm na 1 kaloryję kgm , otrzymamy:

$$1 \text{ J} = 10^7 \text{ ergów} = \frac{1}{9.81} \text{ kgm} = \frac{1000}{9.81 \cdot 427} \text{ kal gr} = 0,2387 \text{ kal.gr.}$$

zatem:

$$\underline{1 \text{ dżaul} = 0,2387 \text{ kaloryj gramowych.}}$$

$$1 \text{ Wh} = 3600 \text{ Watosekund} = \frac{3600 \cdot 0,2387}{1000} \text{ kal.kg.} = 0,86 \text{ kal.kg.}$$

$$\underline{1 \text{ Watogodzina} = 0,86 \text{ kal.kg.}}$$

$$\underline{\underline{1 \text{ kWh} = 860 \text{ kal.kg.}}}$$

Spółczynniki k (0.24 kal gr na 1 dżaul , względnie 0.86 kal.kg na watogodzinę) nazywamy (fizycznym względnie technicznym) równoważnikiem elektrotermicznym.

Analogicznie nazwaliśmy poprzednio współczynnik $k = 736 \text{ watów}$ na 1 KM równoważnikiem elektromechanicznym mocy, a współczynnik 367 kgm na watogodzinę względnie 367 tonmetrów na kWh równoważnikiem elektromechanicznym pracy -

We wzorze Joule'a widzimy spełnienie I-szej zasady termodynamiki, podnoszące go do godności prawa.

"Przemiana pracy na ciepło (lub odwrotnie), dokonana w ten sposób, że ciała pośredniczące w tej przemianie nie ulegają przytem żadnej trwałej zmianie, odbywa się zawsze przy stałym stosunku pracy do ciepła, określonym równoważnikiem".

Z jednej kilowatogodziny (kWh) możemy otrzymać przy zupełnej zamianie na ciepło najwyżej 860 kaloryj kilogramowych. Jest to w porównaniu z innymi źródłami ciepła mała ilość, jak okazuje następujące zestawienie:

Ciepło uzyskane kalorymetrycznie przy zupełnem spalaniu:

	(średnio)		kal	kg	(9)	grosze
1 kg węgla, antracytu		8400				
1 " " górnos Śląskiego	"	6900	"	"	(7)	"
1 " " brunatnego	"	4000	"	"	(6)	"
1 " koksu	"	7000	"	"	(8)	"
1 " torfu suszonego	"	4000	"	"	(3)	"
1 " drzewa bukowego (z 13% wody)	"	4000	"	"	(4)	"
1 " brykiet z trocin drzewnych	"	4065	"	"	(3)	"
1 " ropy naftowej	"	10000	"	"	(3)	"
1 " benzyny	"	10300	"	"	(70)	"
1 " spirytusu	"	6000	"	"	(60)	"
1 " nafty	"	10000	"	"	(50)	"
1 m ³ gazu świetlnego	"	5000	"	"	(40)	"
1 m ³ " ziemnego	"	6000	"	"	(20)	"
1 kilowatogodzina	"	860	"	"	(60)	"

Uwzględniając średnie ceny podane powyżej w nawiasach (grosze) widzimy, że techniczne wyzyskanie energii elektr., do wytwarzania ciepła może się kalkulować tylko przy bardzo niskich cenach prądu za kWh. Przy porównaniu cen należy jednakże uwzględnić także sprawność przemiany (η). Jest ona przy przemianie energii elektr. na ciepło bardzo duża, i może wynosić nawet $\eta = 1$. Produkcja ciepła z innych źródeł połączona jest z dużymi stratami (Pieca pokojowe $\eta = 0.25$, kotły parowe średnio $\eta = 0.85$).

Podstawmy we wzorze $Q = 0.86 \cdot J^2 \cdot R \cdot t$, $J = \frac{U}{R}$, to otrzymamy

$$Q = 0.86 \frac{1}{R^2} U^2 \cdot R \cdot t = 0.86 \frac{t}{R} U^2$$

$$Q = 0.86 \frac{t}{R} U^2 \dots \dots \dots (3)$$

Ciepło Joule'a wytwarzane na oporze $R = \text{const}$ jest wprost proporcjonalne do kwadratu napięcia działającego na końcówkach tego oporu.

Ważny ten wynik wskazuje zarówno na niebezpieczeństwo termicznego przeciążenia grzejników, załączonych na napięcie przewyższające wartość nominalną, jakoteż na niedostateczne grzanie w przypadku załączenia grzejnika na na-

pięć niższe od nominalnego.

Oznacza Q_1 ciepło Joule'a na oporze $R = const$ przy napięciu U_1 , a Q_2 ciepło Joule'a produkowane na tym samym oporze przy napięciu U_2 , to

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{U_1^2}{U_2^2} \dots\dots\dots(4)$$

2. Ciepło Joule'a w przewodnikach (metale, węgiel).

Doświadczalnie stwierdzono, że przy przepływie prądu przez ciała jednorodne o przewodnictwie metalicznym (metale, węgiel) praca elektryczna zużywana na oporze R zostaje w całości zamieniana na ciepło Joule'a. Odnośnie więc do takich ciał możemy napisać:

Wzory fizykalne (według 1):

- $Q \approx 0.24 \cdot J^2 \cdot R \cdot t_{sek} \dots\dots\dots a$
- $Q \approx 0.24 \cdot U \cdot J \cdot t_{sek} \dots\dots\dots b$
- $Q \approx 0.24 \cdot P_{wat} \cdot t_{sek} \dots\dots\dots c$
- $Q \approx 0.24 \cdot A_{watosekund} \text{ (dżauli) } \dots\dots d$
- $(Q \text{ w kalorjach gramowych}) \dots\dots\dots e$

Wzory techniczne (według 2):

- $Q = 0.86 \cdot J^2 \cdot R \cdot t_{godz} \dots\dots\dots (a)$
- $Q = 0.86 \cdot U \cdot J \cdot t_{godz} \dots\dots\dots (b)$
- $Q = 0.86 \cdot P_{wat} \cdot t_{godz} \dots\dots\dots (c)$
- $Q = 0.86 \cdot A_{wh} \dots\dots\dots (d)$
- $(Q \text{ w kalorjach kilogramowych}).$

W technicznych obliczeniach używamy zwyczajnie wzoru

$$Q = 860 \cdot A \text{ (kWh) kal kg} \dots\dots\dots(5)$$

wstawiając za A pracę elektryczną (w kWh), zużytą w czasie t godz na oporze R przewodnika pod prądem.

W myśl powyżej podanych wzorów, można ciepło Joule'a pomierzyć elektrycznie przy pomocy amperomierza i zegarka, gdy znany jest opór R (wzory a), albo przy pomocy woltomierza, amperomierza i zegarka (wzory b), lub przy pomocy watomierza i zegarka (wzory c), albo wreszcie przy pomocy licznika kWh (wzory d). Należy jednak podkreślić, że wzory b, c, d i odnośne pomiary są tu dopuszczalne tylko w przypadku, gdy cała praca elektryczna, zużywana na oporze R zostaje przemieniana na ciepło. W przypadkach, gdy oprócz wytwarzania ciepła Joule'a zachodzą jeszcze inne przemiany energetyczne n.p. przemiany chemiczne, pomiary powyższe są odnośnie do b, c, d niedopuszczalne (patrz dalej Ciepło Joule'a w elektrolitach, termoelektryczne procesy chemiczne i t.d.).

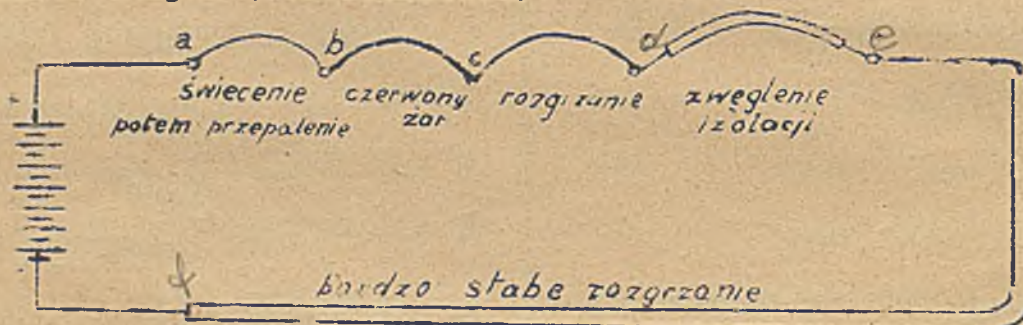
Termiczne skutki ciepła Joule'a są oczywiście identyczne z temi jakie daje każdy inny rodzaj ciepła. Przepuszczając więc prąd przez zespół różnych drutów o różnych średnicach i wykonanych z różnych metali (rys.1) obserwujemy: Na części ab (drut oporowy "Cekas") rozgrzanie aż do białego żaru (świecenie), a następnie przepalenie.

Na części bc (grubszy drut oporowy "Cekas") rozgrzanie do czerwonego żaru.

Na części cd (drut nikelinowy) rozgrzanie bez zjawisk świecenia.

Na części de (cienki drut miedziany izolowany) zwęglenie izolacji.

Na części ef (gruby drut miedziany izolowany) ogrzanie nie przekraczające kilkunastu stopni (doświadczenia).



Rys.1

W doświadczeniach tych widzimy w miniaturze najważniejsze efekty wywołane ciepłem Joule'a: a b to prototyp żarówki, b d to element grzejnika, c d element opornicy, d e termiczne uszkodzenie izolacji, e f przewód znoszący bez uszkodzenia prąd przewodzony - Przepalenie drucika a b, powodujące równoczesne przerwanie prądu, objaśnia działanie bezpiecznika topikowego.

Z doświadczeń powyższych należy wynieść tę ważną naukę, że do przeprowadzenia pewnego prądu, bez nadmiernego ogrzania, potrzeba przewodnika o odpowiednio dużym przekroju i możliwie dużej przewodności (miedź, element e f). Odwrotnie przy odpowiednich wymiarach drutu można uzyskać (ciepłem Joule'a) rozżarzenie przewodnika lub włókna węglowego (żarówki).

3. Ciepło Joule'a w stykach przewodników.

Przewodniki łączymy ze sobą przez lutowanie ("m i ę k i e" - cyną, lub "t w a r d e" - mosiądzem albo srebrem), dalej przez azwajsowanie, zestrubowanie, wreszcie na styk pod ciśnieniem (połączenia rozbiernal

ne lub rozłączalne). Ostatni rodzaj połączeń wykazuje (abstrahując od efektów termoelektrycznych Seebecka, Peltiera i Thomsona) pewien opór stykowy R_B . Wywołują więc nie tylko spadek napięcia (ε), proporcjonalny do natężenia prądu J , lecz także ogrzanie, określone (z pominięciem drobnych wpływów termoelektrycznych), prawem Joule'a

$$Q = 0.86 \cdot J^2 \cdot R_B \cdot t \text{ godz}$$

Przy dużych prądach (J), przepływających przez takie połączenie wykonane wadliwie, t.j. posiadające niedopuszczalnie wielki opór stykowy R_B , powstać mogą (w pewnym czasie t) tak znaczne podwyższenia temperatury, że doprowadzą do **s t o p i e n i a** a temsamem do zniszczenia połączenia. Ułatwia to jeszcze oksydacja metali w wyższej temperaturze.

Gładkie przedtem powierzchnie czystych metali pokrywają się na powierzchni w wyższej temperaturze swymi tlenkami, co oczywiście zwiększa znacznie opór stykowy R_B , powodując dalsze podwyższenie temperatury, aż wreszcie połączenie ulegnie stopieniu ^x).

Zapobiegamy temu w praktyce, powlekając metale łatwo oksydujące (miedź, mosiądz) metalami trudniej oksydującymi, (cyna, nikiel), a następnie starając się przez duży nacisk (ześrubowanie, lub znitowanie) wytworzyć dobre przyleganie powierzchni, przewodzących prąd, ^{xx}).

Dobre wyniki daje natłuszczenie połączenia (przed ześrubowaniem), utrudnia bowiem dostęp tlenu z powietrza, a temsamem zapobiega oksydacji (używa się tylko doraźnie).

Ponieważ drgania powodują rozluźniania się śrub, przeto należy badać połączenia odnośnie do temperatury nagrzania (przy niskich napięciach - do 110V przez prosty dotyk pod prądem, przy napięciach wyższych po wyłączeniu prądu).

^x)W okresie końcowym "Wielkiej wojny" 1914-1918 brak miedzi spowodował konieczność zastąpienia jej między innymi także cynkiem. Styki sporządzane z cynku (n.p.w. dużych bezpiecznikach) w y t a p i a ły się po pewnym czasie mimo normalnego obciążenia bezpiecznika.

^{xx})Przy silnym ześrubowaniu stopek w bezpiecznikach korkowych zachodzi jednak obawa uszkodzenia (pęknięć części porcelanowych) wskutek zwiększenia wymiarów przy podwyższeniu temperatury. Grube szyny miedziane prowadzące prądy kilkunastu lub kilkudziesięciu tysięcy Amp. (piece elektryczne) należy instalować z uwzględnieniem rozszerzalności termicznej, inaczej - przy sztywnych umocowaniach - powyginają się, wzdłużnie zniszczą te połączenia.

Wypada zaznaczyć, że grzanie się połączeń stykowych jest główną przyczyną pęknięcia płyt marmurowych i szyfrowych, na których takie połączenia są zamontowane (tablice rozdzielcze, opornice regulacyjne z płytami kontaktowymi i t.p.).

Styk miedzi z ołowiem daje nowy w e n t y l względnie p r o s t o - w n i k elektryczny, opisany dalej w rozdziale traktującym o termoprawdach.

4. Ciepło Joule'a w dielektrykach.

Także t. zw. złe przewodniki nie są bezwzględnie izolatorami, lecz przepuszczają prąd, wskutek czego też ulegają ogrzaniu. Dla zorientowania się w tym działaniu, przerobimy następujący przykład liczbowy.

Przykład. Między okładkami metalowymi o powierzchni jednostronnej $S = 100 \text{ cm}^2$ znajduje się tafla szklana o grubości l m/m. Napięcie, między okładkami wynosi 8200 woltów, opór słupa szkła o przekroju $S = 100 \text{ cm}^2$ i grubości $l = 0.1 \text{ cm}$ wynosi $R = \frac{l}{S} \zeta' = \frac{0.1}{100} \cdot 8,2 \cdot 10^{12} = 8,2 \cdot 10^9 \Omega$ (ζ' podane dla słupa 1 cm^2 , 1 cm długości).

Przy napięciu $U = 8200$ woltów przepłynie przez szkło prąd

$$J = \frac{U}{R} = \frac{8200}{8,2 \cdot 10^9} = 1 \times 10^{-6} \text{ amp, czyli } 1 \mu\text{A (mikroamper).}$$

W godzinie powstanie w szkle ilość ciepła $Q = 0,86 \cdot U \cdot J \cdot t$ czyli

$$Q = 0,86 \cdot 8200 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cong 7 \cdot 10^{-3} \text{ kal. kg.}$$

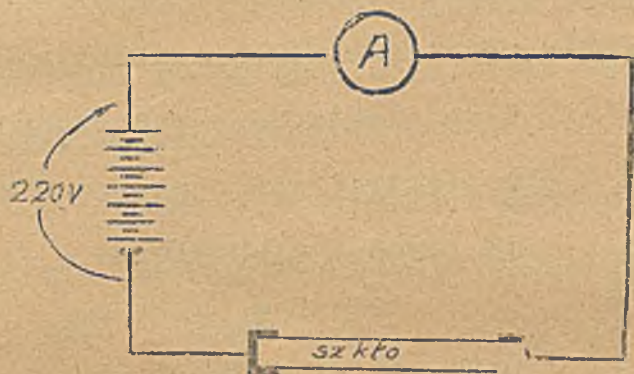
czyli 7 kal. gramowych. Jest to zbyt drobna ilość ciepła w stosunku do masy szkła 25 gr. ^X) i może być pominięta. (Napięcie 8200 V na 1 m/m odpowiada mniejwięcej wytrzymałości elektr. szkła zwykłego na 1 m/m czyli 0.1 cm).

Poważniejsze ilości ciepła (z którymi się już musimy liczyć) powstają w dielektrykach (izolatorach) przy prądach zmiennych, wskutek ciągłego przepolaryzowywania cząstek. Sprawę tę poruszamy przy omawianiu działań elektrotermicznych w obwodach prądu zmiennego. (Prąd dielektryczny w izolatorach i ciepło histerezy).

^X) Ciężar właściwy szkła 2.5. Ciepło właściwe szkła wynosi 0.2. Zatem gdyby nie było żadnych strat cieplnych, temperatura szkła podwyższałaby się na godzinę o $t = \frac{7}{25 \cdot 0.2} \cong 1.4^\circ \text{C}$.

Tu należy jednak zwrócić uwagę, że oporność dielektryków maleje ze wzrostem temperatury. Przy podwyższeniu więc temperatury dielektryku, spowodowanym w dowolny sposób, prąd przepływający przez dielektryk i początkowo bardzo słaby, może przybrać duże wartości.

Można to okazać w następującym doświadczeniu (rys. 2) Pręcik szklany



Rys. 2.

załączony jest na napięcie 220 V (prąd stały). W temperaturze pokojowej płynie przez niego prąd niezmiernie mały a temperatura pręcika nie ulega żadnym widocznym zmianom. Po podgrzaniu pręcika do czerwonego żaru (palnikiem gazowym

i odsunięciu palnika), obserwujemy dalszy wzrost temperatury pręcika i równocześnie dalszy wzrost natężenia prądu (spowodowany maleniem oporu). Pręcik rozgrzewa się wskutek tego do białego żaru i wreszcie ulega stopieniu (pod prądem).

Wypada zaznaczyć, że szkło w wyższej temperaturze zdradza wybitną przewodność elektrolityczną (Patrz dalej "Działania elektrochemiczne").

Przy wielkich wartościach natężenia pola elektrycznego przewodność dielektryków wzrasta z natężeniem K według wzoru

$$\rho = k \cdot e^{\beta \cdot K}$$

(ETZ, 1927, zeszyt 29, str. 1046, Archiv für Elektrotechnik tom 17, zeszyt 6, Str. 609).

5. Ciepło Joule'a w elektrolitach.

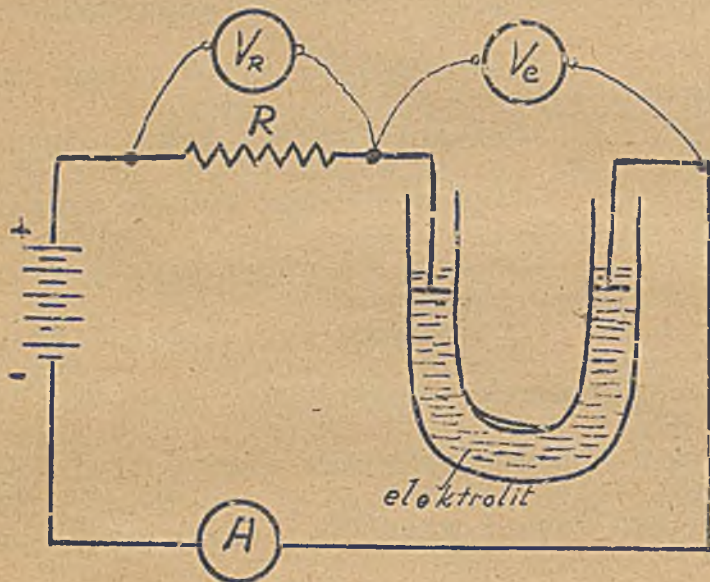
Doświadczalnie stwierdził zarówno Joule ^{x)}, a następnie cały szereg innych badaczy, że prawo Joule'a

$$Q = 0.24 J^2 \cdot R \cdot t \quad \text{względnie} \quad Q = 0.85 J^2 \cdot R \cdot t_{\text{godz}}$$

i ważne bez ograniczeń dla t.zw. przewodników I-szej klasy (metale, węgiel), może być rozciągnięte także i na tak zwane przewodniki II-giej klasy, czyli elektrolity. Oznacza to, że przy przepływie jednakowego prądu J przez przew ^c
^{x)} "Philosophical Magazine" 1841 (tom 19 str 274).

oporze R i przez elektrolit o takim samym oporze R , powstają, w jednakowych odstępach czasu, jednakowe ilości ciepła.

Do elektrolitów nie można jednakże stosować żadnego z pochodnych wzorów podanych poprzednio (w ustępie 2) dla przewodników. Mimo jednakowego oporu R przewodnika i elektrolitu, połączonych w szereg (rys. 3) i mimo to, że przez nie przepływa jednakowy prąd J , napięcie na końcówkach przewodnika R



Rys. 3.

i na elektrodach zanurzonych w elektrolicie o oporze R będą różne, a mianowicie:

$$V_e > V_p.$$

Pochodzi to stąd, że przy przepływie prądu przez elektrolit zachodzą oprócz wytwarzania ciepła Joule'a także jeszcze przemiany chemiczne, powodujące wskutek zjawiska t.zw. polary-

zacji - zwiększenie napięcia na elektrodach według wzoru

$$U_e = E + J \cdot R \text{ (wskazanie woltomierza na elektrodach w elektrolicie)}$$

Na przewodnikach, jak wiadomo, jest

$$U_p = J \cdot R \text{ (wskazanie woltomierza na końcówkach oporu R).}$$

Mnożąc obie strony pierwszego z powyższych równań przez J , a następnie przez t , otrzymamy

$$U_e J = E J + J^2 \cdot R, \quad U_e J \cdot t = E J \cdot t + J^2 R t$$

$$P = E J + J^2 R, \quad A = E J t + J^2 R t$$

Ponieważ praca elektr. A zużywa się tu - jak widać z powyższych wzorów - nie tylko na ciepło Joule'a ($J^2 R t$), lecz także na działania chemiczne ($E J t$), przeto do obliczenia ciepła Joule'a w elektrolitach nie można użyć wzoru $Q = 0.86 A (Wh)$, wstawiając za A pracę elektryczną doprowadzoną do elektrod, tylko należy stosować wzór

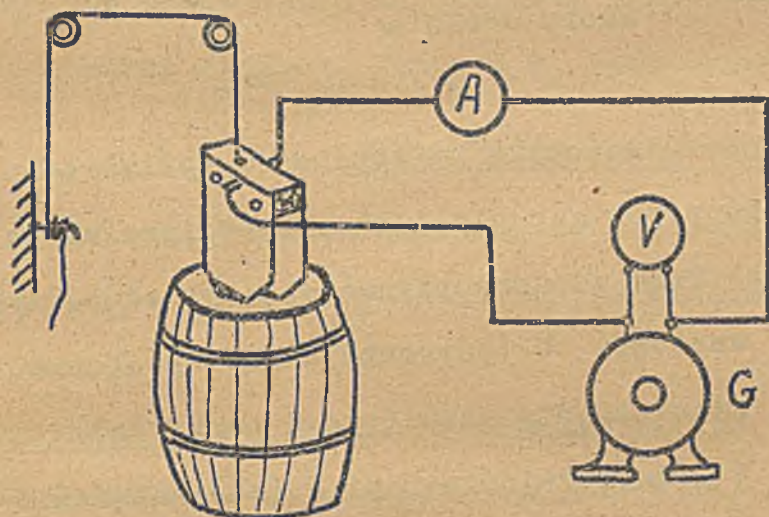
$$Q = 0.86 J^2 R \cdot t_{\text{godz}}$$

jak zresztą wszędzie w przypadkach, gdzie oprócz ciepła Joule'a zachodzą je-
szcze inne przemiany energii.

Opory elektrolitów są (w porównaniu do oporu metali) bardzo duże (kilkanaście tysięcy Ω na 1 m długości i m/m^2 przekroju słupa).

Przy stosownych prądach można więc elektrolity doprowadzić łatwo do wrzenia skutkiem ciepła Joule'a. (Zastosowanie w kotłach parowych zasilanych elektrycznie).

W praktyce używamy często oporów elektrolitycznych przy próbach obciążenia generatorów elektrycznych. Rys.4 ilustruje układ takiego (prymitywnego)



Rys.4.

urządzenia na niskie napięcie (do 250 V). Składa się ono z beczki drewnianej, zawierającej wodę zaprawioną sodą, dwu blach żelaznych przytwierdzonych do klocka drewnianego, zawieszono go na sznurku, celem regulowania głębokiego zanurzenia, a temsamem natężenia prądu obciążonej

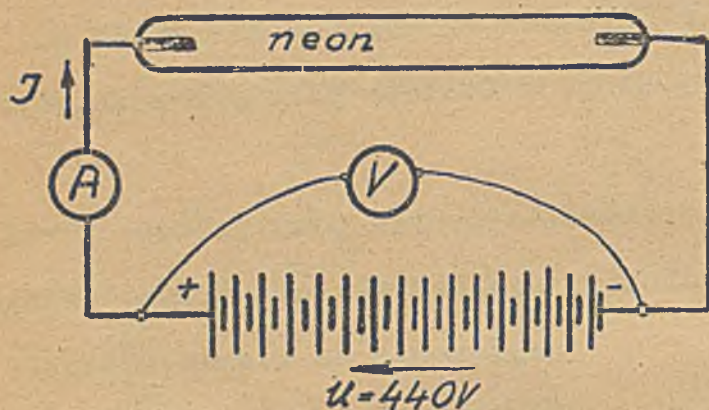
maszyny (G). Iloczyn wskazania woltomierza (V) i amperomierza (A) jest tu miarą mocy maszyny G (prądu stałego). Moc tę reguluje się przez odpowiednie głębokie zanurzenie blach w elektrolicie - W miarę ubytku elektrolitu, wskutek parowania, dolewa się świeżej wody -. Podobnych "oporów wodnych" o 3 elektrodach zamontowanych na odpowiednich izolatorach używa się także przy wysokich napięciach w układach 3-fazowych.

Z ciepłem Joule'a należy się liczyć w ogniwach, akumulatorach, wannach elektrolitycznych, prostownikach elektrolitycznych i t.p. Ziemia ma przewodnictwo wybitnie elektrolityczne i wskutek ciepła Joule'a ulega wysychaniu (szczególnie koło elektrod uziemiających) co znacznie zwiększa opór przejściowy i stykowy połączeń z ziemią (uziemień).



6. Ciepło Joule'a w gazach.

Także gazy przewodzą prąd i ulegają przytem ogrzaniu. Można to okazać najprościej, używając jako medjum neonu, zamkniętego w rurze szklanej opatrzonej dwiema elektrodami, załączonemi na napięcie 440 V (rys.5). Neon, przewodząc prąd, świeci pomarańczowem światłem, a równocześnie grzeje się. W wypadku tym



Rys.5.

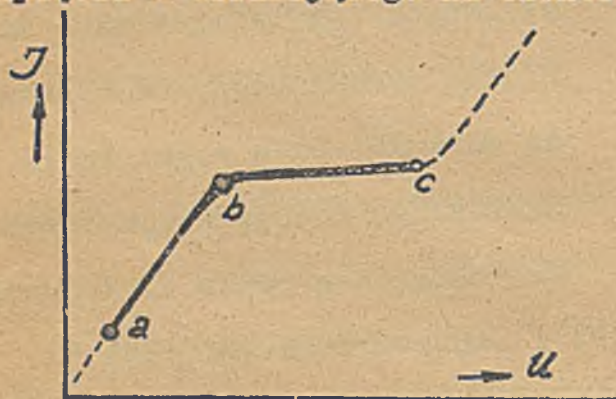
cała doprowadzana energia elektryczna (odpowiadająca pracy $A = U \cdot J \cdot t$) zamienia się na energję promieniastą (ciepło, światło).

Odnosnie do gazów, wprowadzanie wzoru Joule'a

$$Q = 0.86 J^2 \cdot R \cdot t$$

napotyka na trudności, ogólnie bo-

wiem natężenie prądu J przepływającego przez gaz nie jest proporcjonalne do napięcia U działającego na elektrodach. Prąd zaczyna płynąć dopiero od pewnych



Rys.6.

wartości U (potrzebnych do wywołania zjonizowania gazu (rys.6 punkt "a").

W pewnym rejonie napięć (ab), natężenie J jest proporcjonalne do napięcia U (jak w przewodnikach metalicznych). Przy dalszem zwiększaniu napięcia, natężenie prądu jednak prawie nie ulega zmianie

(nasylenie), podnosząc się dopiero po osiągnięciu wartości U_c (punkt c), przy której rozpoczyna się wyładowanie jarzące, iskrowe, które w końcu przechodzi w łuk elektryczny.

Jak widać - odnośnie do gazów nie można mówić o oporze omowym R , a temsamem o ciepłe Joule'a, jakkolwiek i przy przepływie prądu przez gaz powstaje ciepło. Prawo zachowania energii wymaga wprawdzie aby przemiana energii elektrycznej na ciepło odbywała się według relacji

$$Q = 0.86 A \text{ (watogodz)}$$

Trzeba tu jednak uwzględnić, że powstawanie ciepła w gazach ma inne przy-

czynny jak w przewodnikach i elektrolitach (molekularne zmiany materji bombardowanej elektronami), a pozatem uwzględnic jeszcze ewentualne inne przemiany energetyczne zachodzace w gazach.

Oznacza U napięcie na elektrodach bańki zawierającej gaz, J natężenie prądu doprowadzanego do tych elektrod, to $A = U \cdot J \cdot t$ odpowiada wprowadzie pracy elektrycznej wykonanej w czasie t między elektrodami, jednakże praca ta zostaje zużyta nietylko na ciepło, lecz także na światło, ewentualnie promienie Röntgena, na wyzwolenie promieni katodowych i kanalikowych i t.p.

Łuk elektryczny, wytworzony prądem stałym, daje się dość dobrze podciągnąć pod prawo Joule'a, przyczem jako opór omowy służy relacja $R_{\lambda} = \frac{U_{\lambda}}{J}$, gdzie U_{λ} oznacza napięcie łuku, a R_{λ} opór omowy łuku.

7. Przykłady zastosowania prawa Joule'a.

Ze względu na niezmierną ważność wzoru podanego przez Joule'a (Prawo Joule'a), przerobimy tu kilka przykładów liczbowych, wskazujących jego zastosowanie.

Przykład 1. Sporządzić garnuszek elektr. do gotowania wody, o objętości $3/4$ l, do załączenia na kontakt pokojowy sieci elektr., o napięciu 110 V.

Rozwiązanie: Przewody do kontaktu zabezpieczone są stopkami 6 A. Zatem prąd płynący do oporu (wbudowanego w garnuszek) nie powinien przekraczać jakich 3 do 4 A. Decydujemy się na 3.5 A. Na ogrzanie $3/4$ l wody od $10^{\circ}\text{C}^{\text{x}}$ do 100°C , potrzeba okragło 68 kal.kg. Stopień sprawności dobrego garnuszka można przyjąć $\eta = 0.82$. (Straty z powodu rozproszenia ciepła w otoczenia wynoszą 18%). Uwzględniając straty, trzeba doprowadzić więcej ciepła, a mianowicie

$$Q = \frac{68}{\eta} = \frac{68}{0.82} = 83 \text{ kal.kg.}$$

Pracę elektryczną, potrzebną do wytworzenia tej ilości ciepła, obliczymy z wzoru

$$A = \frac{Q}{0.86} = 1.16 \cdot Q = 1.16 \cdot 83 = 96 \text{ Wh}$$

Przy danem napięciu $U = 110$ V i danym prądzie $J = 3.5$ A, czas (t) potrzebny

x) Temperatura wody wodociągowej.

na wykonanie tej pracy elektrycznej wyniesie

$$t = \frac{A}{U \cdot J} = \frac{96}{110 \cdot 3 \cdot 5} \cong 0 \cdot 25 \text{ godz.} = 0 \cdot 25 \cdot 60 \cong 15 \text{ minut}$$

Moc elektrycznego garnuszka wynosi

$$P = U \cdot J = 110 \cdot 3 \cdot 5 = \underline{385 \text{ watów}}$$

Doprowadzenie $3/4 \text{ l}$ wody z 10°C do 100°C wymagać więc będzie, przy mocy

$P = 385 \text{ W}$ i $\eta = 0 \cdot 82$, czasu $t = 15 \text{ minut}$.

Uwaga: Gdyby garnuszek nasz zawierał 1 l wody, czas grzania do 100°C byłby o $1/3$ dłuższy t.j. wynosiłby $\sim 20 \text{ minut}$. Zagrzanie $1 \cdot 5 \text{ l}$ wody przy prądzie $3 \cdot 5 \text{ A}$ i napięciu 110 V do 100°C wymagałoby czasu 30 minut . Jest to już "graniczny czas naszej cierpliwości". Stąd pochodzi, że garnuszków o większej pojemności jak $1 \cdot 5 \text{ l}$ nie spotykamy w handlu. Ogrzewanie większych ilości płynu (wody) wymaga specjalnych kontaktów, umożliwiających pobór prądu o większym natężeniu. W przemyśle spotykamy garnki ogrzewane elektrycznie prądem kilkudziesięciu A. Kotły parowe zasilane elektrycznie, otrzymują nawet prąd o wysokim napięciu.

Przykład 2. Jaki prąd należałoby doprowadzić do grzejnika wanny kąpielowej, w której 200 l wody trzeba ogrzać do 35°C przy $\eta = 0 \cdot 7$ (Temperatura wody wodociągowej 10°C), jeżeli czas grzania $t = 30 \text{ minut}$, a $U = 110 \text{ woltów}$.

Rozwiązanie: Na ogrzanie 200 l wody od 10°C do 35°C potrzeba (przy uwzględnieniu 30% strat, $\eta = 0 \cdot 7$)

$$Q = \frac{200 (35 - 10)}{0 \cdot 7} \cong 7150 \text{ kal.kg.}$$

Równoważna praca elektryczna będzie zatem

$$A = \frac{Q}{0 \cdot 88} = \frac{7150}{0 \cdot 88} \cong 1 \cdot 16 \cdot 7150 \cong 8300 \text{ Wh} \cong 8 \cdot 3 \text{ kWh}$$

Przy $U = 110 \text{ V}$ i $t = 30 \text{ minut} = 0 \cdot 5 \text{ godz.}$ będzie

$$J = \frac{A}{U \cdot t} = \frac{8300}{110 \cdot 0 \cdot 5} \cong 150 \text{ A !}$$

Doprowadzenie takiego prądu wymagałoby przewodów miedzianych o przekroju 50 m^2 , podczas gdy wiele domów miejskich ma połączenia z siecią elektryczną (złącze), wykonane przewodem o grubo mniejszym przekroju. Ponadto, takiego przekroju nie mają często (nawet w większych miastach) przewody uliczne (kable). W instalacjach domowych, przekrój przewodów rozdzielczych w pokojach, nie przekracza $1 \cdot 5 \text{ m}^2$. Wynika stąd, że w instalacjach elektr. światłowych, zastosowanie prądu do ogrzewania dużych ilości wody w czasie stosunkowo krótkim ($t = 1/2 \text{ godziny}$), natrafia na bardzo duże trudności.

Rozwiązanie tego problemu załatwiono też w inny sposób. Zbiornik wodny (dobrze izolowany od strat ciepła) otrzymuje energię elektryczną przez całą dobę, ewentualnie z wyłączeniem godzin, w których wypada zasilanie prądem lamp elektrycznych. Doprowadzany prąd (do grzejnika) jest wtedy nie wielki i nie wymaga specjalnie grubych przewodów, jak to okazuje następny przykład.

Przykład 3. W czasie 10 godzin należy ogrzać 100 l wody od 10° do 96° C. Obliczyć moc elektr. jaką musi być zasilany grzejnik odnośnego zbiornika z wodą ($\eta = 0.8$).

$$Q = 0.86 U \cdot J \cdot t = 0.86 P \cdot t = \frac{100(96 - 10)}{0.8} \cong 10740 \text{ kcal kg.}$$

$$P = \frac{Q}{0.86 \cdot t} = \frac{10740}{0.86 \cdot 10} \cong 1250 \text{ W.}$$

Jeżeli $U = 110 \text{ V}$, to

$$J = \frac{P}{U} = \frac{1250}{110} \cong 11.4 \text{ A.}$$

Zarówno moc zasilania, jak i natężenie prądu zasilającego mają tu wartości możliwe. Załączenie takiego zbiornika wodnego na sieć przewodów elektr. nie nastęczy więc żadnych trudności.

Przykład 4. Na napięciu 110 V załączona jest jedna lampa żukowa 10 -Amp o napięciu żuku 35 V w szereg z opornicą R. Obliczyć ile ciepła powstaje na godzinę w tej opornicy.

Napięcie opornicy obliczymy z relacji

$$R = \frac{110 - 35}{10} = \frac{75}{10} = 7.5 \Omega$$

Ciepło z prawa Joule'a

$$q = 0.86 \cdot J^2 \cdot R \cdot t = 0.86 \cdot 10^2 \cdot 7.5 \cdot 1 = 645 \text{ kal. kg.}$$

Pokażną tę ilość ciepła, wytworzoną na godzinę, trzeba odprowadzać z opornicy (wentylacja), inaczej bowiem temperatura jej osiągnęłaby wnet granicę zagrażającą całości drutu oporowego.

Przykład 5. W elektrycznym piecu hutniczym ma być stopiona stal w ilości 3000 kg w ciągu trzech godzin. Temperatura początkowa wynosi 30°C końcowa 1350°C . Sprawność pieca $\eta = 0.7$. Ciepło właściwe stali średnio 0.115 , ciepło topienia 30 kal. kg . Obliczyć moc elektryczną, potrzebną do zasilania pieca,

oraz natężenia prądu przy napięciu 110 V. Potrzebna do ogrzania stali ilość ciepła wynosi $Q = 3000 (1350 - 30) \cdot 0^{\circ}115 = 455\ 400$ kal.kg. Potrzebna do stopienia stali ilość ciepła jest $Q_t = 3000 \cdot 50 = \underline{90\ 000}$ " "

Razem 545 400 kal.kg.

Przy uwzględnieniu $\eta = 0^{\circ}7$, trzeba do pieca doprowadzić

$$Q = \frac{545\ 400}{0^{\circ}7} \approx 782\ 000 \text{ kal.kg}$$

Moc elektryczna pieca (przy 3 godz. pracy elektr.), będzie

$$P = \frac{Q}{0^{\circ}86 \cdot t} = \frac{782\ 000}{0^{\circ}86 \cdot 3} \approx 303\ 000 \text{ W} = \underline{303 \text{ kW.}}$$

Natężenie prądu (stałego) przy 110 V, $J = \frac{P}{U} = \frac{303\ 000}{110} = 2760 \text{ A.}$

Analogiczny piec dla 10 t = 10 000 kg stali wymagałby około 1000 kW i około 9 000 A! W elektrometalurgji operuje się dużymi mocami i dużymi natężeniami prądu! Stosunkowo niskie napięcie ($U = 110 \text{ V}$) uwarunkowane jest tem, że w piecach elektrometalurgicznych operuje się łukiem elektr., którego napięcie nie przekracza kilkudziesięciu woltów.

Przykład 6. Żarówka metalowa gazowa 1000 watowa zużywa $1/2 \text{ W}$ na świecę, czyli daje 2000 świec. Przyjmując, że w żarówce takiej 9% doprowadzonej energii przemienia się na światło, a reszta (91%) na ciepło, obliczyć produkcję ciepła na godzinę.

Rozwiązanie: Praca elektryczna przemieniona na ciepło w tej żarówce, wynosi na godzinę $1000 \cdot 1 \cdot 0^{\circ}91 = 910 \text{ Watógodzin.}$

Ciepło wyprodukowane na godz. wynosi $Q = 0^{\circ}86 \cdot 910 = 782 \text{ kal.kg.}$ Tak wielkie ilości ciepła, produkowane w żarówce, (782 kal.kg. na godzinę) muszą być odprowadzane na zewnątrz. Dzieje się to w przeważnej części przez promieniowanie, a po części przez przenoszenie (powietrza) i przewodzenie (osadka). Żarówki wysekoświecowe, należy umieszczać w odpowiednio skonstruowanych amaturach, umożliwiającym chłodzenie (inaczej eksplodują).

Uwaga 1. Gdybyśmy świecąca żarówkę otoczyli nieprzeźroczystą osłoną zupełną, to cała ilość doprowadz. żarówce energii elektrycznej zamieniałaby się na ciepło. (Światło, jako energia promienista doznałoby przemiany na ciepło).

Uwaga 2. Świecące żarówki przykryte trocinami w tartakach lub mąką (w młynach

mogą wzniecić pożar!

Uwaga 3. Mleczny klosz, żarówki wysokoświecowej pochłania nie tylko część energii świetlnej (przy zamianie na ciepło) lecz także część promieniowania cieplnego. Klosze takie muszą więc otrzymać szczególnie dobrą wentylację.

Przykład 7. Generator o mocy 100 kW prądu stałego ma sprawność $\eta = 0.92$, czyli straty jego wynoszą 8%. Przyjmując, że cała energia pokrywająca te straty zamienia się na ciepło, obliczyć ilość wytworzonych kaloryj kg w ciągu 3 minut.

Obliczenie: Straty $P_B = \frac{8}{100} \cdot 100 = 8 \text{ kW}$. Praca w 3 minut., pokrywająca te straty wynosi $A_B = P_{Bt} = 8000 \cdot \frac{3}{60} = 400 \text{ Wh}$. Praca ta odpowiada ciepłu

$$Q_B = 0.86 \cdot 400 = 344 \text{ kal. kg.}$$

czyli na minutę $\sim 115 \text{ kal. kg.}$

Generator musi być tak zbudowany, aby rozpraszał całą wytworzoną w nim ilość ciepła w otoczenie (chłodzenie). Temperatura uzwojeń nie powinna przekraczać około 90°C .

W dużych generatorach trzeba zastosować sztuczne chłodzenie (wentylację). Wentylacja wymaga czyszczenia powietrza (odpylanie), lub urządzeń z cyrkulacją tego samego powietrza i chłodnicami.

Problem należytego chłodzenia występuje także w motorach, transformatorach i t.p.

Przykład 8. Wóz tramwajowy o 32 m^3 objętości ma otrzymać elektr. ogrzewanie. Do tego celu mają być użyte 4 grzejniki (opornice) tak obliczone, aby pobierały po 200 W na m^3 . Napięcie zasilające wynosi 500 V. Obliczyć opory poszczególnych grzejników, prąd pobierany przez każdy z nich, oraz podać ilość ciepła wytworzaną przez nie w ciągu jednej godziny.

Rozwiązanie: Moc każdego grzejnika wyniesie

$$\frac{32}{4} 200 = 1600 \text{ W, Całkowita moc } 32 \cdot 200 = 6400 \text{ W.}$$

Prąd jednego grzejnika jest więc (łączenie równoległe):

$$J = \frac{P}{U} = \frac{1600}{500} = 3.2 \text{ A, a opór każdego grzejnika}$$

$$R = \frac{U}{J} = \frac{500}{3.2} = 156 \Omega.$$

W ciągu jednej godziny wytworzą owe 4-ry grzejniki

$$Q = 0.86 \cdot 6400 \cdot 1 \approx 5500 \text{ kal. kg.}$$

Ilość ta ciepła wystarcza do utrzymania w wozie znośnej temperatury.

Przykład 9. Między dwiema blachami żelaznymi o powierzchni zanurzonej w elektrolicie (woda z sodą) $s = 50 \text{ cm}^2$ i odstępem wzajemnym $l = 10 \text{ cm}$, działa napięcie stałe 110 V. Obliczyć prąd płynący między temi blachami przyjmując, że $\zeta' = 4 \Omega$ na cm/cm^2 oraz moc obciążenia tym opornikiem wodnym.

$$R = \frac{l}{s} \zeta' = \frac{10}{50} 4 = 0.8 \Omega, \quad J = \frac{110}{0.8} \approx 138 \text{ A.}$$

$$P = U \cdot J = 110 \cdot 138 = 15200 \text{ W} = 15.2 \text{ kW}$$

Wyprodukowane ciepło bez uwzględnienia elektrolizy (w godzinie)

$$Q = 860 \cdot 15 \cdot 2.1 \approx 13 \text{ 000 kal.kg.}$$

Z uwzględnieniem elektrolizy (przyjmując, że SEM-czna polaryzacji wynosi okragło 2 V), $Q = 0.86 (15200 - 2 \cdot 138) = 13 \text{ 000} - 237 = 12 \text{ 763 kal.kg.}$

Uwaga 1: Przy dużych napięciach między elektrodami (w porównaniu do SEM-iej polaryzacji), pominięcie działania elektrolitycznego daje błąd bardzo mały.

Uwaga 2: W powyższym przypadku moc zużywana w opornicy wodnej ma wynosić 20 kW. Co zrobić aby tę moc osiągnąć, gdy głębsze zanurzenie płyt jest niemożliwe? Odpowiedź: Pozostawić elektrody pod prądem przez pewien czas. Wskutek ogrzania elektrolitu, opór znacznie zmaleje, a temsamem wzrośnie natężenie prądu i moc. Gdy elektrolit gotuje się, wystarcza, jak uczy doświadczenie, zaledwie część pierwotnego zanurzenia płyt (w stanie zimnym), do osiągnięcia pierwotnego prądu obciążenia.

Przykład 10. Elektryczna kolba do lutowania, sporządzona na napięcie 150 V,

pobiera 500 W i lutuje dobrze. Załączona na 110 V zagrzewa się niewystarczająco. Dlaczego? Odpowiedź: Przy stałym oporze grzejnym skutek cieplny maleje z kwadratem napięcia. Prąd kolby przy 150 V jest $J = \frac{500}{150} = 3.34 \text{ A}$,

Opór grzejnika kolby $R = \frac{U}{J} = \frac{150}{3.34} = 45 \Omega$. Zatem pobór prądu przy 110 V

będzie $J' = \frac{110}{45} = 2.45 \text{ A}$.

Moc elektryczna kolby przy 150 V jest $P = 150 \cdot 3.34 = 500 \text{ W}$, a przy 110 V

$$P' = 110 \cdot 2.45 = 270 \text{ W (czyli prawie połowę poprzedniej !)}$$

W tym samym stosunku spadnie też Ciepło Joule'a przy 110 V.

Oznacza Q_1 skutek cieplny przy 150 V, a Q_2 skutek cieplny przy napięciu

110 V, to $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{U_1^2}{U_2^2} = \frac{150^2}{110^2}$ czyli

$$Q_2 = \frac{110^2}{150^2} \cdot Q_1 = 0.538 \cdot Q_1$$

Kolba przy 150 V produkuje na godzinę ciepła

$$Q_1 = 0.86.500 = \underline{430 \text{ kal.kg.}}$$

Kolba ta przy 110 V produkować będzie na godzinę tylko

$$Q_2 = 0.538.430 = \underline{232 \text{ kal.kg.}}$$

czyli prawie połowę tej ilości ciepła, jaką daje przy 150 V !
Widać stąd, jak znacznie wpływa wysokość napięcia na sprawność termiczną grzejników!

Uwaga 1: Oczywiście założyliśmy tu $R = \text{const}$, co nie zachodzi. Opór grzejnika rośnie z temperaturą. Jednakże wzrost ten nie jest zbyt wielki, do kolb stosuje się bowiem drut chromowo nikłowy o małym współczynniku termicznym α . Normalna kolba o mocy 200watt. i napięciu 110 V wykazuje n.p.w. w stanie zimnym 45 omów, a po załączeniu na napięciu 110 V 61 omów.

Uwaga 2: Szczególnie wrażliwe na zmiany napięcia są żarówki metalowe. Podwyższenie napięcia o 10% skraca czas trwania żarówki o ~70 % normalnego czasu świecenia, wynoszącego około 300 godzin. Za to jednak wydajność świetlna żarówki (ilość produkow. świec) wzrasta przytemo ~60%!

8. Wpływ ciepła Joule'a na oporność.

Wytwarzane przez prąd ciepło Joule'a powoduje ogólnie podwyższenie temperatury oporu, przez który ten prąd płynie. Zależność oporności od temperatury określa wzór

$$R_2 = R_1 [1 + \alpha_1(t_2 - t_1)] \dots \dots \dots (6)$$

poznany już poprzednio (Tom II-gi, Część I-sza). Na wzorze tym oznaczają:

R_1 oporność w temperaturze t_1

R_2 " " " " t_2

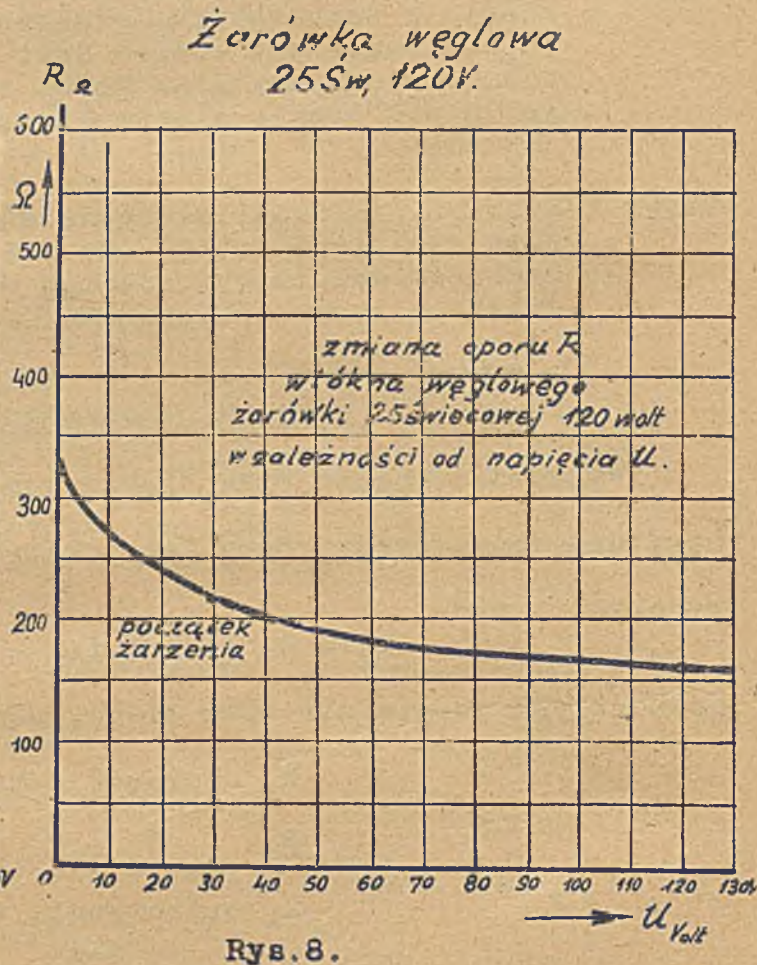
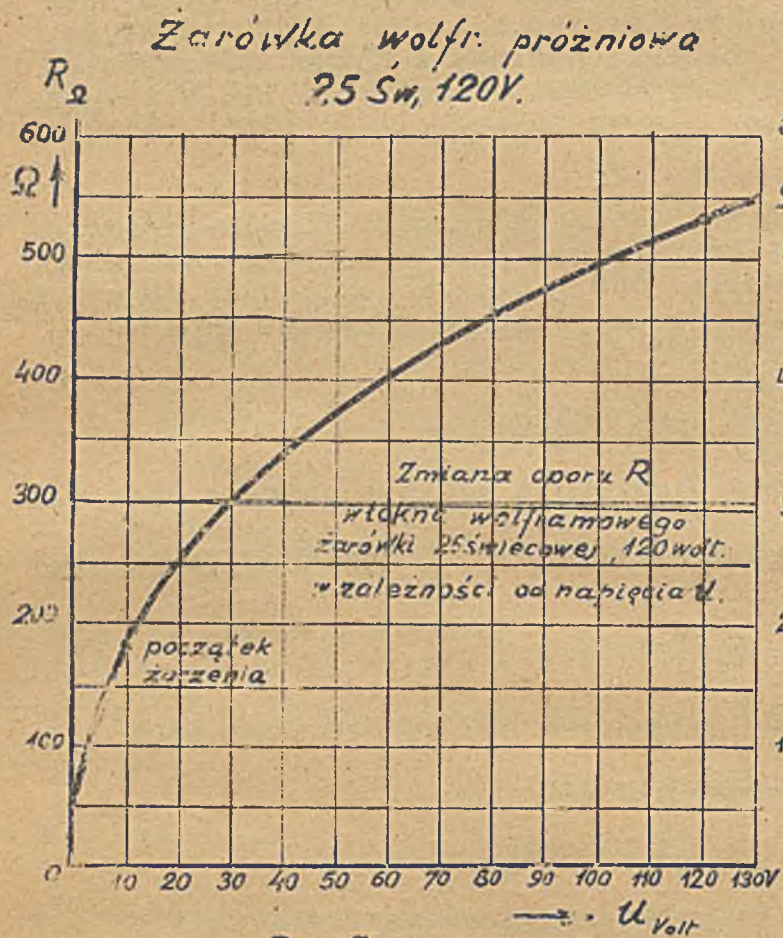
α_1 współczynnik temperatury określony relacją

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_0}{1 + \alpha_0 \cdot t_1} \dots \dots \dots (7)$$

gdzie α_0 jest współczynnikiem cieplnym oporności, wyznaczonym w temperaturze 0°C.

Powyższe wzory są ważne - jak wiadomo - tylko w rejonach temperatur nie bardzo odległych od 0°C. W urządzeniach takich jak grzejniki, piece elektryczne, włókna żarówek, gdzie temperatura dochodzi do wartości od kilkuset do kilku tysięcy stopni (w żarówce wolframowej do 2500°C) - wzory powyższe nie mają zastosowania, i tam zależność oporności (R) od temperatury (t) ustala

się doświadczalnie, dla każdego przypadku oddzielnie, ilustrując ją z pomocą wykresów. W pewnych razach chodzi nam także o zależność oporności od napięcia przyłożonego (n.p.w żarówkach). Oporność ustalamy wtedy (n.p. świecącego włókna w żarówce) z prawa Ohma $R = U/J$, gdzie U oznacza napięcie przyłożone (w V), J prąd mierzony (w A), R opór obliczony (w Ω). Wykresy tak sporządzone podaje rys. 7. (żarówka z włóknem wolframowym) - i rys. 8. (żarówka z włóknem węglowym).



Z przebiegu obu krzywych na rys. 7 i 8. widać, że współczynnik termiczny oporu (α_0) wolframu jest dodatni, a węgla ujemny.

Podobne wykresy, ujmujące zależność między napięciem (U) a oporem (R), sporządza się w praktyce dla różnego rodzaju elementów grzejnych (druty oporowe, sztabki sylvitowe i t.p.).

9. Teoria ogrzewania przewodników ciepłem Joule'a.

a) Ogólna forma równania zasadniczego.

W przewodniku o oporności R , przez który przepływa prąd stały o natężeniu J , powstaje w czasie dt ilość ciepła

$$dQ = k \cdot J^2 \cdot R \cdot dt$$

Ciepło to zużywa się częściowo na ogrzanie tego przewodnika (dQ_0), reszta zaś (dQ_r) zostaje rozprószone w otoczenie.

Ciepło ogrzania (Q_0) określa wzór (znany z fizyki elementarnej)

$$dQ_0 = c \cdot m \cdot d\tau \dots \dots \dots (8)$$

gdzie c oznacza ciepło właściwe (w kal.gr.na gram i stopień C).

m masę (wyrażoną w gramach), a

$d\tau$ przyrost temperatury w stopniach C.

Ciepło rozprószone (Q_r), jest to ciepło odprowadzone w otoczenie (przez przewodzenie, przenoszenie i promieniowanie). Celem uproszczenia analizy zakładamy, że ciepło rozprószania (Q_r) jest proporcjonalne do powierzchni przewodnika (s), różnicy temperatur przewodnika i otoczenia (τ), oraz czasu t trwania rozprószania. Napiszemy więc

$$dQ_r = \lambda \cdot s \cdot \tau \cdot dt \dots \dots \dots (9)$$

We wzorze tym oznaczają:

s powierzchnię przewodnika w cm^2

λ współczynnik rozprószania, określony przez ilość ciepła rozprószoną w sekundzie przez 1 cm^2 powierzchni, przy $1^\circ C$ nadwyżki temp. w kal.gr.na cm^2 , stopień C i sekundę.

τ nadwyżkę temperatury ponad otoczeniem w stopniach C

t czas trwania rozprószania w sekundach.

Ciepło ogrzania Q_0 i ciepło rozprószania Q_r muszą być w sumie równe ciepłu Joule'a Q , będzie więc

$$dQ = dQ_0 + dQ_r \dots \dots \dots (10)$$

$$0.24 \cdot J^2 \cdot R \cdot dt = c \cdot m \cdot d\tau + \lambda \cdot s \cdot \tau \cdot dt \dots \dots \dots (11)$$

Ciepło Joule'a = ciepło ogrzania + ciepło rozprószone.

Powyższa relacja przedstawia ogólne równanie różniczkowe nagrzewania ciepłem Joule'a przewodnika pod prądem.

Rozwiązanie tego równania (różniczkowego) zależnem jest od założeń, jakie chcemy poczynić. W naszych rozważaniach przyjmujemy, celem uproszczenia, że podczas przepływu prądu przez przewodnik jest stale

$J = \text{const}, R = \text{const}, c = \text{const}, \lambda = \text{const}$ i $s = \text{const}$

oraz, że w całym rejonie temperatur, w jakich się znajdzie nasz przewodnik, rozprósenie ciepła będzie odpowiadać ustalonej poprzednio relacji (9), co jak wiadomo z doświadczeń, zachodzi tylko w temperaturach niezbyt odległych od zera (ogólnie poniżej 100°C).

Ograniczamy się więc narazie do przypadków ogrzania (prądem) takich części obwodu (maszyn, aparatów) gdzie temperatury ogrzania nie przekraczają 100°C.

Przypadki inne, jak palniki lamp żarowych, i pieców elektrycznych, opory grzejne na wysokie temperatury, stopki w bezpiecznikach i t.p. muszą być traktowane oddzielnie, ogólnie bowiem z temperaturą ulega zmianom także opór R, ciepło właściwe c i współczynnik rozprósenia λ , a zmiany te w miarę podwyższania temperatur są coraz większe.

b) Nagrzewanie ciepłem Joule'a bez rozprósenia.

Gdy przewodnik, przewodzący prąd, jest tak odizolowany termicznie od otoczenia, że nie traci wytworzonego w nim ciepła, lub gdy czas trwania ogrzania jest bardzo krótki (prądy chwilowe), można rozprósenie ciepła pominąć, czyli założyć $Q_r = 0$. Podany poprzednio wzór ogólny (11) zredukuje się w takich przypadkach do postaci

$$k \cdot J^2 \cdot R \cdot dt = c \cdot m \cdot d\tau$$

czyli (przy założeniu $R = \text{const}, c = \text{const}, m = \text{const}$), do równości

$$k \cdot J^2 \cdot R \cdot t = c \cdot m \cdot \tau$$

Po czasie t osiągnie przewodnik, przy $Q_r = 0$ przyrost temperatury

$$\tau = \frac{k}{c \cdot m} J^2 \cdot R \cdot t \dots \dots \dots (12)$$

(k = 0°24, m w gramach, c ciepło właściwe w kal.gram. na gram i stopień C, J w amp, R w omach, t w sek).

Kładąc $k \cdot J^2 \cdot R = Q_s$ (ilość ciepła Joule'a na sek w kal.gr.) napiszemy

$$\tau = \frac{Q_s}{c \cdot m} t \dots\dots\dots (13)$$

Przyrost temperatury przewodnika nie rozpraszającego ciepła, lub podda-
nego działaniu krótkotrwałego prądu jest proporcjonalny do czasu t.

Oznacza ϑ temperaturę przewodnika, a ϑ_p temperaturę początkową i ϑ_k tem-
peraturę końcową przewodnika, to mo-

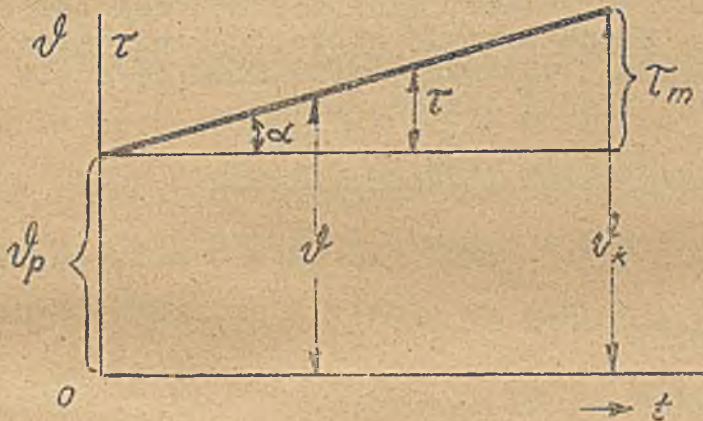
żemy napisać

$$\vartheta = \vartheta_p + \tau \dots\dots\dots (14)$$

$$\vartheta_k = \vartheta_p + \tau_{max} \dots\dots\dots (15)$$

Równanie (15) daje w odwzorowaniu
graficznym linię prostą, przedsta-
wioną na rys. 9. Jak widać jest tu

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{k}{c \cdot m} J^2 \cdot R \dots\dots\dots (16)$$



Rys. 9.

Przypadek ogrzewania bez rozprószania ciepła zachodzi w praktyce przy obciążeniach chwilowych, przy zwarcjach i t.p. W stopkach bezpieczników zachodzi przy zwarcjach także prawie linjowy wzrost temperatury, mimo, że w wyższych temperaturach zarówno opór R jak i ciepło właściwe c ulegają powiększeniu. Zmiany te bowiem kompensują się do pewnego stopnia (R w liczniku, c w mianowniku wzoru 13). Przy dokładnych obliczeniach trzeba oczywiście uwzględnić zależność R i c od temperatury, w co tu jednak wchodzić nie będziemy. (Literatura specjalna podana w przypiskach i na końcu rozdziału).

Przykład. Drut reotanowy o długości $l = 20$ m o przekroju $q = 1$ m², oporności $\zeta = 0,5 \Omega$ m/m², czyli o oporze $R = \frac{l}{q} \zeta = \frac{20}{1} 0,5 = 10 \Omega$, załączono na napięcie $U = 500$ V. Po ilu sekundach drut ten ogrzeje się do 100°C, względnie po jakim czasie ulegnie stopieniu, jeżeli temperatura topliwości reotanu wynosi 1135°C. Ciepło właściwe reotanu przyjmujemy $\bar{c} = 0,1$, temperaturę początkową 20°C, ciężar właściwy reotanu 8,5.

Rozwiązanie: $Q_s = 0,24 J^2 R = 0,24 \frac{U^2}{R} = 0,24 \frac{500^2}{10} = 6000$ kal.gr./sek

masa drutu $m = 2000 \cdot 0,01 \cdot 8,5 = 172$ gramów

$$t_k = (\vartheta_k - \vartheta_p) \frac{c \cdot m}{Q_s}$$

$$a) t_{100^{\circ}\text{C}} = (100 - 20) \frac{0.1.172}{6000} \cong 0.25 \text{ sek,}$$

$$b) t_{1135^{\circ}\text{C}} = (1135 - 20) \frac{0.1.172}{6000} \cong 3.2 \text{ sek,}$$

Zatem temperaturę 100°C osiągnie ów drut po upływie 1/4 sek, stopi się zaś po 3.2 sek.

Uwaga: Obliczenie powyższe jest oczywiście niedokładne, bo nie uwzględnia zmian σ i R w wyższych temperaturach. Poza to w czasie 3.2 sek rozprószenie ciepła Q_T będzie mieć już pewną wartość, którą również należy uwzględnić. Nie mniej jednak otrzymane wartości rachunkowe będą się mało różnić od rzeczywistych i mogą służyć dla orientacji.

c). Maksymalna temperatura nagrzania ciepłem Joule'a.

W przypadku zupełnej termicznej izolacji, przewodnik nagrzewany ciepłem Joule'a osiągnie po czasie t przyrost temperatury

$$\tau = \frac{k}{c \cdot m} J^2 \cdot R \cdot t \dots \dots \dots (17)$$

Przyrost ten (τ) rośnie nieograniczenie z czasem.

Przy ogrzewaniu z rozpraszaniem ciepła, temperatura przewodnika a zatem i przyrost temperatury (τ) nie wzrastają - jak uszy doświadczenie nieograniczenie, tylko dochodzą, po pewnym czasie t , do pewnych maksymalnych wartości końcowych.

Po osiągnięciu maksymalnego przyrostu temperatury τ_m cała ilość dostarczanego ciepła Joule'a jest więc rozpraszana w otoczenie, czyli

$$dQ_T = \lambda \cdot s \cdot \tau_m \cdot dt = k \cdot J^2 \cdot R \cdot dt \quad \text{stąd}$$

$$\tau_m = \frac{k}{\lambda \cdot s} J^2 \cdot R \dots \dots \dots (18)$$

Maksymalny przyrost temperatury przewodnika ogrzewanego ciepłem Joule'a i rozpraszającego ciepło w otoczenie, jest wprost proporcjonalny do kwadratu natężenia prądu i do oporu R , a odwrotnie proporcjonalny do powierzchni chłodzącej (s) i współczynnika rozprószenia λ .

Zakładamy, że po czasie T osiągnie przewodnik zupełnie odizolowany termicznie (równanie 17) przyrost τ_m i porównajmy ze sobą wzory 17 i 18:

$$\tau_m = \frac{k}{c \cdot m} J^2 \cdot R \cdot T = \frac{k}{\lambda \cdot s} J^2 R$$

Z równości tej wynika

$$T = \frac{c \cdot m}{\lambda \cdot s} \dots \dots \dots (19)$$

Czas T oznacza t.zw. termicznie stałą czasową.

Termiczna stała czasowa określa czas, w jakim przewodnik termicznie zupełnie odizolowany osiągnie przyrost temperatury równy maksymalnemu przyrostowi przy rozprószaniu.

T wyraża się w sekundach lub godzinach. Dla otrzymania T w sekundach należy wstawić we wzorze (19), c w kal.gr. na gram i stopień, m w gramach, λ w kal.gr. na cm^2 i stopień, s w cm^2 . Celem otrzymania T w godzinach, należy otrzymaną w powyższy sposób wartość podzielić przez 3600. Można także wstawić c w kal kg na kg i stopień, m w kg, λ w kal kg na 1 dm^2 i stopień i s w dcm^2 , otrzymując również T w sek lub po podzieleniu przez 3600, w godzinach.

Przykład: $c = 0.1$, $m = 500\text{g}$, $\lambda = 2 \text{ kal/cm}^2 \text{ i stopień}$, $s = 50 \text{ cm}^2$.

$$T = \frac{0.1 \cdot 500}{2 \cdot 50} = \frac{1}{2} \text{ sek}$$

Odpowiada to $c = 0.1 \text{ kal kg na kg i stopień}$, $m = 0.5 \text{ kg}$, $\lambda = \frac{200}{1000} \text{ kal kg na dcm}^2 \text{ i stopień}$, $s = 0.5 \text{ dcm}^2$, $T = \frac{0.1 \cdot 0.5}{0.2 \cdot 0.5} = \frac{1}{2} \text{ sek}$.

d). Krzywa ogrzewania.

W przypadku ogólnym, grzanie z rozprószaniem ciepła, temperatura przewodnika pod prądem rośnie podług krzywej, której równanie wyprowadzić możemy z zasadniczego równania różniczkowego

$$k \cdot J^2 \cdot R \cdot dt = c \cdot m \cdot d\bar{t} + \lambda \cdot s \cdot \bar{t} \cdot dt$$

Przy założeniu

$$J = \text{const}, R = \text{const}, c = \text{const}, \lambda = \text{const}, s = \text{const}$$

Jest to równanie różniczkowe linjowe, pierwszego rzędu. Zmodyfikujemy je, kładąc według poprzedniego (18)

$$k \cdot J^2 \cdot R \cdot dt = \lambda \cdot s \cdot \bar{t}_m \cdot dt$$

i dzieląc obustronnie przez dt: $\lambda \cdot s \cdot \bar{t}_m = c \cdot m \cdot \frac{d\bar{t}}{dt} + \lambda \cdot s \cdot \bar{t}$

\bar{t}_m oznacza tu maksymalny przyrost temperatury, osiągalny po uzyskaniu stanu, w którym cała doprowadzana ilość ciepła jest rozpraszana w otoczenie.

Z ostatniej równości otrzymamy

$$\bar{t}_m = \frac{c \cdot m}{\lambda \cdot s} \frac{d\bar{t}}{dt} + \bar{t}$$

lub wstawiając stałą czasową (według 19) $T = \frac{c \cdot m}{\lambda \cdot s}$

$$\bar{t}_m = T \frac{d\bar{t}}{dt} + \bar{t}$$

Rozwiązanie tego prostego równania różniczkowego, jak następuje:

$$\frac{dt}{T} = \frac{d\tau}{\tau_m - \tau}, \quad \int \frac{dt}{T} = \int \frac{d\tau}{\tau_m - \tau},$$

$$\ln \tau = -\ln(\tau_m - \tau) + C_1, \text{ kładąc } -C_1 = \ln C_2, \text{ otrzymamy } -\frac{t}{T} = \ln(\tau_m - \tau) + \ln C_2$$

$$\tau_m - \tau = \frac{1}{C_2} e^{-\frac{t}{T}}, \quad \tau_m - \tau = C \cdot e^{-\frac{t}{T}}, \quad \text{gdzie } C = \frac{1}{C_2}, \text{ daje równanie}$$

$$\tau = \tau_m - C \cdot e^{-\frac{t}{T}} \dots \dots \dots (20)$$

Stałą całkowania (C) wyznaczamy z warunków początkowych. W momencie początkowym (dla grzania) jest $t = 0, \tau = 0$, będzie więc

$$0 = \tau_m - C, \text{ skąd } C = \tau_m$$

Wstawiając tę wartość w (20), otrzymamy równanie ogrzewania ciepłem Joule'a w postaci

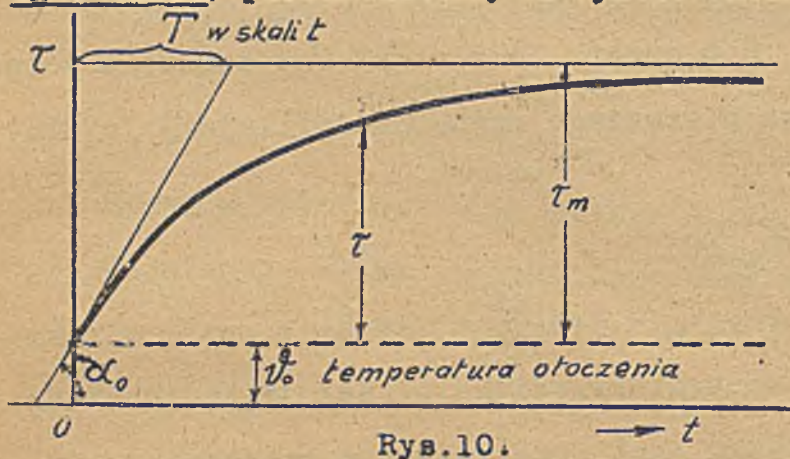
$$\tau = \tau_m (1 - e^{-\frac{t}{T}}) \dots \dots \dots (21)$$

τ oznacza tu przyrost temperatury przewodnika, przez który przepływa prąd J
 τ_m maksymalny przyrost temperatury, t czas liczony od początku grzania,
 T stałą czasową

$$T = \frac{c \cdot m}{\lambda \cdot s}$$

(c ciepło właściwe, m masa, λ współczynnik rozprószania, s powierzchnia chłodząca).

Równanie ogrzewania ciepłem Joule'a daje w odwzorowaniu graficznym krzywą ogrzewania, przedstawioną na rys.10. Końcowy przyrost temperatury τ_{max} osiągnie przewodnik (ogrzewany ciepłem Joule'a) teoretycznie po czasie nieskończenie długim ($t = \infty$). Praktycznie - jak uczy doświadczenie - po czasie skończonym i nawet niezbyt dłu-



ganie przewodnik (ogrzewany ciepłem Joule'a) teoretycznie po czasie nieskończenie długim ($t = \infty$). Praktycznie - jak uczy doświadczenie - po czasie skończonym i nawet niezbyt dłu-

gim. Z równania (21) wypada równanie pochodne

$$t = T \cdot \ln \frac{\tau_m}{\tau_m - \tau} \dots \dots \dots (22)$$

umożliwiająca obliczenie czasu t potrzebnego do osiągnięcia przyrostu temperatury τ , przy τ_m obliczalnym według wzoru (18).

Łatwo dowieść, że styczna do krzywej grzania, wyznaczona w punkcie odpowiadającym $t = 0$, aż do przecięcia się z asymptotą τ_m , odcina na niej wartość T (stałej czasowej) w skali osi czasu (t). Jak widać z rys. 10 jest bowiem w myśl równania

$$\tau_m = T \frac{d\tau}{dt} + \tau$$

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{\tau_m - \tau}{T} = \text{tg } \alpha, \text{ a dla } t = 0 \text{ jest } \tau = 0, \text{ czyli } \text{tg } \alpha_0 = \frac{\tau_m}{T}$$

Styczna do krzywej ogrzania, wyznaczona w punkcie $t = 0$, ilustruje przebieg grzania przy zupełnym termicznym odizolowaniu przewodnika.

e) Krzywa stygnięcia.

Przewodnik ogrzany, pozbawiony dopływu prądu i pozostawiony w otoczeniu zimniejszym stygnie.

Równanie dla stygnięcia różni się od równania dla ogrzewania tylko tem, że iloczyn $k \cdot J^2 \cdot R = 0$, bo $J = 0$. Dla stygnięcia napiszemy zatem

$$0 = c \cdot m \cdot d\tau + \lambda \cdot s \cdot \tau \cdot dt$$

$$0 = \frac{c \cdot m}{\lambda \cdot s} \cdot \frac{d\tau}{dt} + \tau \quad 0 = T \frac{d\tau}{dt} + \tau$$

Ostatnie równanie różni się od poprzedniego (dla ogrzania) tylko tem, że zamiast τ_m figuruje tu zero. Zatem równanie to będzie mieć rozwiązanie analogiczne, jak poprzednie, z założeniem $\tau_m = 0$. Otrzymamy przeto

$$\tau = - C \cdot e^{-\frac{t}{T}} = C' \cdot e^{-\frac{t}{T}}$$

Stałą całkowania C' znajdujemy z warunków początkowych. W chwili wyłączenia prądu $t = 0$, przewodnik ma temperaturę o τ_p stopni wyższą nad otoczeniem. Kładąc $\tau = \tau_p$ i $t = 0$, otrzymamy

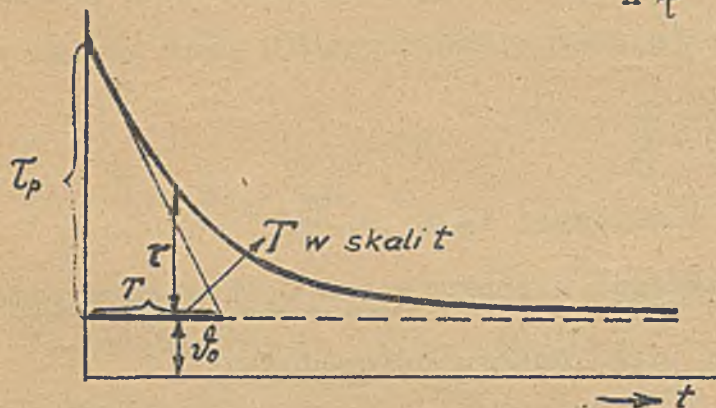
$$\tau_p = C', \text{ a stąd}$$

$$\tau = \tau_p \cdot e^{-\frac{t}{T}} \dots \dots \dots (23)$$

τ_p oznacza tu początkową nadwyżkę temperatury względem otoczenia, T stałą czasową, a t czas. Równanie stygnięcia w odwzorowaniu graficznym przedstawia rys. 11. τ_0 oznacza tu temperaturę otoczenia, t czas liczony od chwili wyłączenia prądu (w sek) Przewodnik stygnący osiągnie temperaturę otoczenia ($\tau = 0$) t o r e t y c z n i e po czasie nieskończenie długim. Praktycznie, jak uczy doświadczenie, po czasie skończonym i nawet niezbyt długim.

Z wzoru (23) wynika pochodne równanie

$$t = \tau \cdot \ln \frac{\tau_p}{\tau} \dots \dots \dots (24)$$



Rys.11. Krzywa stygnięcia.

do obliczenia czasu t , w którym nadwyżka temperatury przewodnika nad otoczeniem spadnie z τ_p do τ .

Także i tu, przy stygnięciu, styczna do krzywej stygnięcia, wyznaczona w $t = 0$, odcina na po-

ziomej τ_0 , oznaczającej temperaturę otoczenia (a temsamem końcową temperaturę przewodnika) wartość T (stałej czasowej) w skali osi czasu (t).

f) Wpływ temperatury początkowej na przebieg krzywej ogrzewania i stygnięcia.

Krzywe ogrzewania i stygnięcia przebiegają asymptotycznie do równoległych wyznaczonych w wysokości temperatur końcowych, dosięgając je dopiero po czasie $t = \infty$.

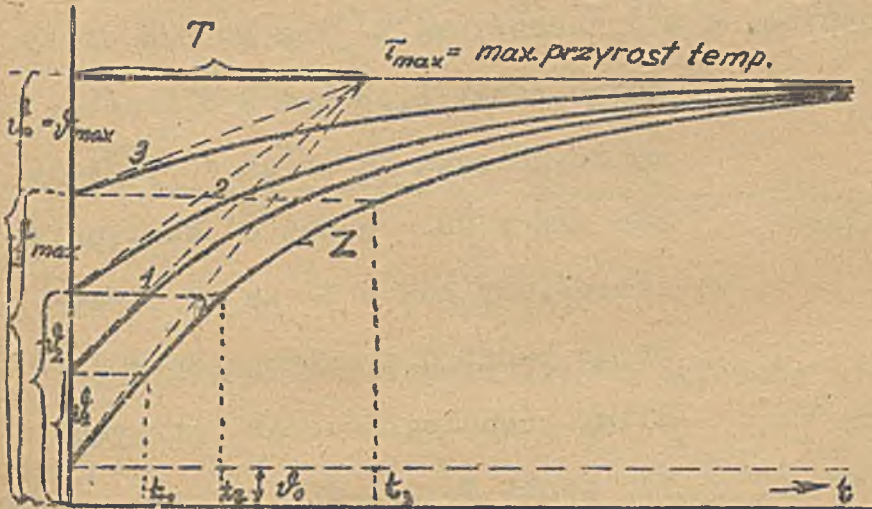
Przy ogrzewaniu ciepłem Joule'a maksymalny przyrost temperatury τ_{max} nie zależy od początkowej temperatury przewodnika, określony jest bowiem relacją

$$\tau_m = \frac{k}{\lambda \cdot S} J^2 \cdot R$$

która tej temperatury nie zawiera, Końcowa temperatura przewodnika, ogrzewanego ciepłem Joule'a będzie więc zależec jedynie od stałych w powyższym wzorze, czyli od τ_m i od temperatury otoczenia (τ_0). Nie będzie zaś zależną od tego, czy załączymy pod prąd przewodnik o temperaturze otoczenia, czy też o temperaturze dowolnie wyższej (aż do wartości τ_m).

Doświadczalnie stwierdzamy przecieź, że n.p. temperatura włókna żarówki nie zależy od tego czy załączymy pod prąd żarówkę gorącą, czy zimną, byle temperatura otoczenia była jednakową. Podobnie końcowa temperatura, do jakiej dojdzie opornica pod prądem będzie jednakowa, bez względu na to, czy załączymy tą opornicę pod prąd w stanie zimnym czy gorącym, byle temperatura otoczenia i warunki chłodzenia pozostały niezmiennione- Różnica ujawni się tylko w czasie

po jakim temperatura końcowa zostanie osiągnięta -Przy załączeniu gorącego przewodnika pod prąd, osiągniemy temperaturę końcową prędszej, jak przy załączeniu zimnego. Rys.12. ilustruje przebieg krzywych ogrzewania dla rozmaitych temperatur początkowych. Gdy załączymy pod prąd przewodnik o temperaturze początkowej $\vartheta_p = \vartheta_0 + \tau_m$ nie dozna on żadnej zmiany temperatury (linja równoległa do osi czasu). Przebieg krzywej ogrzania dla temperatury początkowej



ϑ_p , różnej od temperatury otoczenia ϑ_0 , określa równanie $\tau = \tau_m (1 - e^{-\frac{t+t_0}{T}})$..(25) w którym za t_0 należy wstawić czas obliczony z równania $\tau_0 = \vartheta_p - \vartheta_0 = \tau_m (1 - e^{-\frac{t_0}{T}})$ gdzie ϑ_p oznacza początkową

Rys12. Krzywa ogrzewania dla rozmaitych temperatur początkowych.

temperaturę przewodnika, a ϑ_0 tempera-

turę otoczenia. Obliczenie to daje w myśl (22) wartość

$$t_0 = T \cdot \ln_m \frac{\tau_m}{\tau_m - \tau_0} \dots \dots \dots (26)$$

a uzasadnione jest, tem, że krzywa, 1, 2, 3, dla początkowych temperatur ϑ_{p1} , ϑ_{p2} , ϑ_{p3} przewodnika są częściami przebiegu zasadniczego (Z) odpowiadającego równaniu $\tau = \tau_m (1 - e^{-\frac{t}{T}})$

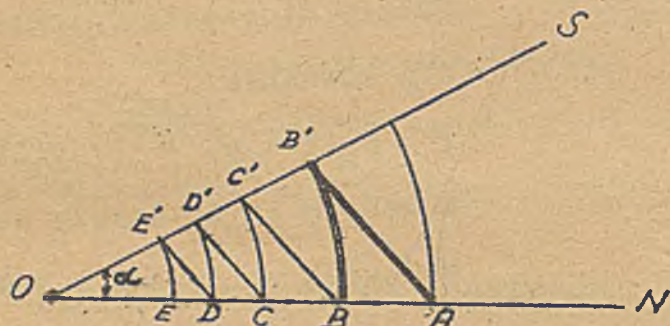
Inaczej mówiąc krzywa 1 ma przebieg taki sam jak krzywa Z od momentu t_1 do ∞ , krzywa 2 ma przebieg identyczny z krzywą Z w okresie czasu od t_2 do ∞ , krzywa 3 jest identyczna z krzywą Z na przestrzeni od t_3 do ∞ i t.d.

W myśl poprzednich rozważań, styczne wyznaczone na poszczególnych krzywych $t = 0$, muszą się przecinać na asymptocie τ_m w jednym punkcie, odcinając T stałą czasową w skali t.

g) Geometryczna konstrukcja krzywych wykładniczych.

Logarytmikę $y = K \cdot e^{-ax}$ można skonstruować geometrycznie przy pomocy jedynie dwu wartości x i y powyższego równania. Zasada takiej konstrukcji jest następująca:

Rysujemy dwie proste ON i OS tak, aby tworzyły ze sobą dowolny kąt ostry α (rys.13). Obliczamy następnie wartości y_0 dla $x = 0$ i y_1 dla x_1 (najdogodniej dla $x_1 = 10$). Wartość $y_0 = OA$ odmierzamy (w dowolnie dobranej skali) na ramieniu ON , wartość $y_1 = OB'$ (w tej samej skali) na ramieniu OS kąta α . Łączymy następnie punkty A i B' (odcinek AB'), zakreślamy B' łuk ku ON , otrzymując punkt B , poczem z B kreślimy równoległą do AB' aż do przecięcia się z OS - punkt C' . Następnie zakreślamy łuk z C' ku ON , otrzymując punkt C , z którego znów kreślimy równoległą do AB' , otrzymując punkt D' i t.d.



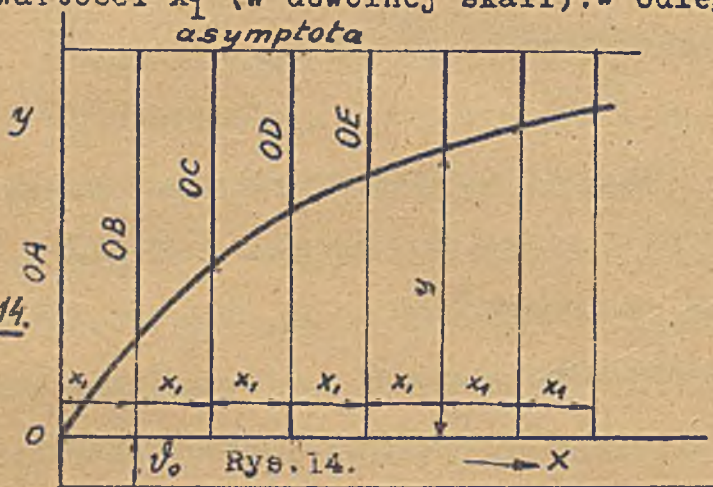
Rys.13. Konstrukcja logarytmiki

Odcinki : OA, OB, OC, OD, OE , i t.d. odpowiadają rzędnym logarytmiki

$y = K \cdot e^{-ax}$ dla wartości

$$x = 0, \quad x = x_1, \quad x = 2x_1, \quad x = 3x_1, \quad x = 4x_1 \quad \text{i t.d.}$$

jak to wskazuje rys.14. Krzywą $y = K(1 - e^{-ax})$, konstruujemy odmierzając na osi x -ów wartości x_1 (w dowolnej skali). W odległości OA od osi x -ów kreślimy asymptotę, poczem odmierzamy od niej długości OA, OB, OC, OD, OE i t.d. w równych odstępach, równych x_1 .



Rys.14.

Rys.14.

Powyzsza konstrukcja wpływa z równości

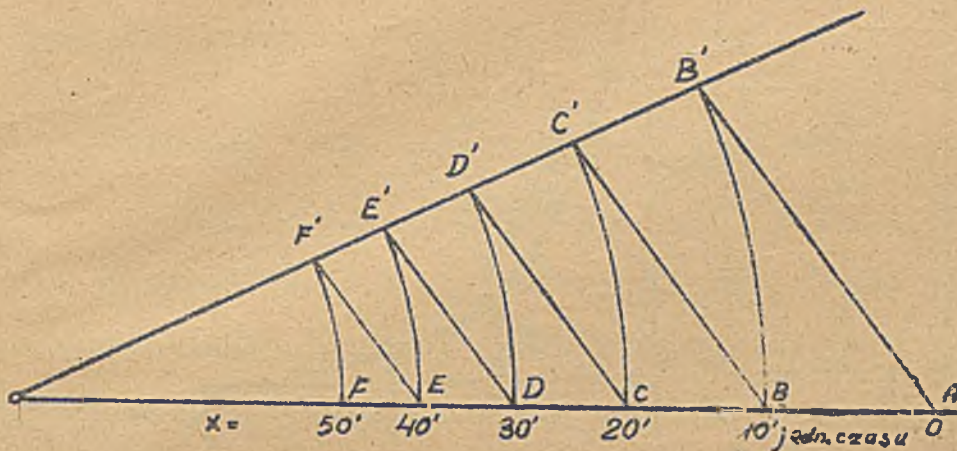
$$\frac{OA}{OB} = \frac{OB}{OC} = \frac{OC}{OD} = \frac{OD}{OE} = \dots = e^{ax_1}$$

albowiem

$$OA = Ke^{-ax_0}, \quad OB = K \cdot e^{-ax_1}, \quad OC = K \cdot e^{-a2x_1}, \quad OD = K \cdot e^{-a3x_1} \quad \text{i t.d.}$$

a równość powyższych stosunków wpływa z podobieństwa trójkątów $OAB' \sim OBC' \sim \sim OCD'$ i t.d.

Najdogodniej jest przyjąć $x_1 = 10$ jedn., lbo wtedy otrzymamy rzędne y dla $x = 0, x_1 = 10, x_2 = 2x = 20, x_3 = 3x = 30$ i t.d. (rys.15):



$OA = y_0$ dla $x = 0$ jedn. czasu
 $OB = y_1$ " $x = 10$ " "
 $OC = y_2$ " $x = 20$ " "
 $OD = y_3$ " $x = 30$ " "
 $OE = y_4$ " $x = 40$ " "
 i t.d.

Oczywiście, w podobny sposób można skonstruować także krzywą stygnięcia.

Rys.15.

Przykład. Skonstruować krzywą ogrzania według równania

$$\vartheta = \vartheta_0 + \tau_m (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$$

gdy $\vartheta_0 = 20^\circ\text{C}$, $\tau_m = 60^\circ\text{C}$, $\tau = 50$ minut.

Rozwiązanie: Dla $t = 0$ jest $\tau = \tau_m = 60^\circ\text{C}$, zatem $OA = 60^\circ\text{C}$. Dla $t = 10$ jest $\tau = \tau_m \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} = 60 \cdot e^{-\frac{10}{50}} = 60 \cdot 0.82 = 49.2^\circ\text{C}$, zatem $OB' = 49.2^\circ\text{C}$.

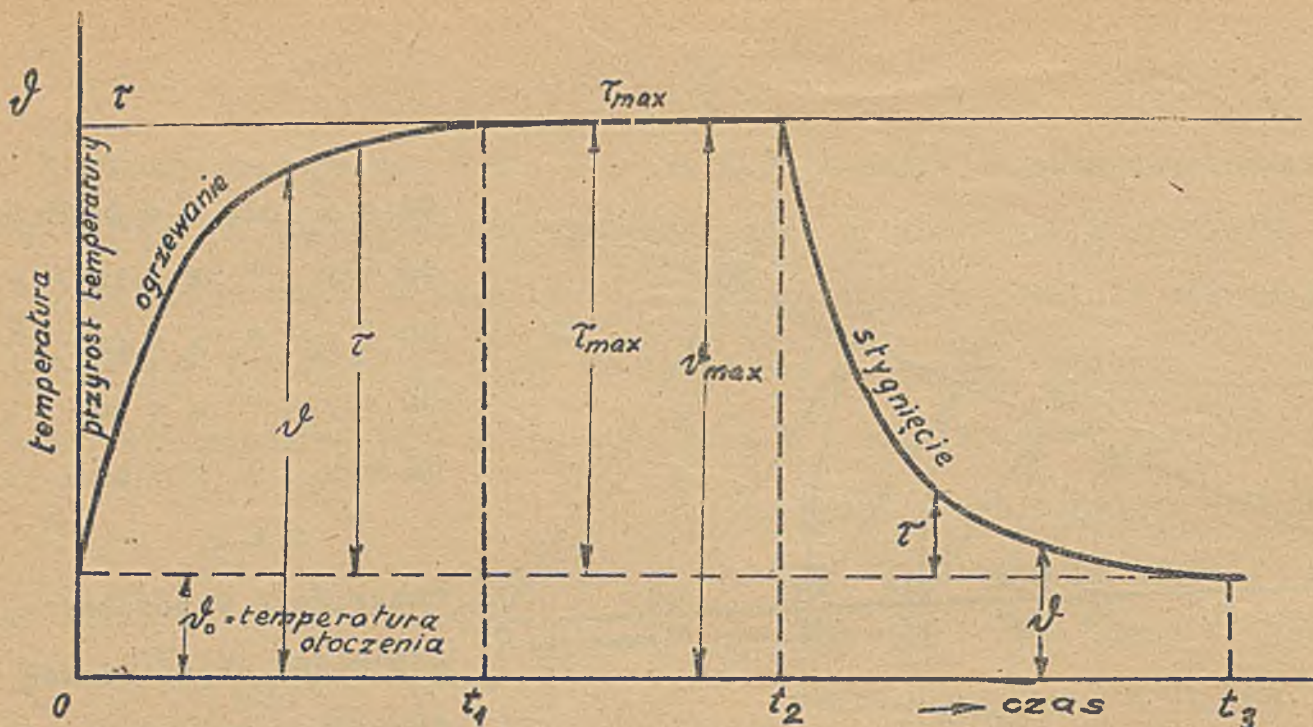
Odmierzamy od osi czasu wartość $\vartheta_0 = 20^\circ$, następnie kreślimy asymptotę w odległości od osi czasu $\vartheta_0 + \tau_m = 20 + 60 = 80^\circ\text{C}$, poczem od asymptoty tej odmierzymy (w dół) wartości OA, OB, OC, OD , w odległościach $x = 0, x = 10, x = 20, x = 30$ i t.d.

Powyzszemu obliczeniu odpowiada krzywa na rys.14. Dotyczącą konstrukcję przedstawia rys.15.

n) Obciążenia dorywcze.

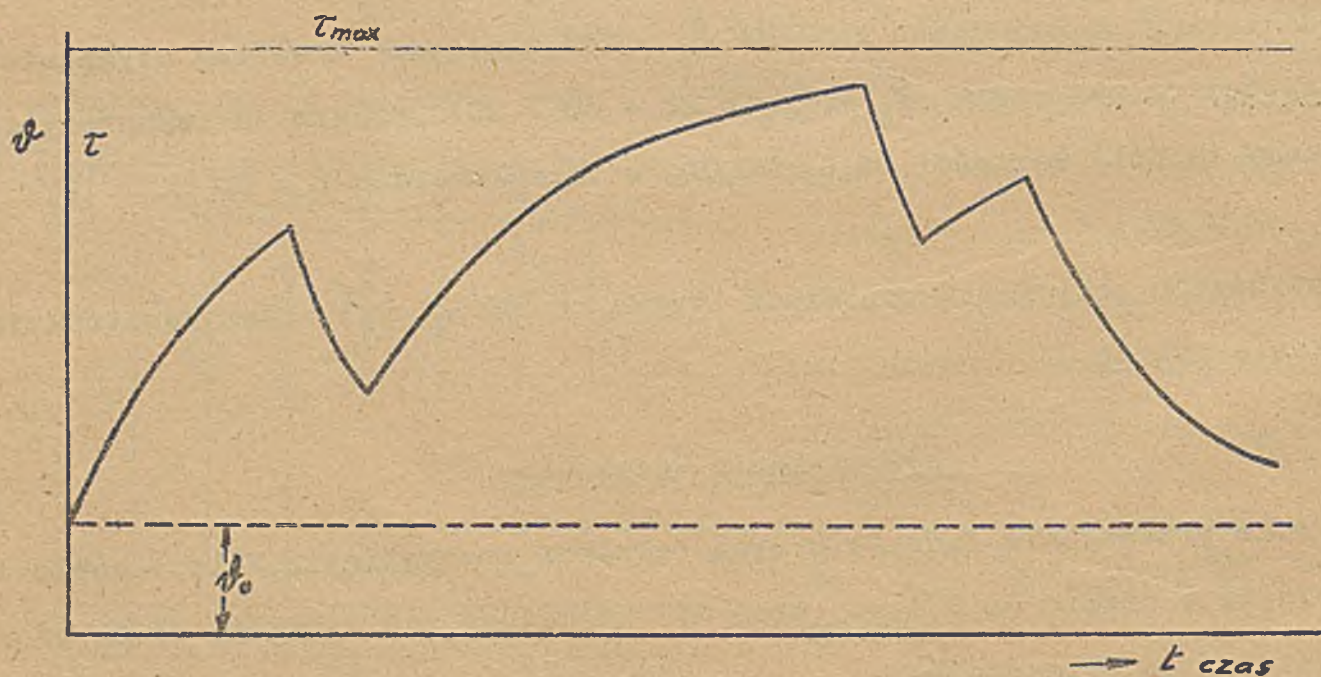
Rys.16 przedstawia łącznie krzywą ogrzania i stygnięcia. Należy sobie tu wyobrazić, że w czasie od 0 do t_2 prąd był załączony, zaś w czasie od t_2 prąd nie płynie przez przewódnik.

W czasie od 0 do t_1 temperatura przewódnika rośnie, osiągając w t_1 maksymalną wartość, która utrzymuje się przez czas od t_1 do t_2 . Po wyłączeniu prądu w t_2 następuje stygnięcie przewódnika, aż wreszcie w t_3 osiąga przewódnik temperaturę otoczenia ϑ_0 .



Rys.16.

Przy obciążeniach dorywczych, temperatura przewodnika (τ), względnie przyrost temperatury τ mogą nie osiągać maksymalnych, względnie minimalnych wartości. Przebieg zmian temperatury przewodnika przedstawia w takich przypadkach krzywą złożoną z części krzywej grzania i stygnięcia (rys. 17).



Rys.17. Krzywa zmian temperatur przy obciążeniach dorywczych.

Obciążenia dorywcze zachodzą w opornicach rozruchowych, motorach (szczególnie dla wyciągów osobowych i ciężarowych) i t.p.

i) Teorja ogrzewania przewodników ciepłem Joule'a w praktyce.

Krzywe ogrzania i stygnięcia, zdjęte doświadczalnie (rys. 18, 19), różnią się naogół od idealnych krzywych, wyznaczonych przy pomocy wyprowadzonych poprzednio równań

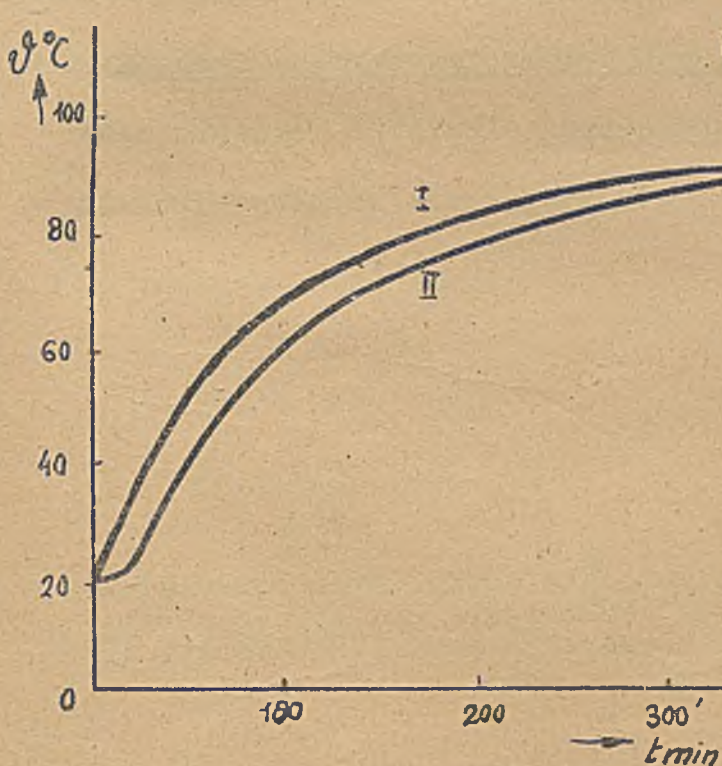
$$\tau = \tau_m (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}), \quad \tau = \tau_p \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad \tau = \frac{c \cdot m}{\lambda \cdot s}$$

Pochodzi to po części stąd, że warunki naszych założeń pierwotnych

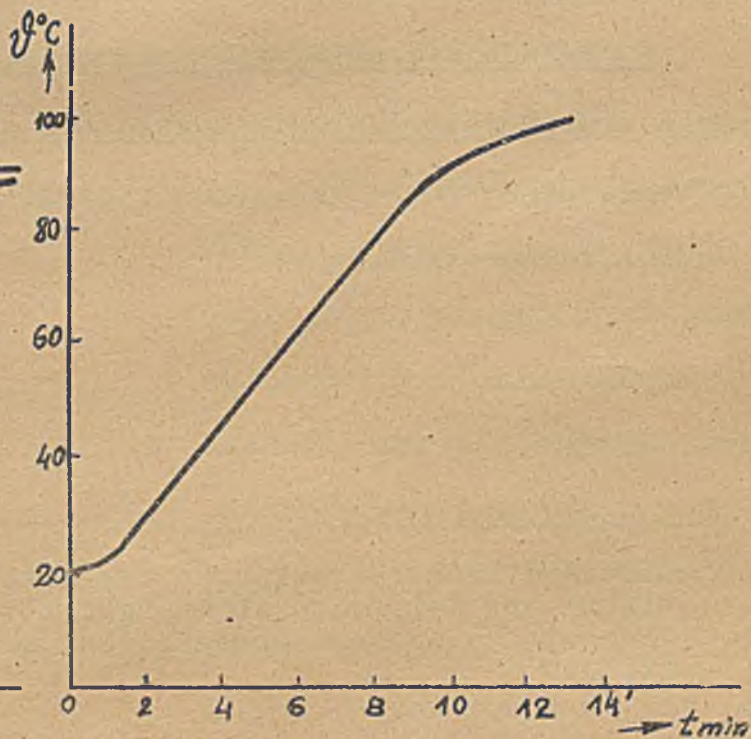
$J = \text{const.}, R = \text{const.}, c = \text{const.}, \lambda = \text{const.}, m = \text{const.}, s = \text{const.}$

nie są praktycznie spełniane, a po części także stąd, że obok ogrzewanej masy przewodnika, przez który przepływa prąd, ulegają ogrzewaniu także różne przyległe masy nie uwzględniane w rachunku.

Na rys. 18 widzimy n.p. przebieg wzrostu temperatury w tworniku Gramme'a, wyjętego z maszyny dynamo (starego typu). Krzywa I ilustruje przebieg zmian temperatury mierzonej na uzwojeniu, przez które przepływa prąd stały $J = \text{const}$. Krzywa II wskazuje przebieg zmian temperatury mierzonej na rdzeniu żelaznym.



Rys. 18. Krzywa ogrzania twornika Gramme'a.



Rys. 19. Krzywa ogrzania wody w grzejniku elektrycznym.

Rys. 19 przedstawia krzywą ogrzania wody w grzejniku elektr. Jak widać, krzywa ogrzania uzwojenia (I) t.j. masy, która przewodzi prąd, odpowiada dość dobrze teoretycznej postaci. Natomiast krzywa ogrzewania mas, które nie prze-

k) Doświadczalne wyznaczenie stałej czasowej T i maksymalnego przyrostu temperatury τ_m .

Zwyczajnie (w praktycznych przypadkach) nie znamy ani stałej T, ani maksymalnego przyrostu temperatury τ_m . Poza to przebieg wzrostu temperatury (τ) zależy jeszcze od całego szeregu innych czynników, pominiętych w poprzednio podanej analizie. Teoretyczne wyznaczenie stałej T i maksymalnego przyrostu τ_m nie miałyby więc dużej wartości, zaś wyznaczanie doświadczalne całej krzywej nastęrczałoby dużo trudu. (Ustalanie temperatury osiąga się w licznych przypadkach dopiero po wielu godzinach!).

W przypadkach takich posilkujemy się poniżej podaną metodą praktyczną wyznaczania T i τ_m , zdejmując doświadczalnie jedynie część krzywej ogrzania.

Niech $P_1 P_2 P_3 P_4$ oznaczają punkty na krzywej ogrzania (rys. 20) zdjęte doświadczalnie (pomiar temperatury w pewnych odstępach czasu). Przez punkty te prowadzimy krzywą (ogrzania) i zakładamy, że odpowiada ona równaniu:

$$\tau = \tau_m (1 - e^{-\frac{t}{T}}).$$

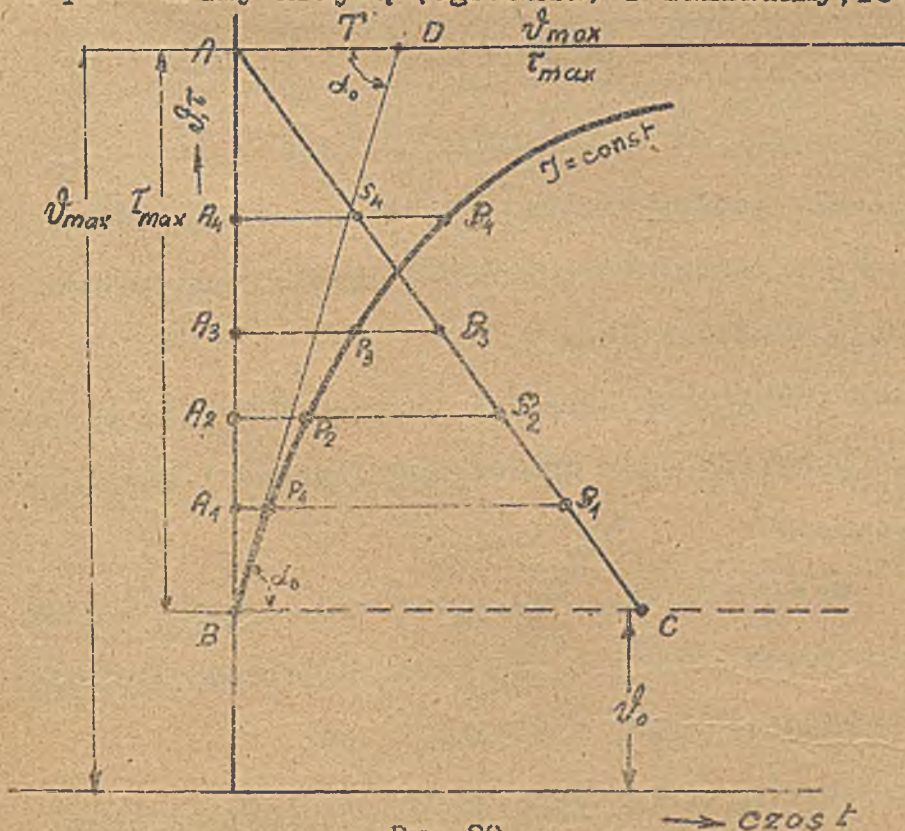
Przeprowadzając przez każdy z owych punktów równoległą do osi czasu t, odcinamy na każdej z nich w podziałce długości wartości $\text{tg } \alpha$, dla stycznych przeprowadzonych do krzywej ogrzania w punktach $P_1 P_2 P_3 P_4$

$$A_1 S_1 = \text{tg } \alpha_1$$

$$A_2 S_2 = \text{tg } \alpha_2$$

$$A_3 S_3 = \text{tg } \alpha_3$$

$$A_4 S_4 = \text{tg } \alpha_4$$



Rys. 20.

Skala długości odcinków AS może być dowolna, n.p. dla $\text{tg } \alpha_1 = 2,86$, można odmierzyć $A_1 S_1 = 43 \text{ mm}$, czyli wartość $\text{tg } \alpha = 15$ w mm.

Dla krzywej ogrzania odpowiadającej funkcji wykładniczej

$$\tau = \tau_m (1 - e^{-\frac{t}{T}})$$

linja łącząca punkty $S_1 S_2 \dots S_n$ będzie prosta, jak to wynika z relacji

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{\tau_m - \tau}{T}$$

którą przedstawia równanie linii prostej.

Prosta SS przedłużona do spółrzędnych, odcina na osi temperatur wartość τ_m ,

czyli temperaturę maksymalną, albowiem dla $\tau = \tau_m$ jest $\text{tg} \alpha_m = 0$. Ponieważ

zaś dla $t = 0$, czyli $\tau = 0$ jest $\text{tg} \alpha_0 = BC$, przeto w skali odcinków AS jest

$BC = \text{tg} \alpha_0$. Ponieważ zaś dla t_0 , $\frac{d\tau}{dt} = \frac{\tau_m - \tau}{T}$, przeto odcinek $AD = \frac{AB}{\text{tg} \alpha_0}$ odcierzony od

A do D w skali długości przedstawia w skali czasu stałą czasową T.

Mierzmy więc AB w cm lub mm, dzielimy przez $\text{tg} \alpha_0$ (znalezione poprzednio) i otrzymaną liczbę cm względnie mm odmierzamy jako odcinek AD.

Przykład: Przy pomiarze nagrzania twornika Gramme'a wyjętego z maszyny dynamo i zasilanego prądem 10 A, otrzymano następujące wyniki:

Czas w minutach	20	40	60	100	150
temp. w stop. C.	36°5	49°5	55°8	68°5	80

Stwierdzić, czy ogrzanie postępowało według krzywej wykładniczej. Znaleść maksymalny przyrost temperatury τ_m i temperaturę końcową, jeżeli temperatura otoczenia była $\tau_0 = 20^\circ\text{C}$. Znaleść stałą czasową T.

Rozwiązanie: Na podstawie danych powyższych kreślimy krzywą $\tau = f(t)$ z punktami $P_1 P_2 P_3 P_4 P_5$ (rys. 21). W punktach tych wykreślamy styczne i znajdujemy wartości tangensów tych stycznych.

$$\text{tg} \alpha_1 = 1'54, \quad \text{tg} \alpha_2 = 1'32, \quad \text{tg} \alpha_3 = 0'96, \quad \text{tg} \alpha_4 = 0'62, \quad \text{tg} \alpha_5 = 0'39$$

Na równoległych, przeprowadzonych przez punkty $P_1 P_2, \dots, P_5$, odmierzamy wartości tych tangensów w mm .50 $A_1 S_1 = 77 \text{ m/m}$, $A_2 S_2 = 66 \text{ m/m}$ i t.d.

Łączymy punkty $S_1 S_2 \dots S_5$ linją ciągłą. Ponieważ punkty te leżą na linii prostej, przeto ogrzewanie twornika przebiegało podług krzywej wykładniczej.

Przedłużamy prostą SS aż do przecięcia się z osią temperatury i z lin-

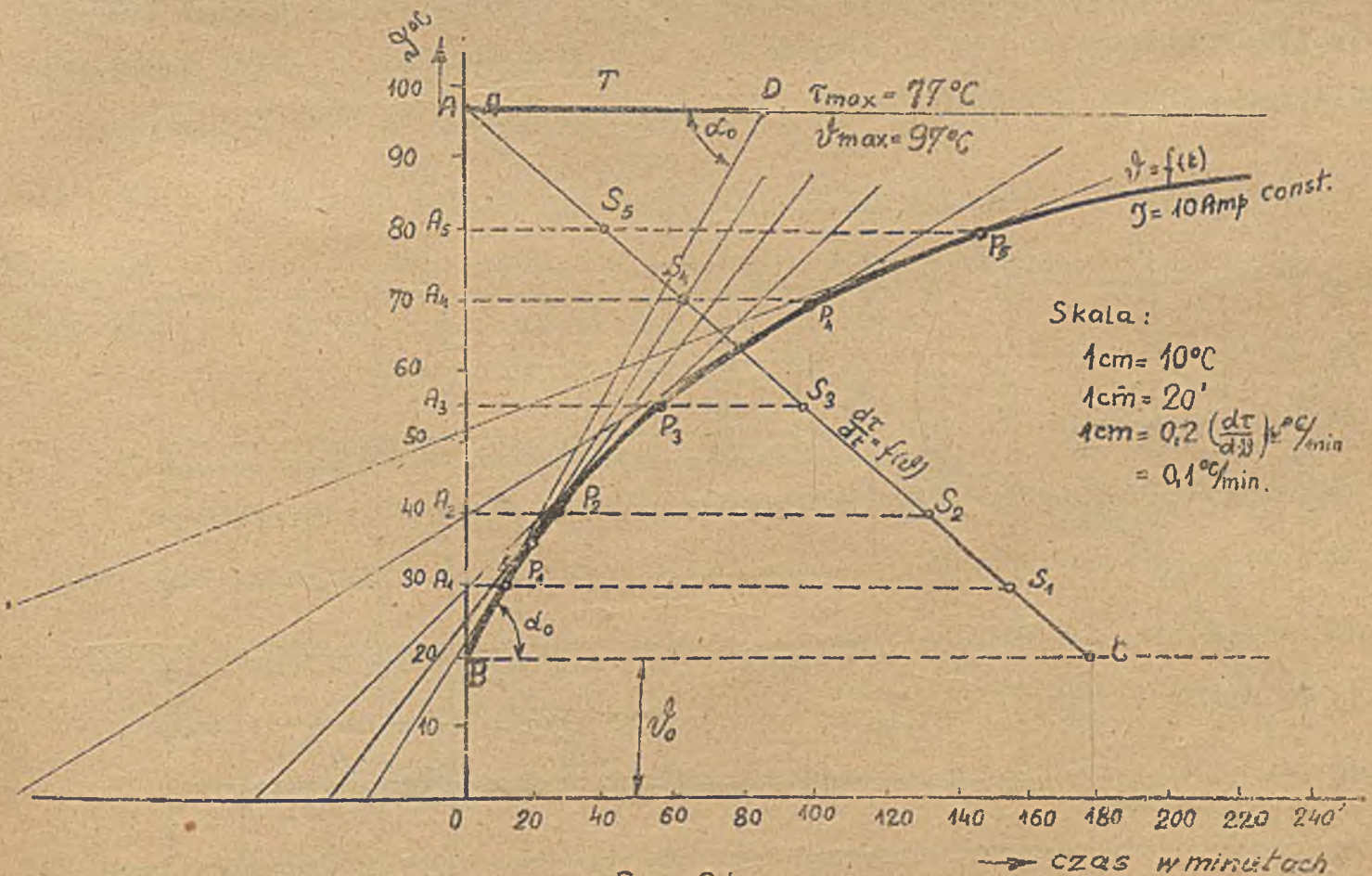
ją dla ϑ_0 (temperatura otoczenia). Na osi temperatury linja SS odcina 97°C , zatem maksymalna temperatura jaką osiągnie twornik będzie 97°C , a maksymalny przyrost $\tau_m = 77^{\circ}\text{C}$ ($\tau_m = \vartheta_{\text{max}} - \vartheta_0 = 97^{\circ} - 20^{\circ} = 77^{\circ}\text{C}$). Na linji ϑ_0 odcina prosta SS odcinek $BC = 89.5 \text{ m/m}$, zatem $\text{tg } \alpha_0 = 1.79$ (bo tg odcinaliśmy w mm.50) Długość AB wynosi 77 m/m , zatem

$$AD = \frac{AB}{\text{tg } \alpha_0} = \frac{77}{1.79} \approx 43 \text{ m/m}$$

$AD = 43 \text{ m/m}$ odmierzone w skali czasu, daje 86 minut , przeto stała czasowa $T = 86 \text{ minut}$.

Wykreślne takie wyznaczanie temperatury końcowej ϑ_{max} względnie max. przyrostu temperatury τ_m , ma ważne znaczenie praktyczne tam, gdzie czas potrzebny do osiągnięcia ustalonego stanu termicznego (τ_{max}) jest bardzo długi.

Przepisy przewidują ogólnie $t = 10 \text{ godz.}$ dla doświadczalnego wyznaczania temperatury końcowej maszyn. Przyjmuje się więc, że dopiero po takim czasie uzyskany zostanie (praktycznie) ustalony stan termiczny.



Rys. 21

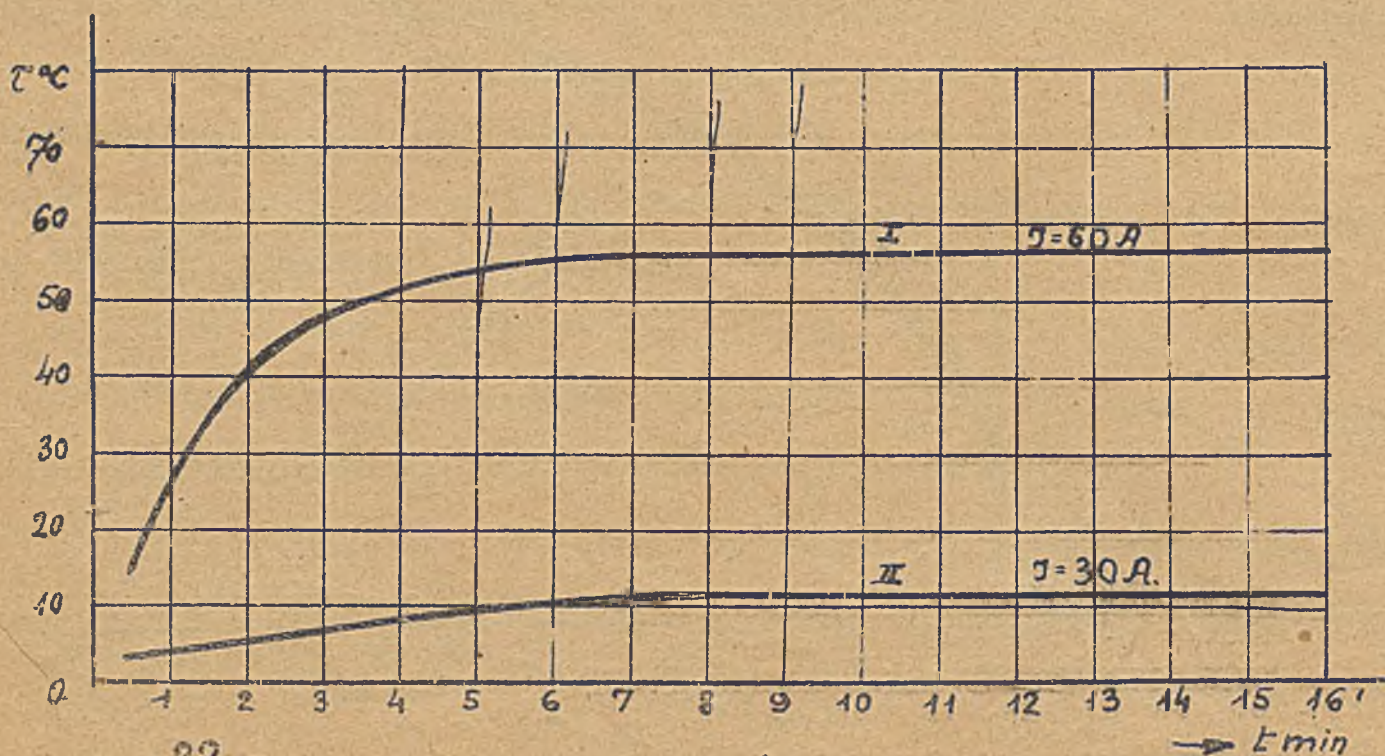
10. Dopuszczalne obciążenie przewodów miedzianych i kabli
ze względu na ciepło Joule'a.

Przewodami nazywamy przewodniki metalowe, służące do przewodzenia prądu. Używa się ogólnie przewodów miedzianych, gołych, izolowanych i w formie kabli ziemnych. Przewody aluminiowe używane są tylko wyjątkowo (głównie w Ameryce), tam gdzie chodzi o lekkość. Przewodów żelaznych używa się obecnie jedynie do transmisji prądów słabych (telegrafy). Kable muszą mieć (w myśl przepisów) żyły miedziane.

Przepływowi prądu przez przewody towarzyszy wytwarzanie się ciepła Joule'a w ilości określonej prawem Joule'a. Ciepło to powoduje ogrzanie przewodów, przyczem temperatura rośnie dość dokładnie według wyprowadzonej poprzednio funkcji wykładniczej

$$\vartheta = \vartheta_0 + \tau_{\max} (1 - e^{-\frac{t}{T}}) = \vartheta_0 + \tau$$

Rys. 22 przedstawia n.p. przebieg w z r o s t u temperatury (τ) przewodu miedzianego gołego o przekroju $q = 6 \text{ m}^2$, $l = 5 \text{ m}$, przy przepływie prądu stałego $J = 60 \text{ A}$ (krzywa I) i $J = 30 \text{ A}$ (krzywa II). Przy przepływie 60 A, temperatura przewodu już po 7 minutach podchodzi do 56°C i podwyższa



Rys. 22. Krzywa ogrzania przewodników pod prądem.

się dalej już bardzo nieznacznie. Przy przepływie prądu 30 A, przyrost temperatury (τ) wynosi po 13 minutach zaledwie 13°C i już dalej nie wiele się zmienia. Temperatura przewodu będzie więc $\vartheta_0 + \tau$.

Dla praktyki szczególne znaczenie ma ustalenie temperatury końcowej (ϑ_k) do jakiej dojść może przewód pod prądem trwałym. Oczywiście zależy to, po za natężeniem prądu (J), opornością (R) i wymiarami przewodu, jeszcze od całego szeregu dalszych czynników, więc od stanu powierzchni (gołych przewodników), otoczenia (przewody w zamkniętych ubikacjach lub na wolnym powietrzu), rodzaju izolacji (przewodów izolowanych i kabli), sposobu ułożenia (przewody izolowane w rurach, kable w ziemi). Wynika stąd, że obliczenie oparte z konieczności na pewnych (nie zawsze i nie wszędzie spełnionych założeniach) może znacznie odbiegać od rzeczywistości (porównaj dalej wzory Kennelly'ego i Teichmüllera).

Przy założeniach, że oporność R ciepło właściwe c , współczynnik rozprószania ciepła λ i natężenie prądu J przepływającego przewodnik są stałe, otrzymaliśmy poprzednio (18) wzór

$$\tau_m = \frac{0.24 \cdot J^2 \cdot R}{\lambda \cdot s}$$

w którym τ_m oznacza maksymalną podwyżkę temperatury, jaką uzyskuje przewód przy przepływie prądu $J = \text{const}$ ponad temperaturę otoczenia ϑ_0 . Wzorowi temu możemy nadać także następujące formy:

$$\tau_m = \frac{0.24 \cdot R}{\lambda \cdot s} J^2 = k_1 \cdot J^2 = k_2 \cdot J^2 \cdot R = k_3 \cdot J^2 \vartheta \dots \dots \dots (27)$$

gdzie k_1 k_2 k_3 mogą być traktowane jako stałe współczynniki.

Ostatni wzór ($\tau_m = k_3 \cdot J^2 \vartheta$) zaleca n.p.A. Innhof ^{x)} także do obliczania drutów oporowych.

x) Bulletin des Schweiz. Elektrotech. Vereins Nr. 9, 1923.
 Czytaj także „Nomogram zależności między natężeniem prądu a temperaturą drutu opornikowego”. Greffkowitz, P.E. 1925, zeszyt 5, Str. 69.

Wzór ten $k_3 J^2$. \int wskazuje, że maksymalny przyrost temperatury T_{max} jest wprost proporcjonalny do kwadratu z natężenia prądu i zależy linjowo od oporu właściwego ρ .

Wstawiając we wzorze $T_m = \frac{0.24 \cdot R}{\lambda \cdot s} J^2$ i $s = d \pi l$ dla przewodu cylindrycznego, oraz $R = \frac{l}{q} \rho$, otrzymamy:

$$T_m = \frac{0.24 \cdot \frac{l}{q} \cdot \rho}{\lambda \cdot d \pi \cdot l} J^2 = \frac{0.24 \cdot \frac{l}{d^2 \pi} \rho}{\lambda \cdot d \pi \cdot l} J^2 = \frac{0.24 \cdot 4}{\lambda \cdot d^3 \pi^2} J^2$$

stąd

$$J = S_1 d^{3/2}, \text{ lub } J^2 = S_3 d^3 \dots \dots \dots (28)$$

$$J = S_2 q^{3/4}, \text{ lub } J^2 = S_4 q^{3/2} \dots \dots \dots (29)$$

We wzorach tych jest

$$S_1 = \sqrt{\frac{\pi^2}{4 \cdot 0.24} \frac{\lambda}{\rho} T_{max}}$$

$$S_2 = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{3/4} \cdot \sqrt{\frac{\pi^2}{4 \cdot 0.24} \frac{\lambda}{\rho} T_{max}}$$

$$S_3 = S_1^2,$$

$$S_4 = S_2^2$$

Przyjmując, że współczynniki S_1 i S_2 są dla danej nadwyżki temp. (T_m) stałe, widzimy, że obciążenie przewodu prądem (trwałym) J rośnie wolniej jak przekrój ($q^{3/4}$), a szybciej jak średnica ($d^{3/2}$).

Z poprzednich relacji wynikają następujące wzory Kenelly'ego ^{x)}

$$d = S_5 \cdot J^{2/3} \dots \dots \dots (30)$$

$$q = S_6 \cdot J^{4/3} \dots \dots \dots (31)$$

We wzorach tych jest

$$S_5 = \frac{1}{S_1^{2/3}} \quad S_6 = \frac{1}{S_2^{4/3}}$$

Z wzoru (30) widać, że średnica d przewodu rośnie wolniej jak obciążenie J , natomiast przekrój q rośnie szybciej niż J .

Teoretyczny ten wynik potwierdza doświadczenie, jak to wskazują krzywe obciążeń przewodów miedzianych, uwidocznione na str. 47. Krzywa dla $T_{max} \approx 30^\circ C$ odpowiada w tej tablicy obciążeniom dopuszczalnym według Przepisów Bezpieczeństwa, przyjętych także w Polsce (Tablica I).

^{x)}Electrical World, tom XIV, Str. 374 (1889).

Jest nader interesującym, że tensam drut o powierzchni matowej (ciemnej) znosi większe obciążenie prądem, aniżeli gdy ma powierzchnię świecąca. Wykazał to już Kenelly w cytowanej poprzednio pracy (Elect. World) skąd zaczerpnięte są następujące dane:

d	q	Podwyższenie temperatury							
		10°C		20°C		40°C		80°C	
średnica	przekr.	błysz.	czarna	błysz.	czarna	błysz.	czarna	błysz.	czarna
powierzchnia drutu		O b c i a ż e n i e w a m p e r a c h :							
m/m	m/m ²								
2	3.14	18	20	25	27	35	38	47	53
10	78.5	120	147	169	207	236	290	329	410
16	201	220	276	310	392	415	553	610	785
20	314	293	377	413	532	583	750	819	1070

Różnice ujawniają się wskutek tego, że ciała czarne promieniują ciepło intensywniej jak ciała błyszczące. Kennelly proponował nawet czernienie powierzchni drutów miedzianych (przy pomocy siarczku sodowego).

Dziś nie ma to znaczenia wobec autoratywnego ustalenia dopuszczalnych granic obciążenia przewodów gołych, izolowanych i kabli (Przepisy Bezpieczeństwa).

Normy przyjęte przez "Polski Komitet Elektrotechniczny" w "Przepisach Budowy i Ruchu Urządzeń elektrycznych prądu silnego z roku 1928 są uwidocznione w tablicach I (dla przewodów) i II (dla kabli).

W tablicy I podano także gęstość prądu, t.j. ilość amperów przypadającą na 1 m/m². Przewody o małym przekroju mają gęstość prądu dużą (od 15 Amp/m²). W przewodach o dużych przekrojach schodzi gęstość prądu prawie do 1 Amp/mm² !

Pochodzi to stąd, że przekrój rośnie w kwadracie ze średnicą, a powierzchnia chłodząca tylko w pierwszej potęgze ze średnicą.

Obciążenie kabli, podane w II tablicy zależy od ilości żył miedzianych kabla, a następnie od sposobu ułożenia kabla w ziemi, tudzież od napięcia (wpływ grubości izolacji).

Należy pamiętać, że kable ułożone na powietrzu znoszą m n i e j s z e obciążenia niż przy ułożeniu w ziemi (W ziemi mają lepsze warunki chłodzenia).

Przy układaniu w ziemi lub w powietrzu wielu kabli obok siebie należy się liczyć z wzajemnym ogrzewaniem się tychże, wskutek czego temperatura kabli może przybrać niebezpieczne wartości.

Zdarzały się pożary kabli, gdy układano je w większej liczbie obok siebie w powietrzu. (Tunele kablowe w elektrowniach).

Wzory Kennelly'ego używane były długie lata, bo aż do naszych czasów. W roku 1907 Teichmüller i Humann wykazali ^{x)} na podstawie badań przeprowadzonych przez siebie w laboratorium fabryki przewodów i kabli "Felten & Guilleaume" (Mühlheim a.R), że praktycznie uzyskanym temperaturom lepiej odpowiadają następujące wzory (Teichmüllera i Humanna) :

$$J^2 = c_1 d^2 + c_2 d^3 \dots\dots\dots(32)$$

$$J^2 = c_3 q + c_4 q^{3/2} \dots\dots\dots(33)$$

gdzie $c_1 c_2 c_3 c_4$ oznaczają współczynniki zależne od sposobu ułożenia przewodów.

W obecnych czasach jednakże miarodajne do wyznaczenia właściwego przekroju przewodu są Przepisy Bezpieczeństwa. W przepisach tych przekroje q są uszeregowane według norm handlowych, w sposób podany w tablicy I dla przewodów izolowanych i w tablicy II dla kabli.

Uwaga: Za podstawę do obliczenia tabl. I. wzięto przyrost $t_m = 20^\circ C$, przyjmując maksymalną temperaturę otoczenia $t_o = 30^\circ C$. Dla przewodów do $10m/m^2$, przyjęto ułożenie w rurkach, od $10m/m^2$ ułożenie na rolkach. Tablica stosuje się dla przewodów miedzianych izolowanych. Przewodniki miedziane gołe do $50m/m^2$ można obciążać także według tabl. I. Powyżej $50m/m^2$ mogą otrzymać obciążenie większe, takie jednakże, aby nie osłabiało wytrzymałości.

^{x)} E T Z 1907, str. 475.

TABLICA I.

Dopuszczalne trwałe obciążenia przewodów miedzianych izolowanych.

Według Polskich Przepisów Bezpieczeństwa.

Przekrój w m^2	Największe dopuszczalne obciążenie w amperach	Gęstość prądu w Amp/mm^2	Nominalny prąd bezpiecznika w Amp.
0.5	7.5	15	6
0.75	9	12	6
1	11	11	6
1.5	14	9.34	10
2.5	20	8	15
4	25	6.25	20
6	31	5.16	25
10	43	4.3	35
16	75	4.68	60
25	100	4	80
35	125	3.57	100
50	160	3.2	125
70	200	2.86	160
95	240	2.53	200
120	280	2.33	225
150	325	2.17	260
185	380	2.5	300
240	450	1.875	350
300	525	1.75	430
400	640	1.6	500
500	760	1.52	600
625	880	1.41	700
800	1050	1.31	850
1000	1250	1.25	1000

wodzą prądu (II na rys.18 i krzywa ogrzania wody na rys.19) wykazują, szczególnie w swych początkach, duże odstępstwo od przebiegu idealnego, zrozumiałe zresztą najzupełniej, gdyż ciepło wytwarza się w masach pod prądem, a do mas pozbawionych prądu dostaje się przewodzenie, przenoszenie i promien., po utworzeniu się spadków temperatury. - Należy przeto odróżnić ogrzewanie mas przewodzących prąd, od zespołów złożonych z mas przewodzących prąd i prądu pozbawionych.

Rozwinięte poprzednio zasady teorii ogrzania odnoszą się jedynie do przewodników pod prądem i to w zakresie do temperatur nie przekraczających 100°C . W tym zakresie zgodność między analizą teoretyczną a praktycznymi wynikami jest wystarczająca, mimo, że i w tym rejonie temperatur zarówno R jak i λ i c nie mają stałych wartości. Pochodzi to stąd, że zmiany tych spójczynników częściowo się kompensują, jak to wykazał prof. Ott z Karlsruhe ^{x)}.

W cewkach zawierających dużo zwoji pod prądem, wewnętrzna temperatura drutów jest znacznie wyższa niż zewnętrzna. Izolacja wewnątrz cewki może ulec nawet zwęgleniu w czasie, gdy zewnętrzne warstwy wykazują dopuszczalną temperaturę ^{xx)}.

x) Ott „Kritische Bemerkungen zur Erwärmungsgleichung unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von Wärmeabgabe und spezifischen Widerstand, sowie Inkomogenität des Körpers“ E.u.M. 1927, zeszyt 16, str.317.

xx) Vidmar, Die Transformatoren.

Czytaj także: Szilas, E.u.M. 1913, str.
Kopczyński, E.K.B. 1915, str.48.
Klein, E.u.M. 1915, str.217.
Gutt, Ball.S.E.V. 1919, str.40.
Grammisch, E.u.M. 1926, zeszyt 42.
Jabłoński, P.E. 1929, Nr.2. str.25.

11. Dopuszczalne obciążenie materiałów oporowych ze względu
na ciepło Joule'a.

Ze względu na dopuszczalne ogrzanie ciepłem Joule'a, dzielimy opory używane w technice na trzy główne grupy: Opory pomiarowe, opory techniczne, opory grzejne.

1. Opory pomiarowe (temperatura do 35°C). Przynależą tu Wzorce międzynarodowe-go oma (w postaci rurki szklanej z rtęcią o długości 106,3 cm, o przekroju 1 m/m², z odpowiednią armaturą), utrzymywane w czasie pomiaru stale w temperaturze topniejącego lodu (0°C).

Normalje (wzorce) oporowe, sporządzane obecnie prawie wyłącznie z manganinu i utrzymywane w czasie pomiaru stale w temperaturze 15°C (kąpiel naftowa chłodzona wodą).

Reostaty pomiarowe (z kołeczkami), sporządzane obecnie również z manganinu i chłodzone powietrzem. Obciążenie poszczególnych oporów nie powinno tu przekraczać wartości, przy których temperatura drutów oporowych przekracza przepisaną normę (zwykle 20°C).

Oporniki do woltomierzy, watomierzy i t.p. precyzyjne sporządza się również z manganinu, zwykle z innych stopów miedzi i niklu. Ogrzanie takich oporników nie powinno przekraczać 35°C.

Boczniki do amperomierzy precyzyjne wykonuje się obecnie przeważnie także z manganinu, zwykle z innych stopów miedzi i niklu. Ogrzanie boczników nie powinno przekraczać 35°C.

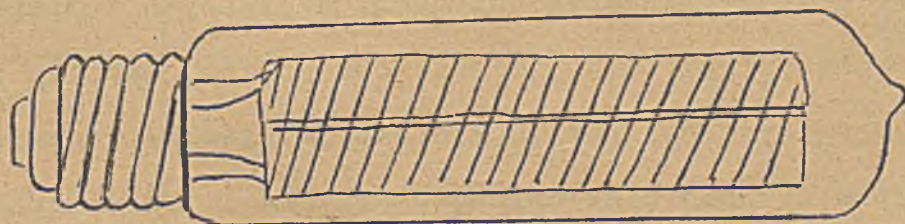
Dobry materiał na powyższe opory pomiarowe winien wykazywać stałość oporu, małą zależność od temperatury i - co szczególnie jest ważne przy pomiarach precyzyjnych - małą termoelektryczną SEM-czną w spójeniu z miedzią. Ten ostatni warunek zadecydował też o wyborze manganinu (84% Cu, 12% Mn, 4% Ni) jako najodpowiedniejszego materiału na opory pomiarowe (Termoelektryczna SEM-czna manganinu w spójeniu z miedzią wynosi około 2 μ V na stopień C gdy n.p. konstantan, stop 60% Cu i 40% Ni, wykazuje 40 μ V na stopień).

2. Opory techniczne (temperatura dopuszczalna do 250°C).

Irzynależą tu regulatory napięcia, rozruszniki, opornice stałe i t.p. W grupie tej dopuszcza się daleko wyższą temperaturę, bo od 100°C (opornice stałe pod prądem) do 200°C (opornice dorywczo pod prądem). Kontakty tych opornic nie powinny jednak ogrzewać się ponad 40°C. W opornicach chłodzonych olejem nie należy przekraczać temp. 80°C (ze względu na olej). W opornicach chłodzonych piaskiem (rzadko używanych) dopuszcza się temp. do 150°C.

Jako materiał oporowy wchodzi w grę w regulatorach napięcia i opornicach stałych (pracujących stale pod prądem) stopy miedzi z niklem z dodatkiem cynku ^x), manganu (nikelina, reotan, resistin i t.p.). Materiał oporowy winien wykazywać małą zależność od temperatury (α), dużą oporność właściwą (ρ) i możliwie małą oksydację w temp. do 250°C.

Przy budowie rozruszników zwraca się uwagę szczególnie na dużą oporność właściwą (ρ), przywiązując mniejszą wagę do zależności oporu od temperatury (α). Znajdują tu więc zastosowanie także stopy żelaza i niklu (Kruppin^{xx}) a nawet żeliwa w postaci płaskich, lanych, zygzakowato ukształtowanych elementów oporowych. Drutu żelaznego używa się na opornice tylko doraźnie, albowiem silnie oksyduje, rdzewieje i posiada dużą i z m i e n n ą zależność oporności od temperatury. ^{xxx}) Używa się jednak drutu żelaznego w t.zw. wariantach. (Drut z chemicznie czystego żelaza, umieszczony w bańkach szklanych, napełnionych wodorem, celem ułatwienia chłodzenia).



Rys. 24.

^x) Obecnie unika się stopów z cynkiem, gdyż te zmieniają z czasem opór.
^{xx}) Także i stopy zawierające żelazo są mało używane, bo rdzewieją i mają duży d.
^{xxx}) Drut żelazny winien być cynkowany.

3. Opory grzejne (temperatura 1000°C i wyżej do 3000°C).

Przynależą tu opory wszelkiego rodzaju elektrycznych urządzeń grzejnych (garnuszki elektr., kolby do lutowania, piece elektr. i t.d.).

Opory grzejne garnuszków elektr. kolb do lutowania, żelazek do prasowania i t.p. sporządza się ze stopu chromowo-niklowego (opory drutowe), względnie ze stopów platyny z rodem (opory w formie folji). Opory takie muszą wytrzymywać bez szkody i przy nieznacznej oksydacji temperaturę do 1000°C.

W elektrycznych piecykach pokojowych (do ogrzewania powietrza) w których temp. elementu grzejnego doprowadza się jedynie do czerwonego żaru, mają zastosowanie oprócz stopów chromowo-niklowych (ze względu na odporność na utlenianie), także stopy żelazo-niklowe (tańsze piece). Ponadto stosuje się tu, jakoteż dla elektr. kuchenek i pieców laboratoryjnych także inne (nie metaliczne) materiały oporowe jak k r y p t o l (mieszanka karborundum z gliną i grafitem), s i l u n d u m (węgiel karbidowany w parach krzemu). Materiały te znoszą temperatury około 1700°C, nadają się przeto także do pieców elektr. przemysłowych na temperatury powyżej 1000°C.

Dla temperatur do 1400°C ma zastosowanie w małych piecach (głównie labo-
rat) folja platynowa (piece Héraeusa), do 2000°C iryd, do 2500°C wolfram, do 3000°C grafit (w próżni).

Stopy miedzi z niklem (z dodatkami innych metali lub bez dodatków) nie nadają się na opory grzejne, albowiem oksydują w wyższych temperaturach, wskutek czego ulegają wnet przepaleniu. Zamieszczona poniżej tabelka podaje daty niektórych stopów, używanych na opory pomiarowe (manganin), techniczne (nikelina, reotan, resistin, kruppin, stal chromowo-niklowa i t.d.) i grzejne (pyrochrom, termochrom, chromin, cekas i t.d.). Konstantan używany jest do pirometrów (patrz dalej "Termometry elektryczne"). Stopów żelazo-niklowych i stali chromowo-niklowej używa się także na opory grzejne w tańszych grzejnikach.

Materiały oporowe.

Nazwa	Składniki w % wagowo	ρ	α średnio	Temp. ^o C topl.	Uwagi
Manganin	84 Cu, 12 Mn, 4 Ni,	0.43	± 0.00001	900	opory pomiarowe
Konstantan	60 Cu 40 Ni	0.5	-0.000005	1260	Opory techniczne Regulatory opornice stale pod prądem oraz rozruszniki
Nikelina	54 Cu, 26 Ni, 20 Zn	0.43	$+0.00023$	1230	
Reotan	Cu Ni Zn	0.48	-0.00023	1195	
Resistin	Cu Mn	0.5	$+0.00002$	900	
IaIa	58 Cu, 42 Ni,	0.5	$+0.00001$	1200	
A.W.40.	Cu Mn Ni	0.4	-0.00001		
A.W.50.	Cu Mn Ni	0.49	$+0.00001$		
A.W.60.	Cu Mn Ni	0.66	$+0.000106$		
Kruppin	Fe Ni	0.85	$+0.0007$	1475	tylko Rozruszniki
Stal.Chrom.nikl.	67 Fe, 33 Ni, + Cr	0.85	$+0.0009$	1450	
Żeliwo	Uwaga: Elementy opor. wrażliwe na wstrząśnienia.	0.8	$+0.007$ od $+0.015$ do	1350	
Drut żelazny	Fe (cynkowany).	$\frac{0.12}{0.14}$	0.0044	1600	
Cekas	Ni Fe Cr	± 0.05	$+0.00025$	1370	Opory grzejne $\gamma_{max} 900 \pm 1000^{\circ}C$ (stopy)
Chromnikel	Ni Cr	1.1	$+0.00025$	1400	
Chromin	85 Ni 15 Cr	0.85	$+0.0003$	1450	
Pyrochrom A	80 Ni 20 Cr	1.05			
Pyrochrom B.	85 Ni 15 Cr	0.87			
Thermochrom C.	65 Ni 20 Fe 15 Cr	1.1			
Nikel twardy	Ni	0.1	0.004	1440	
Grafit	C	~ 100	-0.0002 od -0.0009 do		
Platyna	Pt	0.0937	0.0023	1750	

Obliczenie wymiarów elementów oporowych.

Wymiary elementu oporowego (przekrój, długość) zależą od obciążenia prądem (J), oporu (R), powierzchni chłodzącej (s), dopuszczalnego przyrostu temperatury (τ_m), oraz warunków chłodzenia (spółczynnik rozproszenia λ). Przy obliczeniu przekroju q elementu oporowego należy uwzględnić warunki obciążenia: Obciążenie trwałe (opornice stałe pod prądem), obciążenie dorywcze (rozruszniki wyciągów), obciążenie krótkotrwałe (rozruszniki motorów).

Opornice stałe pod prądem uzyskują po pewnym czasie stałą temperaturę

$$\vartheta = \vartheta_0 + \tau_m$$

(ϑ_0 temperatura otoczenia, τ_m maksymalny przyrost temperatury). Według

(18) jest

$$\tau_m = \frac{k}{\lambda \cdot s} J^2 R$$

lub,

$$\underline{0 \cdot 24 \cdot J^2 \cdot R = \tau_m \cdot \lambda \cdot s} \dots \dots \dots (34)$$

(R opór elementu oporowego, λ współczynnik rozproszenia, s powierzchnia chłodząca, J prąd stale przepływający przez opór R). Lewa strona powyższego równania określa ciepło Joule'a produkowane w oporze R na sekundę, prawa, ilość ciepła rozpraszane przez powierzchnię s w tym samym czasie.

Opornice budujemy w praktyce z drutów lub taśm oporowych.

Dla drutu oporowego będzie

$$0 \cdot 24 \cdot J^2 \frac{l}{q} \cdot s = \tau_m \lambda \cdot l_m \cdot 100 \cdot d_{cm} \pi$$

$$0 \cdot 24 J^2 \frac{s}{\frac{d_{cm}^2 \pi}{4} \cdot 100} = \tau_m \lambda \cdot 100 \cdot d_{cm} \pi$$

$$d_{cm} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 0 \cdot 24 \cdot s \cdot J^2}{\pi^2 \cdot 10000 \cdot \lambda \cdot \tau_m}} = 0 \cdot 0213 \cdot \sqrt[3]{\frac{s \cdot J^2}{\lambda \cdot \tau_m}}$$

$$d_{cm} = 0 \cdot 0213 \sqrt[3]{\frac{s \cdot J^2}{\lambda \cdot \tau_m}} \dots \dots \dots (35)$$

Z wzoru tego widać, że im większe s tem grubszy drut wypada przy tych samych warunkach chłodzenia i jednakowym J i τ_m , lub że drut o średnicy d znosi tem mniejszy prąd im większa jest jego oporność właściwa ρ .

Dla taśm oporowych o szerokości b i grubości δ jest

$$s = 2(b + \delta) \cdot l, \text{ a } R = \frac{l}{b \cdot \delta} \rho. \text{ Napiszemy więc}$$

$$\frac{0 \cdot 24 J^2 l \cdot \rho}{b_{cm} \delta_{cm} \cdot 100} = \tau_m \cdot \lambda \cdot 2 (b + \delta) l_m \cdot 100$$

skąd $(b + \delta) b = \frac{0 \cdot 24 \cdot J^2 \cdot \rho}{20000 \cdot \delta \cdot \lambda \cdot \tau_m}$

W praktyce używa się taśm oporowych o małej grubości (δ) w stosunku do szerokości, można więc napisać

$$b^2 = \frac{0 \cdot 24 \cdot J^2 \cdot \rho}{20000 \cdot \delta \cdot \lambda \cdot \tau_m}, \text{ skąd}$$

$$b = \sqrt{\frac{0 \cdot 24 \cdot J^2 \cdot \rho}{20000 \cdot \delta \cdot \lambda \cdot \tau_m}} = 0 \cdot 00346 J \sqrt{\frac{\rho}{\delta \cdot \lambda \cdot \tau_m}}$$

$$b_{cm} = 0 \cdot 00346 J \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\delta \cdot \lambda \cdot \tau_m}} \dots \dots \dots (36)$$

We wzorze tym należy wstawić δ w cm, λ w kal kg na 1°C i 1cm^2 . Wartości współczynnika rozprószania λ , zależą od rodzaju materiału, temperatury i warunków chłodzenia.

W przybliżeniu, dla temperatury τ około 100°C można przyjąć:

Dla materiałów oporowych o oporności $\rho \cong 0 \cdot 5$, $\lambda = 0 \cdot 000150$,

dla materiałów oporowych o oporności $\rho \cong 1$, $\lambda = 0 \cdot 000250$,

dla miedzi jest $\lambda \cong 0 \cdot 0006 \div 0 \cdot 00077$,

dla żelaza jest $\lambda \cong 0 \cdot 0006$

Przykład. Obliczyć opornicę z kruppinu o $R = 2 \cdot 7 \Omega$, na prąd $J = 10 \text{ A}$, dla temperatury $\tau = 100^\circ\text{C}$.

Rozwiązanie. Przyjmując temperaturę otoczenia $\tau_0 = 20$, otrzymamy

$$\tau_m = \tau - \tau_0 = 100 - 20 = 80^\circ\text{C}. \text{ Przy wykonaniu opornicy z drutu i } \rho = 0 \cdot 85$$

dla kruppinu, wypadnie średnica drutu

$$d_{cm} = 0 \cdot 0213 \sqrt{\frac{0 \cdot 85 \cdot 10^2}{0 \cdot 000250 \cdot 80}} \cong 0 \cdot 35 \text{ cm} \cong 3 \cdot 5 \text{ mm}.$$

Długość drutu będzie

$$l = \frac{R \cdot q}{\rho} = \frac{2 \cdot 7 \cdot 3 \cdot 5^2 \cdot \pi}{0 \cdot 85 \cdot 4} = 30 \cdot 6 \text{ m}.$$

Wyprowadzone poprzednio wzory (35,36) na obliczenie średnicy drutu oporowego, względnie szerokości taśmy oporowej mają, małą wartość praktyczną, ze

względu na zależność współczynnika rozprószczenia λ od temperatury drutu ($\lambda = \lambda_0 + \tau_m$).

Próbowano je zastąpić innymi wzorami empirycznymi, przystosowanymi lepiej do praktycznie stosowanych temperatur.

Rziha, Seidener podają, n.p.w swym podręczniku "Starkstromtechnik" t.I. Str.497 wyd.V-te następujący wzór empiryczny:

$$J = \beta \cdot d \sqrt{d^2} = \beta \sqrt{d^5} = \beta \cdot d^{5/2} \dots \dots \dots (37)$$

gdz z (35) wypada $J = \beta \cdot d^{3/2} = \beta d^{1.5}$

Stałą β należy, według wymienionych autorów, przyjmować dla drutów oporowych o oporności $\rho = 0.48 + 0.5$ jak następuje:

Dla obciążenia trwałego (opornice stale pod prądem) $\beta = 3.5$,

dla obciążenia dorywczego (opornice dla wyciągów) $\beta = 6$,

dla obciążeń chwilowych (rozruszniki) $\beta = 8.5$,

dla rozruszników chłodzonych olejem lub piaskiem $\beta = 15.6$.

Obliczone według empirycznego wzoru (37) dopuszczalne natężenia prądu J dla materiałów oporowych o $\rho = 0.45$ uwidacznia tablica podana na str.59.

Wartości J dla innych materiałów należy obliczyć z relacji

$$\frac{J_1}{J_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \dots \dots \dots (38)$$

wypływającej z równości $0.24 \cdot J_1^2 R_1 = 0.24 \cdot J_2^2 R_2$

$$J_1^2 \frac{4l}{d^2 \pi} \rho_1 = J_2^2 \frac{4l}{d^2 \pi} \rho_2$$
$$J_1^2 \cdot \rho_1 = J_2^2 \cdot \rho_2 \dots \dots \dots (39)$$

Równość ta wyraża, że druty oporowe o jednakowych wymiarach geometrycznych mają rozpraszać jednakowe ilości ciepła na sekundę. Zatem im większa oporność ρ tem mniejsze musi być obciążenie drutu (J) przy tej samej temperaturze.

Przy jednakowych obciążeniach i temperaturach druty oporowe muszą mieć tym większą średnicę im większą mają oporność ρ .

Tablica I (Rziha - Seidener)

Obciążenie drutów oporowych (okrągłych) o oporności $\rho = 0,48$

d mm	q mm ²	Obciążenie stałe		Obciąż.dorywcze		Rozruszniki pow		Rozrusz.olej	
		J	J/q	J	J/q	J	J/q	J	J/q
0,1	0,0078	0,077	9,9	0,13	16,7	0,19	24,4	0,34	43,6
0,2	0,0314	0,24	7,6	0,41	13,4	0,58	18,8	1,0	31,8
0,3	0,0707	0,47	6,7	0,81	11,5	1,1	15,6	2,1	29,8
0,4	0,126	0,76	6,0	1,3	11,1	1,9	15,1	3,4	27,0
0,5	0,196	1,1	5,6	1,9	9,7	2,7	13,8	4,9	25,0
0,6	0,283	0,5	5,3	2,6	9,2	3,7	13,0	6,7	23,7
0,7	0,385	0,9	5,0	3,3	8,6	4,6	12,0	8,5	22,1
0,8	0,503	2,4	4,8	4,1	8,1	5,9	11,7	10,7	21,3
0,9	0,636	2,9	4,6	5,0	7,9	7,1	11,2	13,0	20,5
1,0	0,785	3,5	4,4	6,0	7,7	8,5	10,8	15,6	19,6
1,1	0,950	4,1	4,3	7,1	7,5	10,0	10,5	18,3	19,2
1,2	1,13	4,7	4,1	8,1	7,2	11,5	10,2	21,0	18,5
1,3	1,33	5,4	4,0	9,3	7,0	13,2	9,9	24,1	18,1
1,4	1,54	6,2	4,0	10,7	6,9	15,2	9,8	27,7	17,9
1,5	1,77	6,9	3,9	11,9	6,7	16,9	9,5	30,8	17,4
1,6	2,01	7,6	3,8	13,2	6,5	18,6	9,2	34,0	16,8
1,7	2,27	8,5	3,7	14,7	6,4	20,8	9,1	38,0	16,7
1,8	2,54	9,3	3,6	16,1	6,3	22,8	9,0	41,5	16,3
1,9	2,84	10,2	3,6	17,7	6,2	25,0	8,8	45,7	16,0
2,0	3,14	11,1	3,5	19,2	6,1	27,2	8,6	49,7	15,8
2,2	3,80	13,0	3,4	22,6	5,9	31,9	8,4	58,3	15,3
2,5	4,91	16,1	3,3	27,9	5,6	39,4	8,0	72,0	14,6
2,8	6,13	19,5	3,2	33,8	5,5	43,7	7,3	87,5	14,2
3,0	7,07	21,5	3,0	36,9	5,2	52,2	7,2	95,4	13,5
3,3	8,55	25,6	3,0	44,5	5,2	62,7	7,2	114	13,4
3,5	9,62	28,2	2,9	48,9	5,1	69,0	7,2	130	13,4

Obciążenia J podane w tablicy na str.59, ważne dla $\rho_1 = 0,48$ należy (wg 39) dla materiałów o innych opornościach (ρ_2) mnożyć

dla $\rho_2 =$	0,4	0,45	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,	1,1
przez $\sqrt{\frac{0,48}{\rho_2}} =$	1,095	1,032	0,98	0,895	0,83	0,775	0,73	0,692	0,66

Według powyższego drut reotanowy ($\rho = 0,48$) o średnicy 1 m/m można obciążyć (w opornicy stalowej pod prądem) natężeniem $J = 3,5$ A (Tablica), a drut cewkas ($\rho = 1$) o tej samej średnicy, prądem $J = 3,5 \cdot 0,692 = 2,42$ A.

Dobre wyniki praktyczne daje następujący wzór empiryczny Stäbleina ^{x)}, ważny dla drutów i taśm oporowych wolno rozpiętych w powietrzu

$$J^2 = \frac{q}{\rho_t} (a_t + b_t \cdot O) \dots \dots \dots (40)$$

J oznacza tu prąd w amp przepływających przez drut lub taśmę,

q przekrój drutu w m/m^2 ,

ρ_t oporność właściwą drutu o temperaturze t ,

O obwód drutu lub taśmy w m/m

a_t i b_t współczynniki zależne od temperatury, o wartościach uwidoczniionych w następującej tabliczce:

t	a_t	b_t	t	a_t	b_t
100	5	1,4	800	80	84
200	10	3,7	900	100	117
300	16	8	1000	123	158
400	24	14,5	1100	150	208
500	35	24	1200	181	268
600	48	38	1300	217	339
700	63	58			

^{x)} ETZ 1924, Str.495, zeszyt 20.

Przykłady zastosowania wzoru empirycznego Stäbleina.

a) Obliczyć prąd, który ogrzeje (na wolnym powietrzu) drut cewki o średnicy

$d = 1 \text{ mm}$ do 900°C ,

$$q = \frac{d^2 \pi}{4} = \frac{\pi}{4} = 0,785, \quad \int_{900} = 1,23, \quad 0 = d\pi = 3,14$$

$$J^2 = \frac{0,785}{1,23} (100 + 117,3 \cdot 1,4) = 298, \quad J = \sqrt{298} = 17,3 \text{ A}$$

(W tablicach fabrycznych podano $J = 17,42$)

b) Obliczyć prąd, który ogrzeje (na wolnym powietrzu) taśmę cewki o wymiarach

$1,5 \cdot 25 \text{ mm}$ do 500°C

$$q = 1,5 \cdot 25 = 37,5 \text{ mm}^2, \quad 0 = 2 (1,5 + 25) = 53 \text{ mm}, \quad \int_{500} = 1,18,$$

$$J^2 = \frac{37,5}{1,18} (35 + 24,53) = 43600, \quad J = \sqrt{43600} = 209 \text{ A}$$

Doświadczalnie stwierdził Stäblein $J = 200 \text{ A}$.

Kładąc we wzorze Stäbleina dla drutów $0 = d\pi$, otrzymamy

$$J^2 = \frac{d^2 \pi}{4 \cdot \int_t} a_t + \frac{d^2 \pi}{4 \cdot \int_t} b_t \cdot d\pi$$

$$J^2 = c_1 d^2 + c_2 d^3 \dots \dots \dots (41)$$

a więc wzór identyczny z empirycznym wzorem Teichmüllera i Humanna (32) podanym dla przewodów miedzianych. Dla $t = 100^\circ\text{C}$, $\int_{100} = 0,5$, będzie według wzoru Stäbleina

$$c_1 = \frac{\pi \cdot d_t}{4 \cdot \int_t} = \frac{3,14 \cdot 1,5}{4 \cdot 0,5} = 7,85, \quad c_2 = \frac{\pi^2 \cdot b_t}{4 \cdot \int_t} = \frac{9,87 \cdot 1,4}{4 \cdot 0,5} = 6,9$$

zatem dla drutu oporowego o $\int_{100} = 0,5$, $t = 100^\circ\text{C}$, będzie

$$J^2 = 7,85 \cdot d^2 + 6,9 \cdot d^3 \dots \dots \dots (42)$$

Z wzoru tego wypada (dla drutów wolno rozpiętych w powietrzu):

dla $d =$	0,5	1,	1,5	2,	2,5	3	3,5	m/mm
obciążenie $J =$	1,68	3,83	6,38	9,26	12,7	16	19,8	amp.

Wporównaniu z tablicą (Rziha Seidener) na str.59 wychodzą tu (ze wzoru Stäbleina) większe wartości dla cienkich drutów, a mniejsze dla grubszych drutów. Fabryki posiadają się tablicami w rodzaju podanej na str.59. Dany takich tablic ustala się doświadczalnie na odnośnych konstrukcjach opornic i rozruszn. Obciążenia oporów żeliwnych przyjmuje się $1,2 - 1,8 \text{ A/mm}^2$ przekroju elementu.

Obliczanie elementów grzejnych.

Opory grzejne oblicza się według mocy (P), jaką mają pobierać elementy grzejne, uwzględniając temperaturę, którą trzeba uzyskać dla zadowalniającego działania grzejnika.

Tak n.p. zwykle garnuszki elektr. 1-litrowe budowane są na moc $P \approx 500$ W. Moc żelazek do prasowania (2.5 kg) wynosi około 350 W. Kolby do lutowania (~ 1 kg) biorą około 200 W i t.d. Moc oblicza się ze skutku cieplnego, jaki grzejnik ma rozwijać (n.p. w garnuszkach elektr), lub ustala się doświadczalnie (kolby do lutowania, żelazka do prasowania i t.p.).

Przy danym napięciu U zasilania, jest $J = \frac{P}{U}$, $R = \frac{U}{J} = \frac{U^2}{P}$, a ponieważ $R = \frac{l}{q} \int$ przeto, przy danej oporności właściwej \int , można uzyskać jednakowy efekt termiczny przy różnych wartościach l i q, byle stosunek l/q odpowiadał powyższej relacji, czyli byle $\frac{l}{q} = \frac{R}{\int} = \frac{U^2}{P \cdot \int}$

Przekrój q, względnie grubość drutu grzejnego określamy z pomocą tablic fabrycznych lub wzoru Stäblaina (40), według którego:

$$q = \frac{J^2 \cdot \int_t}{a_t + b_t \cdot 0} \text{ m/m}^2 \dots\dots\dots(43)$$

a_t i b_t współczynniki, zależne od temperatury elementu grzejnego (t) mieści tabliczka na str. 60, 0 oznacza obwód drutu lub taśmy w m/m, \int_t oporność właściwą w temperaturze t materiału oporowego, J natężenie prądu, obliczone z wzoru $J = P/U$ w amp. Dla orientacji służyć może tabliczka na str. 63, mieszcząca dane fabryczne dotyczące drutu oporowego cekas ($\int \approx 1$).

Dla drutów grzejnych o innej oporności właściwej \int należy podane w tej tabliczce wartości J pomnożyć przez współczynnik obliczony według relacji

$$J_1^2 \int_1 = J_2^2 \int_2$$

(im większe \int tem mniejszy prąd potrzebny do uzyskania tejsamej temperatury).

W piecykach pokojowych z dopuszczalnym ciemnym żarem drutu oporowego, oblicza się q dla J w temperaturze $t = 500^\circ\text{C}$, dla garnuszków przyjmuje się temperaturę drutu oporowego $t = 700^\circ\text{C}$, dla żelazek do prasowania i płyt grzejnych $t = 800^\circ\text{C}$, dla kolb do lutowania $t = 900^\circ\text{C}$.

Dopuszczalne obciążenia drutu Cekaś przy stałym
odprowadzaniu ciepła w ilości $0,24 J^2 \cdot R$ na sekundę.

$$\xi \approx 1$$

d m/m	q m/m ²	r Ω Opór 1 m	metrów na 1 Ω przy 20°	Obciążenie (J) w amperach przy °C.					
				400	500	600	700	800	900
0,1	0,0079	127,3	0,0079	0,502	0,602	0,69	0,79	0,83	0,91
0,2	0,0314	31,8	0,0314	0,96	1,18	1,48	1,68	1,90	2,10
0,3	0,0706	14,2	0,0707	1,45	1,74	2,12	2,41	2,77	3,12
0,4	0,1257	7,96	0,126	2,10	2,56	3,03	3,57	4,03	4,41
0,5	0,1964	5,09	0,196	2,83	3,51	4,06	4,83	5,62	6,16
0,6	0,2827	3,54	0,283	3,60	4,52	5,24	6,02	7,16	8,15
0,7	0,3848	2,60	0,385	4,41	5,55	6,47	7,66	8,96	10,3
0,8	0,5026	1,99	0,503	5,28	6,56	7,76	9,18	10,08	12,57
0,9	0,6361	0,57	0,636	6,17	7,64	9,11	10,75	12,72	14,93
1,0	0,7854	1,27	0,785	7,15	8,76	10,35	12,43	14,76	17,42
1,1	0,9503	1,05	0,950	8,12	10,04	11,88	14,07	16,85	20,0
1,2	1,13	0,884	1,13	9,22	11,3	13,4	16,0	19,0	22,6
1,3	1,32	0,753	1,33	10,3	12,7	14,9	17,9	21,2	25,2
1,4	1,54	0,650	1,54	11,4	14,3	16,5	19,8	23,5	28,0
1,5	1,76	0,566	1,77	12,6	15,6	18,2	21,8	25,8	30,8
1,6	2,01	0,497	2,01	13,08	17,1	19,9	23,8	28,2	33,6
1,7	2,26	0,441	2,27	15,0	18,6	21,6	25,7	30,6	36,3
1,8	2,54	0,393	2,54	16,3	20,1	23,3	27,9	33,1	39,4
1,9	2,83	0,353	2,84	17,6	21,5	24,9	29,9	35,6	42,3
2,0	3,14	0,318	3,14	18,6	23,1	26,7	32,0	38,4	45,2
2,1	3,46	0,289	3,46	20,1	24,6	28,5	34,3	41,1	46,9
2,2	3,80	0,263	3,80	21,3	26,2	30,4	36,5	43,6	51,5
2,3	4,15	0,241	4,15	22,6	27,9	32,2	38,9	46,7	54,7
2,4	4,52	0,221	4,52	23,9	29,4	34,2	41,1	49,7	57,9
2,5	4,9	0,204	4,91	25,3	31,2	36,4	43,6	52,9	61,4
2,6	5,3	0,189	5,30	26,5	31,9	38,5	46,5	55,2	64,9
2,7	5,72	0,175	5,73	28,1	34,6	40,6	49,2	59,2	68,2
2,8	6,15	0,162	6,16	29,5	36,4	43,1	52,0	62,5	72,1
2,9	6,60	0,151	6,61	31,0	38,4	45,2	54,9	66,0	76,2
3,4	7,06	0,142	7,07	32,6	40,2	47,6	57,9	69,5	80,0

Przykład. Obliczyć opór grzejny dla żelazka do prasowania o mocy $P = 350 \text{ W}$.

$U = 110 \text{ V}$,

Rozwiązanie. $J = \frac{P}{U} = \frac{350}{110} = 3.18 \text{ A}$

W temperaturze 800°C , taki prąd znosi drut cekas o średnicy $d = 0.35 \text{ m/m}$ (z tablicy), czyli o przekroju $q = 0.0962 \text{ m}^2$. Opór takiego drutu w stanie zimnym (20°C) wynosi 10.4Ω na metr a w temp 800°C

$$W_{800} = W_{20} (1.063 + 0.000162 \cdot 800) \text{ (wzór fabryczny)}$$
$$= 10.4 (1.063 + 0.13) = 10.4 \cdot 1.196 = 12.45 \Omega/\text{m}.$$

$$R = \frac{U^2}{P} = \frac{110^2}{350} = \frac{12100}{350} = 34.6 \Omega,$$

zatem $l = \frac{34.6}{12.45} = 2.77 \text{ m}$, okragło 2.8 m

Bez uwzględnienia zmian oporu z temperaturą wypadłoby $l = \frac{34.6}{10.4} = \underline{3.3 \text{ m}}$, czyli około 18% więcej drutu.

Uwaga 1: Do żelazek stosuje się specjalny drut grzejny płaski. Drut grzejny nawija się na płytkach mikowych izolowanych miką od strony, która ma przewodzić ciepło, a miką z azbestem od strony uchwytu ręcznego żelazka. Całość (element grzejny) pomieszczona jest w osłonie z blachy żelaznej (pokazy).

Uwaga 2: W razie braku danych odnośnie do α drutu grzejnego można przyjąć długość l o 15% mniejszą od obliczonej dla $t = 20^\circ\text{C}$.

W powyższym przykładzie wypadłoby w ten sposób n.p.

$$3.3 - 3.3 \frac{15}{100} = 3.3 - 0.495 \approx 2.8 \text{ m}.$$

Przykład 2. Obliczyć grzejnik garnuszka elektrycznego objętości $3/4 \text{ l}$, 110 V

Moc garnuszka $P = 385 \text{ W}$ (patrz Przykład 1. na str.19), zatem $J = \frac{P}{U} = \frac{385}{110} = 3.5 \text{ A}$

Stosując drut chronin ($\rho = 0.85$) obliczamy

$$J_1^2 \rho_1 = J_2^2 \rho_2, \quad 3.5 \cdot 0.85 = J^2 \cdot 1, \quad J = 3.5 \sqrt{\frac{0.85}{1}} = 3.5 \cdot 0.92 = 3.22 \text{ A}$$

Dla $J = 3.22 \text{ A}$ i $t = 700^\circ\text{C}$ wypada (z tablicy na str.63) drut cekas o średnicy $d = 0.4 \text{ m/m}$. Drut chronin o tej samej średnicy (d) uzyska tę temperaturę 700°C przy prądzie większym (3.5 A), bo ma mniejszą oporność właściwą (ρ). Zatem

d chroninu = 0.4 m/m (nieco za gruby). Dla chroninu jest $r = \frac{1}{0.1257} \cdot 0.8 \approx 6.36 \Omega$

(opór jednego metra). $R = \frac{l}{q} \rho = \frac{U}{J} = \frac{110}{3.5} \approx 31.5 \Omega$, zatem $l = \frac{31.5}{6.36} = 4.95 \text{ m}$.

Uwaga: Tak długi drut nie znajdzie pomieszczenia, trzeba więc będzie wybrać drut cieńszy i dopuścić wyższą temperaturę, lub wybrać drut o większej oporności (Cekas 0.35 m/m będzie tu odpowiedni, długość jego wyniesie tylko $\frac{11.5}{10.4} = 3 \text{ m}$ w stanie zimnym, względnie $\sim 2.5 \text{ m}$ w stanie gorącym, ok. 800°C).

12. Dopuszczalne obciążenia maszyn i transformatorów ze względu
na ciepło Joule'a.

Poszczególne części maszyn i transformatorów (a także różnych przyrządów) ulegają ogrzaniu, bądź to wskutek termicznego działania prądu przepływającego te części (ciepło Joule'a) lub innych działań elektrotermicznych (wyładowania iskrowe, ciepło histerezy i t.p.), bądź też wskutek tego, że części te otrzymują ciepło z otoczenia przez przewodzenie, przenoszenie i promieniowanie. Tak n.p. na rys.18 (str.39) krzywa I okazuje wzrost temperatury uzwojenia twornika Gramme'a, zaś krzywa II wzrost temperatury żelaza twornika w pewnym oddaleniu od tego uzwojenia. Obie te krzywe różnią się zasadniczo głównie początkowym przebiegiem. Krzywa I odpowiada prawie dokładnie funkcji:

$$\tau = \tau_m (1 - e^{-\frac{t}{T}})$$

Krzywa II nie stosuje się do tej funkcji, wyprowadzonej zresztą dla przewodnika pod prądem, a nie dla przewodnika ogrzewanego przez otoczenie.

W maszynach elektrycznych powstanie ciepła powodują:

- a) Przepływ prądów przez opory (ciepło Joule'a).
- b) Prądy wirowe (Ciepło Joule'a).
- c) Przemagnesowanie blach żelaznych. (Ciepło histerezy).
- d) Iskrzenie (na kolektorach, pierścieniach).
- e) Tarcie (w łożyskach, na kolektorach, pierścieniach).

Działania te mogą spowodować niebezpieczne wzrosty temperatury na poszczególnych częściach maszyn, względnie transformatorów.

W myśl obowiązujących przepisów bezpieczeństwa dop. podwyżki temperatury τ_m , względnie temperatury graniczne \mathcal{N}_g uzwojonych części maszyn, transformatorów i aparatów elektrycznych nie mogą przekraczać następujących maksymalnych wartości, podanych przez "Związek Elektrotechników Niemieckich" ("Przepisy i Normy" przestrzegane także w Polsce).

<u>I. Materiały włókniste nienasycone masą izolacyjną,</u> więc bawełna, jedwab, papier	temp.	maksymal. przyrost
	ϑ	T_m
a) Uzwojenia kadłubowe w żłobkach prądu zmiennego	75°C	40°C
b) Wszelkie inne uzwojenia z wyjątkiem gołych (VI)	85°C	50°C
<u>II. Materiały włókniste nasycone masą izolacyjną,</u> tężejąca i wysychająca		
a) Uzwojenie kadłubowe w żłobkach prądu zmiennego	85°C	50°C
b) Wszelkie inne uzwojenia z wyjątkiem gołych (VI)	95°C	60°C
<u>III. Materiały włókniste w masie zalewnej</u>	95°C	60°C
<u>IV. Przewodniki emaljowane</u>	95°C	60°C
<u>V. Wyroby z miki i azbestu</u>	115°C	80°C
<u>VI. Jednowarstwowe gołe uzwojenia, przełożone papierem</u>	100°C	65°C
<u>VII. Kolektor i pierścienie ślizgowe</u>	95°C	60°C
<u>VIII. Łożyska</u>	80°C	45°C

Przy konstrukcji części składowych maszyn i aparatów elektrycznych trzeba uwzględnić ogrzanie i obliczyć maksymalny przyrost temperatury spowodowany przemianami innych form energii na ciepło.

Odnośnie do ciepła Joule'a i elementów przewodzących prąd, obowiązuje tu wzór (34), podany poprzednio dla oporów w równowadze termicznej:

$$0.24 \cdot J^2 \cdot R = T_m \cdot A \cdot s$$

który odnośnie do części maszyn i aparatów wypisujemy w postaci

$$P_g = a \cdot s \cdot T \dots \dots \dots (44)$$

wyrażając przez P_g moc równoważną ciepłu, wytwarzanemu w sekundzie w danej części maszyny i rozpraszaneemu przez tę część w otoczenie.

s oznacza powierzchnię chłodzącą w cm^2

a współczynnik chłodzenia, wyrażający ile watów na stopień rozprasza w otoczenie 1 cm^2 powierzchni s .

T podwyżka temperatury w °C, ustalonej w równowadze termicznej.

Dla obliczenia τ , kładziemy

$$\tau = \frac{1}{a} \cdot \frac{P_B}{s} = c \frac{P_B}{s} \dots \dots \dots (45)$$

c oznacza tu nadwyżkę temperatury, jakąby cewka osiągnęła (rachunkowo), gdyby rozpraszała 1 W na 1 cm² przy nadwyżce temp τ .

Wartości c zależą od τ i warunków chłodzenia. Dla cewek chłodzonych powietrzem, bez sztucznej wentylacji, znaleziono doświadczalnie (wartości średnie):

s/P _B	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	cm ² /wata
τ	62	55	49	45	42	38	35	33	31	28	°C
c	930	1100	1225	1350	1470	1520	1575	1650	1705	1680	

Dla dopuszczalnej nadwyżki temperatury $\tau_{max} = 50^\circ\text{C}$ wypada przy leniwem chłodzeniu powietrzem c = 1250, przy bardzo intensywnem chłodzeniu c = 600.

Powierzchnia chłodząca s musi więc wynosić przy $\tau_{max} = 50^\circ\text{C}$

$$\underline{25 \div 12 \text{ cm}^2 \text{ na wata (strat cieplnych)}}$$

zależnie od warunków chłodzenia.

Przykład: Cewka z izolowanego drutu miedzianego, impregnowanego, chłodzona powietrzem, ma opór w stanie ciepłym R = 50 Ω przy prądzie J = 2 A, s = 4000 cm²

Obliczyć temperaturę cewki, gdy temperatura otoczenia $\tau_0 = 20^\circ\text{C}$.

$$\frac{s}{P_B} = \frac{4000}{4.50} = \frac{4000}{200} = 20 \text{ cm}^2/\text{wat}, \text{ zatem } \tau = 55^\circ\text{C}$$

Temperatura cewki $\tau = \tau + \tau_0 = 55^\circ + 20^\circ = 75^\circ$, (c = 1100). Cewka nie dosięga jeszcze max. granic ogrzania ($\tau_g = 95^\circ\text{C}$, $\tau_m = 60$).

13. Grzejniki elektryczne.

Spożytkowanie ciepła Joule'a dokonuje się w różnorodnych grzejnikach, żelazkach do prasowania, piecykach do ogrzewania powietrza, piecach metalurgicznych i termochemicznych urządzeniach do szwajdowania metali i t.p.

W urządzeniach tych osiągamy różne temperatury na powierzchni grzejnej przyrządu, względnie wewnątrz pieca:

- 40°C poduszki elektryczne, grzejniki do ogrzewania łóżek dla chorych, wylęgarnie elektryczne dla drobiu, (Temperatura drutu oporowego około 60°C)
- 70°C piecyki elektr. do ogrzewania mieszkań (temperatura elementu oporowego w piecykach żarowych około 500°C).
- 100°C garnuszki do grzania wody, aparaty elektr. do suszenia i t.p., (temperaturę drutu oporowego liczyć na 700°C).
- 200°C żelazka do prasowania, (temp. drutu oporowego liczyć na 800°C).
- 250° + 300° kolby do lutowania (temp. drutu oporowego liczyć na 900°C).
- 800° + 1000° podgrzewacze do nitów (grzejniki liczyć na ~1500°C).
- 900° + 1300° piece do hartowania (grzejniki liczyć na ~1700°C).
- 1400° - 1500° aparaty do szwajcowania, oporowe piece elektrometalurgiczne łukowe i aparaty do szwejsowania łukowe (temp. łuku 3500°C).

Urządzenia grzejne dla niskiej i średniej temperatury (do 300°) utrzymują podane temperatury, gdy niema przeszkód w normalnym rozpraszaniu ciepła.

Więc garnuszki elektr. muszą być napełnione wodą, poduszek elektr. nie należy obkładać szczelnie pościelą, żelazkami elektr. trzeba prasować. Gdy uniemożliwimy lub ograniczymy rozpraszanie ciepła, wystąpi oczywiście podwyższenie temperatury grzejnika, a tem samym i elementu grzejnego, mogąc spowodować jego zniszczenie. Z tego względu, oraz z uwagi na to, że element grzejny osiąga w urządzeniach do grzania (z wyjątkiem poduszek elektr.) temp. kilkuset stopni, należy elementy grzejne sporządzać z materiałów, znoszących trwale temperaturę 600° - 1000°C i nie oksydujących zbyt w tej temperaturze. (Nikiel, stopy niklu z chromem. W pewnych wypadkach/piece do hartow./stosuje się czyste żel)

Elementy grzejne dla urządzeń elektr. na średnio wysoką temperaturę (około 700°C) wykonywane są obecnie w następujących systemach.

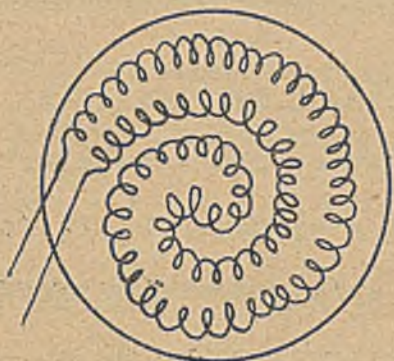
1. Element grzejny z drutu oporowego na micy.



Rys. 25.

Na cienkich płytkach z miki nawija się drut oporowy, układając go w naciętych z boku karbach (rys. 25). Końce drutu połączone są z dwiema blaszkami kontaktowymi. System ten ma tę zaletę, że da się łatwo naprawić w razie przepalenia się drutu.

2. Drut oporowy ułożony wewnątrz masy ogniotrwałej.



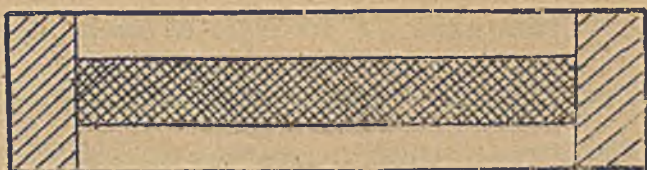
Rys. 26.

Duże wzięcie mają elementy grzejne z ułożonym wewnątrz masy ogniotrwałej (mieszanka azbestu z szamotą) drutem oporowym. Drut oporowy w postaci spirali układa się zwykle albo luźno w kanałach albo też zalepia masą (rys. 26).

Jako materiał oporowy wchodzi w obu powyższych systemach wyłącznie stopy chromo-niklowe (ze względu na to, że znoszą temperatury do 900° bez zbytnej oksydacji).

3. Element grzejny wykonany jako nalot metaliczny na micy

(System Prometheus).



Rys. 27.

Na cienkiej płytce mikowej (rys. 27) maluje się paski roztworem związków platyny, irydu poczem wyżarza się całą płytkę, otrzymując cieniutką warstewkę metaliczną (folję) o grubości

od $1/3000$ do $1/10000$ m/m! Warstewka taka ma (z powodu małej grubości) duży opór omowy i znosi wprost nieprawdopodobne gęstości prądu. Tak n.p. płytka z miki o metalicznej warstewce 20 m/m szerokości $1/4000$ m/m grubości i 10 cm dłu-

gości ma opór około 15Ω i znosi prąd $J = 3\text{ A}$, t.j.gęstość prądu $\sigma = 600\text{ Amp}$ na m^2 .Przytem folja taka nie oksyduje (platyna,iryd) i wytrzymuje temperaturę do 1000°C i wyżej.

W dzisiejszym stanie rozwoju,elementy systemu "Prometheus" (film metalowy) można uważać za najtrwalsze.Zajmują one najmniej miejsca i są najlżejsze,co przy niektórych urządzeniach grzejnych ma ważne znaczenie (garnuszki, żelazka do prasowania i t.p.).Elementy grzejne w formie folji metalowej namice są jednak najdroższe.

4.Elementy grzejne na temp.powyżej 1000°C trzeba sporządzać ze specjalnych materjałów [krytol,silundum,platyna,iryd,grafit (w próżni)],także czyste żelazo.

5.Specjalne elektrody kotłów parowych ogrzewanych elektrycznie.

W ostatnich latach weszły w użycie kotły parowe ogrzewane elektrycznie. Prąd o niskim,a w ostatnich latach także nawet o wysokim napięciu,obecnie do 15000 V , doprowadza się w takich kotłach do specjalnie ukształtowanych elektrod,zanurzonych w kotle i odizolowanych elektrycznie od ścian.Izolacja ta musi równocześnie dostatecznie uszczelniać ze względu na ciśnienie pary w kotle.Obecnie buduje się takie kotły dla napięć aż do 15000 V i mocy do 2500 kW (Bliższe szczegóły patrz str.282 i dalsze "Elektro-Wärmeverwertung",Kratonchwil,wyd.2-gie).

Oczywiście kotły elektryczne mogą mieć zastosowanie tylko tam,gdzieenerg. elektryczna jest tania (grosze za kWh).

Poza powyżej podanymi systemami elementó grzejnych był w użyciu jeszcze cały szereg innych,jak system Parvillée (francuski), w którym element grzejny sporządzony jest z mieszaniny kwarcu,kaolinu i proszku niklowego w formie sztab prasowanych i następnie wyżarzonych w temp. 1000°C .System ten używany był głównie w piecykach do ogrzewania mieszkań.

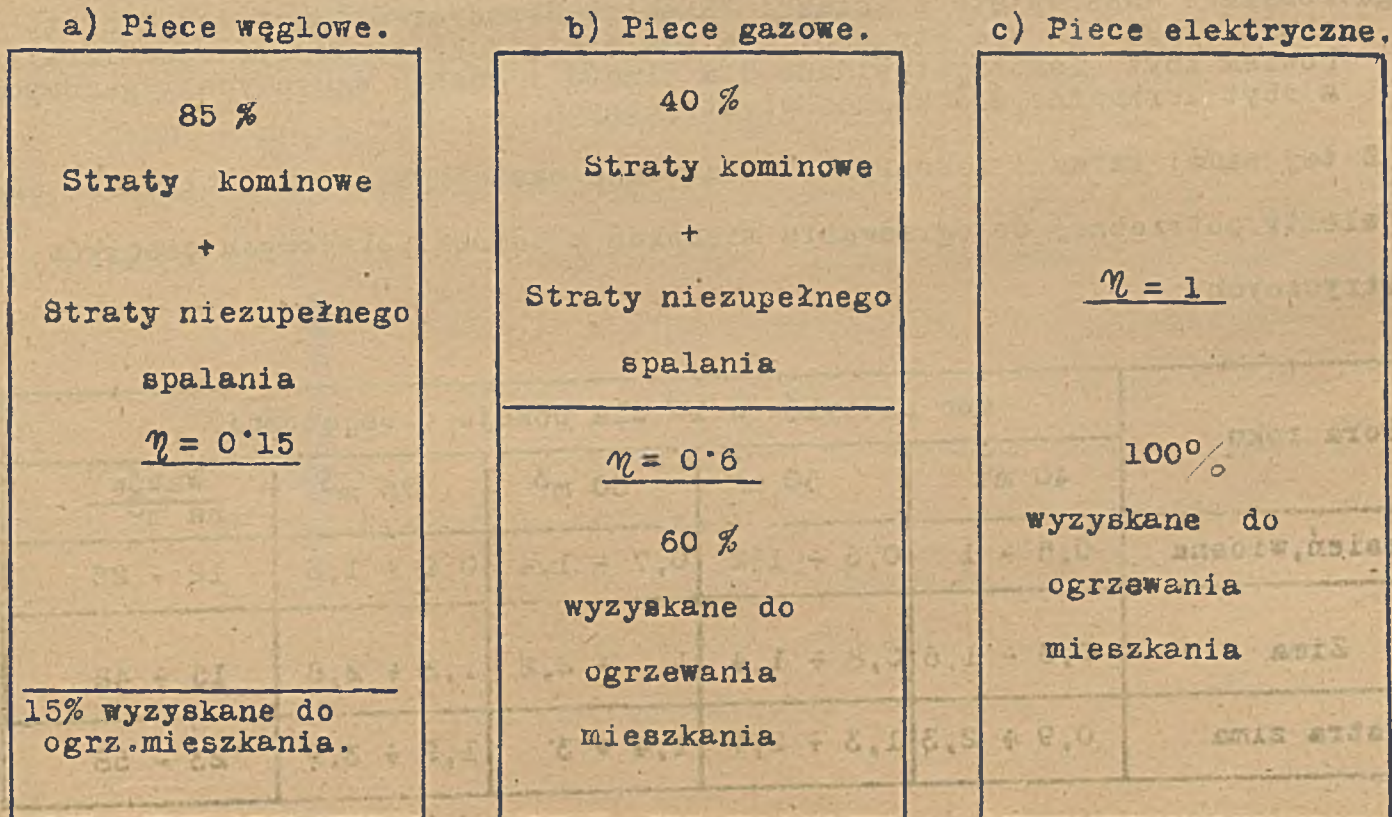
W piecykach do ogrzewania mieszkań i w urządzeniach leczniczych do nagrzewania używa się także żarówek węglowych jako źródła ciepła.Żarówka węglowa 16-owa dostarcza w sekundzie około $16.3 \cdot 5.0 \cdot 24 \approx 13.5$ kal gram, ciepła.

Sprawność grzejników.

Przy obliczaniu wydajności cieplnej grzejników należy uwzględnić sprawność urządzenia grzejnego (η). W elementach grzejnych oporowych zamienia się wprawdzie cała doprowadzana energia elektr. na ciepło, ogólnie jednak nie całe ciepło zostaje spożytkowane, z powodu rozpraszania ciepła w otoczenie.

Sprawność dobrych garnuszków elektr. dochodzi do $\eta = 0.85$, płyt grzejnych $\eta = 0.7$, pieców elektr. do celów metalurgicznych, termicznych i t.p. dochodzi do $\eta = 0.7$. Piecyki pokojowe mają oczywiście $\eta = 1$, rozpraszają bowiem całą, wytworzoną ilość ciepła w otoczenie. Dobroć żelazek do prasowania określa nie η , tylko utrzymanie potrzebnej do prasowania temperatury przy minimum mocy, oraz wytrzymałość termiczna przy stałym zasilaniu prądem.

Jak widać sprawność grzejników elektr. jest znacznie większa od sprawności innych urządzeń grzejnych. Okazują to poglądowo schematy a, b, c na rys. 28 (piece pokojowe) i c, d, f, na rys. 29 (kuchnie do gotowania).



Rys. 28. Piece do ogrzewania mieszkań.

a) Kuchnia węglowa.	b) Kuchnia gazowa.	c) Kuchnia elektryczna
15% Strat promien. blatu kuchennego	5% Straty promien.	5% Straty promien.
40 % Straty kominowe i niezupełnego spalania	50 % Straty wskutek niezupełnego spalania $\eta = 0.45$	95 % wyzyskane do gotowania przy regulacji ciepła
35 % Strat z powodu braku regulacji $\eta = 0.1$	45 % ciepło uzyskane do gotowania	$\eta = 0.95$
10% ciepło wyzyskane do gotowania		

Rys.29.Kuchnie do gotowania.

Uwaga: Powyższe dane, wyjęte z książki "Elektro-Wärmeverwertung" Inż. R. Kratochwil'a, 1927 (2 wyd. Str. 233), są zdaje się dość tendencyjne, zawierają bowiem zbyt niekorzystne dane dla pieców i kuchen węglowych i gazowych, a zbyt korzystne dla kuchen elektrycznych.

Z tej samej książki zaczerpnięte są także następujące dane, dotyczące energii elektr. potrzebnej do ogrzewania mieszkań z pomocą pokojowych piecyków elektrycznych.

Pora roku	Moc piecyków w kW dla pokoju o objętości:				
	40 m ³	50 m ³	60 m ³	75 m ³	Watów na m ³
Jesień, wiosna	0,5 ÷ 1	0,6 ÷ 1,2	0,7 ÷ 1,4	0,9 ÷ 1,8	12 ÷ 26
Zima	0,6 ÷ 1,6	0,8 ÷ 1,4	1, ÷ 2,2	1,3 ÷ 2,8	15 ÷ 42
Ostra zima	0,9 ÷ 2,3	1,3 ÷ 2,7	1,4 ÷ 3	1,9 ÷ 3,9	23 - 58

Wadą elektr. piecyków jest to, że akumulują one tylko małe ilości ciepła (odmiennie jak piece kaflowe), wskutek czego grzeją tak długo, jak długo są pod prądem.

(Każdy pokojowy piecyk elektryczny winien posiadać regulację (zwykle przez wyłączenie z prądu części elementów grzejnych).

Wpływ napięcia na wydajność cieplną grzejnika.

W myśl (3) wydajność cieplna grzejnika jest proporcjonalna do kwadratu napięcia, czynnego na końcówkach oporu grzejnego. Należy przeto grzejniki dostosowywać ściśle do napięć sieci. Załączenie grzejnika o napięciu nominalnym U_n na napięcie użytkowe U_u powoduje zmianę wydajności cieplnej w stosunku

$$\frac{U_{\text{uzytkowe}}^2}{U_{\text{nominalne}}^2} \dots\dots\dots (46)$$

Tak n.p.gdy grzejnik o napięciu nominalnym $U_n = 110V$ załączymy na napięcie użytkowe $U_u = 100V$, wydajność cieplna przy 100 V wynosić będzie tylko $\frac{U_u^2}{U_n^2} = \frac{100^2}{110^2} = \frac{10000}{12100} = 0.827$, czyli około 83% nominalnej.

Odwrotnie, grzejnik o napięciu nominalnym $U_n = 110 V$, załączony na napięciu użytkowe $U_u = 120$, osiągnie wydajność $\frac{U_u^2}{U_n^2} = \frac{120^2}{110^2} = \frac{14400}{12100} = 1.19$, czyli o 9% wyższą od nominalnej.

W grzejnikach o małych wymiarach elementów grzejnych następują trudności w umieszczeniu drutu oporowego. Konieczność zmniejszenia przekroju drutu (celem zmniejszenia jego długości) może łatwo doprowadzić do konstrukcyj w których drut grzejny przepala się po krótkim czasie normalnego użycia (wpływ oksydacji drutu rosnącej w miarę podwyższania temperatury).^{x)}

Należy więc unikać przegrzania elementów, szczególnie przez załączenie grzejnika pod prąd przy ograniczonym rozpraszaniu ciepła (garnuszki elektr. bez wody, żelazka nie prasujące, poduszki opakowane izolatorami, ciepłą pościelą i t.p.). Także załączanie grzejnika na napięcie wyższe od nominalnego spowodować może przegrzanie, więc uszkodzenie grzejnika.

^{x)}Bulletin des Schweizerisch. Elektrot. Vereines, Jahrgang 1917, Heft Nr. 1 "Der gegenwärtige Stand der Technik der elektr. Kochapparate".
ETZ. 1927, str. 230 i 317 "Vergleichende Untersuchungen über Oxydation von Chromnickellegierungen bei hohen Temperaturen, Rohn.

14. Bezpieczniki.

W celu zabezpieczenia źródeł prądu, odbiorników i przewodów od szkodliwych działań termicznych zbyt dużego prądu, włączamy na początku obwodu krótkie przewodniki topliwe (stopki) w odpowiednich oprawach, zwanych bezpiecznikami.

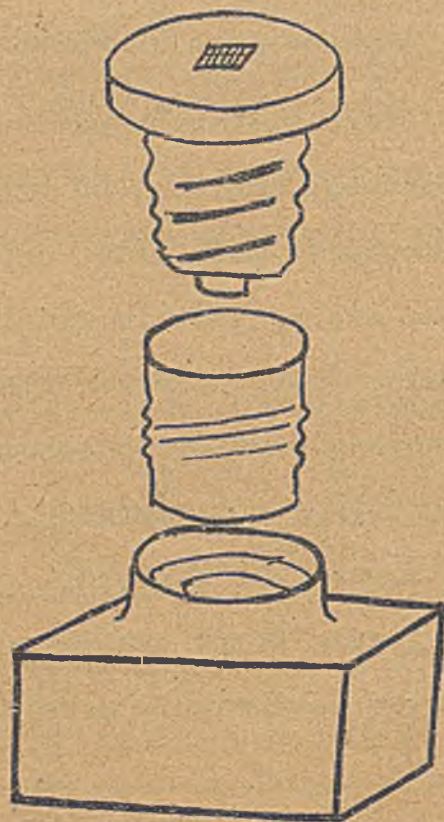
Od czasu pierwszego podstawowego patentu Edisona w roku 1880, rozpowszechniły się bezpieczniki w niezliczonych ilościach i w licznych odmianach, stanowiąc obecnie nieodzowną część składową instalacji prądu silnego.

Bezpiecznik składa się z oprawy i stopki. Zależnie od miejsca umieszczenia bezpiecznika (wnętrze budynku, wolne powietrze), tudzież stosowne do rodzaju instalacji (urządzenia niskiego i wysokiego napięcia), oprawa bezpiecznika tudzież i stopka posiada różną budowę. Na rys. 30 i 31 przedstawione są n.p. bezpieczniki instalacji niskiego napięcia paskowe względnie ze stopkami w formie korków do wkręcania. Rys. 32 przedstawia bezpieczniki niskiego napięcia ze stopkami rurowymi.



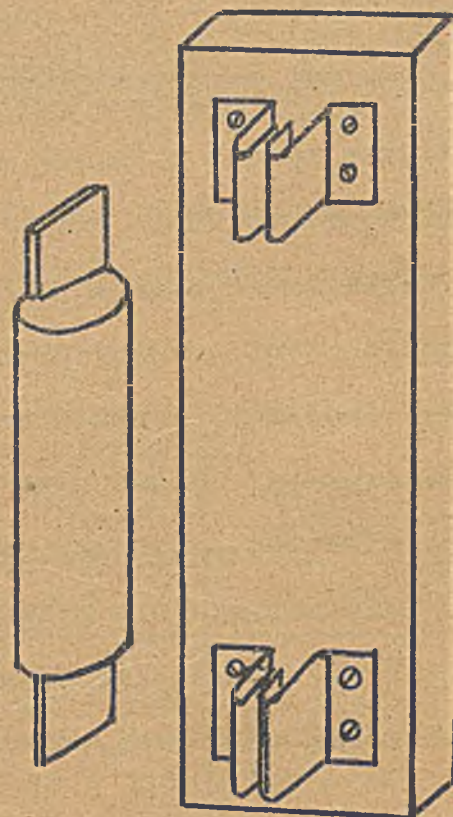
Rys. 30

Bezpiecznik paskowy



Rys. 31.

Bezpiecznik korkowy



Rys. 32.

Bezpiecznik rurowy

Oprawa bezpiecznika, sporządzona zawsze z materiału ogniotrwałego, (zwykle porcelana) zawiera dwa zaciski do doprowadzenia przewodów, tudzież dwa uchwyty kontaktowe do ujęcia stopki, której drucik topikowy łączy metalicznie owe dwa zaciski bezpiecznika. Stopka, to element topikowy o wymiarach dostosowanych do natężenia prądu, przy którym ma się stopić. Element topikowy umieszczony jest albo wprost na wolnym powietrzu (stopki paskowe osłonięte przykrywą), lub też wewnątrz korka porcelanowego, w otoczeniu piasku lub azbestu (korki bezpiecznikowe).

Bezpieczniki i stopki fabrykuje się dla natężeń od ułamka ampera (bezpieczniki dla woltomierzy) aż do kilkuset amperów. Stopki na wielkie natężenia prądu winny^{być} w zasadzie paskowe, gdyż bezpieczniki z korkami na duże prądy rozgrzewają się silnie i pękają (Opory stykowe).

Dobry bezpiecznik korkowy winien być tak skonstruowany, aby przy topieniu się drutu topikowego (w stopce) uniemożliwiał wytworzenie się łuku elektr., między kontaktami bezpiecznika. Wysoka temperatura łuku powoduje bowiem zupełne zniszczenie bezpiecznika. Ponadto drut topikowy w korkowych bezpiecznikach winien być tak wbudowany, aby podczas spalania względnie topienia się nie wydzielał na zewnątrz płomienia (Stichflamme X)).

Bezpieczników, nie wolno umieszczać w ubikacjach zawierających łatwopalny materiał (pył mączny, drzewny, pary benzyny, proch strzelniczy, i t.p.).

Korki nowoczesnych bezpieczników utrzymują kabłąki widoczne z wierzchu i wypadające do okienka w razie przepalania się drutu topikowego.

Wytyczne do ustalenia wymiaru drutu topikowego.

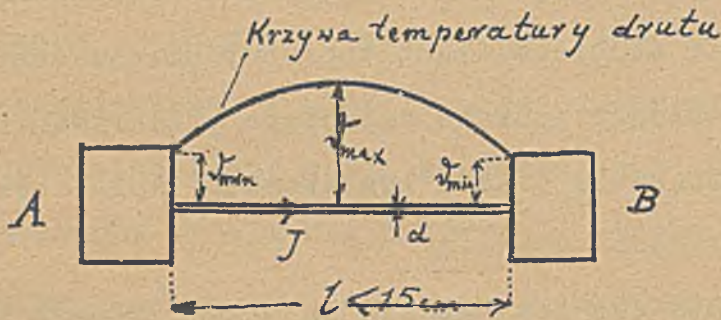
a) Wpływ długości elementu topikowego i mocy kontaktów na prąd topienia.

Między dwoma metalowymi kontaktami AB (rys. 33) poddany jest działaniu prądu J drut topikowy o jednostajnym przekroju. (Doświadczenie: W środkowej części drut świeci najjaśniej, przy końcach świeci ciemniej).

Doświadczalnie stwierdzamy, że przy długościach drutu topikowego mniejszych

X) Czytaj ETZ 1908, zeszyt 35 "Reparierte Schmelzstöpsel, Klement i Perls."

od około 15 cm i dużej masie kontaktów, AB, rozkład temperatur na drucie topiko-

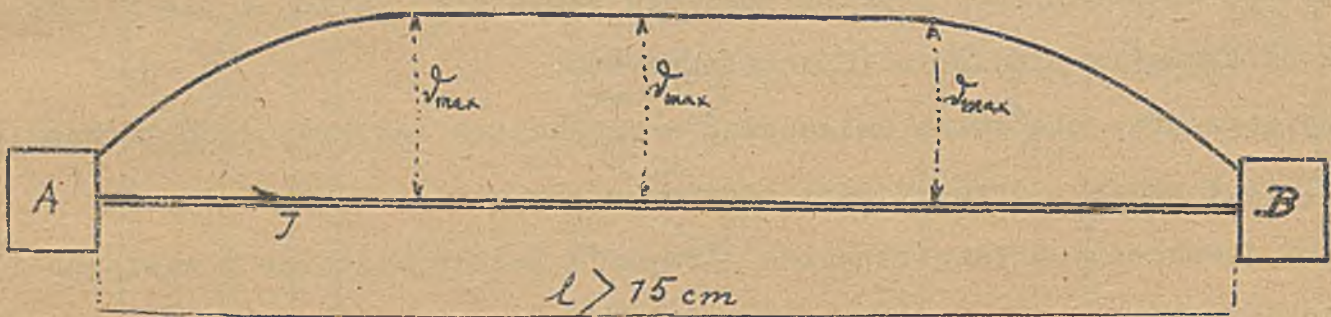


Rys.33.

wym ustala w przybliżeniu według paraboli. W środku długości drutu (d), temperatura osiąga najwyższą wartość (t_{max}), przy obu zaciskach najniższą (t_{min}).

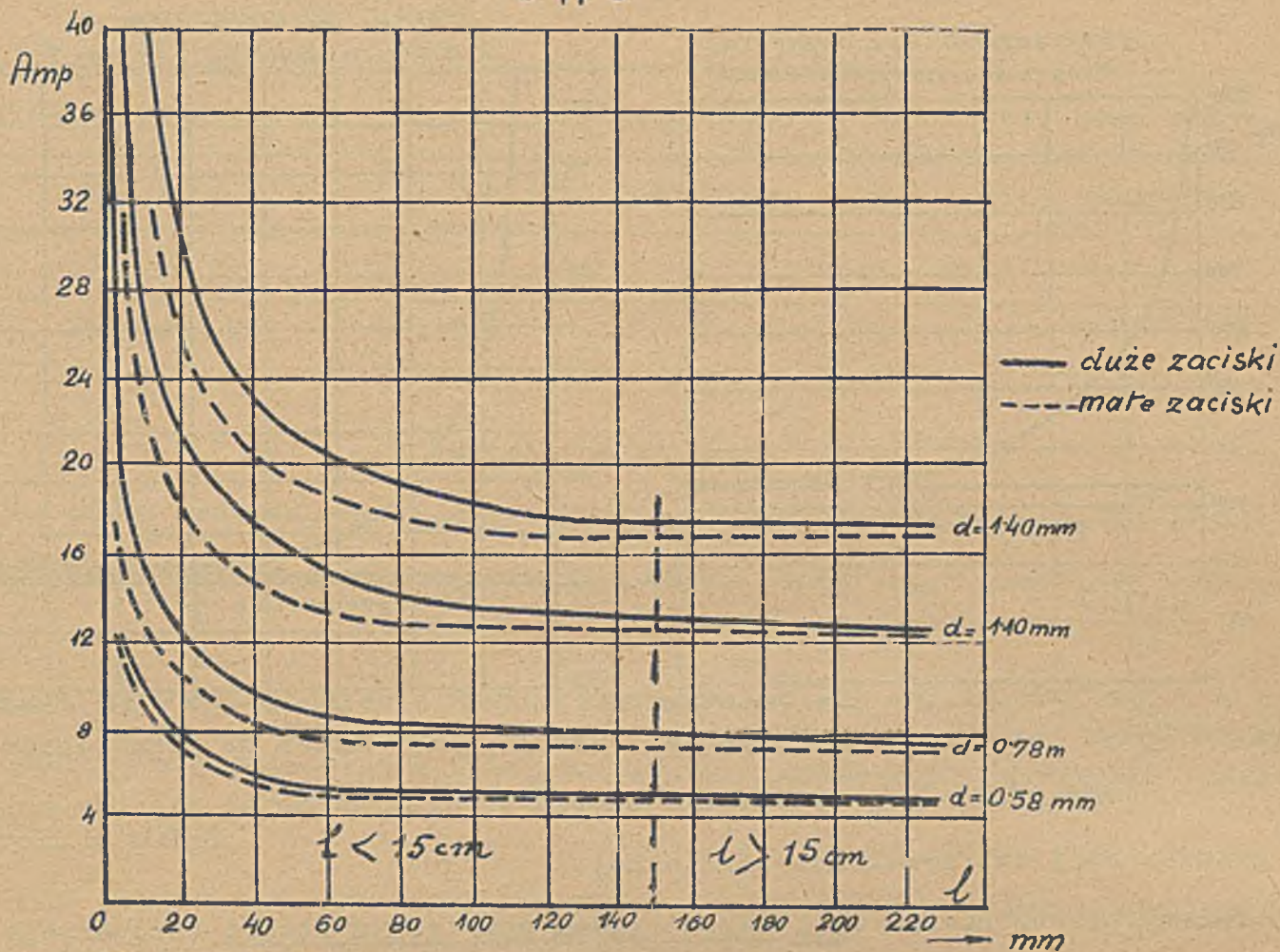
Przy większych długościach drutu (ponad 15 cm),
lub przy długościach około

15 cm jednakże przy zbyt małej masie kontaktów A i B, krzywa rozkładu temperatur wykazuje w środkowej swej części spłaszczenie (rys.34). (Doświadczenie: środkowa część drutu świeci jednakowo).



Rys.34.

Z powyższego wynika ten objaw, znany z doświadczeń, że dla drutów topikowych do 15 cm długości, prąd topienia jest tem większy im krótszy jest drut topikowy. Powyżej 15 cm, długość drutu (l) nie ma już żadnego wpływu na prąd topienia, jak to wykazują poniżej zamieszczone krzywe (podane przez Herzoga & Feldmanna w roku 1892, "Elektrische Leistungsnetze") (rys.35).



Rys. 35. Wpływ odległości zacisków na prąd topienia.

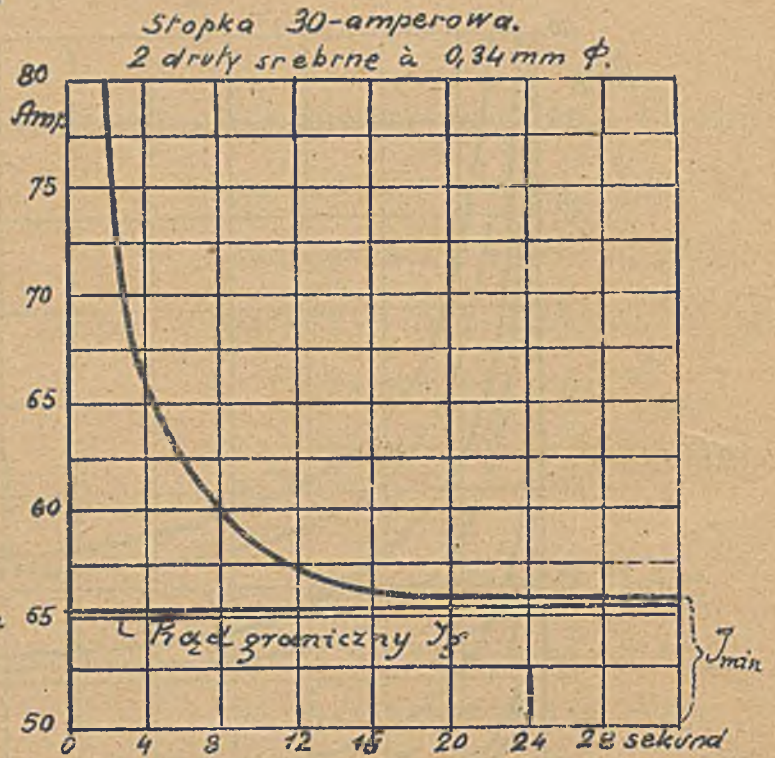
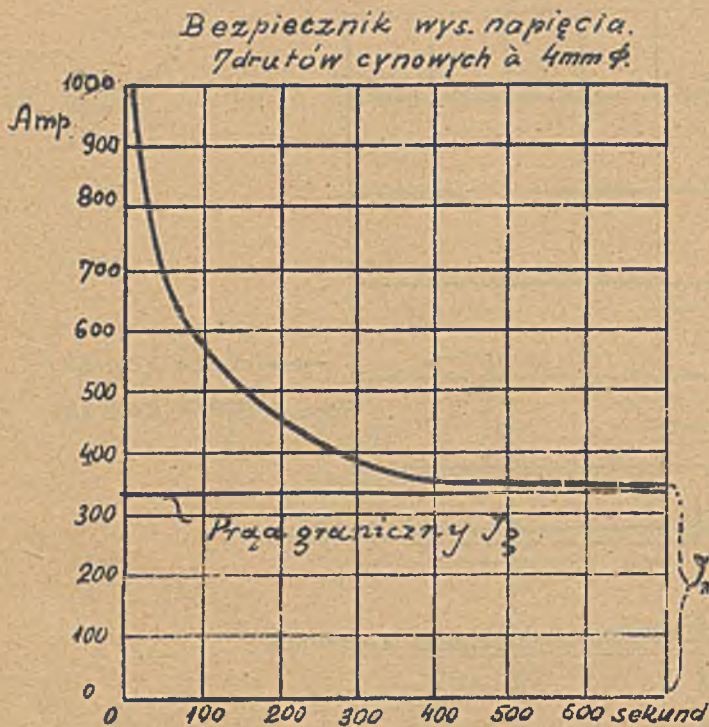
b) Wpływ czasu na prąd topienia. Graniczny prąd stopki.

We wzorze Joule'a $Q = 0.24 \cdot J^2 \cdot R \cdot t$ figuruje, obok prądu J i oporu R , także czas t . Należy przeto oczekiwać, że stopienie drutu topikowego będzie zależne nie tylko od natężenia prądu (J) lecz także od czasu (t). Doświadczenie potwierdza ten wniosek w zupełności. (Próby).

Druty cynowe (7 równol. λ 4 m/m, bezpiecznika na wysokie napięcie) stapiają się przy 1000 A prawie momentalnie, przy 500 Amp w ciągu 150 sekund, a przy 330 A nie topią się wcale (rys. 36, według Herzoga & Feldmana).

Stopka korkowa z dwoma równoległymi drutami srebrnymi o średnicy 0.34 m/m ϕ przepala się przy prądzie 75 A w ciągu 2 sekund, a przy prądzie 60 A w ciągu 8 sekund, a prąd 55 A wytrzymuje trwale bez stopienia (rys. 37).

Najmniejszy prąd, przy którym stopka ulega jeszcze stopieniu nazywamy minimalnym prądem topienia J_{min} . Minimalny prąd topienia wyznacza się, kreśląc styczną do krzywej zależności prądu topienia od czasu (rys. 36 i 37).



Rys.36. Wpływ czasu na prąd topienia. Rys.37. Wpływ czasu na prąd topienia.

Prąd równy J_{min} wytrzymuje stopka trwale, znajdując się równocześnie na granicy swej wytrzymałości termicznej.

Możemy przeto nazwać J_{min} także prądem granicznym stopki (proponycja Meyera).^{x)}

Oznaczenie prądu J_{min} czyli J granicznego ma nader ważne znaczenie przy konstrukcji bezpieczników.

Dawne Przepisy Bezpieczeństwa Z.E.N. wymagały jedynie, aby stopka przerywała obwód przy podwójnym prądzie nominalnym, nie określając czasu, w którym to ma nastąpić. Obecne przepisy żądają, aby stopki do 60 A wytrzymały "najmniejszy prąd próby" przez jedną godzinę, a stopki od 60 - 200 A przez dwie godziny. Obciążone "największym prądem próby" mają w tych samych czasach ulec stopieniu.

Podana poniżej tabliczka wyszczególnia przepisane najmniejsze i największe prądy próby w zależności od prądu nominalnego t.j. oznaczonego na stopce. Największy prąd próby (na stopienie) można uważać za prąd graniczny. Zatem

$$J_{\text{nominalne}} = \frac{J_{\text{graniczne}}}{W} \dots \dots \dots (47)$$

Za W należy wstawić odnośne wielokrotności podane w tabliczce dla największego prądu próby.

^{x)} Zur Theorie der Abschmelzsicherungen, Dr. J. Meyer, 1906.

Nominalny prąd stopki	Najmniejszy prąd próby	Największy prąd próby
6 ÷ 10 A	1,5 x prąd nominalny	2,1 x prąd nominalny
15 ÷ 25 A	1,4 x " "	1,75x " "
35 ÷ 200 A	1,3 x " "	1,6 x " "

Metale na stopki.

Od czasu podstawowego patentu Edisona (1880) na bezpiecznik ze stopką ołowianą, wypróbowano zarówno ołów jak i różne stopy tegoż, oraz inne metale i stopy tychże.

Ołów (temperat. topienia 327°C), dawniej stosowany zarówno na paski topikowe jakoteż w formie drutów w bezpiecznikach korkowych, dziś wyparty został zupełnie z użycia.

Ołów oksyduje na powietrzu. Utworzona w ten sposób warstwa tlenku ołowiu (PbO) utrzymuje się w stanie nienaruszonym nawet po stopieniu wnętrza czystego ołowiu, ulegając zniszczeniu dopiero po znacznym przegrzaniu aż do czerwonego żaru (E T Z 1894, zeszyt 23). Wskutek tego stare stopki ołowiane wytrzymują większy prąd jak nowe ^x). Pary powstające przy gwałtownym stopieniu ołowiu mają duże przewodnictwo i osadzając się na ścianach korka lub rury bezpiecznika rurowego, umożliwiają powstanie i utrzymanie łuku w ich wnętrzu. Te wady ołowiu, jako materiału na elementy topikowe, zadecydowały o usunięciu go z użycia. Ołów może jednak służyć na stopki doraźne, podczas chwilowego braku innych stopek.

Stop ołowiu z cyną (60% Sn. 40% Pb. temperatura topienia ~ 200°C) używany później zamiast ołowiu na elementy topikowe wydziela przy spalaniu dużo gazów a pozatem ujawnił podobne wady jak czysty ołów, dziś więc uważany jest również za drugorzędny materiał na stopki. Podobnie także próby z innymi stopami (n.p. metal "britannia") nie dały naogół dużo lepszych rezultatów, jak zwykły stop ołowiu z cyną. Próbowano także w ostatnich latach sporządzać stopki paskowe

x) Niektóre stare stopki wytrzymały 3 razy większy prąd jak nowe, El. Rewiew, Londyn 1888 str. 125.

z a l u m i n j u m (AEG), gdyż Al przy spaleniu nie tworzy tak znacznych ilości gazów jak ołów lub stop ołowiu z cyną, a pozatem pozostałości spalenia Al są złemi przewodnikami. Paskowe stopki aluminiowe okazały się praktyczne w użyciu, nie wiadomo jednak narazie, czy z czasem nie będą podlegać s t a - r z e n i u jak stopki ołowiane.

Najodpowiedniejszym materiałem na stopki (szczególnie korkowe) okazało się srebro. Srebro nie oksyduje, a jego prąd topienia nie zmienia się z czasem. Wysoka cena tego metalu stoi jednak na przeszkodzie zastosowaniu wyłącznie srebra.

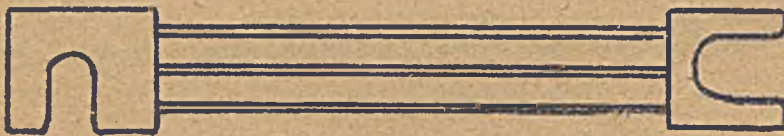
Srebro próbowano więc zastąpić miedzią srebrzoną (celem uniknięcia oksydacji). Elementy topikowe tak sporządzone zmniejszają jednak z czasem graniczny prąd topienia.

W ostatnich latach powrócono więc znów do srebra, dla cienkich drutów topikowych, zastępując srebro w elementach topikowych na większy prąd, stopami miedzi ze srebrem.

Wymiary drutu topikowego.

Obecnie używa się przeważnie drutu topikowego nawet na stopki paskowe, łącząc w tychże kilka drutów równoległe z dwiema końcówkami, opatrzonymi wy-

cięciami dla umocowania (rys.38). Między prądem granicznym J_g a średnicą drutu topikowego dla $l > 15$ cm istnieje prosta zależność, określona relacją



Rys.38.

$$J_g = a \sqrt{d^3}$$

Równanie to wynika z równości ciepła wytworzonego w stopce (na jednostkę czasu) z ciepłem rozpraszaniem w otoczenie, zachodzącej w stanie termicznej równowagi chwiejnej t.j. przy prądzie granicznym J_g :

$$0.24 \cdot J_g^2 R = \kappa \cdot s \cdot \tau_m, \quad 0.24 \cdot J_g^2 \frac{l}{q} = \kappa \cdot s \cdot \tau_m, \quad q = \frac{d^2 \pi}{4}, \quad s = d \pi \cdot l$$

λ oznacza tu współczynnik rozprószczenia ciepła (w kal na cm^2 i $^{\circ}\text{C}$), s powierzchnię drutu (elementu) topikowego w cm^2 (dla drutu $s = d\pi l$), \tilde{t}_m odpowiada maksymalnemu przyrostowi temp, przy osiągnięciu temperatury topienia $\tilde{t}_t = \tilde{t}_o + \tilde{t}_m$, gdzie \tilde{t}_o oznacza temperaturę otoczenia.

Przy wysokiej temperaturze topienia metali dziś używanych na elementy topikowe (miedź srebrzona temp. topienia $\tilde{t}_t = 1083^{\circ}\text{C}$, srebro $\tilde{t}_t = 961^{\circ}\text{C}$, stopy srebra i miedzi) można położyć $\tilde{t}_m \approx \tilde{t}_{\text{topienia}}$

Dla okrągłego drutu topikowego, otrzymamy przeto z poprzednich równań

$$d_{\text{cm}} = 0,0213 \sqrt[3]{\frac{s \cdot J_g^2}{\lambda \cdot \tilde{t}_t}}, \text{ lub } d_{\text{mm}} = 0,213 \sqrt[3]{\frac{s \cdot J_g^2}{\lambda \cdot \tilde{t}_t}} \dots \dots \dots (48)$$

stad (dla stopek o długości $l > 15 \text{ cm}$)

$$J_g = a \sqrt[3]{d_{\text{mm}}^3} \dots \dots \dots (49)$$

Wzór (48) poucza, że przy danej średnicy drutu topikowego d prąd graniczny J_g jest tem większy im wyższa jest temperatura topienia \tilde{t}_t . Podana poniżej tabliczka I, zawierająca graniczne prądy topienia ołowiu (Pb, $\tilde{t}_t = 327^{\circ}\text{C}$), srebra (Ag, $\tilde{t}_t = 961^{\circ}\text{C}$) i miedzi (Cu, $\tilde{t}_t = 1083^{\circ}\text{C}$) potwierdza ten wniosek w zupełności.

Tablica I.

d mm	d^3	$\sqrt[3]{d^3}$	Pb $\tilde{t}_t = 327^{\circ}\text{C}$	Ag $\tilde{t}_t = 961^{\circ}\text{C}$	Cu $\tilde{t}_t = 1083^{\circ}\text{C}$
			J _g prąd graniczny w A.		
0,3	0,027	0,164	0,977	6,81	10,5
0,5	0,125	0,354	2,18	15,1	22,4
0,8	0,512	0,716	4,57	32,3	45,
1,	1,	1	6,50	44,5	62,5
1,2	1,728	1,314	8,65	59,1	81,8
1,5	3,375	1,837	12,27	83,7	113,5
1,8	5,832	2,413	16,34	111,	148,7
2,	8,	2,827	19,34	131,	174,
2,5	15,625	3,953	27,43	185,5	242,

Według Meyera ETZ 1907 Str.430,460. Inni Autorzy znaleźli dla ołowiu znacznie większe wartości.

Oczywiście prąd graniczny J_g topienia zależy także od oporności właściwej ξ materiału topikowego.

Wartości współczynnika (α) we wzorze 49 ustalone doświadczalnie podaje tabliczka II. Dla stopów srebra z miedzią wypadają niewielkie różnice między poszczególnymi wartościami (α), natomiast wartości (α) dla aluminium, ołowiu, cyny odbiegają dość znacznie od poprzednich.

Tabliczka II.

Materiał		α dla d m/m $l = 25$ cm	Nazwa stopu
‰ Ag	‰ Cu		Stopy Ag + Cu
1	1000	44,5	Czyste srebro
2	500	49,9	"Herkules"
3	300	49,6	-
4	200	51,	"Zeus"
5	100	55,3	-
6	0	60	Czysta miedź
7	Aluminium ($T_t = 657^\circ\text{C}$)	średnio 30	Obliczone z dat doświadczalnych różnych autorów
8	Cynk ($T_t = 419^\circ\text{C}$)	" 16	
9	Ołów ($T_t = 327^\circ\text{C}$)	" 8	
10	Cyna ($T_t = 232^\circ\text{C}$)	" 7	
11	60 % Sn, 40 % Pb ($T_t = 200^\circ\text{C}$)	" 7	

Od 1 do 6 według Edera ETZ 1924 Str.1397.
od 7 do 11 średnie wartości według różnych autorów.

Prąd nominalny stopki, czyli prąd na który stopka się cechuje, obliczamy z wzoru (47)

$$J_n = \frac{J_g}{W}$$

przyczem stosownie do "Przepisów i norm ZEN" dla stoppek

$$15 \div 25 \text{ wstawia się } W = 1,75$$

a dla stoppek

$$35 \div 200 \text{ A, } W = 1,6,$$

(patrz tabliczka na str.79).

Przykład. Drut srebrny (Nr.1 Tablica II) o średnicy $d = 2$ m/m i $l = 25$ cm

wytrzymałe (w chwiejnej równowadze termicznej) prąd graniczny

$$J_g = a \sqrt{d^3} = 55 \cdot 3 \sqrt{2^3} = 55 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 83 \cong 157 \text{ A}$$

zatem prąd nominalny stopki będzie

$$J_n = \frac{157}{1,6} = 98 \text{ A, okrągło } 100 \text{ A (stopka } 100 \text{ amperowa):}$$

Prąd graniczny (J_g) drutu topikowego o długości $l < 15 \text{ cm}$ zależy jeszcze od długości l , oraz od warunków chłodzenia i przewodzenia ciepła przez kontakty, do których ten drut jest przymocowany. Starano się i tu ująć zależność między J_g a d i l z pomocą wzorów bądź eksperymentalnych, bądź teoretycznych (Meyer "Zur Theorie der Abschmelzsicherungen"). Meyer wyprowadził n.p. następujący wzór, ważny dla $l < 15 \text{ cm}$

$$J_g = b \sqrt{q(k \cdot O + \frac{16q\alpha}{L^2})} \dots\dots\dots(50)$$

b oznacza tu współczynnik zależny od materiału, q przekrój, O obwód elementu topikowego, L długość i d e a l n a stopki, k współczynnik wentylacyjny, α współczynnik przewodności ciepła.

Zarówno ten wzór jak i analogiczne wzory innych autorów, zawierające cały szereg współczynników (tu b, k, α) które trzeba ustalić doświadczalnie, mają naogół minimalną wartość praktyczną. Daleko prościej jest przecież ustalić doświadczalnie zależność J_g od wymiarów stopki przy danych warunkach, więc przy żądanej długości stopki l i przyjętych wymiarach kontaktów, a nie teoretyzować na temat tych zależności po to, aby następnie - jak u Meyera - sprawdzić doświadczalnie dużą rozbieżność między wynikami obliczeń a doświadczeniem. To samo dotyczy stopek korkowych, których konstrukcje i wymiary trzeba ustalić doświadczalnie z braku zadawalniającej (i prostej) teorii.

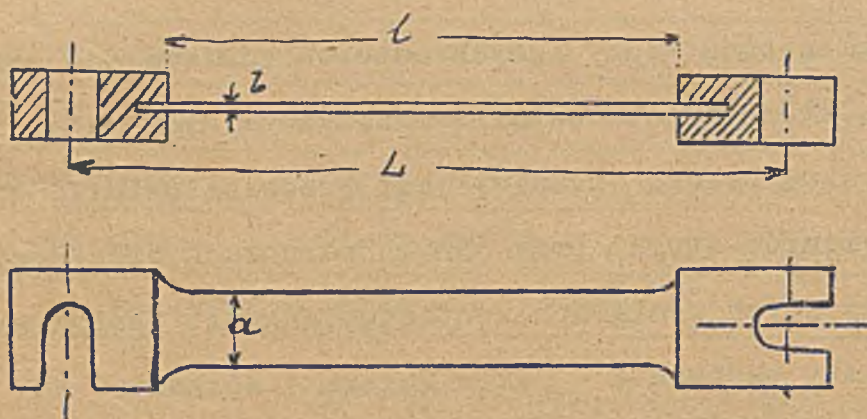
Dla stopek paskowych o $l < 15 \text{ cm}$, sporządzonych ze stopu cyny i ołowiu (3 części cyny, 2 części ołowiu, temp. top. 172°C) podaje Erlacher (ETZ 1894, zeszyt 23) wymiary i prądy graniczne J_g uwidocznione w obok zamieszczonej tabliczce III. Według Erlachera prąd graniczny takich stopek odpowiada relacji

$$J_g = a \sqrt{q \cdot O} \dots\dots\dots(51)$$

gdzie q oznacza przekrój a O obwód przekroju poprzecznego [$O = 2(a + b)$].

Tabliczka III.

J_g	l	a	b	L	q	G
Amp.	m i l i m e t r y					$A/m/m^2$
58,5	52	9	0,5	70	4,5	13,
75	"	"	0,8	"	7,2	10,4
93,5	"	"	1,2	"	10,8	8,65
122	"	"	1,2	"	10,8	11,3
163	56	12	2	80	24	6,8
207	"	"	3	"	36	5,77
260	"	"	1,4	"	17,8	14,6
332	65	24	2,2	95	52,8	6,28
393	"	"	3,	"	72	5,46
490	74	36	2,2	"	9,2	6,18
680	"	"	4,	110	144	4,72



Rys.39.

Dla stopek ze stopu cyny z ołowiem (Tablica III) jest $b = 6 \cdot 3(q \text{ i } 0 \text{ w } m/m)$ Wymiary w tabliczce III odnoszą się do rys.39.

Dla bardzo dużych prądów (kilkaset i tysiące amperów) stosuje się zamiast bezpieczników samoczynne wyłączniki nadmiarowo-czasowe. Także w urządzeniach na wysokie napięcie używa się takich wyłączników zamiast bezpieczników. Przy stopieniu elementu topikowego powstaje bowiem w bezpieczniku łuk elektryczny utrzymujący prąd w obwodzie i powodujący termiczne zniszczenie bezpiecznika. Celem uniknięcia łuku stosuje się bezpieczniki rurowe. (Doświad-

czenia). W ostatnich latach wprowadzono w życie także dla niskich napięć (110, 220 V) małe samoczynne wyłączniki nadmiarowe (od 1/4 - 60 A), włączane w obwód zamiast bezpieczników (Doświadczenia). Opis tych przyrządów przynależy do "Urządzeń elektrycznych", tu więc nie będą one bliżej rozpatrywane. Także opis konstrukcji różnych bezpieczników przynależy do "Urządzeń elektrycznych" i tam znajdzie szczegółowe uwzględnienie.

Tu trzeba jednak nadmienić, że każdy przewód urządzenia dla prądów silnych musi być zabezpieczony przed zbyt wielkim prądem bezpiecznikiem, lub wyłącznikiem samoczynnym na prąd nominalny podany w tablicy na stronie 50. Tak więc n.p. przewód miedziany o przekroju 10 m/m^2 należy zabezpieczyć stopką o prądzie nominalnym 35 A, przewód 50 m/m^2 stopką o $J_{\text{nom}} = 125 \text{ A}$ i t.d. Zabezpieczenie maszyn i aparatów elektr. zależy od wytrzymałości termicznej tychże.

15. Elektrotermiczne łączenie metali.

Ciepła Joule'a względnie ciepła wytworzonego w łuku elektrycznym można użyć do elektrotermicznego łączenia metali. Łączenie to da się wykonać różnymi sposobami, i tak:

1. Łączone metale ogrzewamy do temperatury białego żaru i następnie spajamy przez sprasowanie lub kucie (Łączenie przez zgrzewanie).
2. Styki spajanych metali topimy i w tym stanie wzajemnie łączymy (Łączenie przez stapianie).
3. Połączenie metali uskuteczniamy z pomocą innego metalu (lutu) (Łączenie przez lutowanie).

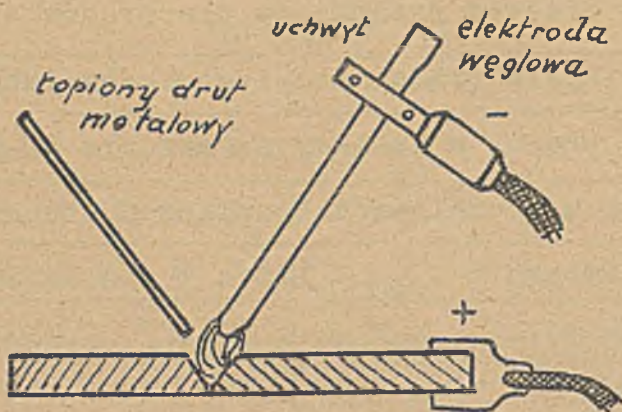
Główna zaleta użycia energii elektrycznej, jako źródła ciepła, polega na jej łatwej i szybkiej regulacji, co umożliwia wygodną regulację temperatury. Ogrzewanie elektryczne jest przytem czyste, pozbawione gazów spalania, i umożliwia łączenie nawet takich metali, których szwajcowanie jest niemożliwe (Żelazo lane, mosiądz, cynk, miedź, aluminium, ołów).

Rozróżniamy dwa główne rodzaje elektrotermicznego łączenia metali, a mianowicie: łukowe i oporowe.

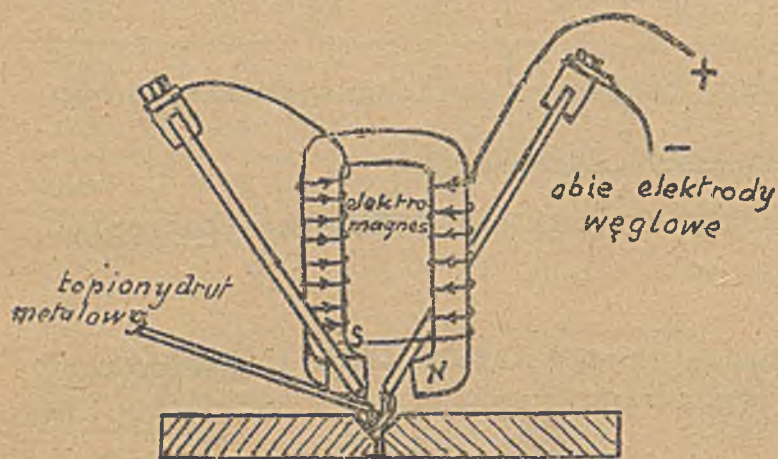
Elektryczne łączenie łukowe.

Łączenie metali z pomocą łuku jest starsze i może być porównane z łączeniem autogenowym. Zależnie od sposobu w jaki dochodzi do skutku łuk elektryczny rozróżniamy tu trzy systemy:

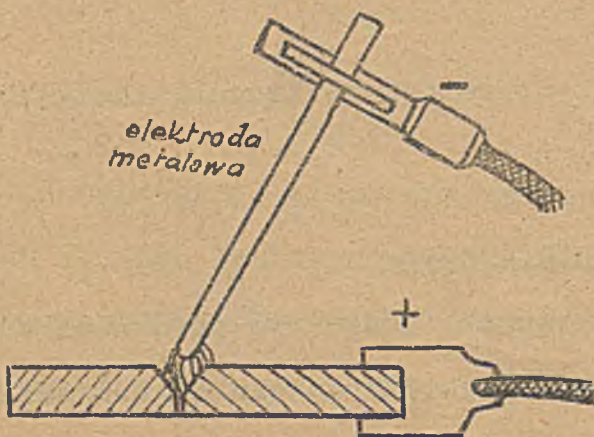
Bernardosa, Zerenera i Szawianowa przedstawione na rys. 40, 41, 42.



Rys.40. Bernardos (1885)



Rys.41. Zerener (1889)



Rys.42. Szawianow (1892)

W systemie Bernardosa (rys.40) łuk elektryczny tworzy się między węglem i metalem. Z boku wprowadza się w łuk pręcik metalowy, który roztopiony zalewa nadtopiony styk łączonych metali. System ten ma tę zaletę, że pałeczka węglowa spala się wolno, wskutek czego łatwo jest utrzymać łuk. Obecnie system Bernardosa używany jest głównie do szwajcowania miedzi, aluminium i szyn. Ma on tę wadę, że nie pozwala na szwajcowanie w położeniu pionowym, lub ponad głową.

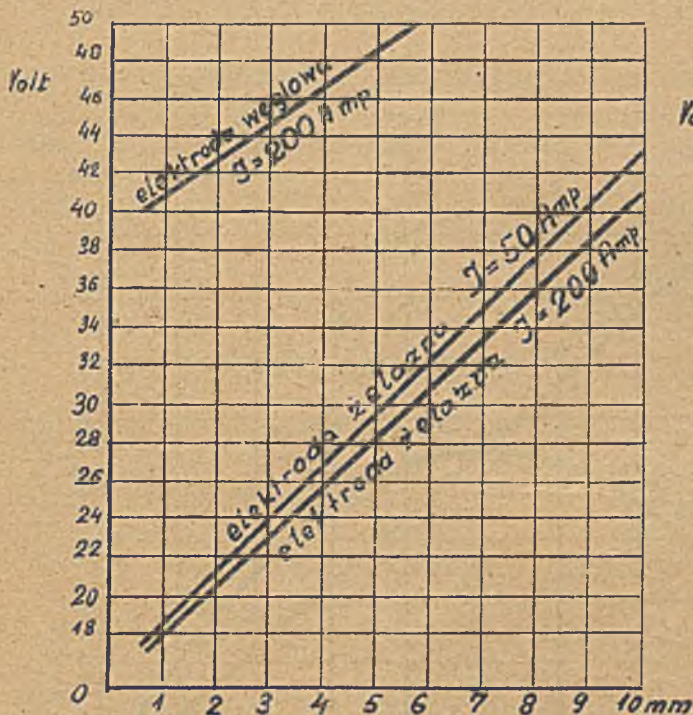
W systemie Zerenera (rys.41) dziś prawie nie używanym do spajania ale używanym do przecinania, tworzy się łuk między dwiema pałeczkami węglowymi i jest wydmuchiwany ku łączonym blachom przez umieszczone z boku dwa elektromagnesy. Z boku wprowadza się - jak w poprzednim systemie - pręcik metalowy, który topiąc się zalewa miejsce połączenia (szew). System ten wymaga skomplikowanej i nieporęcznej armatury do trzymania i przesuwania węgla, dlatego stosuje się go tylko jeszcze do masowej produkcji.

Najpowszechniejsze zastosowanie znalazł system Szawianowa, w którym łuk tworzy się wprost między prętem

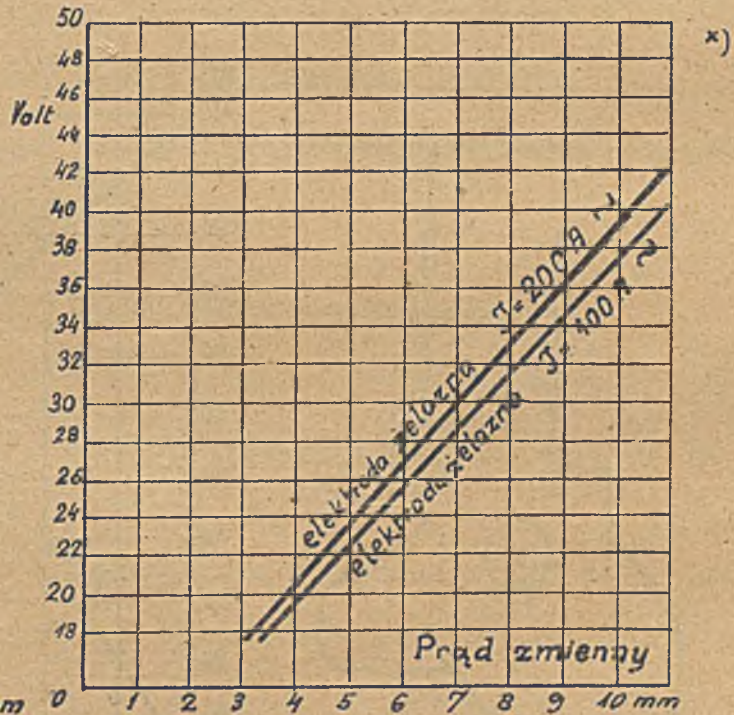
metalowym (stanowiącym elektrodę ujemną) i łączonemi metalami. System ten jest dziś najwięcej w użyciu dlatego, że umożliwia pracę w dowolnym położeniu (pionowo i ponad głową). Poza to system ten daje połączenia o prawie pełnej wytrzymałości materiału łączonego (do 85%), oczywiście przy użyciu odpowiedniego materiału na elektrody.

Łuk elektryczny można utrzymać zarówno przy prądzie stałym jak i przy prądzie zmiennym (o niezbyt powolnych zmianach). Najlepsze jednak wyniki daje zasilanie łuku prądem stałym i ten też rodzaj prądu jest najpowszechniej w użyciu.

Normalnie szwajdujemy łukiem prądu stałego o napięciu około 30 ÷ 40 V i natężeniu od 100 ÷ 200 A (średnio 150 A). Zależność napięcia łuku od długości łuku przy stałym natężeniu prądu 100 i 200 A prądu stałego i zmiennego uwidaczniają zamieszczone obok wykresy (rys. 43. i 44) ^{x)}.



Rys. 43. Napięcie łuku w zależności od długości łuku.

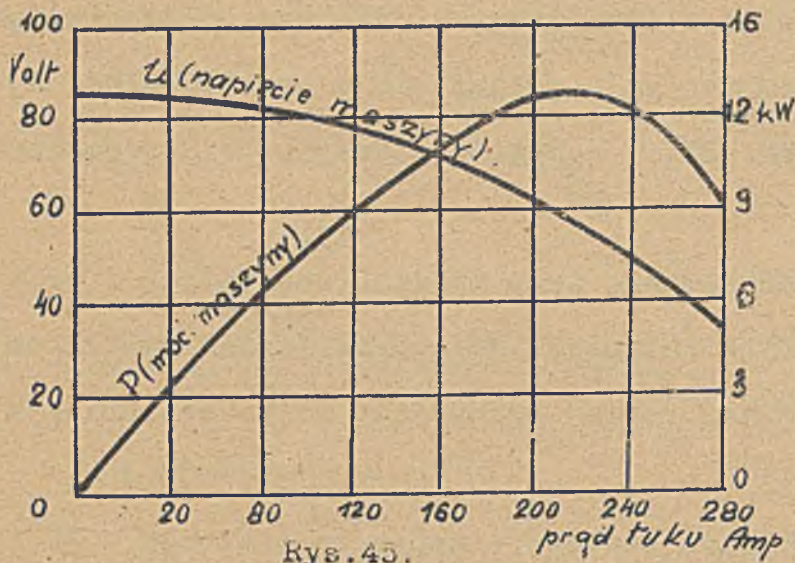


Rys. 44. Napięcie łuku w zależności od długości łuku.

Prądu stałego dostarczają do szwajduwania zwykle specjalne dynamo maszyny (Krämera, Rosenberga) w których napięcie łuku spada w miarę zwiększania natężenia prądu, zgodnie z charakterystyką łuku. Na rys. 45 podana jest n.p. cha-

^{x)} Wykresy według : Karl Meller . Elektrische Lichtbogenschweißung.

Charakterystyka maszyny do szwajcowania Krämera, której opisem zajmiemy się przy



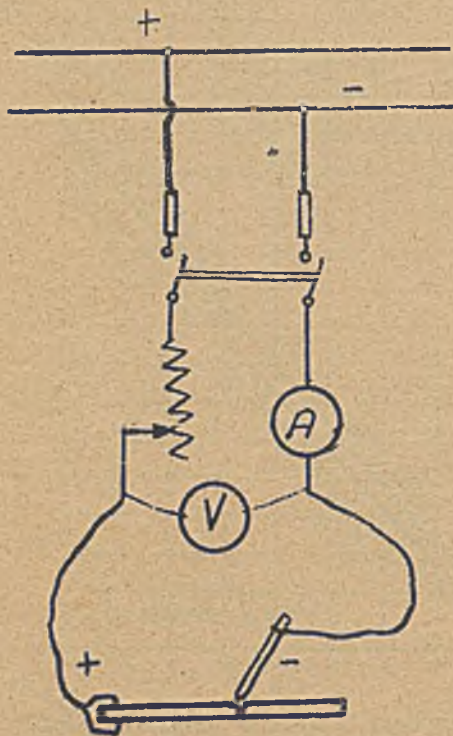
Rys. 45.

omawianiu maszyn elektr. Napięcie maszyny zmienia się od 90 ÷ 20V przy prądzie od 0 ÷ 280 A.

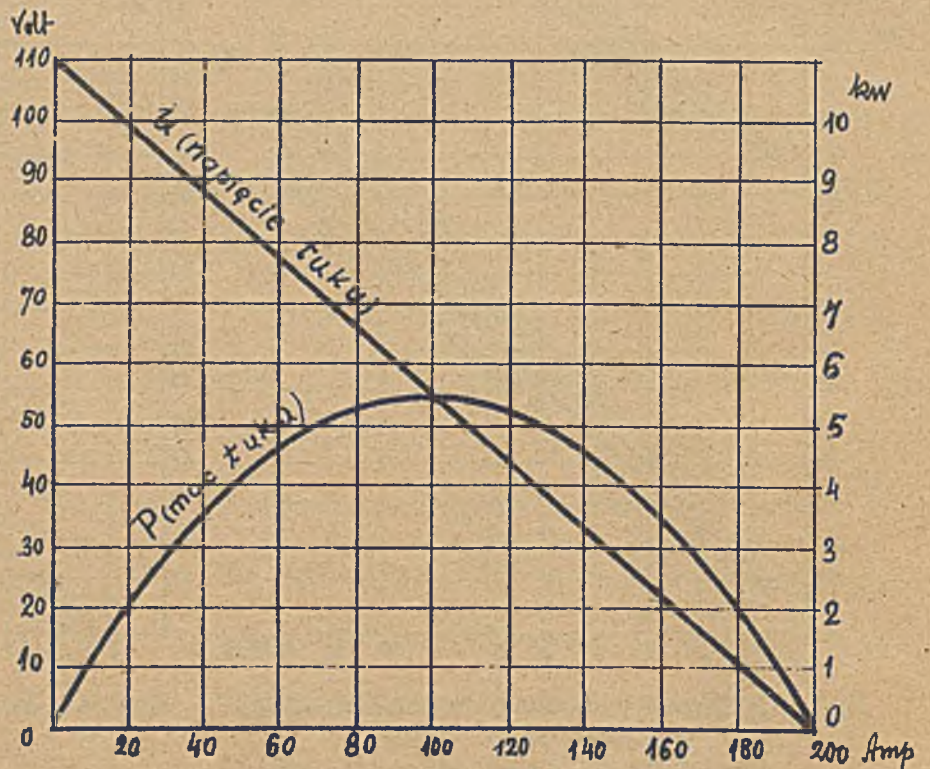
Zasilanie prądem można także uskutecznić z sieci prądu stałego czy to 110 czy też 220 lub nawet 440 V, załączając w szereg z łukiem odpowiednie opory, gdyż napięcie łuku wynosi tylko około 20 ÷ 40 V (rys. 46). Odnosną cha-

Charakterystyka maszyny Krämera.

akterystykę ilustruje rys. 47. Napięcie łuku spada tu proporcjonalnie do natężenia prądu i osiąga wartość zero przy $J_{max} = 200$ A. Zasilanie ze sieci jest mało wydajne ($\eta \approx 18\%$ przy 110 V, $\sim 9\%$ przy 220 V a $\sim 4.5\%$! przy 440 V !).



Rys. 46.



Rys. 47.

Łuk palący się w wolnym powietrzu powoduje łączenie się azotu i wodoru z powietrza na kwas azotowy NH_3 , względnie związki azotowe. Szwajcowanie elek-

tryczne łukowe należy więc uskutecznić w maskach chroniących zarówno oczy przed jaskrawym światłem łuku, jakoteż i skórę przed działaniem niebezpiecznych dla zdrowia par kwasu azotowego, jego związków i par metali. Poza to łuk emituje promienie ultrafioletowe przed którymi należy również chronić pracownika. W przypadku, gdy niema do dyspozycji prądu stałego tylko prąd zmienny, stosuje się przetwornice lub prostowniki. W ostatnich czasach uskutecznia się szwajcowanie łukowe także na prądzie zmiennym, przy czym stosuje się specjalne transformatory z regulacją napięcia względnie prądu.

Za pomocą łuku uskuteczniamy łączenie blach żelaznych, kawałków odlewów żelaznych i stalowych. W ostatnich latach zastosowano łuk elektryczny (z elektrodą węglową) do łączenia miedzi, aluminium i ołowiu, jakkolwiek nie pokonano tu wszystkich trudności. Przy szwajcowaniu miedzi tworzą się łatwo tlenki miedzi osłabiające znacznie połączenie. Zapobiega temu dodatek fosforu i srebra do prętów metalowych, stapianych w łuku. Szwajcowanie aluminium wymaga zastosowania specjalnych preparatów, ułatwiających łączenie. Przy szwajcowaniu ołowiu tworzą się trujące gazy bardzo szkodliwe dla zdrowia.

Także szwajcowanie żelaza wymaga specjalnych rodzajów prętów stapianych, dostosowanych do rodzaju obróbki termicznej.

Przecinanie metalu łukiem elektrycznym.

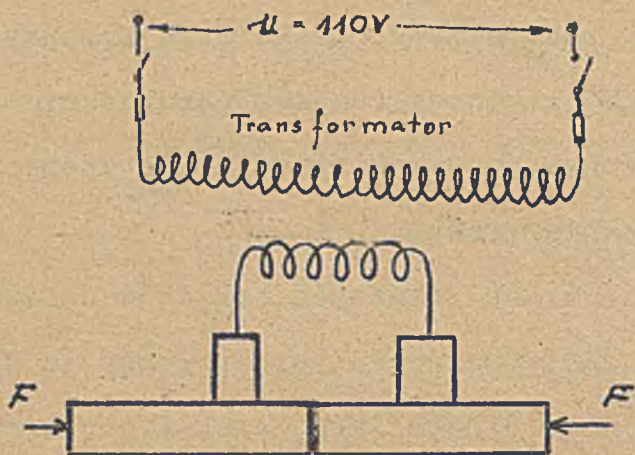
W łuku elektrycznym topią się wszystkie metale (z wyjątkiem wolframu), można go więc użyć do przecinania, jak palnika autogenowego. Nadaje się do tego dobrze System Zerevera).

Grubsze blachy wymagają jednakże dużych natężeń prądu około 1000 Amp, co znowu pociąga za sobą zwiększenie grubości elektrod węglowych (bo takie stosuje się do przecinania).

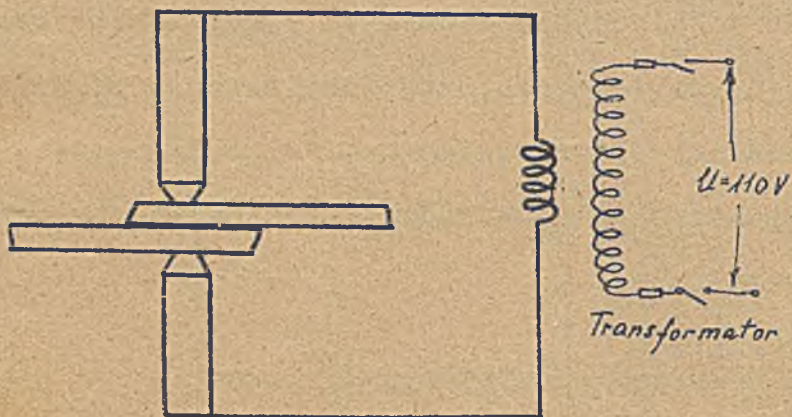
W Ameryce wprowadzono w ostatnich czasach węgle do przecinania z duszą, zawierającą preparaty wydzielające w łuku tlen, który, jak w autogenie - działa utleniająco na metale przecinane elektrotermicznie.

Elektryczne szwajrowanie oporowe.

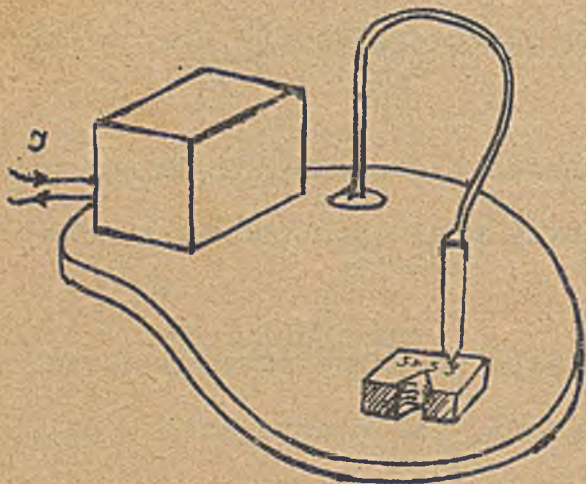
W metodzie tej ciepło potrzebne do szwajrowania powstaje wskutek prze-



Rys.48. Szwajrowanie oporowe.



Rys.49. Szwajrowanie punktowe.



Rys.50. Aparat do sygnowania.

plywu prądu przez opór stykowy części łączonych (rys.48). W przeciwieństwie do szwajrowania łukowego, przy szwajrowaniu oporowym ma zastosowanie wyłącznie prąd zmienny. Przy metodzie tej bowiem potrzeba wielkich prądów a małych napięć (kilka woltów), to zaś da się wygodnie uzyskać przez zastosowanie odpowiednich transformatorów. Szwajrowanie oporowe używane jest do masowych wyrobów (łańcuchy, narzędzia i t.p)

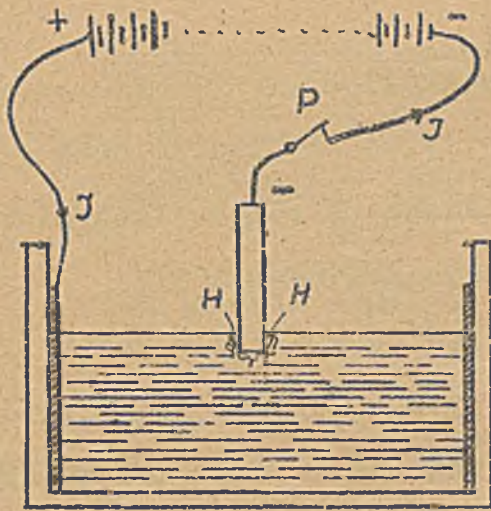
Specjalną formą szwajrowania oporowego jest t.zw. szwajrowanie punktowe (rys.49) używane do cienkich blach zamiast nitowania. Wykonuje się je na specjalnych maszynach.

Wreszcie przynależą tu także aparaty do sygnowania części metalowych przez wypalanie sztyftem z trudno topliwego metalu znaków na narzędziach (rys.50).

Szwajsowanie wodne.

Historyczne znaczenie ma szwajsowanie wodne systemu Lagrange'a i Hoho, dziś nieużywane. Polega ono na wytworzeniu wysokiej temperatury w styku metalu z elektrolitem, wskutek zwiększenia oporu stykowego przez wydzielane przy elektrolizie gazy (wodór).

Urządzenie systemu Lagrange'a i Hoho składa się z naczynia drewnianego (1 x 1 m o wysokości 1/2 m), którego wewnętrzne ściany pionowe wyłożone są blachą ołowianą grubości około 3 mm.



Rys. 51. Szwajsowanie wodne.

Naczynie to (rys. 51) wypełnia się 10 : 20% roztworem wodnym potaszu (Węglan potasowy K_2CO_3), blachę wewnętrzną naczynia łączy się z dodatnim biegunem źródła prądu stałego o napięciu 110 V lub (lepiej) 220 V. Biegun ujemny łączy się z przedmiotem żelaznym przeznaczonym do obróbki termicznej. Zanurzając ów przedmiot w elektrolit, spowodujemy elektrolizę, podczas której wodór (H) wydzielając się na katodzie zwiększy wydatnie opór stykowy między metalem a cieczą. Powstałe wskutek tego duże ilości ciepła rozgrzewają żelazo do białości a nawet topią (Doświadczenie). Brak tlenu (metal pod wodą w atmosferze wodoru) uniemożliwia oksydację, otrzymuje się więc nader czyste powierzchnie, korzystne do zgrzewania.

Sposobem powyższym można także wykonywać hartowanie prostych gatunków stali (Po przerwaniu prądu zagrzana stal stygnie w elektrolicie).

Szerszemu zastosowaniu szwajsowania wodnego stoi niestety na przeszkodzie konieczność stosowania źródeł prądu stałego o dużej mocy (na 1 cm^2 grzanej powierzchni potrzeba 5 A, co daje przy 10 cm^2 i 110 V już:

$P = 110 \cdot 50 = 5500 \text{ W} = 5 \text{ kW}$) oraz niebezpieczeństwo porażenia, szczególnie przy napięciu 220 V, koniecznym do obróbki termicznej dużych przedmiotów.

16. Piece elektryczne.

Stosownie do przeznaczenia rozróżniamy elektr. piece laboratoryjne i przemysłowe. Do przemysłowych należą piece elektrometalurgiczne, elektrochemiczne, ceramiczne, szklarskie, piece do hartowania i t.p. Piece do ogrzewania mieszkań przynależą do t.zw. grzejników.

Według zasady działania można wszystkie piece podzielić na następujące grupy:

1. Piece odporowe (na prąd stały lub zmienny)
2. Piece łukowe, (na prąd stały i na prąd zmienny o niskim napięciu)
3. Piece indukcyjne (tylko na prąd zmienny)
4. Piece wysokiej frekwencji (tylko na prąd zmienny)
5. Specjalne piece łukowe na wysokie napięcie (tylko na prąd zmienny).

Moc pieców elektrycznych leży w granicach od kilku kW (piece laboratoryjne) do kilkunastu tysięcy kW (piece metalurgiczne i elektrochemiczne).

Napięcie zasilania nie przekracza w piecach odporowych 110 V, w piecach łukowych elektrometalurgicznych i elektrochemicznych dochodzi do 110 V. Piece indukcyjne zasilane są zwykle wysokim napięciem (pierwotne uzwojenie transformatora). Napięcie specjalnych pieców elektr. na wysokie napięcie (n.p. do produkcji związków azotowych) dochodzi do 15000 V. Natężenie prądu wynosi w piecach laboratoryjnych kilka, lub kilkadziesiąt (rzadko kilkaset) amp. W piecach metalurgicznych i elektrochemicznych dochodzi do kilkadziesiąt tysięcy amp. Tak wielkie zapotrzebowanie prądu w tych piecach tłumaczy się niskim napięciem zasilania a dużym zapotrzebowaniem energii, jak to wykazują następujące dane:

Piece elektrometalurgiczne i elektrochemiczne zużywają:

Przy wytapianiu <u>żelaza</u> z rudy na tonnę produktu	średnio	2000 kWh
" produkcji <u>stali</u> z surowca	" "	1500 "
" wytapianiu <u>miedzi</u> z rudy	" "	15000 "
" produkcji <u>aluminjum</u> z kaolinu	" "	24000 "
" " <u>cynku</u> z rudy	" "	8000 "
" " <u>karbidu</u> z koksu i wapna	" "	5000 "
" " <u>karborundum</u> z koksu i piasku	" "	8500 "
" " <u>kwasu azotowego</u> z powietrza	" "	17000 "

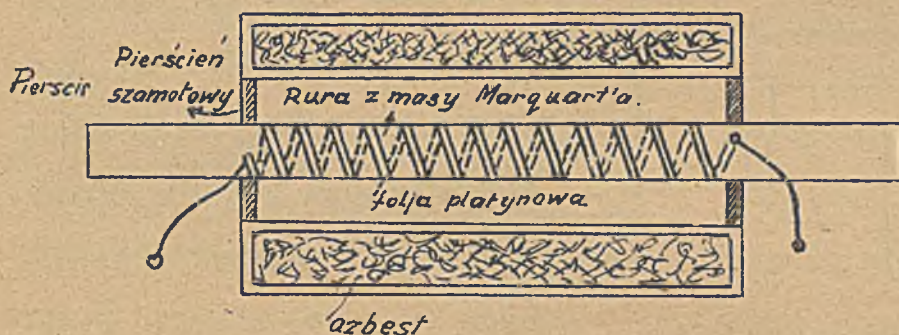
I. Elektryczne piece oporowe.

a) Laboratoryjne piece oporowe.

Piece te małych wymiarów, rurowe, muflowe lub tyglowe używane są do różnych celów i stosownie do tego muszą rozwijać różne temperatury od 1000° - 3000°C.

1) Piec platynowy Héraeus'a do 1400°C.

składa się z rury wykonanej ze specjalnej porcelany (masa Marquardta) owinię-



tej spiralnie folją platynową (o grubości 7/1000 m/m) i osłoniętej z boku cylindrem azbestowym (rys.52).

Piecyków tych (rurowych) używa się w laboratorjach do wyżarzania drobnych ilości materiałów umieszczonych w czółenkach platynowych wewnątrz rury Marquardta.

Rys. 52. Piec platynowy Heraeus'a.

Moc piecyków z folją platynową wynosi od 1500 - 3000 W. Piece te nie znoszą wyższej temperatury ponad 1400°C (stałe) (jakkolwiek chwilowo mogą być doprowadzone nawet do 1600°C) albowiem w wyższej temperaturze masa Marquardta przewodzi elektrolitycznie, powodując zniszczenie platyny. Temperaturę 1400°C osiągają te piece w przeciągu 5-10 minut po załączeniu na prąd.

2) Piec irydowy Héraeus'a do 2000°C.

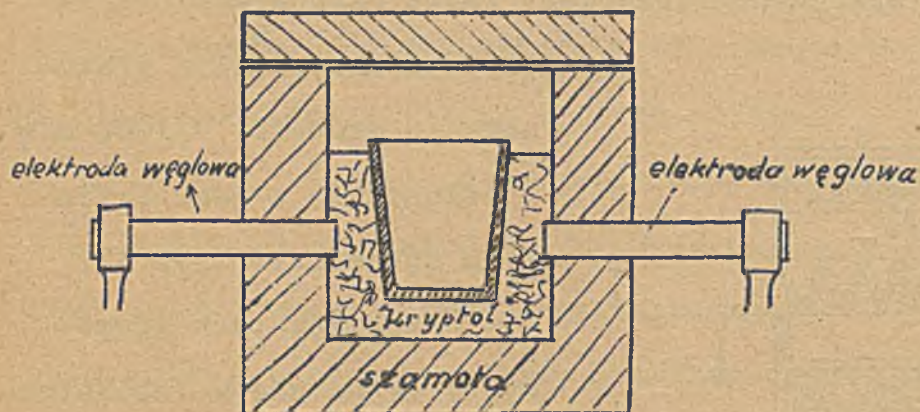
Rys. 53.



Piece te niezmiernie kosztowne (sztuka około 70000 zł) i dlatego tylko wyjątkowo stosowane, posiadają rurę z irydu, opatrzoną na końcach dwoma kołnierzami

platynowemi dla doprowadzenia prądu. Zasilane są prądem zmiennym o niskim napięciu (5 V) a dużym natężeniu (do 2000 A !), ze względu na mały opór rury jako grzejnika. Analogiczne piece buduje się w ostatnich czasach także z wolframu (do 2500°C).

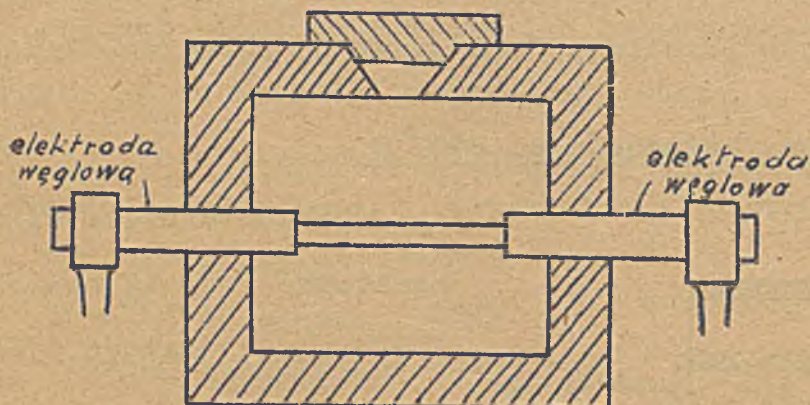
3) Piec kryptolowy do 1700°C "Kryptol" jest to nazwa handlowa elementu grzejnego



Rys.54. Piec kryptolowy.

Złożonego z mieszaniny karborundum, glinki wypalanej i grafitu. Masą taką umieszczoną w szamocie, obkłada się tygiel ogniotrwały. Prąd doprowadza się za pośrednictwem dwu węgla i uchwytów żelaznych (rys.54). Z braku kryptolu można użyć koksu o ziarnach około 1 mm ϕ . Przy zasilaniu prądem około 50 A (110 V) osiągają te piece temperaturę 1700°C mniej więcej w godzinie. Piece kryptolowe wyrabiane są także i w innych formach.

4. Piece węglowe Borchers'a do 2000°C.



Rys.55. Piec węglowy Borchers'a.

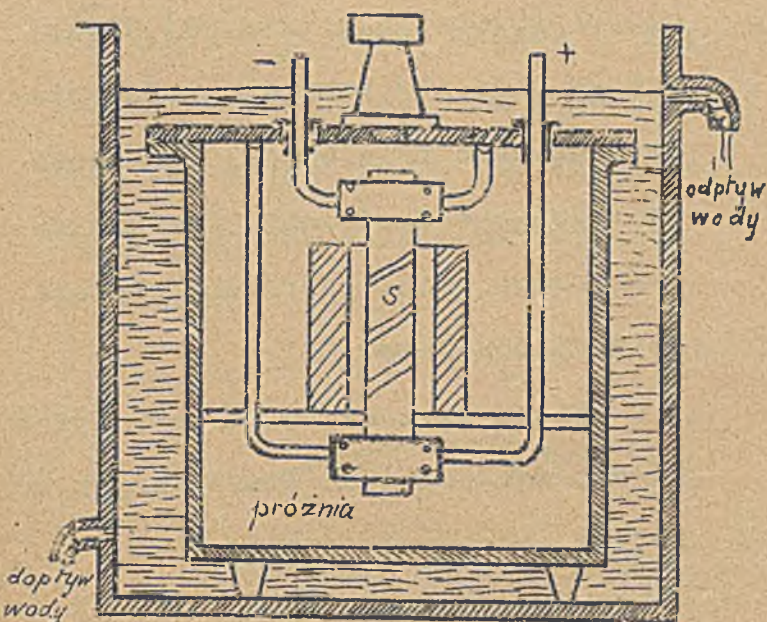
Między dwie elektrody węglowe układa się trzecią o mniejszym przekroju, wskutek czego pod prądem doprowadza się ją do żaru (rys.55). Pieców systemu Borchers'a używa się w przemyśle do wyrobu szkła kwarcowego. W tym celu wnętrze pieca wypełnia się piaskiem kwarcowym, który pod wpływem wysokiej temperatury środkowej elektrody stapia się na szkło kwarcowe.

go drobnoziarnistego, złożonego z mieszaniny karborundum, glinki wypalanej i grafitu. Masą taką umieszczoną w szamocie, obkłada się tygiel ogniotrwały. Prąd doprowadza się za pośrednictwem dwu węgla i uchwytów żelaznych (rys.54). Z braku kryptolu można użyć koksu o ziarnach około 1 mm ϕ . Przy za-

silaniu prądem około 50 A (110 V) osiągają te piece temperaturę 1700°C mniej więcej w godzinie. Piece kryptolowe wyrabiane są także i w innych formach.

5. Piec grafitowy próżniowy Arsema do 3000°C.

Przy bardzo wysokich temperaturach stosuje się grafit w próżni celem ochrony przed spalaniem. Piec Arsema posiada spiralę grafitową S, otoczoną osłoną grafitową O (celem zmniejszenia strat przez promieniowanie). Całość umieszczona jest w metalowym szczelnym zbiorniku, chłodzonym wodą (rys. 56) i opróżnionym z powietrza. Przedmiot przeznaczony do ogrzania umieszcza się wewnątrz spirali grafitowej przez wpust widoczny u góry i podczas ogrzewania szczelnie zamknięty. Przed zakończeniem



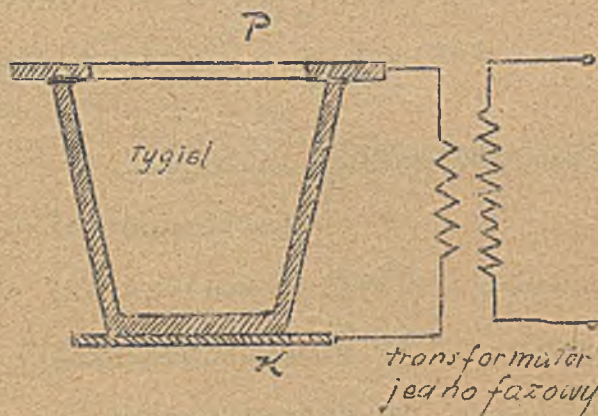
Rys. 56. Piec grafitowy próżniowy Arsema

prądu z wnętrza pieca pompuje się powietrze.

b) Przemysłowe piece odporowe.

6. Piec tyglowy Helbergera do topienia metali (jednofazowy).

W systemie tym sam tygiel, wykonany z grafitu, stanowi element grzejny (rys. 57). Prąd (zmienny) doprowadza się (z transformatora) do pierścienia kontaktowego P, ułożonego na wierzchu tygla i do podstawy kontaktowej K, na której tygiel jest ustawiony. Prąd przepływa przez ściany tygla, rozgrzewając je i topiąc zawarty wewnątrz metal. Zasilanie uskutecznia się prądem zmiennym ze względu na duże natężenia prądu (J), potrzebne do uzyskania wysokich temperatur topienia, a małe napięcie między elektrodami.

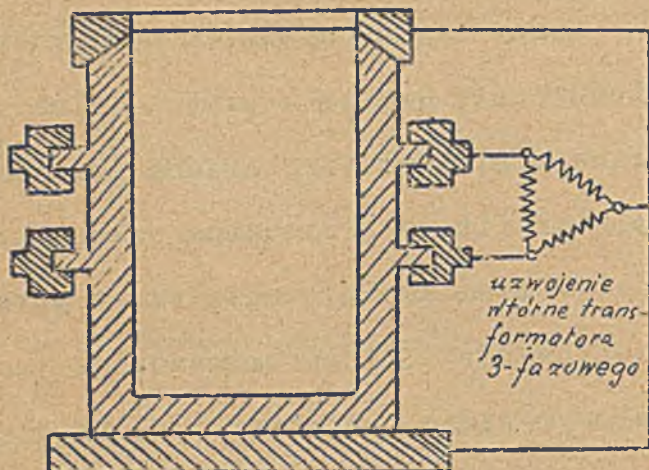


Rys. 57. Piec tyglowy Helbergera jednofazowy

potrzebne do uzyskania wysokich temperatur topienia, a małe napięcie między elektrodami.

7. Piec tyglowy Helbergera do topienia metali (3-fazowy).

Większe piece tyglowe powyższego rodzaju wykonał Helberger jako 3-fazowe

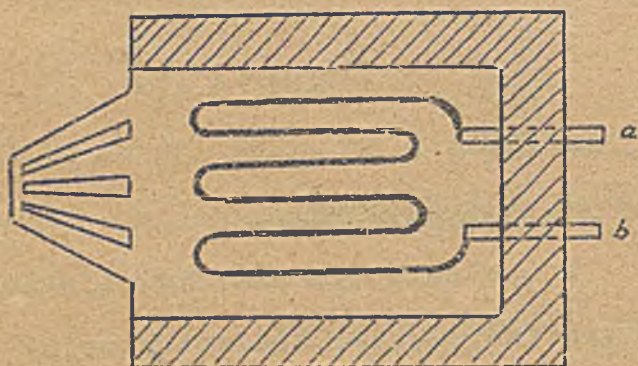


Rys. 58. Piec tyglowy Helbergera
3-fazowy.

z doprowadzeniem prądu także do bocznych ścian tygla (rys. 58). Chodzi bowiem o to aby przy większych piecach uzyskać mniejwięcej jednakowe obciążenie wszystkich 3 faz układu 3-fazowego. (Piec poprzedni obciąża tylko jedną fazę).

Piece tyglowe Helbergera wykonywa się^w wielkościach mieszczących do 100 kg stopionego metalu.

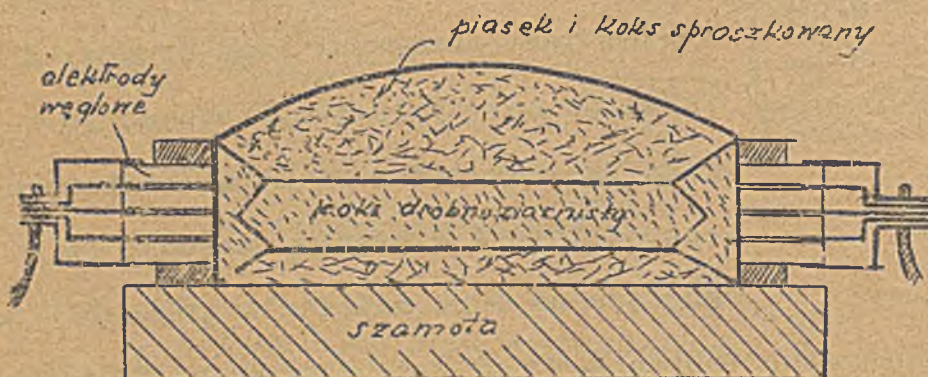
8. Piec oporowy Gin'a do topienia żelaza. (rys. 59).



Rys. 59. Piec oporowy Gin'a.

Materiał przeznaczony do stopienia układa się w rynnie kształtu węzownicy, uformowanej w dnie pieca (rys. 59). Uzyskuje się przez to wprawdzie duży opór, ale powstają także duże straty ciepła. Doprowadzanie prądu uskuteczniają dwie elektrody (a b), kontaktujące z końcami rynny.

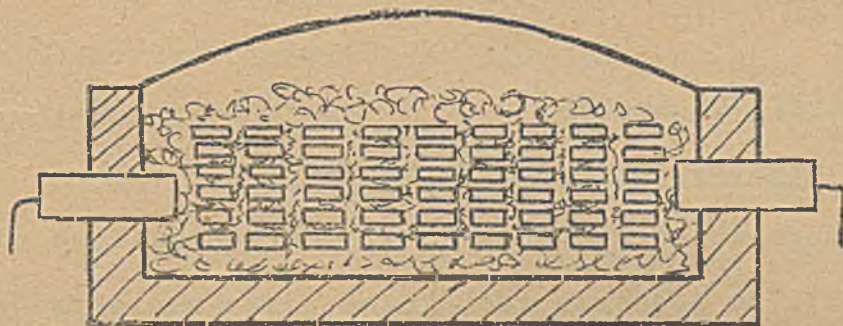
9. Piec oporowy Achesona do wyrobu karborundu (rys. 60).



Karborund (SiC) cenny materiał szlifierski otrzymuje się w piecach podłużnych (rys. 60) w których rdzeń grzejny stanowi drobnoziarnisty koks, a materiał przeróbkowy piasek zmieszany ze sproszkowanym koksem. Elektrody

węglowe w styku z blachami miedzianymi doprowadzają prąd przy napięciu około 75 ± 210 V. Pod działaniem wysokiej temperatury pieca tworzy się SiC (Karborund). Piece Achesona dochodzą do znacznych długości i wymagają znacznej mocy elektr. do zasilania. N.p. piec o długości 7m, posiada warstwę materiału początkowego o długości 5m, o szerokości 1'8 m grubości 1'7 m i rzeźn grzejny o średnicy 0'53 m i wymaga zasilania o mocy 740 kW. Zużycie energii elektrycznej wynosi średnio 8'5 kWh na kg wyprodukowanego karborundum.

10. Piec oporowy do wyrobu grafitu (rys. 61).



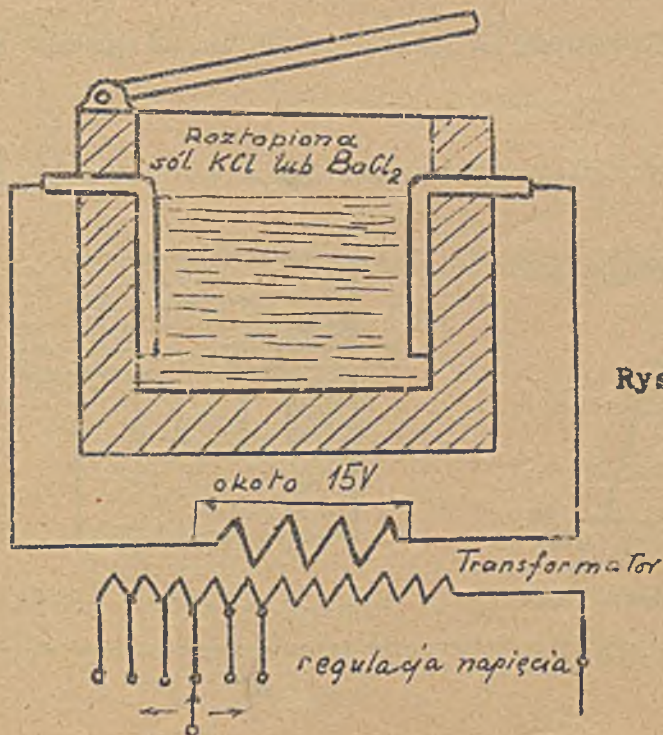
Rys. 61. Piec do wyrobu grafitu.

Zużycie energii elektrycznej wynosi około 8 + 16 kWh na kg wyprodukowanego grafitu.

W piecach tych sztaby węglowe,

otoczone drobnoziarnistym koksem doznają przy wysokiej temperaturze przemiany na grafit. Przy zastosowaniu antracytu do wyrobu grafitu dodaje się tlenków metali (n.p. tlenku glinu) celem ukatwienia przemiany (Kataliza).

11. Piec oporowy do hartowania Krautschneider'a (rys. 62).



Rys. 62. Hartowaniu w tak wysokich temperaturach w zwykłych piecach stali na przeszkodzie łatwość przegrzania termicznego cienkich części narzędzi. W najnowszych czasach stosuje się więc

hartowanie w kąpieli z roztopionej soli (K Cl, Ba Cl₂ i t.p.).

Piec do hartowania składa się z tygla szamcotowego z elektrodami z żelaza czy, stego (temp.top.1500 ± 1600°C) w której stapia się zależnie od temp.potrzebnej do hartowania różne sole (KCl temp.top.775°C, Ba Cl₂ temp.top.950°C). Stopiona sól przewodzi prąd doprowadzony przez elektrody żelazne z transformatora o niskim napięciu (około 15 V), a dużym prądzie (Duże piece około 1000 A). Przy puszczeniu pieca w ruch trzeba wytworzyć łuk między elektrodami, podwyższając napięcie (regulacja przy pomocy rączki widocznej na rys.62), gdyż sole w stanie stałym mają bardzo małe przewodnictwo elektr. Pomiar temperatury kąpieli uskutecznia się przy pomocy pirometru (termometru elektr.).^{x)}

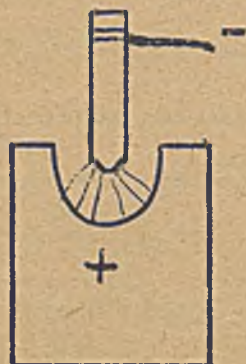
II. Piece elektryczne łukowe.

a) Prototypy pieców elektrycznych łukowych.

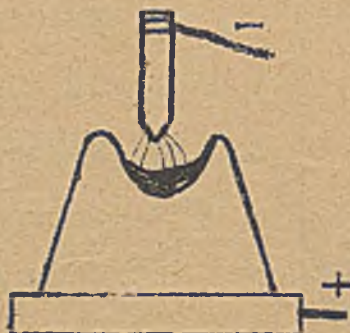
Jakkolwiek idea pieca elektrycznego łukowego nasunęła się natychmiast po odkryciu łuku elektrycznego (Davy 1813), to jednakże techniczne rozwiązanie problemu nastąpiło dopiero około sto lat później t.j. po roku 1900.

Odtąd jednak piece elektryczne rozpowszechniają się z niezwykłą, wprost szybkością.. W roku 1908 były w ruchu ledwo dwa piece łukowe (w Ameryce) z roczną produkcją 60 t, a do końca 1918 jest już w ruchu 287 pieców elektr. łukowych z roczną produkcją około 800000 t. Obecnie piece elektryczne łukowe przestały być nowalją i do pewnych celów, jak rafinowanie stali, produkcja glinu, karbidu, związków azotowych i t.p. stały się niezbędne.

Prototypy pieców elektrycznych łukowych okazują rys. 63, 64 i 65.



Rys. 63. Despretz (1849)



Rys. 64. Bradley (1881)



Rys. 65. Moissan (1891)

^{x)}ETZ 1908, Zeszyt 32.

Piec Despretza (1849) stanowią dwie elektrody węglowe, z których jedna (dodatnia) posiada wgłębienie (powiększony krater) do pomieszczenia topionego metalu. Prototyp ten rozwinął się technicznie w t.zw. piece elektr. tyglowe i szybowe.

Piec Bradley (1881) składa się z płyty węglowej na którą nakłada się rudę (przeznaczoną do wytopienia) i z elektrody węglowej. Płytę łączy się z biegunem dodatnim, elektrodę węglową z biegunem ujemnym. Wytopiony w łuku z rudy metal gromadzi się we wgłębieniu którego ograniczenie stanowi ruda jeszcze nie stopiona. Prymitywny piec Bradley'a został zarzucony, w najnowszych czasach jednak powrócono do jego idei przy piecach do wytapiania glinu.

Piec Moissan'a (1891) posiada już cechy nowoczesnej budowy. Elektrody otacza materiał ogniotrwały, materiał przeznaczony do topienia umieszczony jest w tyglu grafitowym i nie styka się bezpośrednio z łukiem.

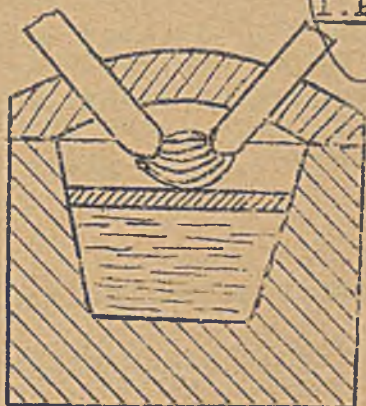
Większe piece Moissana posiadały elektrody chłodzone wodą.

Opisane trzy typy pieców używane są jeszcze i dziś do celów laboratoryjnych, a zasady ich działania odnajdujemy w nowoczesnych wielkich piecach łukowych.

c) Piece łukowe przemysłowe.

Piece łukowe przemysłowe buduje się w kilku odmianach, a mianowicie jako p o ś r e d n i e (z łukiem nie stykającym się z topionym metalem), b e z p o ś r e d n i e (łuk styka się z metalem), dalej jako łukowo-oporowe (tyglowe i szybowe). Piece łukowe zasilane są przeważnie prądem zmiennym. Wyjątek stanowią tylko niektóre piece elektrochemiczne, wymagające ze względu na procesy elektrolityczne prądu stałego.

1. Piec łukowy Stassano (rys.66).



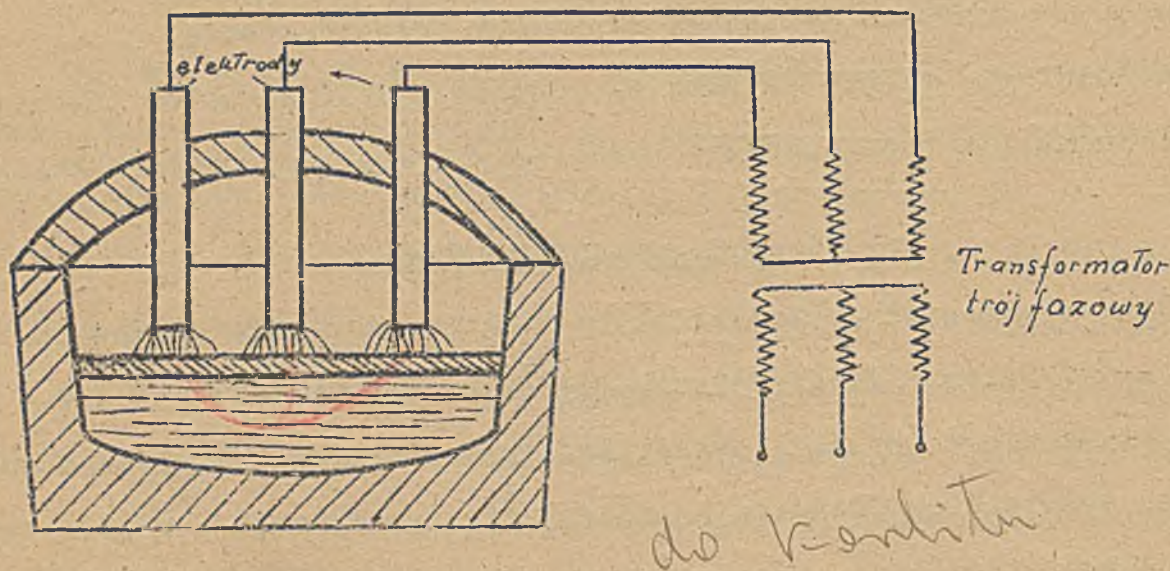
Piec ten należy do odmian, w których łuk nie styka się bezpośrednio z topionym metalem, lecz ogrzewa topiony metal przez promieniowanie analogicznie jak w prototypie Moissana, z tą tylko modyfikacją, że piec nie posiada osobnego tygla. Roztopiony metal chroniony jest przed bezpo-

Rys. 66. Piec Stassano.

średnim zetknięciem z łukiem elektr. warstwą roztopionego żuźla, który powstaje z dodatków przydanych do szarży. Piece tego rodzaju (System Stassano i inne) używa się do produkcji stali, destylacji cynku, topienia metali i stopów). Wykonuje się je w mniejszych jednostkach, gdyż wymagają długich elektrod węglowych i dają skoncentrowane ciepło, wskutek czego nierównomierne ogrzanie topionego metalu. Zaletą ich jest spokojny ruch (bez dużych wahań prądu) i duży współczynnik mocy ($\cos \varphi \cong 1$).

2. Piece łukowe Héroulta (rys. 67).

W piecach tych łuk tworzy się między elektrodami węglowymi a topionym metalem (ogrzanie bezpośrednie). I tu jednakże dla ochrony topionego metalu przed spa-



Rys. 67. Piec Héroulta

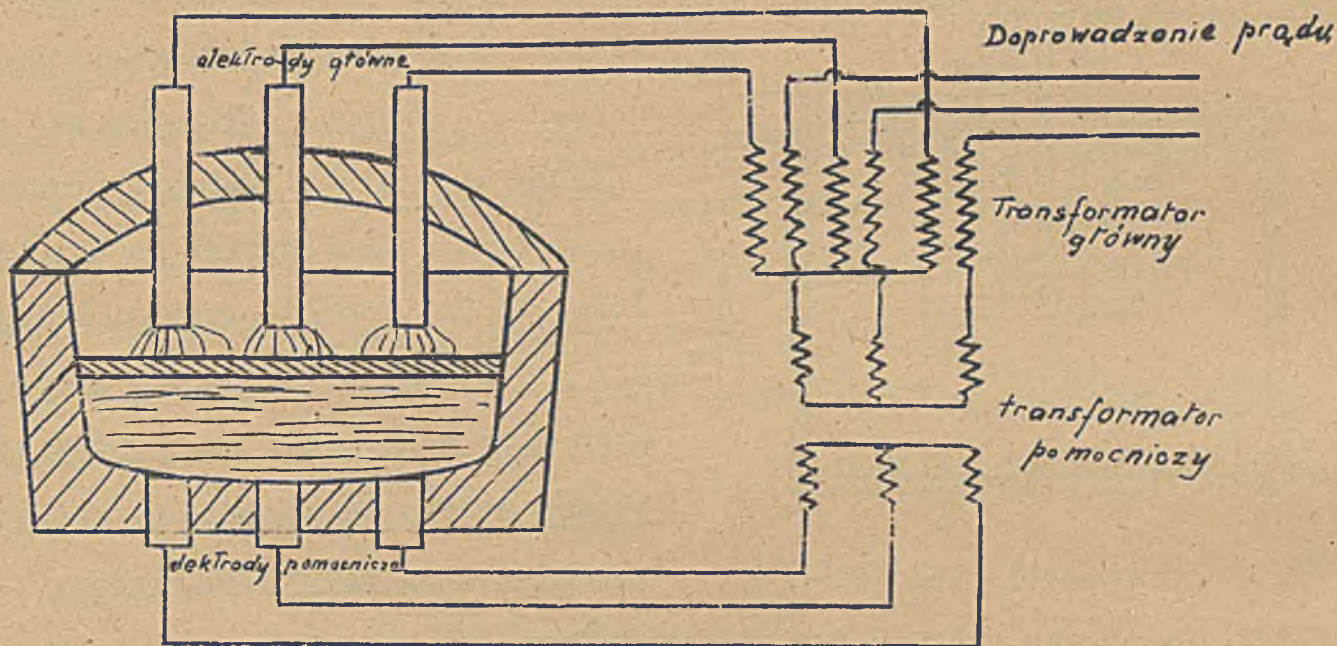
leniem uzupełnia się szarżę dodatkami, celem wytworzenia żuźla. Jako typowy przedstawiciel służyć może piec Héroulta przedstawiony na rys. 67. Zasilanie uskutecz-
nia się prądem trójfazowym, z transformatora, do trzech węglowych elektrod umie-
szczonych pionowo. Piece Héroulta buduje się do dużych mocy i używa głównie do
produkcji stali.

Ponieważ prąd przechodzi w tych piecach częściowo przez metal (żelazo), prze-
to mamy tu już częściowo także ogrzewanie oporowe. Przewodzenie prądu przez żelazo
pociąga za sobą działania indukcyjne (wskutek powstania pola magnetycznego) i po-

woduje zmniejszenie współczynnika mocy ($\cos \varphi \approx 0.8$). Piece te wyzyskują, jednakże lepiej ciepło i mają lepszy rozkład temperatury.

3. Piece łukowo-oporowe (do produkcji stali) Nathusius'a (rys.68).

Celem intensywniejszego grzania metalu otrzymują piece tego typu oprócz elektrod węglowych pionowych (jak u Héroult'a), jeszcze pomocnicze elektrody żelazne, umieszczone w dnie pieca i zasilane oddzielnie.

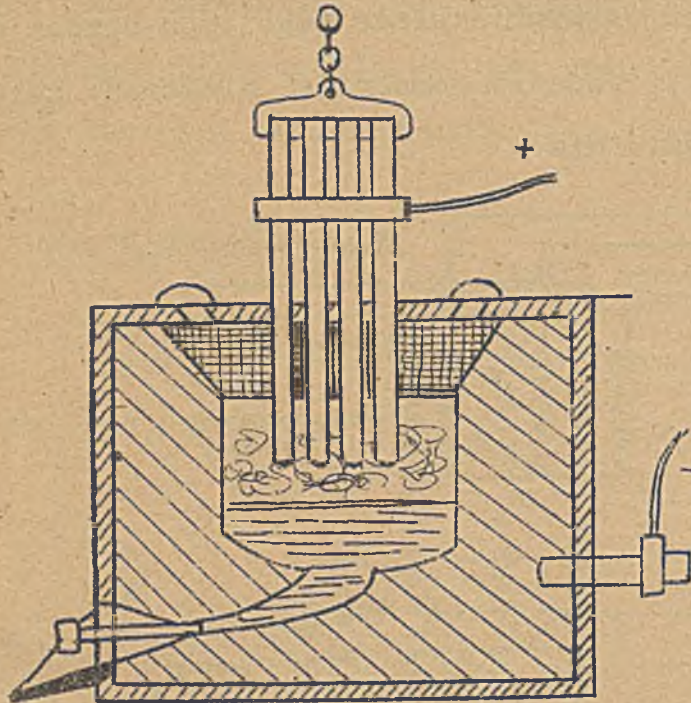


Rys.68. Piec do produkcji stali Nathusiusa (i Girod'a).

Piece tego rodzaju (systemu Nathusiusa, Girod'a) używane są głównie do produkcji stali. Cechuje je dobre wyzyskanie energii elektrycznej (w przemianie na ciepło), oprócz bowiem ogrzewania przez łuk, mamy tu przepływ prądu przez roztopioną masę żelaza i grzanie ciepłem Joule'a. I tu jednak z powodu tworzenia się w żelazie pola magnetycznego, współczynnik mocy jest mniejszy ($\cos \varphi \approx 0.7$). Piece te są jednakże drogie i mają dno osłabione przez wbudowanie elektrod pomocniczych. Ponieważ zaś przez elektrody te dostarcza się zaledwie 20% całej energii elektr. i to tylko gdy metal jest już stopiony, korzyść tych elektrod wydaje się dość problematyczna.

4. Piec tyglowy do produkcji aluminium Héroult'a (rys.69).

Piece tyglowe mają zastosowanie w elektrochemicznych procesach termicznych (produkcja glinu, karbidów i t.p.). Piec do produkcji aluminium uwidacznia rys.69.

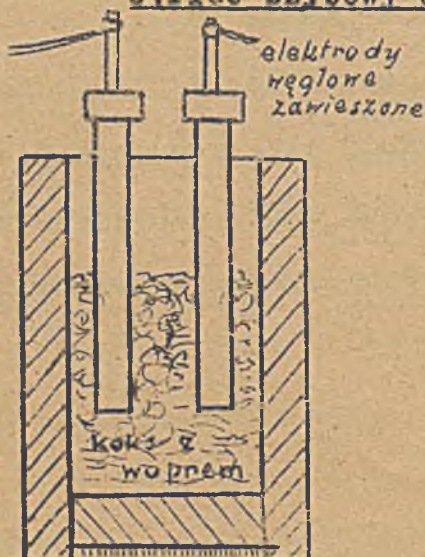


Rys.69. Piec aluminiowy Héroulta

Przypomina on prototyp Despretza, bo składa się z tygla i elektrody węglowej. Ze względu na duże natężenia prądu (kilkanaście tysięcy amp), elektroda węglowa (+) jest złożona z wielu sztab złączonych w jednym uchwycie. Aluminium otrzymuje się z mieszaniny kryolitu i tlenku glinu, poddanych działaniu łuku elektrycznego. Po wytopieniu (temp. top. Al 700°C) spływa aluminium na dno pieca, skąd spuszcza się go co jakiś czas. Piec aluminiowy musi być zasilany prądem stałym, ze względu na zachodzące w nim procesy elektrochemiczne.

Piece aluminiowe pracują początkowo łukiem, po rozgrzaniu jako oporowe, przy napięciu niskim (kilkadziesiąt voltów) i bardzo dużych natężeniach prądu 3000-8000 A. Temperaturę pieca utrzymuje się w granicach $700 \div 1000^{\circ}\text{C}$. Zużycie energii wynosi średnio około 24 kWh na kg wyprodukowanego aluminium.

5. Piec szybowy do produkcji karbidu (rys.70).



Rys.70. Piec karbidowy.

Karbid CaC_2 otrzymuje się w piecach elektr. szybowych przez wypalanie koksu z wapnem w temperaturze około 3000°C . Zasilanie pieca uskutecznia się prądem zmiennym o napięciu 110 V i natężeniach (J) dosięgających kilkadziesiąt tysięcy amper.

Elektrody węglowe (olbrzymich rozmiarów) zanurzone są w szybie z materiału

ogniotrwałego i otoczone ładunkiem, który się składa z koksu i wapna. Gęstopłynny karbid wypuszcza się co pewien czas przez otwór z boku szybu.

Moc pieców karbidowych dochodzi do 24000 KM przy produkcji 100 t karbidu dziennie (Hafslund). Zużycie energii wynosi średnio około 5 kWh na kg wyprodukowanego karbidu.

Poza opisanymi wyżej piecami łukowymi, łukowo - oporowymi znajduje się jeszcze w użyciu cały szereg dalszych pieców do specjalnych celów (piece cynkowe, miedziowe i t.p.).

Elektrody w piecach łukowych fabrykuje się w podobny sposób jak węgle lamp łukowych (czysty węgiel retortowy, z domieszkami grafitu, sadzy i t.p. formowany pod wysokim ciśnieniem 200 - 400 atm). Elektrody te dochodzą do kilku metrów sześciennych objętości i wagi kilkunastu ton!

Żelazne uchwyty elektrod są w piecach o wysokich temperaturach chłodzone wodą. Prąd doprowadza się giętkimi przewodami, celem umożliwienia przesuwania elektrod w miarę spalania.

III. Piece indukcyjne.

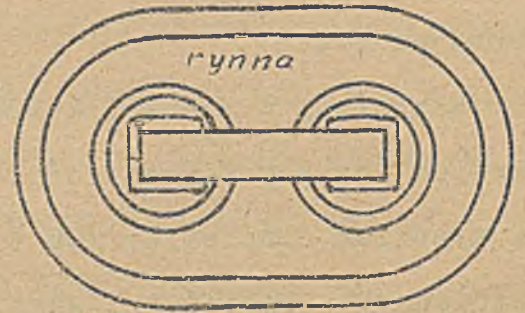
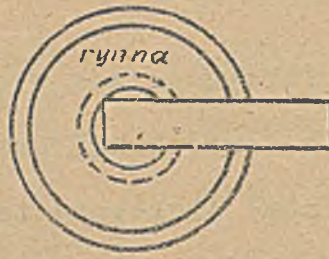
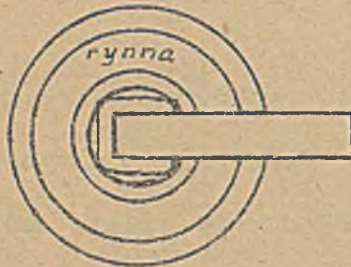
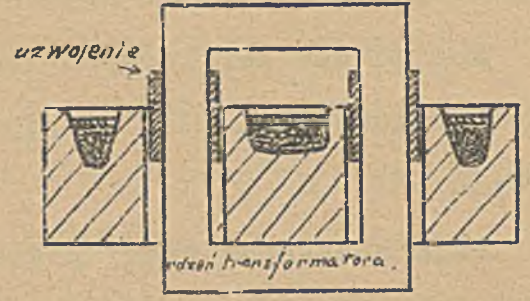
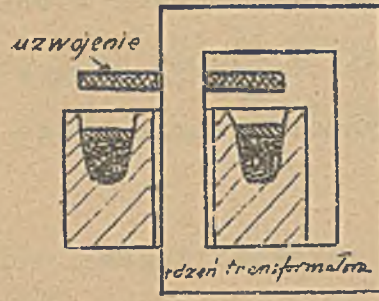
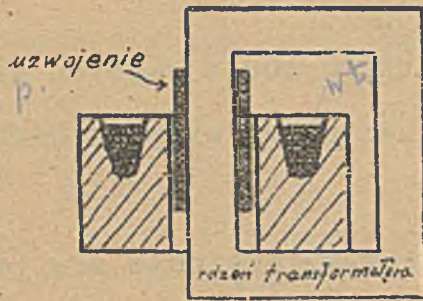
Do produkcji doborowych gatunków stali i metali trudno topliwych używa się pieców indukcyjnych. W piecach tych ogrzewanie metalu uskutecznia prąd indukowany w nim przez zmiany strumienia magnetycznego, wytworzonego w rdzeniu z blach żelaznych przez amperozwoje uzwojenia pierwotnego.

Piece indukcyjne przedstawiają więc transformator, którego wtórny zwój (pojedynczy) stanowi materiał topiony, ułożony w rynnie ogniotrwałej. Taki sposób ogrzewania chroni materiał topiony przed zanieczyszczeniem produktami spalania (w łuku).

Najczęściej używany piec indukcyjny Kjellin'a okazuje rys. 71.

Odmiany Fricka i Rodenhausera uwidacznają rys. 72 i 73. Poszczególne konstrukcje pieców indukcyjnych różnią się od siebie głównie położeniem cewki pierwotnej transformatora. Cewka ta winna leżeć możliwie blisko rynny z topionym metalem, celem uzyskania możliwie małego rozproszenia magnetycznego (patrz dalej

"Indukcja elektromagnetyczna").



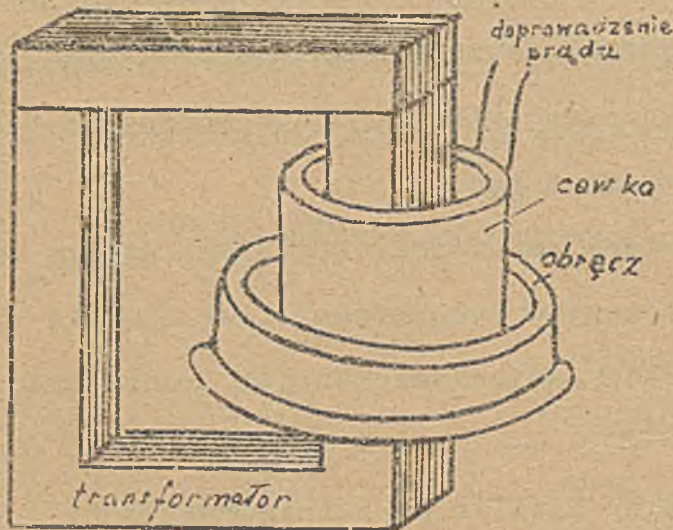
Rys. 71. Kjellin

Rys. 72. Frick

Rys. 73. Röchling - Rodenhauser

Zasilanie pieców z układów trójfazowych wymaga łączenia trzech pieców razem celem uzyskania jednakowego obciążenia wszystkich trzech faz. Röchling-Rodenhauser skonstruował jednak również piec indukcyjny trójfazowy dający jednakowe obciążenie układu trójfazowego. Piec taki posiada transformator 3-fazowy i jeden wspólny zbiornik

na topiony metal, okalający trzy rdzenie owego transformatora.



Specjalną formę pieca indukcyjnego stanowi piec do podgrzewania obręczy kół wagonowych (rys. 74). Podgrzewanie takie stosuje się przy nakładaniu obręczy stalowych na żelazne koła wagonowe.

Rys. 74 Piec do ogrzewania obręczy kół kolejowych

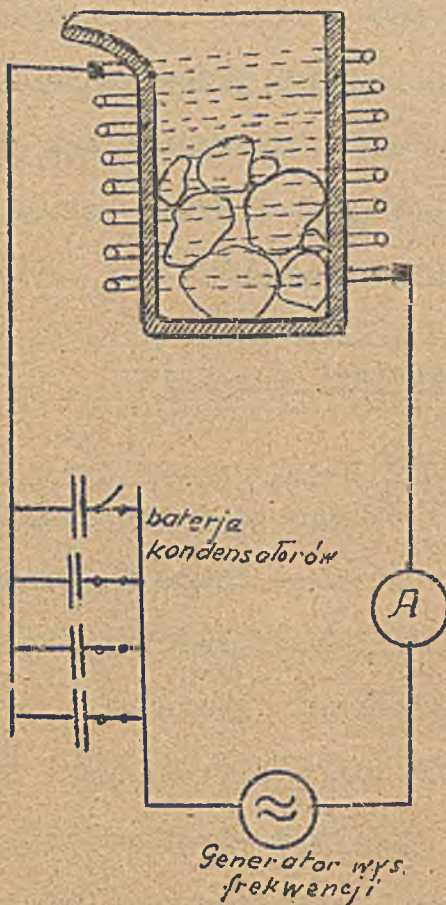
IV. Piec elektr. wysokiej frekwencji Northrup'a (rys. 75)^x.

Ciepło powstaje w tych piecach wskutek prądów wirowych, indukowanych w ogrzewanym metalu przez zmienny strumień magnetyczny, wzniesany w cewce okalającej tygiel i zasilanej prądem zmiennym o wysokiej frekwencji. Dla małych pieców

laboratoryjnych (do 1 kg pojemności) stosuje się prąd zmienny o frekwencji $f = 8000$ (moc 4 kW). Piece takie topią 1 kg stali w przeciągu około 30 minut a 0.2 kg miedzi w przeciągu 5 minut.

Piece przemysłowe o większej pojemności (do 1000 kg) zasilane są prądem zmiennym o mniejszej frekwencji ($f = 500$), a moc elektr. w takich piecach dochodzi do 1000 kW, przy napięciu 2000V (natężeniu prądu 500 A).

Szybkozmienne pole magnetyczne wzniesane przez cewkę zasilaną prądem szybkodziennym, wzniesca prądy wirowe nie tylko w masach metalu umieszczonego w tyglu, lecz i w samym tyglu, jeżeli ten wykonany jest z materiału przewodzącego



Rys. 75. Piec wysokiej frekwencji (grafit). W piecu elektr. wysokiej frekwencji można więc ogrzewać i topić także ciała nie przewodzące prądów elektr.

Uzyskanie dużych natężeń prądu szybkodziennego (dławionego przez cewkę indukcyjną) wymaga połączenia w szereg z tą cewką (czyli z piecem) baterji kondensatorów widocznej na rys. 75. Poszczególne kondensatory tej baterji włącza się odpowiednio do zawartości tygla, aż do uzyskania t. zw. rezonansu (max. natężenia prądu J) przy danej zawartości tygla i normalnem napięciu generatora).

Większe piece otrzymują baterje kondensatorów w połączeniu równoległym do cewki

^x) Zeitschrift für Technische Physik 1926, Nr. 11; Gieserei Zeitung 1927, zeszyt 7.

indukcyjnej pieca. W małych piecach stosuje się połączenia szeregowo, (jak na rys 75).

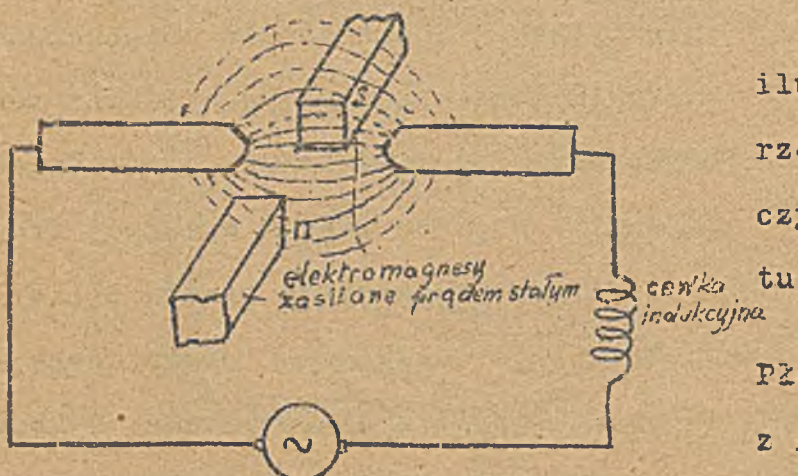
W układzie szeregowym cewki i kondensatorów napięcie na cewce jest wysokie (znacznie wyższe od napięcia generatora), a generator wysokiej częstotliwości dostarcza całkowity prąd przepływający cewką (piec). W przypadku tym cewka indukcyjna posiadać musi dużo zwojów.

W układzie równoległym cewki i kondensatorów, napięcie cewki równa się napięciu generatora, a generator dostarcza tylko części prądu przepływającego cewką. Cewka może tu mieć mało zwojów. Amerykanie stosują w swych konstrukcjach pieców wysokiej frekwencji układ mieszany (szeregowo-równoległy) (Sprawą rezonansu zajmujemy się bliżej w tomie III, traktującym o prądach zmiennych).

V. Elektryczne piece płomienne wysokiego napięcia.

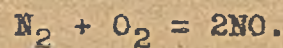
1. Piec Birkelanda i Eyde'go.

Używany do wytwarzania tlenków azotu (NO, NO_2) polega na wytworzeniu między dwiema elektrodami, załączonymi na wysokie napięcie (5000 + 15000 V) prądu zmiennego, łuku elektr., rozdmuchiwanego elektromagnesem w płomień tarczowy, celem uzyskania dobrego styku z powietrzem na znacznej powierzchni (kilka m^2).



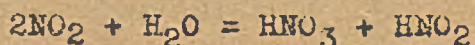
Rys. 76. Zasada pieca Birkelanda i Eyde'go.

Zasadę pieca Birkelanda i Eyde'go ilustruje rys. 76. W wysokiej temperaturze płomienia elektrycznego azot (N) łączy się z tlenem powietrza na tlenek azotu

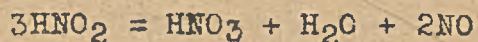


Płomień otoczony jest komorą ogniotrwałą z której uchodzą gazy, zawierające około 2 + 3% tlenku azotu NO. Oziębiony nagle i odprowadzany do dalszych komór (oksydacyjnych)

utlenia się NO łatwo na dwutlenek azotu NO_2 , a ten po przejściu przez wodę i w reakcji z nią daje kwas azotowy (HNO_3) według reakcji



Kwas azotawy HNO_2 ulega rozkładowi według równania

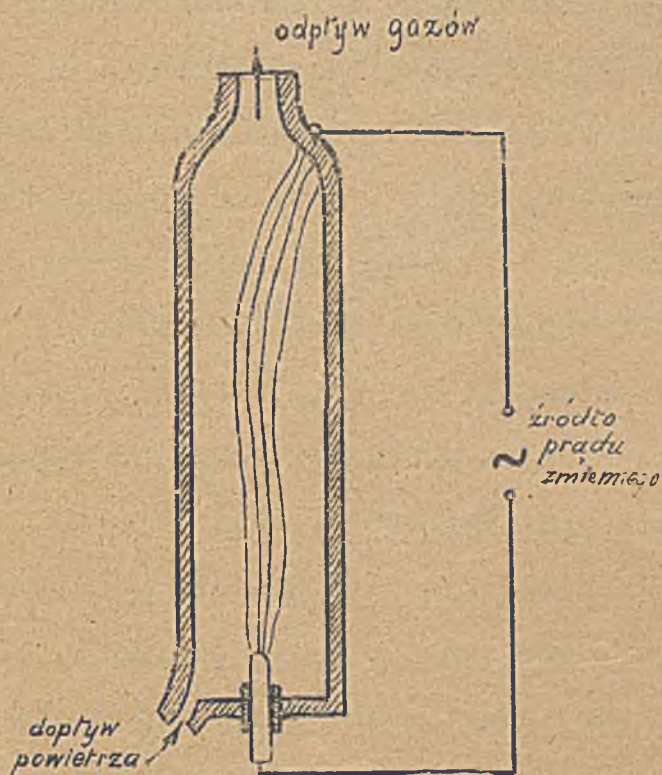


z ponownym wydzielaniem NO. W rzeczywistości zupełne wyczerpanie NO_2 jest trudne i wymaga długiego czasu. Otrzymany kwas azotowy trzeba zgęszczać.

Przy przepuszczaniu gazów znitrowanych (zawierających tlenki NO i NO_2) przez wodę wapienną, otrzymuje się azotan wapnia $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (saletra norweska), używany jako sztuczny nawóz w rolnictwie.

Piece Birkelanda i Eyle'go używane są głównie w Norwegji (Nottoden). Moc jednego pieca wynosi około 3000 kW. Zużycie energii na 1 kg kwasu azotowego (skoncetrowanego) dochodzi do 17 kWh, jest zatem bardzo wielkie, dlatego też piece elektryczne do wyrobu kwasu azotowego mogą być stosowane tylko w krajach o bardzo taniej energii elektrycznej (kraje Skandynawskie, Szwajcaria i t.p.).

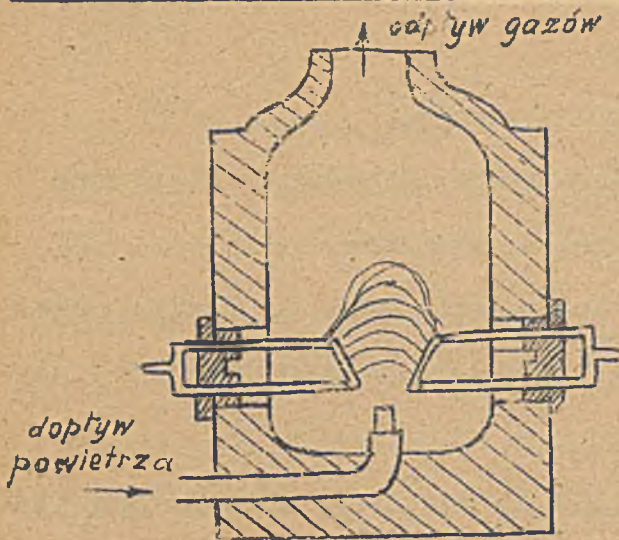
2. Piec płomienny wysokiego napięcia Schönherra, również do wytwarzania tlenków azotu,



Rys. 77. Piec Schönherra

operuje płomieniem elektr. podłużnym, utrzymywanym przy wysokim napięciu w rurze żelaznej, przez którą przedmucha się powietrze. Zasadę pieca Schönherra podaje rys. 77. Powietrze wciskane przez dolny otwór wydłuża łuk elektryczny, wytwarzany między elektrodą widoczną w dolnej części cylindra żelaznego a ścianą tego cylindra. Cylinder ma długość około 10 m, łuk osiąga 5 ÷ 7 m długości zależnie od prądu wpędzanego powietrza. Gazy (powietrze zawierające tlenki azotu) uchodzą góra i podlegają analogicznym dalszym działaniom jak w piecach Birkelanda i Eyle'go.

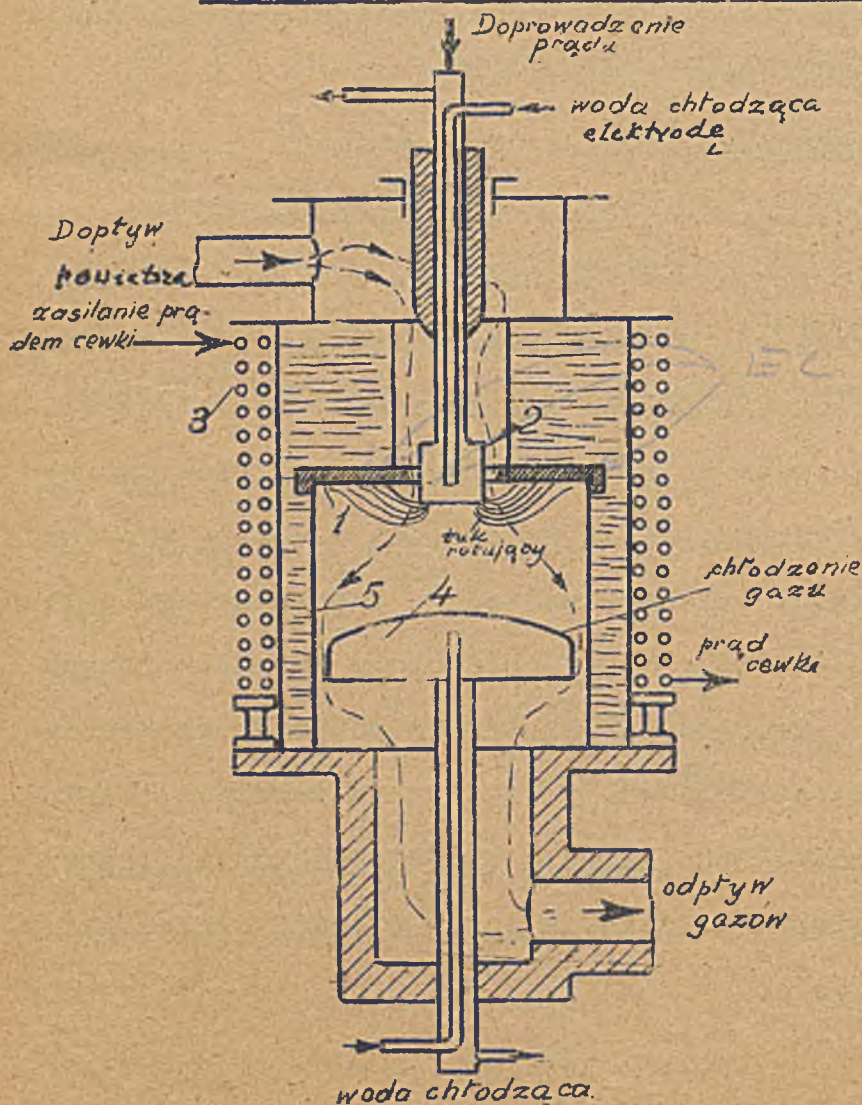
3. Piec płomienny wysokiego napięcia Paulinga operuje płomieniem wytworzonym między



Rys. 78. Piec Paulinga.

rozkami miedzianymi, chłodzonymi wodą. Płomień wydłużony wskutek pędu powietrza, wciskanego od dołu pod rozki, utlenia azot na tlenek azotu, poczem dalsza przeróbka gazów uchodzących ma na celu otrzymanie rozcieńczonego kwasu azotowego. Rozki, między którymi utrzymuje się płomień (przy wysokim napięciu), są chłodzone wodą rurociągami widocznymi na rys. 78.

4. Piec wysokiego napięcia z wirującym płomieniem, Mościckiego.



Rys. 79. Piec Mościckiego.

W piecu Mościckiego, łuk elektryczny w formie płomienia wirującego pali się między dwiema koncentrycznymi elektrodami miedzianymi 1 i 2, chłodzonymi wodą. Cewka 3 umieszczona koncentrycznie i zasilana prądem, wytwarza pole magnetyczne w kierunku prostopadłym do szczeliny między elektrodami (1) i (2) a więc prostopadłe do płomienia. Wskutek tego łuk wytwarzany między elektrodami wiruje, przedstawiając się dla oka patrzącego z góry jako płomień pierścieniowy między elektrodami 1 i 2. Przez płomień ten przeciska się powietrze od góry ku dołowi. Prąd doprowadzony jest do górnej elektrody (1 biegun) i do korpusu żelaznego, który jest uziemio-

ny (drugi biegun). Cewka magnetyczna ma osobne doprowadzenie prądu. Odpływające gazy nitronowe, przeciskając się przez szczelinę między grzybkiem (4) chłodzonym wodą, a ścianą cylindra (5), również chłodzonego wodą, doznają nagłego ochłodzenia, wskutek czego wytworzony tlenek azotu nie rozpada się z powrotem, jak to częściowo zachodzi w innych piecach.

Metoda Mościckiego (z łukiem wirującym) daje wskutek tego nieco większą koncentrację NO w gazach (około 2 i 1/2 %) jak inne piece promienne wysokiego napięcia, ma jednak tę niedogodność, że wymaga zasilania prądem stałym tak łuku jak i cewki magnetycznej, gdyż łuk ma wirować. W piecach techn. zasilą się łuk prądem zmiennym a cewkę magn. prądem stałym, uzyskując wahania łuku zamiast wirowania.

Uwaga: Obecnie stosuje się do wyrobu kwasu azotowego (HNO_3) korzystniejsze metody amoniakalne: Utlenianie amoniaku przy pomocy tlenu w obecności katalizatora w postaci rozżarzonej siatki platynowej. (System Franka i Caro), względnie przez połączenie amoniaku z wodorem (System Habera). Pierwszy system zastosowany jest w Chorzowie, drugi w Tarnobrodzie (Mościcach).

17. Bimetaliczne paski.

Metalowy pręt, ogrzany wydłuża się, przyczem całkowitą długość pręta w temperaturze t określa wzór Holborna i Day'a

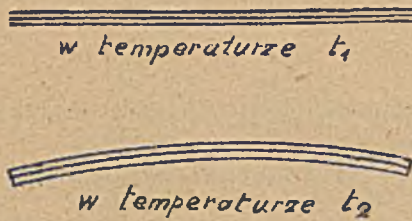
$$l = l_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

l_0 oznacza tu długość w temperaturze 0°C , t temperatur. w stopniach C, α i β ciepłe współczynniki wydłużenia. Współczynniki te są dla różnych metali różne, jak to wskazuje załączona tabliczka:

Metal wzgl. stop.	α	β	W zakresie temperatur
64% Fe + 36 % Ni	$1 \cdot 10^{-6}$		
Platyna	$8 \cdot 10^{-6}$		
Żelazo zlewne	$11 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$0 \div 750^\circ\text{C}$
Nikiel	$13 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$0 \div 1000^\circ\text{C}$
Miedź	$16 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$0 \div 625^\circ\text{C}$
75% Fe + 25 % Ni	$18,5 \cdot 10^{-6}$		
Srebro	$19 \cdot 10^{-6}$		

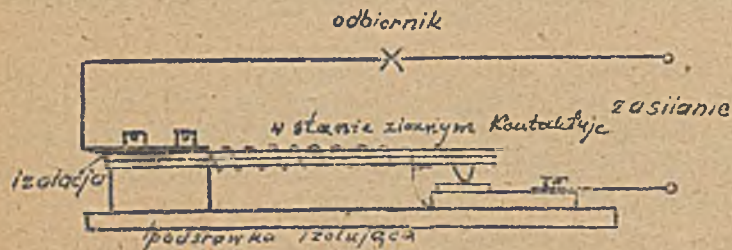
Uwaga: Współczynnik β można praktycznie (jako bardzo mały) pominąć.

Jeżeli dwa różne metale spojimy silnie w jedną całość w postaci n.p. płaskiego paska w danej temperaturze t_1 to pasek ten po podgrzaniu do temperatury t_2

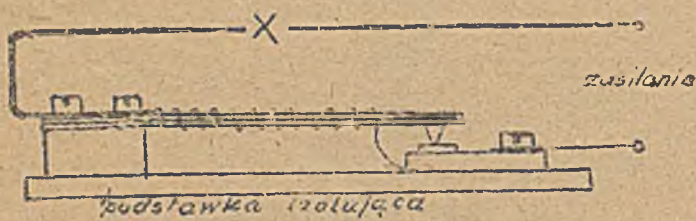


ulegnie wygięciu tem silniejszemu im większe różnice zachodzą w rozszerzalności termicznej składających go metali (rys.80). Właściwość tę bimetalicznych pasków można wykorzystać w różnych urządzeniach (reklama świetlna, alarmowe przyrządy pożarowe i t.p.).

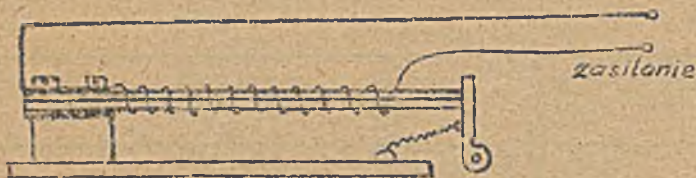
Rys.80. Bimetaliczny pasek



Rys.81. Bimetaliczny przerywacz.



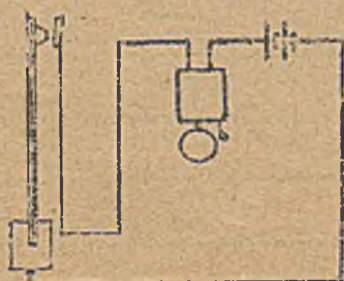
Rys.82. Bimetaliczny zwieracz.



Rys.83. Bimetaliczny rygiel.



Rys.84. Bimetaliczna zapadka



Rys.85. Schemat bimetalicznego urządzenia alarmowego.

Oczywiście należy dobrać dwa metale o możliwie różnych współczynnikach α , a przytem dostatecznie sprężyste, aby po ostygnięciu do pierwotnej temperatury wróciły do pierwotnego kształtu. Z wielu wypróbowanych kombinacyj okazał się najodpowiedniejszy na bimetaliczne paski stop żelaza z niklem, a mianowicie jako bardzo mało rozszerzalny stop 64% Fe i 36% Ni, a jako bardzo silnie rozszerzalny stop 75% Fe i 25% Ni. (patrz tabliczka). Ze stopów tych ułożonych na sobie i silnie spojonych sporządza się sprężyny kilku lub kilkunastu cm długości, około 1 cm szerokości i 0.5 ÷ 1 mm grubości.

Zastosowanie bimetalicznych pasków okazuje rys.81 (bimetaliczny przerywacz, elektrycznie ogrzewany), rys.82 (bimetaliczny zwieracz, elektr. ogrzewany), rys.83. (bimetaliczny rygiel, elektr. ogrzewany), rys.84 (bimetaliczna zapadka, ogrzewana zmianą temperatury otoczenia lub elektrycznie), rys.85 (bimetaliczne urządzenie alarmowe, pożarowe

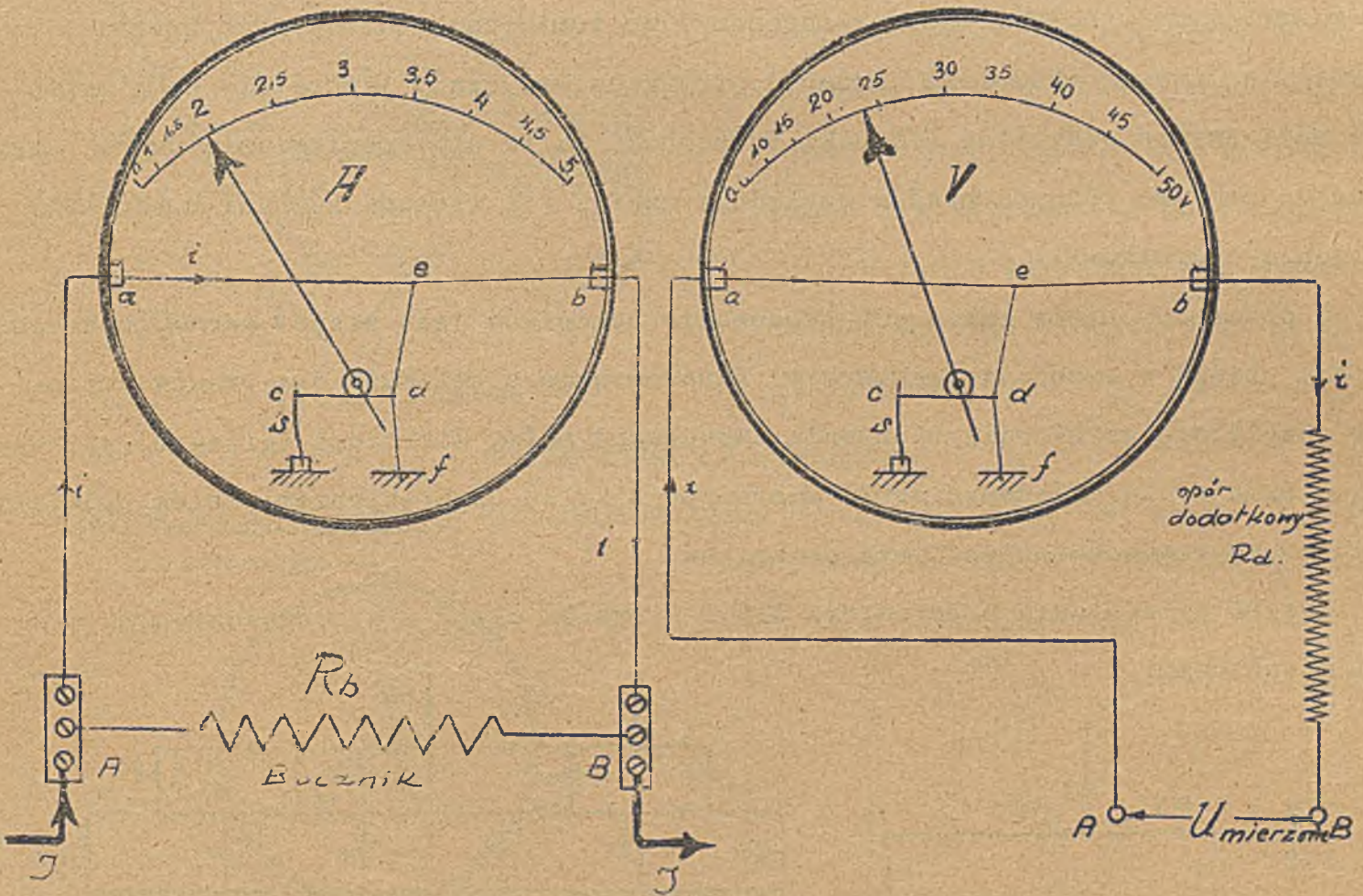
Przy zastosowaniu ogrzewania elektrycznego stosuje się drut oporowy chromo-
wo - nikłowy i dopuszcza temperatury ogrzania drutu oporowego do 100°C , a nawet
wyżej. Bliższe szczegóły ETZ 1927 Str.1145, zeszyt 32, ETZ 1926, str.112,224,240,
i 722.

18. Elektrotermiczne przyrządy pomiarowe.

a) Amperomierze i woltomierze cieplikowe.

Elektrotermiczne działania prądu uzyskano w konstrukcji amperomie-
rzy, woltomierzy i watomierzy cieplikowych.

Zasada działania amperomierza i woltomierza cieplikowego jest jednakowa.
Prąd mierniczy "i" przepływa przez cienki drucik mierniczy ze stopu platyny z iry-
dem (ab rys.86 i 87): Rozgrzany pod wpływem prądu drucik (ab) wydłuża się, powo-



Rys. 86. Amperomierz cieplikowy z bocznikiem

Rys. 87. Woltomierz cieplikowy z opornikiem.

dując wychylenie wskazówki przytwierdzonej do małej rolki, która obejmuje pomocniczy drucik cd, napięty sprężyną S i połączony z ab trzecim drucikiem ef. Drucik mierniczy ab (przez który jedynie płynie prąd przyrządu) znosi tylko słabe natężenia prądu, zwyczajnie więc amperomierz posiada b o c z n i k, przez który przepływa całkowity prąd mierzony (J) (rys. 86).

Przez przyrząd przepływa tylko część prądu J, czyli prąd mierniczy "i". Wielkość tego prądu zależy od stosunku oporów bocznika R_b i drutu mierniczego r, a mianowicie gdy przez amperomierz ma płynąć $1/n$ prądu całkowitego prądu J, musi być

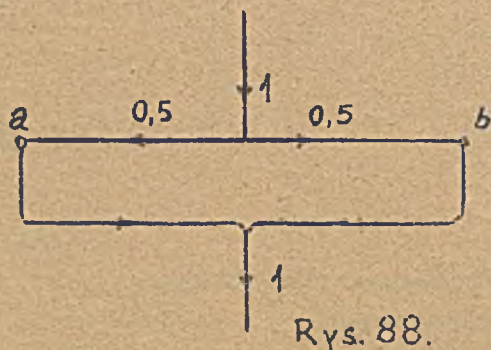
$$R_b = \frac{r}{n-1}$$

(Patrz tom II, Część 1 Str. 244)

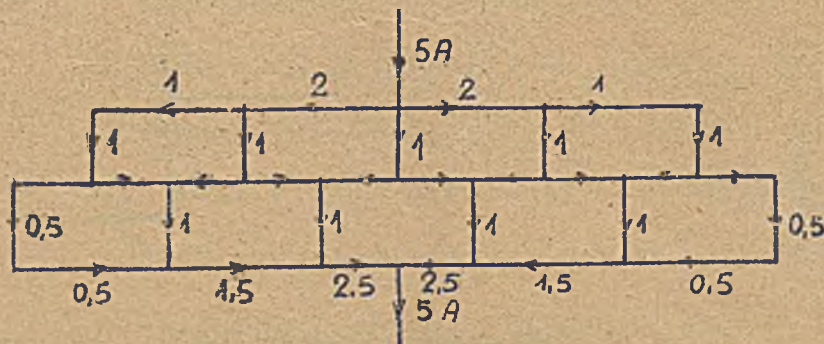
Ze względu na mały opór r nie można także woltomierzy cieplikowych załączać na pełne napięcie. Przyrządy te posiadają więc oporniki połączone w szereg z drutem mierniczym (rys. 87). W amperomierzach i woltomierzach tablicowych, boczniki i oporniki są zwykle wbudowane wewnątrz przyrządu. Przyrządy laboratoryjne i montażowe mają zwykle oddzielne boczniki i oporniki (a to dla umożliwienia użycia przyrządu do pomiaru różnych prądów względnie napięć (z wieloma różnymi bocznikami względnie opornikami)).

W obwodach prądów zmiennych stosowanie boczników jest niepożądane (szczególnie dla prądów o wysokiej częstotliwości). Amperomierze cieplikowe dla prądów zmiennych, względnie szybkozmiennych mają zabudowane taśmy miernicze (grzejne), wytrzymujące duże prądy, względnie druty miernicze z kilku odgałęzieniami, celem podziału prądu. W przyrządach takich niema boczników.

Rys. 88 przedstawia amperomierz dla 1 A, rys. 89 dla 5 A z rozgałęzionymi drutami mierniczymi.

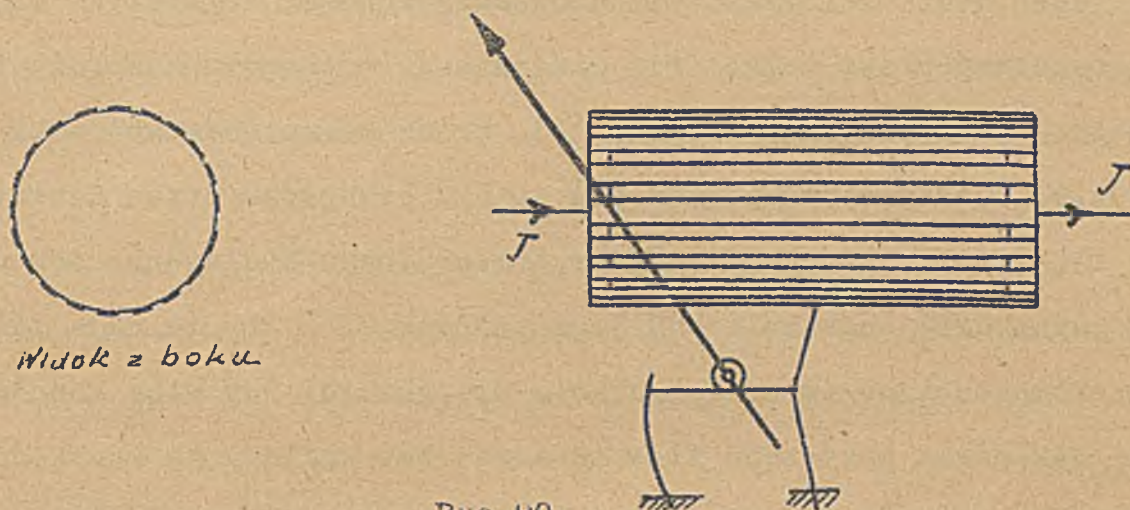


Rys. 88.



Rys. 89.

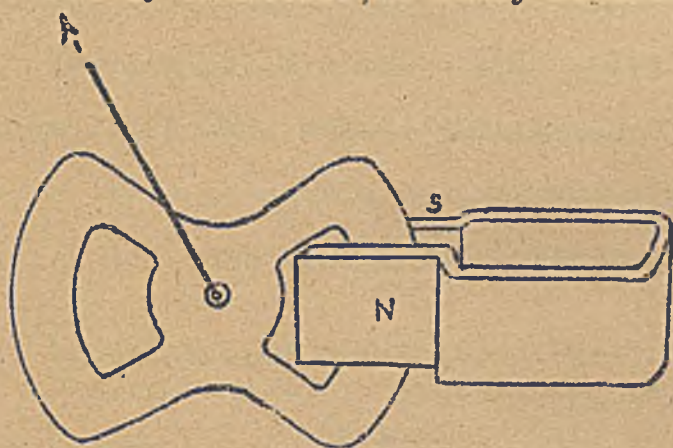
Na rys. 90 przedstawiony jest amperomierz z taśmą mierniczą ułożoną na bębnie. Cały bęben wytrzymuje do 300 A. Przyrządów takich używa się w radiotechnice.



Rys. 90.

Należy nadmienić, że każdy amperomierz i woltomierz musi posiadać tłumik ha-

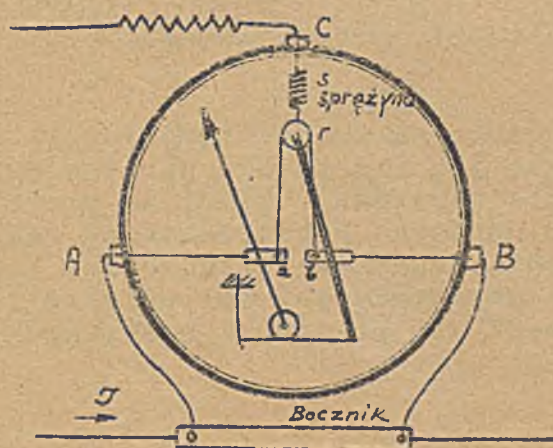
mujący ruchy wskazówki. W przyrządach cieplikowych stosowane są wyłącznie tłumiki indukcyjne. W płaskiej tarczy aluminiowej, objętej magnesem i przymocowanej do wskazówki (rys. 91) powstają (podczas wahań około osi obrotu) prądy wirowe tłumiące ruchy wskazówki.



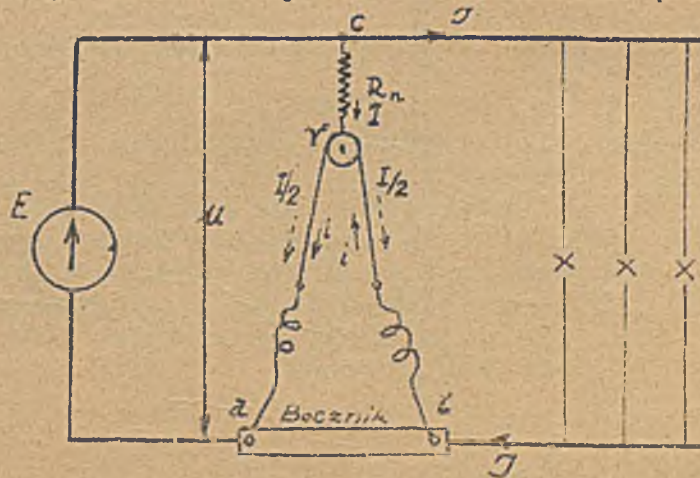
Rys. 91. Tłumik

b) Watomierz cieplikowy.

Watomierz cieplikowy w wykonaniu firmy francuskiej Chauvin & Arnoux (Paryż)



Rys. 92.



Rys. 93

okazany jest schematycznie na rys.92. (Sposób załączenia podaje rys.93). Przyrząd posiada jeden drut mierniczy (ab) umocowany końcami do stałych kontaktów (a i b) i przeprowadzony przez rolkę (r), zawieszoną (ruchomo) na sprężynie s. Końcówkami AB połączony jest przyrząd na prąd (J), przez załączenie końcówki C według schematu na rys.93. otrzymuje napięcie (U). Prąd J przepływa przez bocznik, z którego odgałęzia się prąd i, przepływający drut mierniczy. Wydłużenie drutu mierniczego pod wpływem jednakowego ogrzania obu jego połówek ar i rb nie daje żadnego wychylenia, bo jest skompensowane zmianą położenia dźwigni (d). Gdy więc końcówka C nie jest załączona, wskazówka przyrządu stoi na zerze bez względu na wielkość prądu w boczniku. Wychylenie wskazówki następuje dopiero wtedy, gdy przez obie połowy drutu mierniczego przepływają nierówne prądy, co następuje - jak widać z rys.93 - po załączeniu końcówki C. Przez lewą połowę drutu mierniczego płynie wtedy większy prąd $(i + I/2)$ aniżeli przez prawą $(i - I/2)$, a wychylenie wskazówki (α) jest proporcjonalne do kwadratów różnic tych prądów wypadkowych

$$\alpha = k |(k_1 i + k_2 I)^2 - (k_1 i - k_2 I)^2| = K \cdot I \cdot i$$

Ponieważ

$$i = \frac{U}{R} \quad (R \text{ opór połączenia napięciowego})$$

$$i = \frac{J}{n} \quad (n \text{ stała bocznika})$$

przeto

$$\alpha = K \cdot U \cdot J$$

czyli wychylenie jest proporcjonalne do mocy $P = U \cdot J$.

Powyższy watomierz ciepłikowy może być zastosowany także do mierzenia mocy prądu zmiennego i ezybkozmiennego (Patrz tom III-ci "Prądy zmienne").

Uwaga. Ciepłikowe przyrządy pomiarowe są czułe na zmiany temperatury otoczenia. Ustawiając n.p. świecącą się żarówkę lub grzejnik w pobliżu przyrządu ciepłikowego, obserwujemy wychylenie wskazówki, mimo, że przez drut mierniczy nie płynie żaden prąd. W nowszych konstrukcjach, reakcję na ciepło zewnętrzne usuwają odpowiednie dodatkowe urządzenia, kompensujące (bimetaliczne). Skompensowane amperomierze, woltomierze i watomierze dają wychylenia tylko przy przepływie prądów, a nie reagują na ciepło zewnętrzne.

19. Elektrotermiczne przyrządy specjalne.

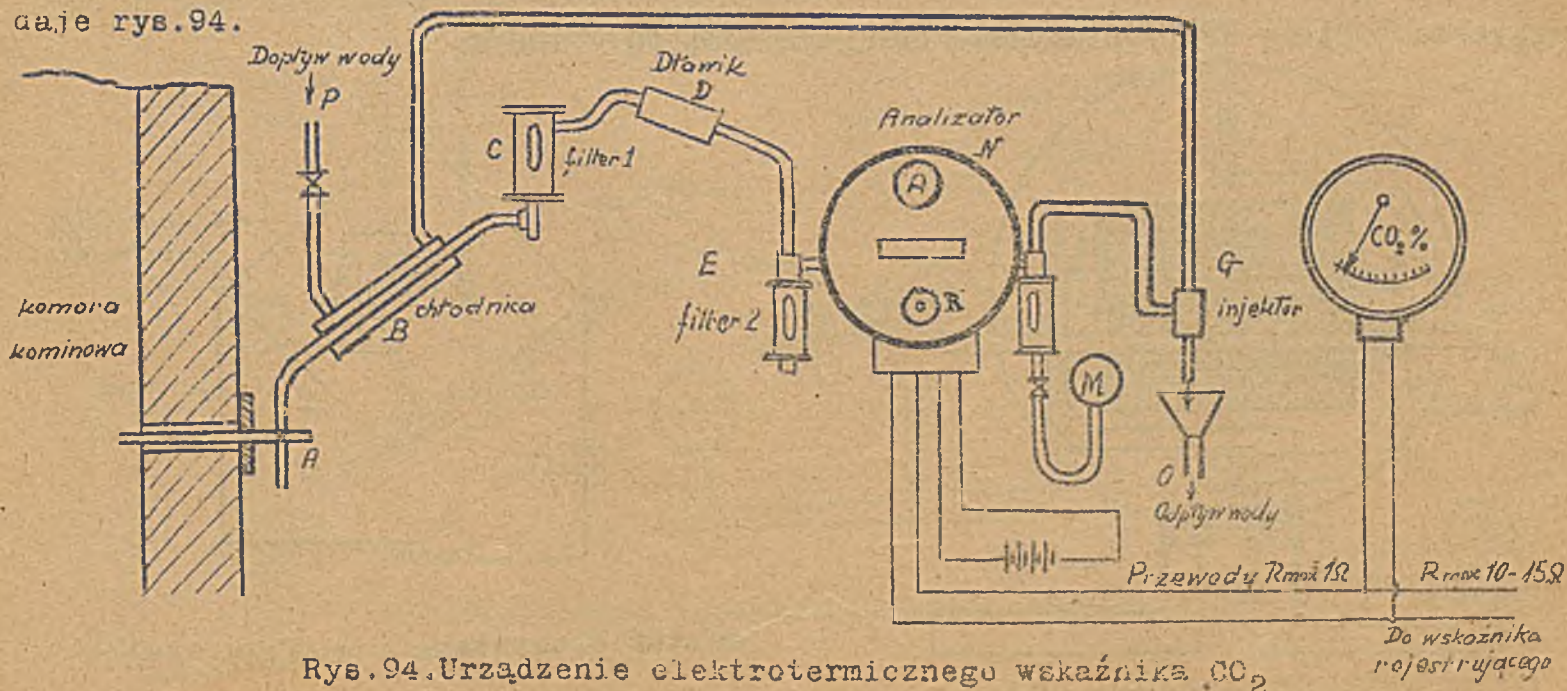
a) Elektrotermiczny wskaźnik CO₂.

Przyrząd ten, służący do badania gazów spaleninowych na zawartość bezwodnika węglowego CO₂, polega na wyzykaniu różnego u różnych gazów przewodnictwa cieplnego. Oznaczmy (dowolnie) przewodność cieplną powietrza liczbą 1, to przewodność innych gazów w porównaniu z powietrzem wyraża się następującymi wielokrotnościami:

Wodór.....	7	Azot.....	1
Gas świetlny.....	2,6	Tlenek węgla CO.....	0,96
Para wodna.....	1,3	Acetylen.....	0,78
Metan.....	1,26	Bezwodnik węglowy CO ₂	0,59
Tlen.....	1,01		

Temperatura, a z nią i opór omowy drutu ogrzewanego elektrycznie zależy od warunków chłodzenia. Jeżeli chłodzenie drutu uskuteczniamy z pomocą gazu (odbierając ciepło przez przewodzenie), to przy jednakowych innych warunkach, chłodzenie drutu będzie tym intensywniejsze im większą przewodność cieplną posiada gaz do tego celu użyty.

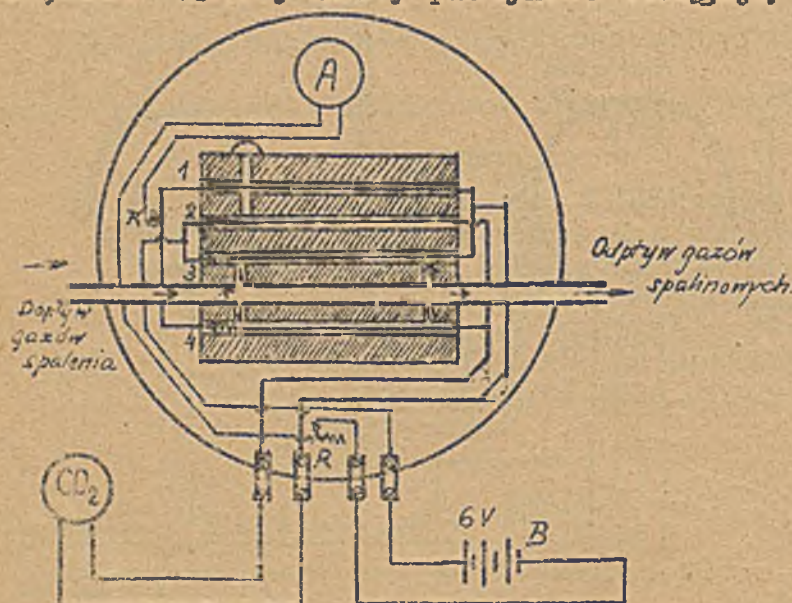
Elektrotermiczny wskaźnik CO₂ polega na porównywaniu oporów dwu par drutów platynowych, z których jedna para chłodzona jest przez CO₂ a druga przez powietrze o tej samej temperaturze. Zasadę urządzenia, w wykonaniu firmy Siemens & Halske, podaje rys. 94.



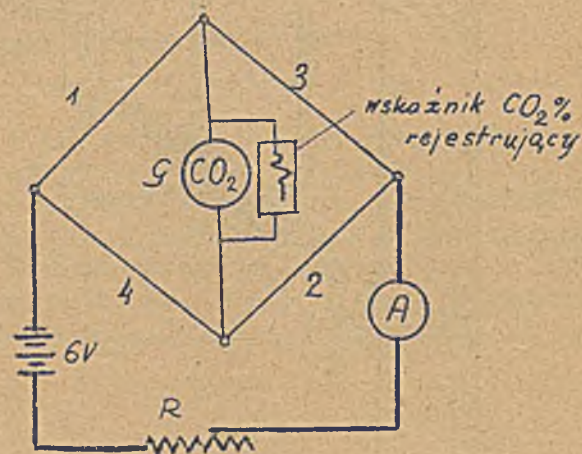
Rys. 94. Urządzenie elektrotermicznego wskaźnika CO₂

Do wskaźnika rejestrującego

Gazy spalinowe ssane z komory dymowej w A przez injektor G (widoczny z prawej strony rysunku), przechodzą przez chłodnicę wodną B, filter pierwszy C dławik D, filter drugi E i wchodzi do analizatora N, a stamtąd porwane strumieniem wody w iniek -
rze, costają się do odpływu O. Woda chłodząca, dopływająca w P służy zarówno do chłó -
dzenia w B (chłodnica), jakoteż do ssania gazów w iniekto -
rze. Filtry C i E mają na celu oczyszczenie gazów spalenia a temsamem ochronę analizatora N przed zanie -
czyszczeniem. Chłodnica B obniża temperaturę gazów spalenia, a dławik D (o długości
około 2 cm i prześwicie 1 m/m) ogranicza prędkość przepływu gazów spalenia. Mano -
metr M orientuje o wysokości ssania. Analizator N, przedstawiony oddzielnie na rys.
95. zawiera masywny kloc miedziany celem wyrównania temperatury, o długości 100 m/m
i 40 m/m średnicy, posiadający 4 kanaliki podłużne 1, 2, 3, 4 (rys. 95) o średnicy 7 m/m
W kanalikach tych znajdują^{się} 4 jednakowe druty platynowe, napięte z pomocą sprężynek
ze stopu platyny & irydem (widoczne z lewej strony). Gazy spalinowe, ssane iniekto -
rem, przechodzą przez piąty kanalik 5, komunikujący się z kanalikami 3 i 4. W canali -
kach 1 i 2 jest powietrze, w kanalikach 3 i 4 gazy spalenia, przepływające z małą
prędkością wzdłuż drutów platynowych. Cztery druty platynowe w 1, 2, 3, 4 połączone są
w mostek Wheatstone'a, zasilany baterją 6 V (350 m A), którego galwanometr G wyce -
lowany jest wprost w % CO₂ (eksperymentalnie). Prąd zasilania nastawia się z pomo -
cą opornicy R, wbudowanej w analizator na stałą wartość, kontrolowaną amperomierzem
A, również wbudowanym w analizator. Natężenie prądu jest tak dobrane, że w powietrzu
wszystkie cztery druty platynowe osiągają temp. 50 - 100°C.



Rys. 95. Analizator CO₂.



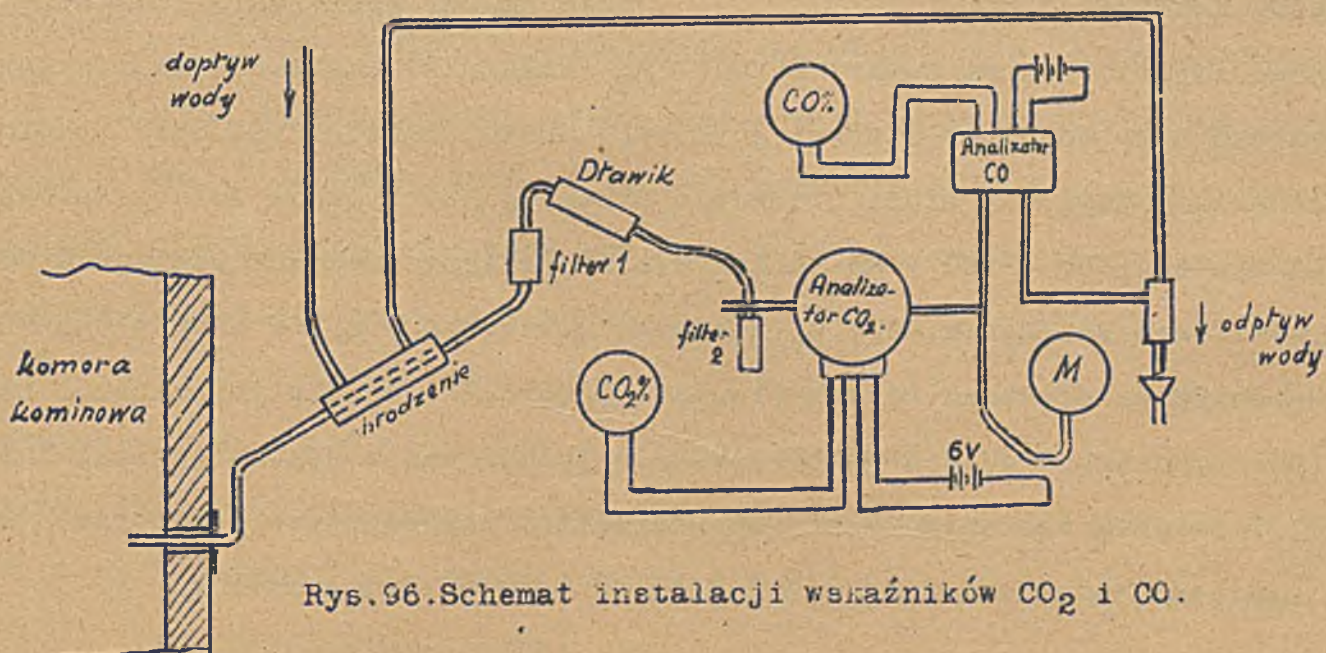
Mostek Wheatstone'a analizatora CO₂.

Kontakt K służy do nastawienia wskaźnika CO₂ na zero, gdy przez analizator przepływa czyste powietrze. Po takim nastawieniu, osiągalnym łatwo z uwagi na równość oporów wszystkich 4-rech drutów platynowych (chłodzonych jednakowo powietrzem), przez galwanometr, wycechowany jako wskaźnik CO₂, nie płynie żaden prąd. Gdy przez komory 3 i 4 płyną gazy spalania o temperaturze otoczenia, druty platynowe 3 i 4 są, tem silniej chłodzone im więcej zawierają bezwodnika CO₂ (wysokie przewodnictwo CO₂ w porównaniu z przewodnictwem powietrza chłodzącem w 1 i 2). Równowaga mostka na rys. 95 zostanie więc zachwiana, gdyż druty 1 i 2 chłodzone powietrzem będą mieć temperaturę wyższą, a temsamem i opór większy, jak druty 3 i 4, chłodzone przez CO₂.

Jeżeli w gazach spalania znajduje się oprócz CO₂ także tlenek węgla CO, pochodzący z niezupełnego spalania, to wskaźnik CO₂ wskazuje fałszywie. Z tego względu wskaźnik CO₂ uzupełnia się jeszcze wskaźnikiem CO. Praktycznie osiąga się przy dobrem spalaniu 12 ÷ 15 % CO₂, teoretycznie dojść może CO₂ do 21 %. Przyrząd posiada skalę od 0 do 20 % CO₂.

b) Elektrotermiczny wskaźnik CO.

Elektrotermiczny wskaźnik CO składa się znów z analizatora CO włączonego tuż za analizatorem CO₂, oraz ze wskaźnika CO, połączonego przewodami z układem dwu drutów platynowych i oporów zasilanych z osobnego źródła prądu. Układ całości podaje rys. 96, sam analizator CO ilustruje rys. 97.

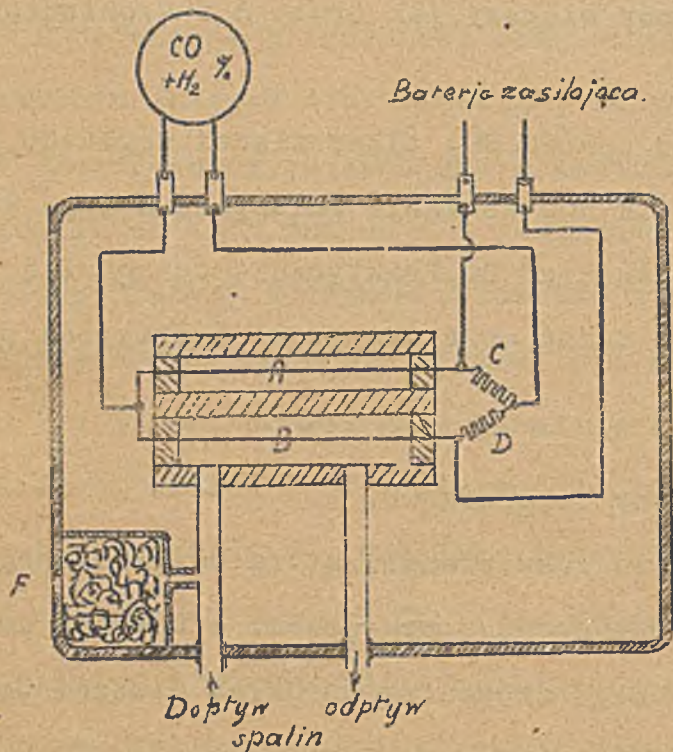


Rys. 96. Schemat instalacji wskaźników CO₂ i CO.

Zwykle stosuje się wskaźnik CO + H₂, gdyż używane do opalania materiały zawierają wodór (H), którego zawartość w gazach spalenia wskazuje również na wadliwe spalanie.

Analizator CO posiada również kłoc z kanalikami, jednakże są tu tylko dwa kanaliki (rys.97) i dwa jednakowe druty platynowe, jeden (A) w otoczeniu powietrza drugi B w otoczeniu ochłodzonych gazów spalenia ssanych przez injektor, obsługujący również analizator CO₂ (rys.96), Gazy te zawierają więc obok CO i H₂ także CO₂,

co jednak bardzo ^{mało} wpływa na pracę analizatora CO, dzięki zgoła odmiennej zasadzie jego funkcjonowania. Druty platynowe w analizatorze CO utrzymuje się w temperaturze około 400°C (prąd zasilania około 0,8 A). Przy przepływie gazów spalenia, zawierających CO i H₂ następuje zapalenie się tychże, wskutek katalitycznego działania rozgrzanej platyny. Znaczne podwyższenie temperatury w B a w ślad za nim zwiększenie oporu platyny, powoduje zmiany wychylenia galwanometru,



Rys.97. Analizator CO.

wycechowanego empirycznie na zawartość CO + H₂ (wskaźnik). Zasilanie analizatora prądem może być uskutecznione z sieci, gdyż przy dużym prądzie zasilania (około 0,8 A) małe zmiany napięcia sieci nie wiele zmieniają wychylenie wskaźnika. Wskaźnik posiada skalę aż do 4% CO + H₂. Palacz winien osiągnąć maximum wskazania CO₂ (około 18 %) i zero wskazania CO + H₂. Nadwyżkę powietrza przy CO + H₂ = 0 i wskazaniach CO₂ od 18 do 6%, oraz straty ciepła w % wartości opałowej spalanego materiału przy różnych temperaturach gazów spalenia podaje zamieszczona poniżej tabliczka. Celem ułatwienia spalania CO na CO₂ analizator zasysa nieco powietrza przez F. Zasilanie analizatora uskutecznia się z osobnej baterji lub z sieci.

CO ₂ w %	Nadwyżka powietrza jako wielo- krotność te- oret. potrz. wartości:	Temperat. spalania °C	Straty ciepła w % wartości opałowej dla temperatur gazów spalania:				
			500	400	300	200	100
18,1	1	2185	19,3	15,1	11	7	3,1
14,4	1,25	1855	23,6	18,4	15,4	8,5	3,8
12	1,5	1620	27,8	21,7	15,8	10,1	4,5
8,9	2	1285	36,3	28,4	20,7	15,1	5,8
7,1	2,5	1065	44,8	35,1	25,5	16,3	7,2
5,9	3	910	53,4	41,9	30,4	19,4	8,6

20. Różne inne zastosowania techniczne wyzyskujące ciepło Joule'a.
Zarówki i lampy żukowe.

Nie sposób tu - choćby pobieżnie tylko - opisać wszystkich zastosowań, w których wyzyskujemy technicznie ciepło Joule'a. Wymienimy więc tylko jeszcze kilka zastosowań zasługujących na uwagę. Poza opisanymi poprzednio piecami elektrometalurgicznymi i elektrochemicznymi, używane są jeszcze elektr. piece w suszarniach, emaljar- niach, hutach szkła, zakładach ceramicznych i t.p. Ciepło Joule'a wykorzystowuje się w elektr. wylegarniach drobiu (Temperatura staka 39 + 41°C, moc około 60 W przy zawartości do 100 jaj, zużyciu energii elektr. na jeden wylęg około 25 kWh). W ostat- nich latach wszło w użycie elektryczne suszenie paszy (siana, koniczyny i t.p.) w t.zw. elektr. konserwatorach paszy (Zużycie energii elektr. na 100 kg świeżej paszy około 6 kWh). Z drobniejszych zastosowań wymienić należy elektrotermiczne wyłączni- ki nadmiarowo-czasowe, używane przy wysokich napięciach. Wreszcie każda zarówka elektryczna świeci na tej zasadzie, że pręcik węglowy (w żarówkach węglowych) wzglę- dnie drucik wolframowy (w żarówkach wolframowych), ogrzany ciepłem Joule'a do tem- peratury około 1800°C (żarówki węglowe), względnie 2200°C (żarówki wolframowe próż- niowe), lub 2500°C (żarówki wolframowe gazowe), promieniuje światło. Emisja promienio- wania całkowitego jest proporcjonalna w myśl prawa Stephana - Boltzmanna do 4-tej potęgi temperatury bezwzględnej

$$s = \sigma \cdot T^4$$

a zawartość promieni optycznych czyli widzialnych rośnie również z temperaturą, osiągając około 6200°C o p t i m u m⁴, wynoszące około 42% całkowitego promienienia.

Lampy żarowe, a z nimi także lampy łukowe, jarzące omówimy oddzielnie, zarówno ze względu na ich ważne znaczenie praktyczne jakoteż dlatego, że nie wszystkie lampy polegają wyłącznie na wykorzystaniu ciepła Joule'a. Oddzielnie będzie omówiony także łuk elektryczny. Tu wystarczy musi jedynie wzmianka, że łuk elektryczny powstaje gdy dwa zetknięte węgle, przez które płynie prąd elektryczny, rozsunie na odległość kilku milimetrów. Łuk elektr. prądu stałego wymaga do swego utrzymania około 40 V i około 3 A przy długości około 4 m/m. Można go wytworzyć nie tylko między węglami, lecz także między metalami, w tym wypadku jednak należy się starać o to, aby katoda (elektroda połączona z ujemnym źródłem prądu) nie była zbyt silnie chłodzona. Do utrzymania łuku konieczną jest bowiem wysoka temp. t. zw. plamki katodowej (na elektrodzie ujemnej), która emituje elektrony.

Temperatura łuku wynosi średnio około 3500°C . Najwięcej światła wydziela krater na węglu dodatnim (temp. krateru około 3800°C).

Zużycie energii elektr. w żarówkach wynosi:

- ~ 3,5 W na świecę H w żarówkach węglowych
- ~ 1,1 W: " " " " wolframowych próżniowych
- ~ 0,5 W " " " " gazowych wysokoświecowych.

Lampy łukowe zużywają od $0,8 \div 0,5 \text{ W/S}$ i obecnie są używane głównie w projektorach, latarniach morskich, oraz do fotografii, kopjowania rysunków i t. p. celów fototechnicznych dzięki dużej zawartości promieni fotochemicznych.

Żarówki metalowe próżniowe fabrykuje się na napięcia aż do 220 V na 10, 16, 25, 32, 50, 100 świec. Żarówki metalowe gazowe fabrykowane są w następujących wielkościach 25, 40, 60, 75, 100, 150, 200, 300, 500, 750, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 Watów (na 110 i 220V)

Pozatem fabrykowane są żarówki specjalne (automobilowe, sygnalizacyjne, reklamowe i t. p.).

21. Uwagi ogólne o przemianie energii elektrycznej na ciepło

W dotychczasowych rozważaniach uwzględnialiśmy głównie ciepło wytwarzane na oporze omowym (R), przez który przepływa prąd (J) w czasie t. Wytworzone ciepło określa w takich przypadkach prawo Joule'a

$$Q = c \cdot J^2 \cdot R \cdot t$$

stad nazwa c i e p ł o J o u l e ' a

Już jednak przy przepływie prądów przez gazy natknęliśmy się na zjawisko, w którym obserwujemy produkcję ciepła, jakkolwiek - ściśle biorąc - opór omowy gazów jest pojęciem dość problematycznym. Także powstawanie ciepła w łuku elektr. ma nie wiele wspólnego z produkcją ciepła w oporze omowym albowiem określenie "o p ó r ł u k u" ma znaczenie czysto formalne. Dzieląc napięcie łuku (U) przez prąd łuku (J) otrzymamy wprawdzie pewną liczbę omów, nie znaczy to jednak wcale, że łuk posiada rzeczywiście opór równy tej liczbie omów. Wszak w ten sposób można po-traktować każdy element obwodu o napięciu U, przez który płynie prąd J, a więc także i źródło prądu, które przecież jest siedliskiem SEM-cznej!

Nie mniej jednak wszędzie i zawsze, we wszystkich zjawiskach gdziekolwiek za-chodzi przemiana energii elektrycznej na ciepło, prawo Joule'a wyrażone w formie pochodnej $Q = c \cdot A$ (A praca elektryczna zużyta na ciepło) zachowuje ważność.

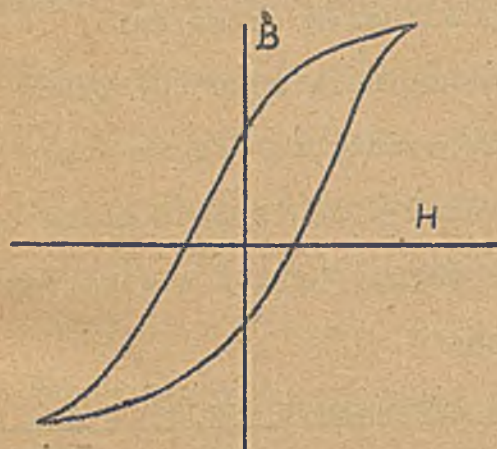
Łuk elektryczny produkuje ciepło. Nie wchodząc w to, czy łuk taki ma opór omo- wy czy nie, możemy z miejsca położyć: $Q = c \cdot A$, wstawiając za A pracę elektryczną, przemienioną w łuku na ciepło. Należy tylko stwierdzić doświadczalnie jaka część c a ł k o w i t e j pracy elektrycznej, dostarczonej łukowi $A = U_{\text{łuku}} \cdot J_{\text{łuku}} \cdot t$ jest zamieniana na ciepło Q.

Łuk elektryczny produkuje także - jak widzieliśmy poprzednio - tlenki azotu w reakcji przebiegającej endotermicznie t.j. przy pochłonięciu ciepła. Ponadto łuk jest źródłem światła promieni ultrafioletowych. Zatem nie cała praca elektryczna $A = U_{\text{łuku}} \cdot J_{\text{łuku}} \cdot t$ zamienia się na ciepło, tylko jej część. Doświadczalnie stwierdza-my jednak, że zużycie energii elektr. na przemiany nie będące ciepłem względnie energią promienistą są nader małe, tak, że w praktycznych obliczeniach możemy po-łożyć $Q \cong c \cdot U_{\text{łuku}} \cdot J_{\text{łuku}} \cdot t$.

odliczając co najwyżej w dobrych lampach żukowych 6 ÷ 8% na światło

Podobnie przedstawia się sprawa zamiany energii elektr. na ciepło w innych przypadkach, i tak:

Przemagnesowanie materji wymaga nakładu pracy proporcjonalnej do powierzchni objętej pętlcą histerezy (rys 98) (Tom I, Część 2-ga-Str.139 i dalsze). Doświadczenie uczy, że praca ta zamienia się w c a ł o ś c i na ciepło. Jeżeli przemagnesowanie to uskuteczniamy przy pomocy prądu, wówczas część energii elektrycznej dostarczonej do obwodu będzie zużywana na owo przemagnesowanie, przemieniając się przytem na ciepło, znów według prawa Joule'a $Q = c A$ (A praca przemagnesowania).



Rys 98. Pętlica histerezy magnetycznej

Według Steinmetza pracę histerezy określa wzór 90 (Tom I, Część 2-ga, Str.142):

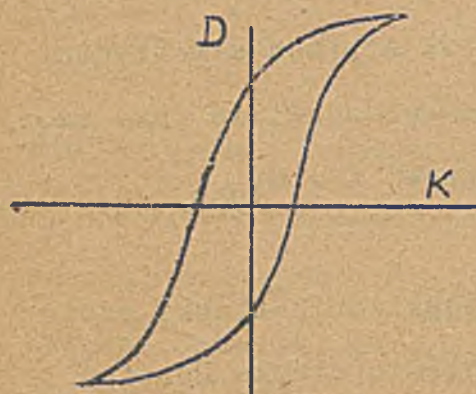
$$A = \eta \cdot B^{1.6} \text{ ergów/cm}^3$$

Ponieważ 10^7 ergów = 1 dżaul, możemy więc napisać $A = \eta \cdot B^{1.6} \cdot 10^{-7}$ dżauli/cm³ i podstawić

$$Q \cong 0.24 \cdot \eta \cdot B^{1.6} \cdot 10^{-7} \text{ kal gr/cm}^3$$

Q oznacza tu ciepło wytworzone przy jednorazowym przemagnesowaniu żelaza w kal.gram/cm³.

Analogicznie zjawisko powstawania ciepła wskutek histerezy, obserwujemy także



Rys 99 Pętlica histerezy elektrycznej

przy przepolaryzowaniu dielektryków. I tu, jak uczy doświadczenie, praca elektr. A, zużyta na przepolaryzowanie, zamienia się w całości na ciepło, według wzoru

$$Q \cong 0.24 A \text{ (dżauli)}$$

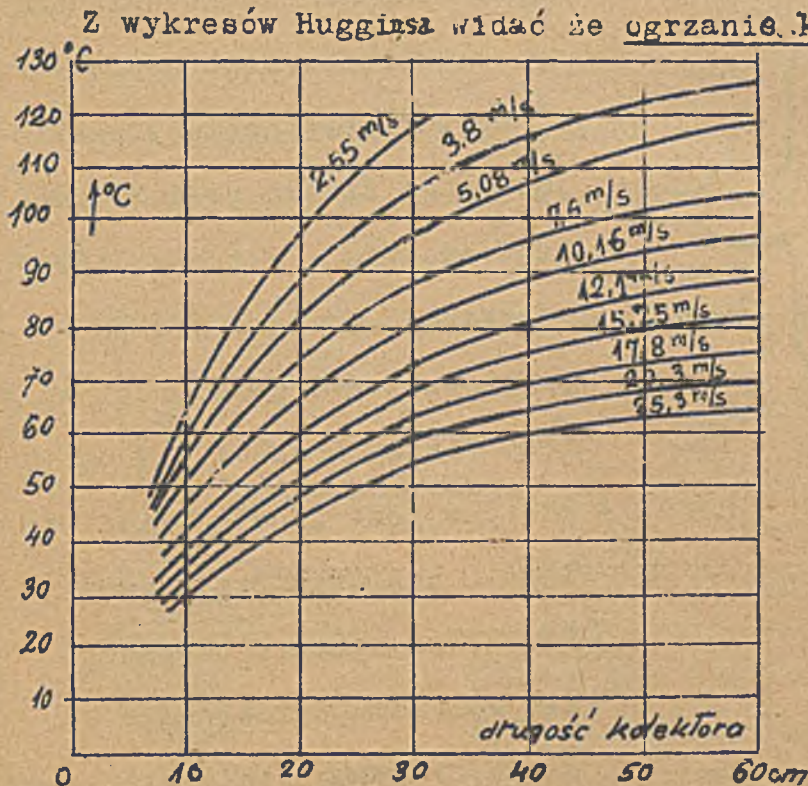
przyczem A jest znów proporcjonalne do powierzchni pętlicy histerezy elektrycznej (rys.99).

Uwaga: Przy prądach zmiennych, praca przemagnesowania (histerezy magnetycznej i elektrycznej) będzie oczywiście wzrastać proporcjonalnie do częstotliwości (f). Przy prądach szybkozmiennych może dojść wskutek tego do tak znacznego zużycia energii elektrycznej na przemagnesowywanie względnie przeelektryzowanie, że trzeba będzie zrezygnować z rdzeni żelaznych w cewkach indukcyjnych i transformatorach, oraz z dielektryków w kondensatorach.

Ciepło wytwarzane w kontaktach stykowych stałych i ruchomych

Przy przepływie prądu przez styki mogą zachodzić przemiany energii elektr. na ciepło nie tylko wskutek tego, że w styku mamy pewien opór stykowy R_s , lecz także z innych przyczyn. Gdy kontakty nie zupełnie ściśle do siebie przylegają, powstają między nimi miniaturowe łuki elektryczne w postaci małych iskier, powodując oczywiście również ogrzanie styku. Gdy styk jest ruchomy, n.p. styk szczotki z kolektorem w maszynie dynamo lub szczotki z pierścieniem ślizgowym (w motorach prądu zmiennego i t. p.), dochodzi jeszcze ciepło wytwarzane przez tarcie. W takich wypadkach - oczywiście - całkowite ciepło nie równa się już energii elektrycznej zużywanej na styku, nie mniej jednak i tu możemy obliczać ile energii elektrycznej reprezentuje ciepło wytworzone w ten sposób, w myśl relacji $A = \frac{Q}{0.24}$ dżauli (gdy Q w kal gr) wypływającej z prawa Joule'a.

Zależność temperatury kolektora od pracy zużywanej na ciepło, przy uwzględnieniu długości i prędkości obwodowej kolektora przy biegu z biegunami pomocniczymi podaje Huggins^{x)} w postaci zespołu krzywych, widocznych na rys. 100, a ustalonych doświadczalnie z pomocą pomiarów wykonanych na wielu tysiącach maszyn dynamo.



Rys. 100 Krzywa Hugginsa ogrzania kolektora przy $P = 1 \text{ Wat/cm}^2$ szczotki

tem mniejsze, im większa jest jego prędkość obwodowa i długość. Krzywe zestawione przez Hugginsa odnoszą się do komutacji beziskrowej w dynamo-maszynach z biegunami pomocniczymi dla $P = 1 \text{ wat/cm}^2$ powierzchni stykowej szczotki P wyraża moc w watach, czyli pracę zużywaną w sekundzie na ciepło, przyczem uwzględnić należy zarówno pracę tarcia, jak i pracę elektr. na oporze stykowym szczotki z kolektorem.

Przykład: Powierzchnia stykowa

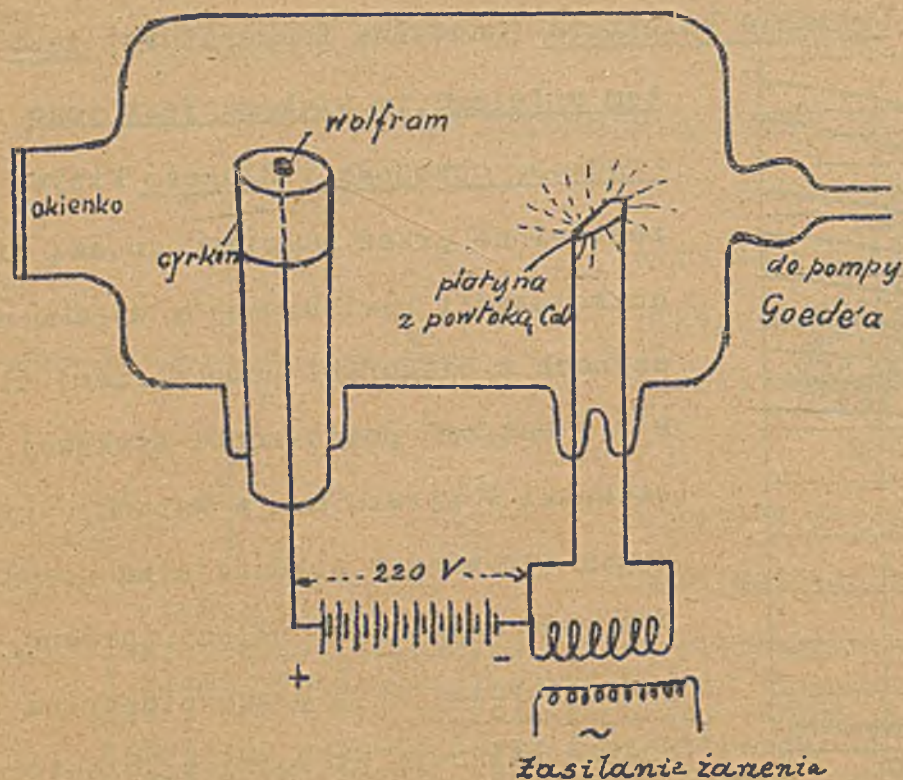
wszystkich szczotek maszyny 40 cm^2 . Praca

x) The El. Review 1924, tom 95, Str. 967 i 968; ETZ 1925 Str. 1004

zużywana w sekundzie na tarcie 30 dżuli/sek Praca zużywana w sekundzie na pokonanie oporu stykowego ($J^2 \cdot R_s$) wszystkich szczotek wynosi 50 dżuli/sek. Zatem całkowite A/sek, czyli $P = 80$ Watów. Na 1 cm^2 powierzchni stykowej szczotki wypada więc $80/40 = 2 \text{ W/cm}^2$. Gdy ϕ kolektora wynosi 10 cm a prędkość obwodowa kolektora $v = 12.1 \text{ m/sek}$, kolektor (beziskrowo pracujący) ogrzeje się - według wykresu na rys. 100, o $42 \times 2 = 84^\circ\text{C}$.

Udar elektronów o antikatodę źródłem ciepła

Wiadomo z fizyki, że w bańce wypróżnionej z powietrza, katoda (szczególnie rozżarzona) wyzwala elektrony, które opuszczając ją nabierają olbrzymich prędkości (rzędu prędkości światła). Gdy elektrony tak rozpedzone uderzają o materię, następuje zamiana energii kinetycznej na ciepło. Na tem polegają piece katodowe używane do specjalnych celów naukowych (np. piec katodowy Wartenberga do wyznaczania temperatury topności wolframu (Rys 101) W piecu tym katodę stanowi drut



platynowy, powleczony warstewką CaO , celem zwiększenia emisji elektronów. Drut doprowadzony do żaru, przy pomocy zasilającego go źródła prądu zmiennego emituje elektrony, które uderzają o anodę, którą tu w piecu Wartenberga stanowi wolfram. Między anodą i katodą złączone jest źródło prądu stałego o napięciu przynajmniej 220 V . Temperaturę topiącego się wolframu, oprawionego w rurkę cyrkonową, ustala się przez okienko, przy pomocy pirometru optycznego. (Rys 101)

Rys. 101. Piec katodowy Wartenberga.

B PRZEMIANA CIEPŁA NA ENERGIĘ ELEKTRYCZNĄ.

Termoprądy.

1. Zjawisko Seebecka (1821)

Dwa różne metale łączymy końcami "na styk" i styk ten ogrzewamy. Łącząc dwa drugie końce owych metali z czukym galwanometrem (rys. 102), stwierdzamy wychylenie wskazówki - znak, że w obwodzie utworzonym w ten sposób płynie prąd stały. Zjawisko to odkrył Seebeck (Annalen der Physik 1823, Str. 115, 430).

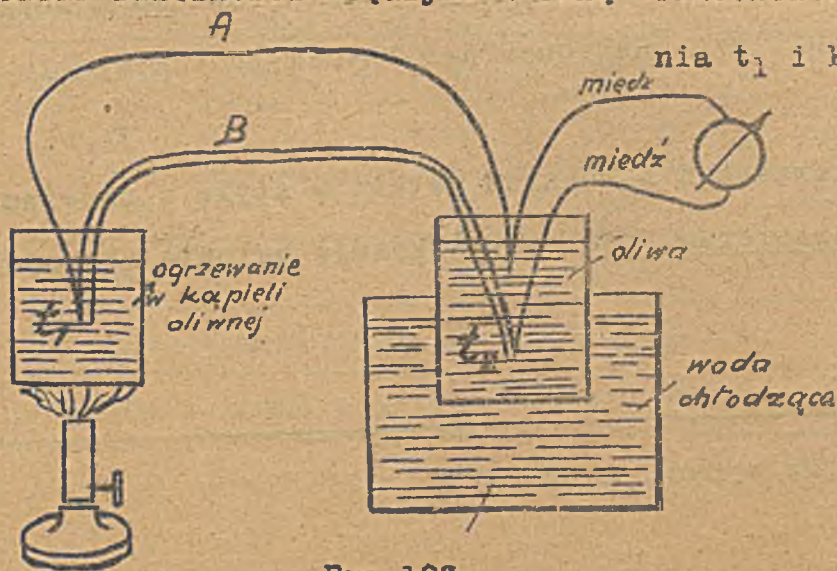


Rys. 102.

W myśl rozważań o prądzie elektr. przyjmujemy, że powodem krążenia prądu (stałego) jest tu SEM-czna termoelektryczna, czyli wzniecana wskutek działań cieplnych. Wielkość tej SEM-czn. jest nieznaczna, liczy się bowiem w mikrowoltach (miljonowych wolta) na stopień. SEM-czna termoelektryczna zależy od rodzaju metali stanowiących styk i od różnicy temperatur styku i wolnych końców zespołu. Także nie metale (elektrolity, węgiel, tlenki, siarczki metali i t. p.) wykazują zdolność termoelektryczną.

W myśl rozważań o prądzie elektr. przyjmujemy, że powodem krążenia prądu (stałego) jest tu SEM-czna termoelektryczna, czyli wzniecana wskutek działań cieplnych. Wielkość tej SEM-czn. jest nieznaczna, liczy się bowiem w mikrowoltach (miljonowych wolta) na stopień. SEM-czna termoelektryczna zależy od rodzaju metali stanowiących styk i od różnicy temperatur styku i wolnych końców zespołu. Także nie metale (elektrolity, węgiel, tlenki, siarczki metali i t. p.) wykazują zdolność termoelektryczną.

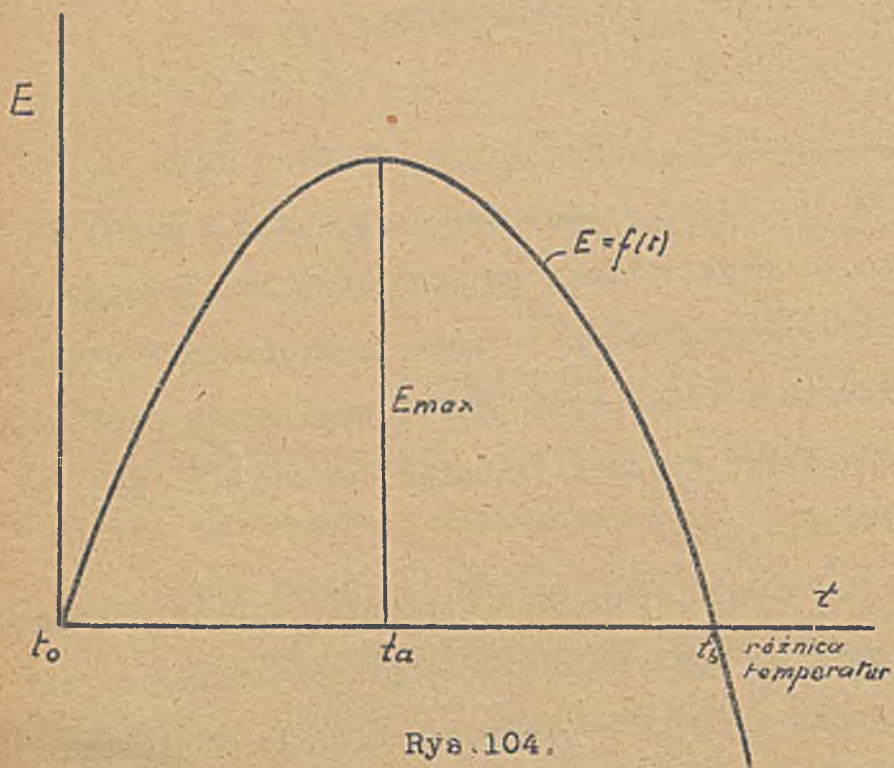
Pomiar zależności między SEM-czną termoelektryczną, a różnicą temperatur spojenia t_1 i końców t_2 można wykonać dogodnie z pomocą aparatury przedstawionej schematycznie na rys. 103.



Rys. 103.

A i B oznaczają tu metale w styku (zanurzone w oliwie) których zdolność termoelektryczną badamy. Termiczna SEM-czna nie różnie proporcjonalnie z różnicą temperatur (t). Dla wielu par róż-

żnych metali zmiany E w zależności od $t = t_1 - t_2$ mają przebieg zbliżony do paraboli (rys.104). SEM-czna E osiąga pewne maximum (E_m) przy pewnej różnicy temp. (t_p)^{*)}



Rys.104.

następnie przy dalszym wzroście tej różnicy (t_p) spada do zera i rośnie znowu przy z m i e - n i o n y m kierunku działania (kierunek prądu ulega odwróceniu). Charakterystyczny ten przebieg zależności E od t ma ważne znaczenie przy zastosowaniu elementów termoelektrycznych do pirometrów (jedna SEM-czna odpowiadać może dwom różnym temperaturom). Wielkość i kierunek

SEM-cznej termoelektrycznej możemy mierzyć (jak każdą SEM-czną) tylko pośrednio przez pomiar napięcia w stanie jałowym (bez prądu) elementu termoelektrycznego. (Najdokładniej metodą kompensacyjną lub elektrometrem kwadrantowym, mniej dokładnie czułym woltomierzem o dużym oporze wewnętrznym). Otrzymane z pomiarów zależności E od $t = t_1 - t_2$ dadzą się (według Avenariususa) ująć w następujący wzór eksperymentalny

$$E = (t_1 - t_2) \left[\alpha + \frac{\beta}{2} (t_1 + t_2) \right] \dots \dots \dots (52)$$

Wartość współczynników α i β podaje zamieszczona poniżej tablica (wzięta z doskonałego podręcznika fizyki Müller - Pouilleta "Lehrbuch der Physik", IV tom, wyd. 10-te, Str. 1183).

Współczynniki tej tabliczki zmierzono dla różnych metali w styku z ołowiem. Ołów obrano dlatego jako metal odniesienia, ponieważ wykazuje najmniejszą zdolność termoelektryczną.

^{*)} Dla elementu złożonego n.p.z Ag i Fe wypada $t_m = 223^\circ\text{C}$.

Tablica

zdolności termoelektrycznych względem ołowiu w mikrowoltach na stopień
podług Müller - Pouillet's'a.

Nazwa	Znak	μV na $1^{\circ}C$		Uwagi
		α	β	
Krzem	Si	+440	+0.3	
Tellur	Te	+163		od 0 do + 200°C
Antymon	Sb	+22.6		
Żelazo	Fe	+13.4	-0.3	0 do + 200°C
Iryd	Ir	+3.2	-0.008	0 do + 500°C
Rod	Rh	+3	-0.004,	0 do + 500°C
Miedź	Cu	+2.8	+0.008	0 do + 200°C
Srebro	Ag	+2.3	+0.0076	0 do + 200°C
Cynk	Zn	+2.3	+0.016	0 do + 200°C
Złoto	Ag	+2.3	+0.0076	0 do + 200°C
Ołów	Pb	0	0	-
Cyna	Sn	0.17	+0.002	0 do 200°C
Tantal	Ta	-1.3	-	180 do + 100°C
Platyna	Pt	3	-0.021	0 do + 200°C
Rtęć	Hg	-3.17	-0.0173	0 do + 200°C
Pallad	Pd	-8.2	-0.029	
Kobalt	Co	20.4	-0.075	0 do + 250°C
Nikiel	Ni	-23.3	-0.008	0 do 250°C
Bizmut	Bi	45.5	+0.6	od 0 do 70°C
Bizmut	Bi	-127.4	-0.7	
Węgiel (grafit)	C	-5.3	-	
Włókno żarówki węgl	C	+10	+0.027	50°C

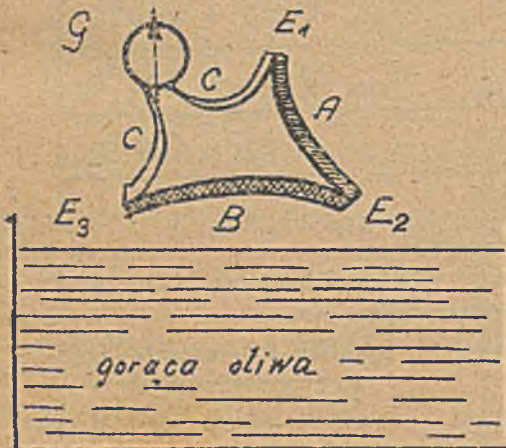
Uwaga: Te wzorce Avenariususa należy wstawić współczynniki α i β wraz ze znakami, uwidocznionymi na tablicy. Gdy z obliczenia wypadnie E dodatnio, znaczy to że potencjał odnośnego metalu jest wyższy od potencjału ołowiu, czyli Znak E jaki wypada z wzoru (52) jest znakiem metalu pozostającego w styku z ołowiem Ołów stanowi tu "metal odniesienia" dlatego, że wykazuje najmniejszą zdolność termoelektryczną.

Obliczenie SEM-cznej spojonia dwu dowolnych metali z pomocą zamieszczonej wyżej tablicy opiera się na następującym prawie podstawowym: W zamkniętym obwodzie utworzonym z dowolnych metali o temperaturach jednakowych, suma algebraiczna wszystkich termicznych SEM-cznych musi być równą zeru.

$$\sum (E_t) = 0 \dots \dots \dots (53)$$

Prawo to wynika z II-giej zasady termodynamiki: Przemiana ciepła na pracę z pomocą maszyny termodynamicznej pracującej samodzielnie, t.j. nie zasilanej żadną inną energią, możliwa jest tylko wówczas gdy źródło dostarczające ciepła ma temperaturę wyższą od najzimniejszego ciała w otoczeniu.

Powyższe prawo o SEM-cznych termicznych możemy sprawdzić wkładając do roz-



Rys. 105.

grzanej oliwy "trójkąt" (lub "wielobok") złożony z kilku różnych metali (rys. 105). Czuły galwanometr załączony w obwód nie wskaże żadnego prądu, co świadczy, że $(E_1) + (E_2) + (E_3) = 0$ lub że $(E_2) + (E_3) = - (E_1)$

Odrzucając w trójkącie na rys. 105 metal B (rys 106) i zanurzając znów układ w oliwie o tej samej temp. co poprzednio, stwier-

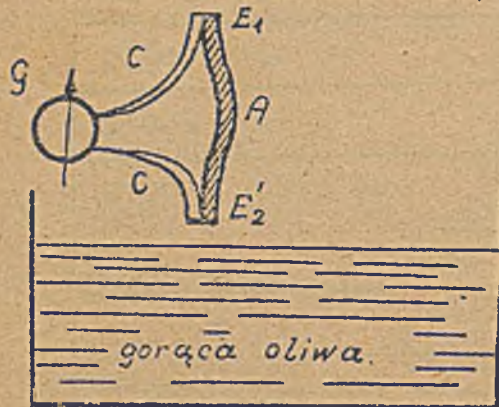
żony z kilku różnych metali (rys. 105). Czuły galwanometr załączony w obwód nie wskaże żadnego prądu, co świadczy, że $(E_1) + (E_2) + (E_3) = 0$ lub że $(E_2) + (E_3) = - (E_1)$

Odrzucając w trójkącie na rys. 105 metal B (rys 106) i zanurzając znów układ w oliwie o tej samej temp. co poprzednio, stwier-

żony znów doświadczalnie, że $(E_1) + (E_2') = 0$ przyczem w obu przypadkach SEM E_1 w styku metali C i A jest jednakowa, bo temperatury styków, były jednakowe. (Nawiasy przy E mają oznaczać, że wartości E należy wstawić z znakami \pm odpowiednio do kierunku działania tych SEM) Porównując oba wyniki $(E_2) + (E_3) = - (E_1)$ i $(E_2') = - (E_1)$

widzimy, że wypadkowe działanie EM-czne sty-

ków CB i BA jest takie same, jak CA w tej samej temperaturze.



Rys. 106

Stąd wynika jednak nader ważne twierdzenie:

termoelektryczna SEM-czna danego spojenia nie zmienia się gdy w miejscu spojenia (metali) umieścimy trzeci metal o temperaturze spojenia.

Praktycznie znaczy to, że dwa metale, tworzące element termoelektryczny, mogą być spójone ze sobą dowolnym lutem. Termiczna SEM-czna takiego elementu będzie taka sama jak elementu złożonego z tych samych metali pozostających ze sobą w bezpośrednim styku (bez lutu).

Ostatnie prawo pozwala obliczyć SEM-czną spojenia dwu dowolnych metali z danych tablicy, zamieszczonej powyżej. Wystarczy przyjąć, że spojenie przedzielone jest okowiem i obliczyć SEM-czną wypadkową, takiego zespołu złożonego z trzech metali. Ponieważ SEM-czna zespołu będącego jej siedliskiem jest równa różnicy potencjałów jego końcówek, przeto SEM-czna spojenia dwu metali (lub dwu ciał) A, B, wyrazi się różnicą SEM-cznych względem okowiu

$$E_{AB} = E_{A, Pb} - E_{B, Pb}$$

czyli z uwzględnieniem (52), wzorem

$$E = (t_1 - t_2) \left[(\alpha_A - \alpha_B) + \frac{\beta_A - \beta_B}{2} (t_1 + t_2) \right] \mu V \dots \dots \dots (54)$$

w której współczynniki α i β należy wstawić ze znakami uwidocznionymi w tablicy, a znak E jest znakiem naelektryzowania ciała A.

Przykład: Obliczyć SEM-czną spojenia Fe - Ni dla różnicy temperatur $t_1 = 150$, $t_2 = 50$, $t = t_1 - t_2 = 100^\circ C$.

$$\begin{aligned} E &= 100 \left[(+ 13 \cdot 4 - (- 23 \cdot 3)) + \frac{- 0,3 - (- 0,008)}{2} (150 + 50) \right] \\ &= 100 \left[+ 36 \cdot 7 - 0 \cdot 146 (200) \right] \mu V = \\ &= 100 \left[+ 36 \cdot 7 - 29 \cdot 2 \right] = + 750 \mu V = 0 \cdot 75 m V \end{aligned}$$

Ponieważ wypadł znak "+" przeto żelazo elektryzuje się dodatnio a nikiel ujemnie (Fe ma potencjał wyższy niż Ni).

Sprawdzenie: SEM-czna spojenia Fe - Pb jest według (52)

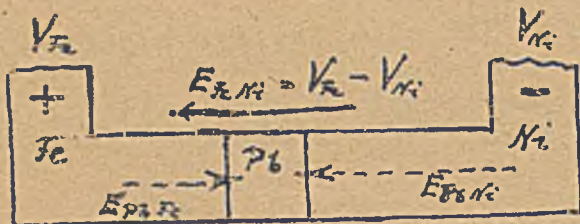
$$\begin{aligned} E_{FePb} &= 100 \left[+ 13 \cdot 4 - \frac{0 \cdot 3}{2} (200) \right] = \\ &= 100 \left[+ 13 \cdot 4 - 30 \right] = 100 \left[- 16 \cdot 6 \right] = - 1660 \mu V \end{aligned}$$

przyczem Fe ma potencjał niższy od potencjału Pb, to wypadł znak "-".

$$SEM\text{-czna spojenia Ni - Pb jest } E_{NiPb} = 100[-23 \cdot 3 - \frac{0 \cdot 008}{2}(200)] =$$

$$= 100[-23 \cdot 3 - 0 \cdot 8] = 100(-24 \cdot 1) = -2410 \mu V$$

przyczem Ni ma również potencjał niższy od potencjału Pb, bo wypadł tu również znak „-”. Spojenie Fe - Pb - Ni da zatem wypadkową SEM-czną termoelektryczną równą różnicy $E = 2410 - 1660 = 750 \mu V$. Jeżeli bowiem $E_{FePb} = -1660 \mu V$ to



Rys.107.

$E_{PbFe} = +1660 \mu V$ i działa w kierunku od Fe ku Pb (Fe niższy, Pb wyższy potencjał). Podobnie jeżeli $E_{NiPb} = -2410 \mu V$, to $E_{PbNi} = +2410 \mu V$ i działa w kierunku od Ni ku Pb (Ni niższy, Pb wyższy potencjał).

Wypadkowe działanie EM-czne będzie więc skierowane w stronę przeważającego działa nia (tu E_{PbNi} , rys.107) i będzie różnicą obu poprzednich SEM-cznych t.zn. $E=750 \mu V$. W rezultacie więc Ni wykaże niższy potencjał jak Fe, czyli żelazo elektryzuje się dodatnio.

Zdolność termoelektryczna.

Przyjmijmy, że temperatura drugiego spojenia w aparaturze na rys.103 jest t , a pierwsze $t + dt$, czyli, że $t_1 - t_2 = (t + dt) - t = dt$ a $t_1 + t_2 = t + dt + t = 2t$.

Dla styku metalu z ołowiem możemy zatem w myśl (52) napisać $dE = dt(\alpha + \frac{\beta}{2} 2t)$, skąd $e = \frac{dE}{dt} = \alpha + \beta t \mu V/\text{stopień różnicy temp.} \dots \dots \dots (55)$

e nazywamy zdolnością termoelektryczną względem ołowiu. Wyrażamy ją w μV na stopień różnicy temperatur, w zależności od temperatury początkowej t obu spojeń.

Wzór (52) wyrażony przez „ e ” przybierze postać (dla spojenia metalu z ołowiem):

$$E = \frac{1}{2}(e_1 + e_2)(t_1 - t_2) \dots \dots \dots (56)$$

przyczem za e_1 względnie e_2 należy podstawić wartości e dla t_1 względnie t_2 , obliczone według (55). Zdolność termoelektryczna spojenia dwu dowolnych metali A i B będzie w myśl (54):

$$e_{AB} = (\alpha_A - \alpha_B) + (\beta_A - \beta_B)t \dots \dots \dots (55a)$$

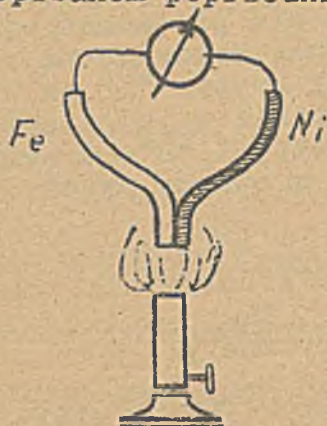
a SEM-czna takiego spojenia (dwu dowolnych metali) wyrazi się wzorem :

$$E_{AB} = \frac{1}{2}(e_{AB}^{(1)} + e_{AB}^{(2)})(t_1 - t_2) \dots \dots \dots (56a)$$

gdzie $e_{AB}^{(1)}$ należy obliczyć z (55a) dla temp. t_1 a $e_{AB}^{(2)}$ dla t_2 .

Inne zjawiska termoelektryczne.

Poza opisaniem poprzednio zjawiskiem (Seebecka), poznano jeszcze cały szereg



Rys. 108.



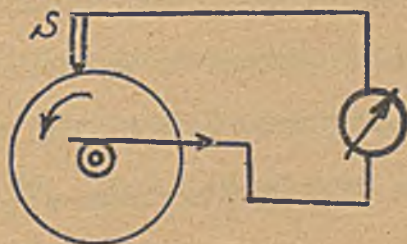
Rys. 109.



Rys. 110.



Rys. 111.



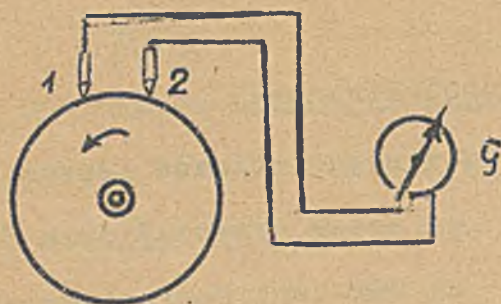
Rys. 112.

dalszych, ujawniających termoelektryczną SEM-czną. Poprzestaniemy tu tylko na wyliczeniu ważniejszych przypadków:

- a) Trwały styk dwu metali, nielutowany, lub spojenie przegrodzone dowolnym trzecim metalem (lutem). (Podstawowe zjawiska Seebecka) (Rys. 108).
- b) Niejednorodny metal (n.p. pętla z drutu) podgrzany jednostronnie (Rys. 109).
- c) Drut częściowo wyżarzony, podgrzany w miejscu, gdzie część wyżarzona styka się z częścią nie wyżarzoną (Układ Magnusa). W układzie Magnusa, przedstawionym na rys. 110 płynie prąd termoelektryczny, gdy jeden z boków zwojnicy twardego drutu mosiężnego (n.p. A) wyżarzemy i następnie zwoje te w miejscu B lub C ogrzewamy.

- d) Dwa jednakowe metale o różnych temperaturach (t_1, t_2) zetknięte chwilowe ze sobą, dają dużą SEM-czną (Fe - Fe przy ogrzaniu jednego drutu do około 800°C $E \cong 30 \text{ mV}$) (rys. 111).

Uwaga: Do tego ostatniego przypadku można odnieść ciekawe doświadczenie, przedstawione na rys. 112. Do obwodu rotującego koła żelaznego przyciskamy sztyft żelazny S. Na osi koła ślizga się szczotka (żelazna lub miedziana). Cbie elektrody łączymy z galvanometrem, osiagając



Rys. 113.

w miarę nacisku sztyftu na obwodzie duże wychylenie. Próbowano zjawisko to objaśnić (fałszywie) "centryfugowaniem elektronów"^x, gdy mamy tu do czynienia z termoprądami, o czym łatwo można się przekonać, wykonując doświadczenie wskazane na rys. 113 (Gdy naciskamy sztyft "1" galwanometr daje wychylenie w jedną stronę, gdy naciskamy sztyft "2" otrzymujemy wychylenie w stronę przeciwną).

Także stopy różnych metali są w ogrzanej spojieniu źródłem sił termoelektrycznych i to znacznych. (Patrz dalej "Termometry elektryczne").

Poza metalami, zjawiska termoelektryczne obserwujemy także w stykach metali z elektrolitami (patrz dalej "Ogniwa galwaniczne"), oraz w stykach metali z półprzewodnikami (rudami różnych metali). Te ostatnie znalazły zastosowanie jako t.zw. prostowniki kryształkowe w radiotechnice, poświęćmy im więc dalej osobny ustęp.

Termoprądy znajdują wytlómaczenie w teorii elektronowej. Przyjmujemy mianowicie, że w każdym metalu elektrony mają różną koncentrację, zależną od temperatury. Przez styk dwóch metali zachodzi dyfuzja elektronów, skutkiem czego powstaje różnica potencjałów jako wyraz SEM-cznej termoelektrycznej.

Planck przyjmuje, że siedliskiem tej SEM-cznej jest sam styk, Kohlrausch dopatruje się SEM-cznych w każdym z metali tworzących spojienie, Clausius i Budde przypuszczają natomiast, że siedliskiem SEM-cznej jest zarówno sam styk jakoteż każdy z poszczególnych metali spójnienia. To ostatnie przypuszczenie wydaje się najprawdopodobniejszym. Dlatego też badanie zdolności termoelektrycznej należy przeprowadzać przy uwzględnieniu temperatur spójień jednych i drugich końców elementu termoelektrycznego (tak, jak to podaje rys. 103).

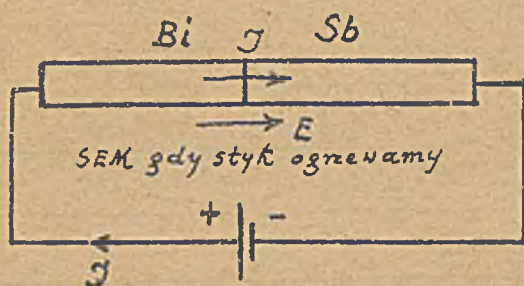
Przypuszczenie Clausiusa i Budde'a znajduje potwierdzenie w dwóch dalszych zjawiskach termoelektrycznych, które tu jedynie w krótkości uwzględnimy.

Obszerne omówienie teorii prądów termoelektrycznych (z wyłączeniem najnowszych badań) znaleźć można u Weinsteina "Thermodynamik und Kinetik der Körper", tom III, Str 348 - 400, Braunschweig 1905. Sprawy tą nie będziemy się tu zajmować, przynależy ona bowiem do fizyki.

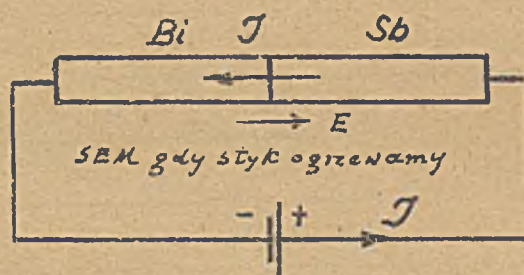
2. Zjawisko Peltiera. (1834).

Energja elektryczna produkowana w ogrzewanym elemencie termoelektrycznym, może pochodzić jedynie z dostarczonego do spojenia ciepła. Spojenie utrzymujące prąd w obwodzie musi więc pochłaniać ciepło z otoczenia i przemieniać je na energję elektryczną.

Peltier odkrył, że działanie takie rzeczywiście zachodzi. Jezeli mianowicie przez spojenie dwu metali przepływa prąd (dowolnego pochodzenia) w kierunku zgodnym z termoelektryczną SEM-czną, czynną przy ogrzaniu tego spojenia, to spojenie ulega oziębianiu (rys. 114). Jezeli natomiast płynie w kierunku przeciwnym do owej SEM-cznej, to spojenie ulega ogrzaniu (rys. 115). Są to t. zw. e f e k t y Peltiera, ujawniające w obwodzie oprócz ciepła Joule'a jeszcze t. zw. c i e p ł o P e l - t i e r a . Zjawisko Peltiera jest nader nikłe, zaciera je więc zupełnie ciepło Joule'a.



Rys. 114. (Oziębianie styku)



Rys. 115. (Ogrzanie styku).

Rys. 114 i 115 okazują schematycznie zjawisko Peltiera. Gdy prąd płynie w kierunku od bismutu (Bi) do antymonu (Sb) spojenie ulega o z i ę b i e n i u, gdy płynie od antymonu do bismutu spojenie ulega ogrzaniu ciepłem Peltiera. W pierwszym wypadku mamy przemianę ciepła na energję elektryczną, w drugim energii elektrycznej na ciepło Peltiera. Zgodnie z tem, termoelektryczna SEM-czna musi być skierowana, w spojeniu oziębiającem się, zgodnie z prądem, a w spojeniu ogrzewającym się (ciepłem Peltiera) przeciwnie do prądu.

Zjawisko Peltiera obserwowano także w stykach (pod prądem) metali z elektrolitami i w stykach elektrolitów między sobą. Oznacza $c \cdot R J^2 t = c \cdot a J^2 \cdot t$ ciepło Joule'a, to całkowite ciepło Q (kal gr) wydzielane na spojeniu dwu różnych metali,

przez które płynie prąd J (w czasie t) określa relacja

$$Q = c (aJ^2 + b.J) t_{\text{sek}} \dots \dots \dots (57)$$

człon $c b J t$ odpowiada tu ciepłu Peltiera. Znak $+$ obowiązuje w przypadku wywiązania na styku ciepła Peltiera, znak $-$ w przypadku pochłaniania ciepła z otoczenia. $c = 0,2387$, $c a J^2 t$ odpowiada ciepłu Joule'a. Zjawisko Peltiera nie ma żadnego znaczenia technicznego z powodu nader małego skutku termicznego.

Spółczynnik b (zależny zresztą od temperatury spojenia) jest bowiem bardzo mały, jak to okazuje zamieszczona poniżej tabelka (wzięta z podręcznika fizyki "Müller - Fouillets" wyd. 10-te tom IV-ty, str. 1193).

Efekt Peltiera w cyfrach

Spojenie	temp. °C	temp. bezwz.	b w Watach (kulomb)	Zdolność termoelektr. $\mu\text{V}/\text{Stopień}$
Cu - Ag	0	273	576×10^{-6}	2,11
Pb - Konstantan	0	27,3	8000×10^{-6}	29,3
	0	273	820×10^{-6}	3,0
Cd - Pb	100	373	1630×10^{-6}	4,37
	200	473	2710×10^{-6}	5,73
	18,5	291,5	4870×10^{-6}	16,7
Fe - Hg	56,5	329,5	5330×10^{-6}	16,2
	99,6	372,6	5805×10^{-6}	15,6
	131,6	404,6	6030×10^{-6}	14,9
	182,3	455,3	6325×10^{-6}	13,9
Fe - Ni	16,5	289,5	9650×10^{-6}	33,3
Cd - Ni	16,9	289,5	6460×10^{-6}	22,3
Zn - Ni	17,2	290,2	6480×10^{-6}	22,2
Cu - Ni	14,4	287,4	5850×10^{-6}	20,3
Cu - Konstantan	15,5	288,5	10270×10^{-6}	35,3

Przykład: Przy przepływie przez styk Cu - Konstantan 1 A (1 kulomb na sek) zostanie pochłonięta (w temperaturze spójnienia $15^{\circ}5^{\circ}C$) na sekundę ilość ciepła

$$Q = 0.2387 \cdot 10270 \cdot 10^{-6} \cdot 1 = 0.00245 \text{ kal gr}$$

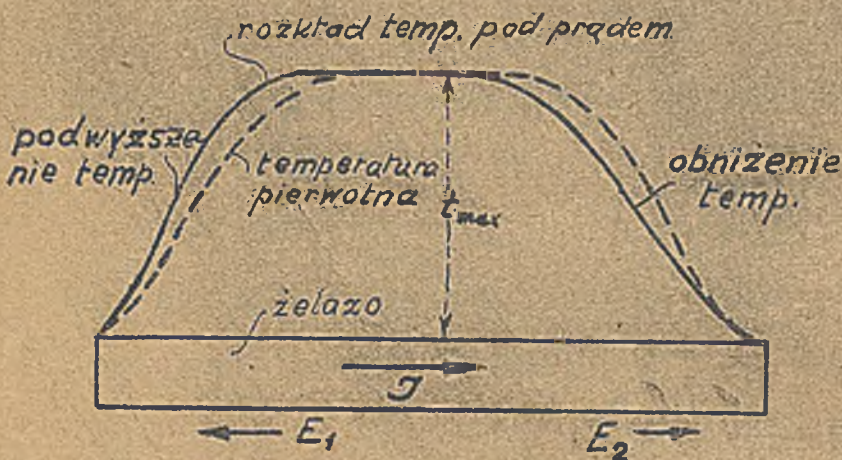
Jest to tak drobna ilość ciepła, że o wyzyskaniu zjawiska Peltiera n.p. do technicznego chłodzenia nie może być mowy, tembardziej, że uwzględnić trzeba ciepło Joule'a. Lenz okazał jednakże zamrożenie kropli wody umieszczonej w zagłębieniu w spójnieniu bizmutu z antymonem. (Annalen der Physik 1838, tom 44, Str. 342).

3. Zjawisko Thomsona (1856).

Thomson odkrył, że przemiany zaobserwowane przez Peltiera zachodzą także wzdłuż poszczególnych drutów, tworzących spójnienie.

Gdy przez metalową sztabę ogrzejemy w środku n.p. palnikiem i następnie prze-

puścimy przez nią silny prąd elektryczny (rys. 116) nastąpi z m i a - n a r o z k ł a d u t e m p e - r a t u r y . W sztabie żelaznej n.p. w lewej jej części temperatury ulegną podwyższeniu w prawej części obniżeniu. W sztabie ^{miedzianej} jest przewrotnie. W ołowiu zjawisko nie występuje. Wygląda to tak jak gdyby ciepło ulega



Rys. 116

ło przemieszczeniu w kierunku p r z e c i w n y m do prądu (żelazo, konstantan, platyna i t.d.) względnie w kierunku z g o d n y m z prądem (miedź, kadm, i t.d.)

Zjawisko Thomsona dowodzi, że w obu częściach sztaby, posiadającej w środku temperaturę wyższą niż na obu końcach, powstają dwie SEM-czne termiczne o kierunkach diametralnie przeciwnych (E_1 E_2 , rys. 116). Za pośrednictwem SEM-cznej E_1 przeciwnej do prądu odbywa się przemiana energii elektrycznej na ciepło (zwyżka temperatur), za pośrednictwem SEM-cznej E_2 zgodnej z prądem dokonuje się przemiana odwrotna, ciepła na energję elektryczną (zniżka temperatur).

Zjawisko Thomsona, również bardzo nikłe, zaciera ciepło Joule'a (podobnie jak

zjawisko Peltiera) Nie ma ono żadnego znaczenia technicznego. Różnice temperatur wywołane efektem Thomsona są proporcjonalne do natężenia prądu i zależą także od stopnia rozgrzania sztaby, przez którą prąd przepływa.

Nowsze badania wskazują, że wpływ temperatury na zdolność termoelektryczną, wyrażający się w równaniu (58)

$$e = \alpha + \beta t \quad \mu V/\text{stopień} \dots\dots\dots (58)$$

spółczynnikiem β , spowodowany jest właśnie zjawiskiem Thomsona. Z pewną dokładnością można mianowicie położyć

$$\beta = \frac{\sigma}{T}$$

gdzie σ oznacza t.zw. współczynnik Thomsona, a T temp bezwzględną spojenia.

N.p. dla miedzi jest $\beta = 0.008 \cdot 10^{-6}$ woltów/stopień w temperaturze $0^\circ C$ czyli dla $T = 273^\circ$, jest więc $\beta \cdot T = 0.008 \cdot 10^{-6} \cdot 273 = 2.2 \cdot 10^{-6}$.

Doświadczalnie stwierdzono, że $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-6}$ wata na kulomb i stopień.

Oznacza dT spadek temperatury bezwzględnej wzdłuż elementu drutu względnie sztaby (di), to relacja

$$dq = c \cdot \sigma \cdot dT \cdot Q \text{ kal gram} \dots\dots\dots (59)$$

określa ilość ciepła Thomsona pochłoniętego, względnie wydzielonego w tym elemencie ($c = 0.2387$, Q należy wstawić w kulombach, σ odpowiada mniejwięcej relacji

$$\sigma = \beta \cdot T \dots\dots\dots (60)$$

T oznacza bezwzględną temperaturę elementu sztaby.

Reasumując powyższe wyniki powiemy:

W obwodzie, przez który płynie prąd elektr. może ogólnie powstawać:

Ciepło Joule'a w ilości $Q_J = 0.24 \cdot J^2 \cdot R \cdot t_{\text{sek}}$, zatem Q_J proporcjonalne do J^2

Ciepło Peltiera w ilości $Q_P = \pm 0.24 \cdot b \cdot J \cdot t_{\text{sek}}$ zatem Q_P proporcjonalne do J

Ciepło Thomsona w ilości $Q_T = \pm 0.24 \cdot \sigma \cdot dT \cdot J \cdot t_{\text{sek}}$, Q_T proporcjonalne do J .

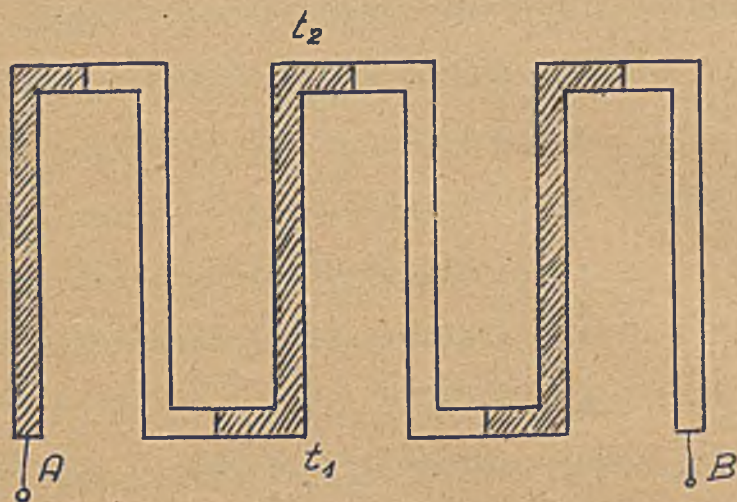
We wszystkich powyższych przypadkach musi być oczywiście ciepło wytworzone kosztem energii elektr., równe pracy elektr. i odwrotnie, czyli:

$$Q_{\text{kal.g.}} \approx 0.24 \cdot A \text{ (watogodzin, czyli dżauli)} \text{ i odwrotnie } A \approx \frac{Q_{\text{kal.g.}}}{A \text{ (Wh)}}$$

4. Ognia termoelektryczne.

Oczywiście, że w pierwszym rzędzie starano się wyzyskać działania termoelektryczne w ogniwach termoelektrycznych. Zamiana bowiem ciepła wprost na energję elektryczną, bez pośrednictwa kotłów, maszyn parowych i generatorów elektr. rokowała nadzieje lepszego wyzyskania ciepła. Niestety nadzieje te nie ziściły się zupełnie. Sprawność η skonstruowanych dotąd ogniw termoelektrycznych nie przekracza wartości $\eta = 0.01$, czyli 1%, gdy w zespole parowo-elektrycznym (turbiny dużych mocy) przekracza obecnie sprawność $\eta = 0.2$, czyli 20%, a w zespołach złożonych z Diesla i generatora osiąga nawet wartość $\eta = 0.4$, czyli 40%. Ponadto moc baterji termoelektrycznych jest bardzo mała (kilka, kilkanaście watów), przy bardzo wysokiej cenie za baterję (do kilkuset złotych). Nic dziwnego przeto, że baterje termoelektryczne są dziś zupełnie nieużywane.

Wysokie koszty baterji termoelektrycznej spowodowane są tem, że aby uzyskać kilka woltów napięcia trzeba łączyć kilkanaście (lub nawet kilkadziesiąt) pojedynczych ogniw w szereg (rys. 117, w sposób podany na rys. 117). Styki znajdujące



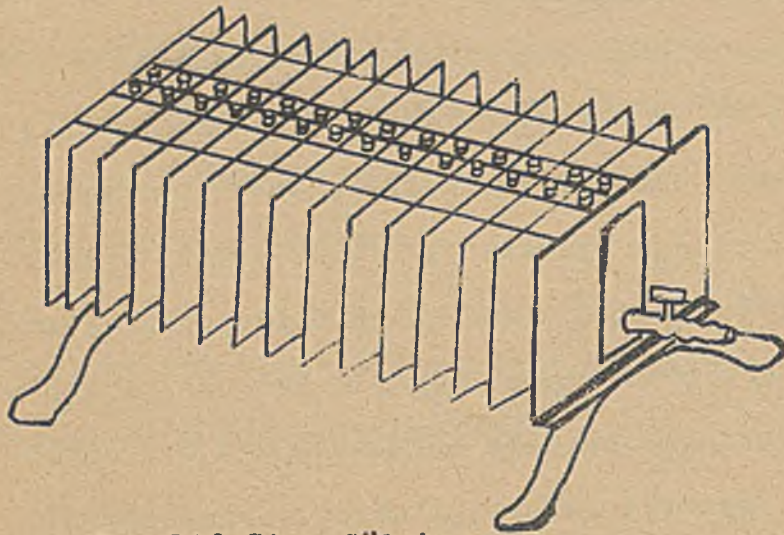
Rys. 117. Baterja termoelektryczna.

się po jednej stronie ogrzewa się (z pomocą płomienia gazowego, spirytusowego i t.p.) do temperatury t_1 , styki znajdujące się po drugiej stronie oziębia się (z pomocą blach chłodzących) do temperatury t_2 . Końcówki AB służą do odbioru prądu. Z wykonanych dotąd baterji termoelektrycznych zasługują na uwagę t.zw.

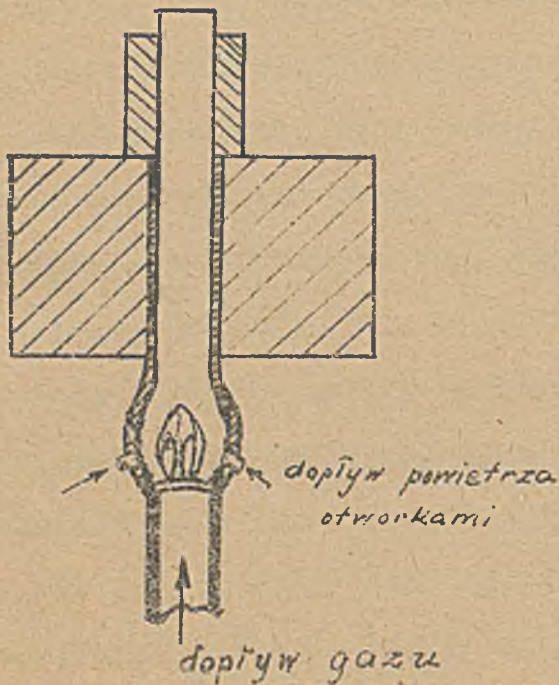
Stos *Gülchera* (rys. 118) i *dynafor Heila* (rys. 119).

Stos *Gülchera* (opis ETZ. 1890. Str. 157, DRP. Nr 44146) składa się z 66 szeregowo połączonych termoelementów, sporządzonych z niklu i stopu cynku z antymonem. Elektrody niklowe mają kształt rurek, umocowanych tuż nad małymi palnikami gazowymi. Rurki te przyłutowane są w górze (w miejscu ogrzania) z blokami owego

stopu cynku z antymonem i zakończone kominkiem porcelanowym dla odprowadzenia



Rys. 118. Stos Gölchera.



Rys. 119. Element stosu Gölchera.

gazów spalania (rys. 119). Każde spo-
żenie posiada w ten sposób osobny
płomyk gazowy. Drugie końce bloków
cynkowo-antymonowych posiadają nalu-
towane blachy miedziane (poczerenio-
ne celem chłodzenia).

Opór wewnętrzny stosu Gölchera
złożonego z 66 ogniw wynosi około
 $0,62 \Omega$. Stos taki daje około $6,5 \text{ V}$
w stanie jałowym (bez prądu). Maksy-
malny prąd zwarcia wynosi około 10 A .
Maksymalna moc przy prądzie około
 4 A wynosi około 16 W , zużycie gazu
około 170 litrów/godź , czyli

$\eta \approx 0,0057$, czyli $0,57\%$. Wypada za-
znaczyć, że opór wewnętrzny stosów
termoelektrycznych Gölchera (a tak-
że i innych) ulega z czasem zwięk-
szeniu, wskutek rozluźnienia się sty-
ków (Badania Brüggemann'a ETZ 1894,
Str. 649).

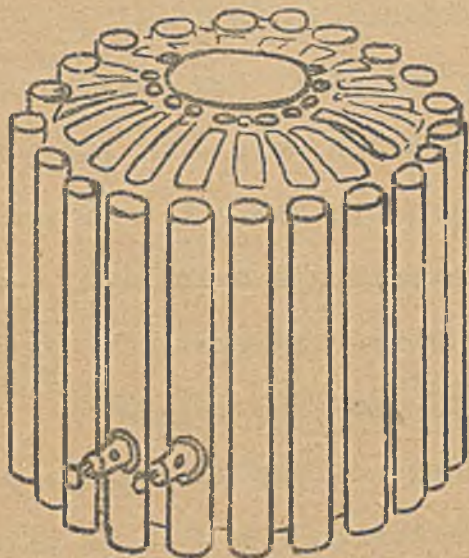
Dynafori Heila mają kształt pierścieniowy (termoelementy umieszczone kon-
centrycznie w okół płomienia, działającego wewnątrz rys. 120). styki stanowią nowe
srebro, oraz stop srebra z antymonem. Dynafori dają nieco większy efekt jak stosy
Gölchera $\eta = 0,006$, czyli $0,6\%$.

Dynafori Heila miały być zastosowane do samochodów (wyzyskanie ciepła spala-
lin). Na razie jednak nic o tem nie słychać.

Dr. Kollert oblicza (ETZ-1890, Str. 333), że jednak w stosach termoelektrycz-

nych możnaby teoretycznie uzyskać sprawności nieporównanie większe (aż do $\eta=0,13$ czyli 13% ! ?). Cox informuje w

Elektr.Engineering 1895, Nr.365, (referat w ETZ 1895, Str.323), że skonstruował stos termoelektryczny, dający 630 Wh przy zużyciu 1 m^3 gazu /godź czyli stos o sprawności około $\eta = 0,11$, czyli 11%. Jednakże od czasu pojawienia się tej wiadomości (zresztą przez nikogo nie sprawdzonej) nic więcej nie słyszano o stosach Cox'a.



Rys.120. Dynafor Heila.

Niemniej jednak wydaje się, że konstrukcja stosów termoelektrycznych obecnych jeszcze daleką jest

od osiągnięcia możliwych teoretycznie sprawności.

Bezpośrednią przemianę ciepła na energję elektryczną próbowano uskutecznić także na innej drodze - nie mającej nic wspólnego z efektami Seebecka, Peltiera i Thomsona, a mianowicie wyzyskując zjawisko elektryzowania się płomienia (efekt Bequerella), jednakże również bezskutecznie. Obecnie posiadają termoprądy znaczenie techniczne jedynie dzięki zastosowaniu t.zw. pirometrów czyli termometrów elektrycznych, o czem dalej (Ustęp 6), pozatem ze zjawiskami termoelektrycznymi należy się liczyć przy pomiarach bardzo małych prądów i SEM (Termoelektryczne błędy pomiarowe, ustęp).

5. Efekt Becquerela (1824).

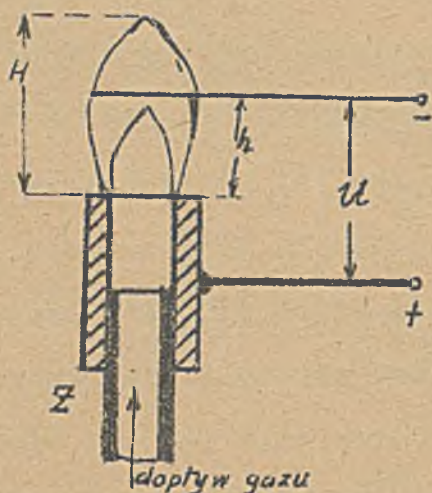
Becquerel odkrył, że między dwoma drutami zanurzonymi w płomieniu utrzymuje się pewna różnica potencjałów. Hankel okazał, że zjawisko to może być wykorzystane w t.zw. o g n i w a c h p ł o m i e n n y c h rys.121. SEM-czna takiego ogniwa jest dość duża, bo wynosi, przy zastosowaniu drutu platynowego (P) i palnika, osa-

dzzonego na izolacji (Z) i wykonanego z metalu, około 2 V. W szczególności palnik

z: Żelaza Platyny Węgla Miedzi

daje SEM 1,84 1,50 1,47 1,37 V.

Przytem drut platynowy elektryzuje się ujemnie, palnik dodatnio. Wartości powyższe odnoszą się do przypadku, gdy całkowita wysokość płomienia $H = 120$ mm, a drut platynowy jest umieszczony w wysokości $h = 50$ mm i mają tendencję zwykłą w zależności od temperatury drutu P. Przy zwiększeniu wysokości zanurzenia (h), SEM-czna maleje.



Rys. 121. Zasada ogniwa płomiennego.

Osiągalna wartość SEM-cznej ogniwa płomiennego zależy od czasu i ustala się dopiero po kilku minutach. Tak n.p. dla palnika żelaznego i $h = 40$ mm zmierzył Hanel następujący wzrost SEM-cznej z czasem, liczoną od zapalenia płomienia gazowego:

t =	5	10	15	20	25	30	50	75	100	180	200	250	sekund
E =	0,26	0,15	0,13	0,12	0,31	0,83	1,21	1,44	1,55	1,69	1,72	1,72	

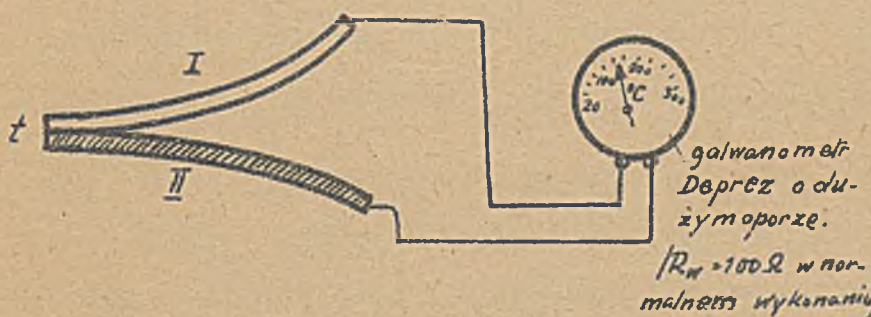
Zjawisko Bequerela nie ma nic wspólnego z poprzednio opisanymi zjawiskami termoelektrycznymi. Polega ono na jonizowaniu się gazów w płomieniu. Każdy płomień elektryzuje się ujemnie dzięki temu, że emituje elektrony (podobnie jak rozżarzone metale). Palnik więc pozostaje z niedoborem elektryczności ujemnej, lub może nawet otrzymuje naboje jonów dodatnich wytworzonych w płomieniu. Pomimo stosunkowo dużej SEM-cznej, ogniwo płomienne daje nader nikłe prądy, z powodu tego, że posiada olbrzymi opór wewnętrzny (R_w) rzędu kilkunastu milionów omów (M). Tak n.p. przy zastosowaniu spirali platynowej o średnicy zewnętrznej około 12 mm, umieszczonej w płomieniu na wysokości $h = 50$ mm, opór wewnętrzny wynosi około 27 M. Opór ten rośnie w miarę wzrostu SEM-cznej ogniwa. Wewnętrzny opór ogniwa płomiennego rozkłada się w ten sposób, że na sam płomień przypada około 1,7 M, a resztę stanowi opór przejściowy między płomieniem a katodą (dru

tem platynowym P). Z powodu dużego oporu wewnętrznego ogniwo płomienne nie znalazło żadnego zastosowania technicznego.

6. Termometry elektryczne (pirometry).

Technicznie ważne wyzyskanie zjawiska termoprądów widzimy jedynie w termometrach elektrycznych, czyli t.zw. p i r o m e t r a c h . Zasada takich termometrów jest nader prosta, wystarczy

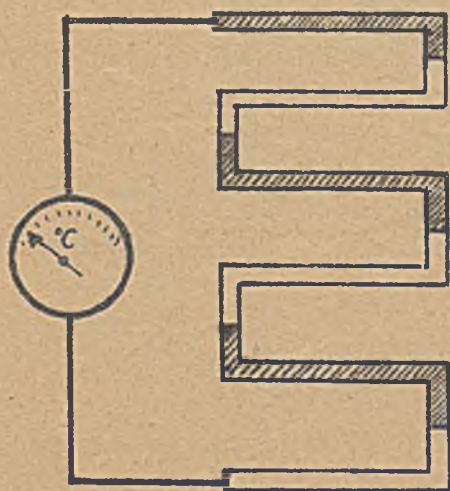
wystarczy mianowicie skalę woltomierza, wykazującego napięcie elementu termoelektrycznego, przerobić empirycznie na skalę temperatury (z pomocą odpowiedniego termometru), a otrzymany zespół (rys.122) przydatny do mierzenia temperatury w miejscu ułożenia



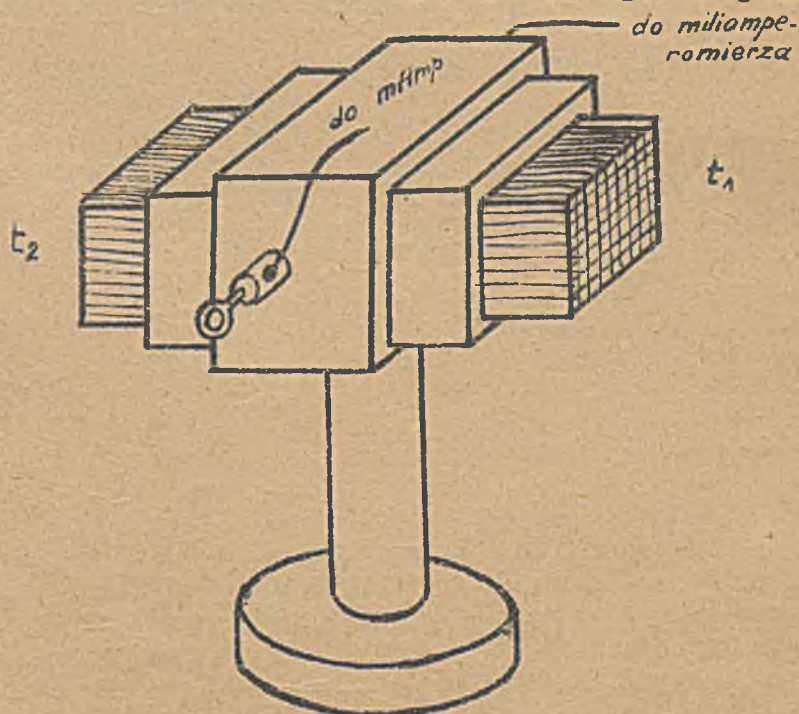
Rys.122.

W praktyce zasada ta doznaje pewnych modyfikacji, mających na celu wyeleminowanie wpływów fałszujących wyniki pomiaru (o czym dalej).

Przez połączenie w szereg wielu elementów termoelektrycznych, w sposób pod-



Rys.123.



Rys.124.

ny na rys.123, otrzymane z fizyki, stosy termoelektryczne Rubensa, Nobili'ego i Melloni'ego przydatne do mierzenia nader małych różnic temperatury ($t_1 - t_2$). Stos tego rodzaju, złożony z bardzo cienkich sztabek antymonu i bizmutu, połączony w szereg przedstawia rys.124. Oddaży on nader cenne usługi przy pomiarach energii promieniowania. (Stosem Melloni'ego można wykazać jeszcze różnice temperatur $t_1 - t_2 = 0,0002^{\circ}\text{C}$)

W technice używamy nie tylko pirometrów termoelektrycznych lecz także pirometry oporowe i optyczne. Ze względu na wielką, ważność techniczną, tych przyrządów omówimy je tu nieco obszerniej, skupiając je wszystkie razem, celem uzyskania należytego przeglądu.

Termometry elektryczne mają zastosowanie nie tylko tam gdzie chodzi o mierzenie temperatury na odległość, lecz także w przypadkach, gdzie pomiar zwyczajnym termometrem byłby zupełnie niemożliwy, czy to ze względu na zbyt wysoką lub zbyt niską temperaturę. W rejonie temperatur blisko absolutnego zera ($- 273^{\circ}\text{C}$) pirometr jest wogóle jedynym przyrządem umożliwiającym pomiar temperatury.

I. Pirometry oporowe (od $- 200^{\circ}$ do $+ 600^{\circ}\text{C}$).

Polegają na opisanem już poprzednio zjawisku zależności oporu od temperatury według wzoru

$$R_t = R_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \dots)$$

Przy ogrzaniu od 0° do 100°C zwiększają się opory pierwotne (mierzone w 0°C) niektórych metali, jak następuje:

platyna.....	o 39,2 %	aluminium.....	o 44,5 %
złoto.....	40, "	żelazo.....	" 65,7 "
miedź.....	43,3 "	nikiel.....	" 67,5 "

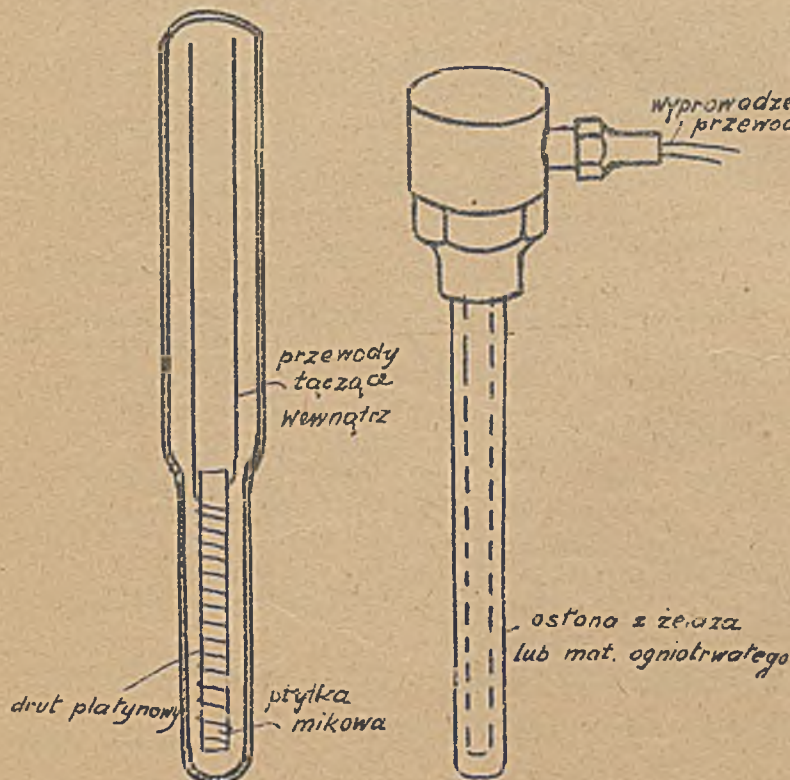
a rtęć tylko o 9,9%.

(Według: Keimeth "Elektrische Temperaturmassgeräte"). Ogólnie więc przyrost oporu przy 100° ogrzania wynosi przy wymienionych metalach (z wyłączeniem rtęci) od 39+ 67 % czyli w zakresie pozwalającym na zastosowanie ich do elementów oporowych termometrów elektrycznych. O wyborze odpowiedniego metalu na taki element oporowy decyduje jednakże nie tylko wielka wartość współczynnika α lecz także zachowanie

się metalu w rejonie mierzonych temperatur Platyna - jakkolwiek na małe α -nadaje się n a j l e p i e j na pirometry oporowe, albowiem nie oksyduje, ani nie ulega zmianom molekularnym w wysokich temperaturach, a pozbawiona jest łatwo otrzymania w stanie wolnym od zanieczyszczeń. Używa się też platyny do precyzyjnych pirometrów oporowych z zakresem skali od - 200 do + 600°C. Zastosowaniu platyny do wyższych temperatur stoi na przeszkodzie rozpylanie tego metalu, występujące już około 1000°C. W temperaturach poniżej - 200°C stosuje się pirometry termoelektryczne.

Żelazo i nikiel, jakkolwiek mają duże α , nadają się tylko na tanie elementy oporowe do niskich temperatur. Żelazo z powodu łatwej oksydacji, nikiel wskutek tego, że między 300° ÷ 400°C zmienia strukturę wewnętrzną. Miedź nie nadaje się na elementy oporowe (mimo wysokiego α) gdyż oksyduje około 300°C a pozbawiona jest łatwo otrzymania w stanie wolnym od zanieczyszczeń. Złoto ma zbyt mały opór właściwy, używa się go też jedynie na przewody doprowadzające, wlutowane wewnątrz elementu oporowego.

Stosownie do celu przeznaczenia, element opor. osłonięty jest w niskich temperaturach rurą metalową, w wyższych por-



Rys. 125. Pirometr oporowy.

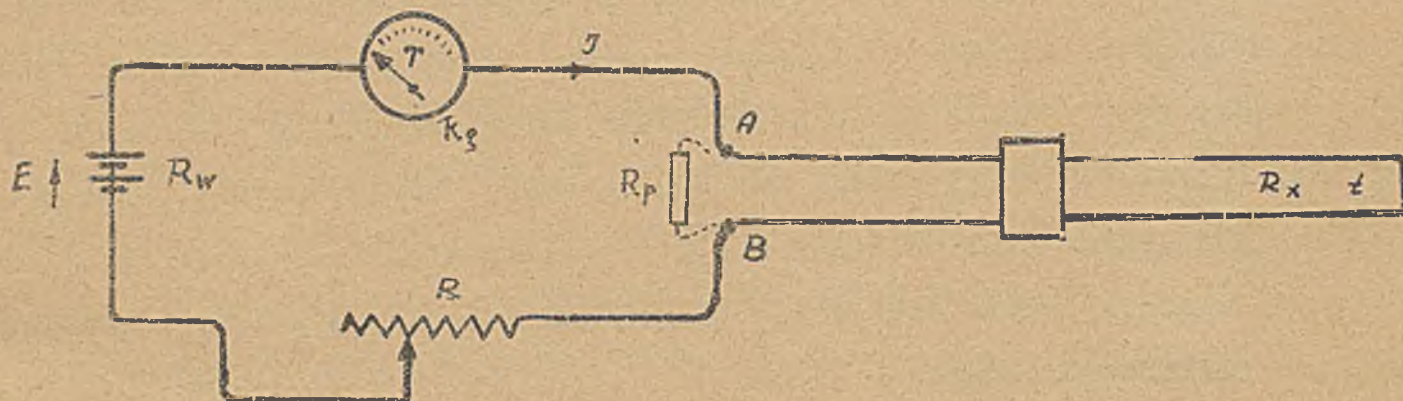
celanową, kwarcową i t.p. rys. 125. Sam opór ma zwykle formę pojedynczej płytki nikowej lub dwu takich płytek ustawionych podłużnie na krzyż, a nawiniętym drutem lub taśmą platynową. Oporność elementu wynosi zwykle 100 Ω w 20°C. Taki element oporowy umieszcza się w miejscu, w którym ma być mierzona temperatura i bada zmianę oporności drutu w nim zabudowanego, wyrażając je wprost w stopniach C.

Do pomiaru zmian oporności dru-

tu poddanego działaniu mierzonej temperatury, a temsamem pomiaru tej temperatury można użyć różnych metod, wszystkie jednak wymagają niezbędnie źródła prądu stałego o napięciu kilku woltów i precyzyjnego przyrządu pomiarowego (galwanometru Deprèz). (Pirometry termoelektryczne nie potrzebują źródła prądu, sam bowiem element termoelektryczny, użyty do pomiaru, zasila prądem przyrząd pomiarowy). W użyciu są następujące układy miernicze:

a) Układ mierniczy pirometru oporowego z galwanometrem o oporze dodatkowym.

Przedstawia go rys. 126, w którym R oznacza opór regulacyjny, potrzebny do ure



Rys. 126. NajprostszY układ pirometru oporowego.

gulowania prądu J przed pomiarem, E jest ogniwnem zasilającym, a R_x elementem oporowym, umieszczonym w miejscu badania temperatury t. Sprawdzenie układu uskutecznia się przez włączenie zamiast R_x oporu porównawczego R_p, przy którym w danej temperaturze galwanometr ma dać zamarkowane na skali wychylenie. Do doprowadzenia do tego wychylenia służy opornica regulująca R. Po takim sprawdzeniu wyłącza się opór porównawczy R_p, a załącza element oporowy R_x i uskutecznia pomiar.

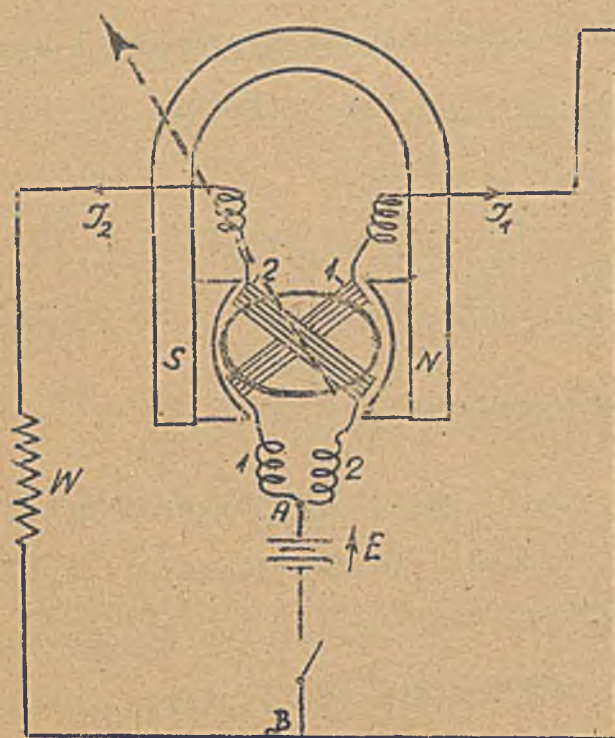
Galwanometr (z reguły s y s t e m u D e p r è z) ma skalę temperatur, wyznaczoną empirycznie. Prąd przepływający galwanometr odpowiada relacji

$$J_g = \frac{E}{R + R_w + R_g + R_{pr} + R_x}$$

gdzie R_w oznacza opór wewnętrzny źródła, R_g galwanometru, R_{pr} przewodów a R_x zmierzony opór elementu. Przed pomiarem należą wskazania przyrządu sprawdzić z pomocą R_p

b) Układ mierniczy pirometru oporowego z omomierzem Brugera, wycechowanym w °C.

W układzie tym przyrząd pomiarowy stanowi Omomierz z konstrukcji Brugera, wycechowany w stopniach C i załączony w obwód z elementem oporowym R_x .



źródłem prądu E i oporem wyrównawczym W w sposób podany na rys. 127. Omomierz Brugera składa się z magnesu stalowego i dwu cewek skrzyżowanych pod kątem (około 90°). Cewki te stanowią całość i są połączone ze wskazówką. Doprowadzenie prądu uskutecznione jest z pomocą wiotkich połączeń metalowych. Boki obu cewek mogą się poruszać w szczelinie, utworzonej ze szczęk magnesu i owalnego rdzenia z miękkiego żelaza.

Rys. 127. Pirometr Brugera.

Ustawienie cewek a z niemi i wskazów-

ki może być dowolne, albowiem przyrząd nie posiada żadnych sprężyn. Brugera wykazał, że wychylenie wskazówki takiego przyrządu (czyli położenie cewek) zależy jedynie od wartości oporu R_x , a nie zależy od zmian SEM E .

W obu cewkach płyną mianowicie prądy o takich kierunkach, że działanie dynamiczne wywierane przez pole magnesu na cewki znosi się, gdy amperozwoje obu cewek są jednakowe, a wskazówka znajduje się w punkcie początkowym. W każdym innym położeniu siła F działająca na układ cewek a z nią i moment obrotu D będą proporcjonalne do różnicy:

$$D = B_1 J_1 Z_1 - B_2 J_2 Z_2$$

gdzie B_1 i B_2 oznaczają wartości indukcji magn. w miejscach zajętych przez boki pierwszej względnie drugiej cewki, a $J_1 Z_1$ względnie $J_2 Z_2$ oznaczają ich chwilowe amperozwoje. Prądy J_1 i J_2 określają relacje

$$J_1 = \frac{U}{R_1 + R_x}, \quad J_2 = \frac{U}{R_2 + W}$$

U napięcie na końcówkach $A B$, R_1 i R_2 opory cewek 1 i 2. Indukcje B_1 i B_2 , różne w różnych miejscach szczeliny, z powodu owalnego kształtu rdzenia, można traktować

jako funkcje wychylenia wskazówki (α): $B_1 = f_1(\alpha)$, $B_2 = f_2(\alpha)$.

Wstawiając w poprzednie równanie wartości za J_1 i J_2 oraz za B_1 i B_2 otrzymamy

$$D = f_1(\alpha) \frac{U \cdot Z_1}{R_1 + R_x} - f_2(\alpha) \frac{U \cdot Z_2}{R_2 + W}$$

Ponieważ instrument nie posiada żadnych sprężyn, przeto cewki a z niemi i wskazówka ustawić się muszą w takim położeniu, dla którego moment obrotu $D = 0$, czyli dla którego

$$f_1(\alpha) \frac{U \cdot Z_1}{R_1 + R_x} = f_2(\alpha) \frac{U \cdot Z_2}{R_2 + W}$$

wynika stąd, że

$$\frac{f_1(\alpha)}{f_2(\alpha)} = F(\alpha) = \frac{Z_2(R_1 + R_x)}{Z_1(R_2 + W)}$$

czyli, że

$$R_x = F(\alpha) \cdot (R_2 + W) \frac{Z_1}{Z_2} - R_1 = k \cdot F(\alpha) - R_1$$

k przedstawia tu stałą przyrządu, tak samo R_1 (opór cewki 1). Wychylenie wskazówki (α) jest, jak widać z powyższego, niezależne od napięcia zasilania U , a tylko zależne od oporu R_x (zmieniającego się z temperaturą). Przyrząd raz zcechowany (w fabryce) może więc być używany do pomiarów temperatury bez poprzednich sprawdzeń, jak w metodzie poprzedniej i w wszystkich innych. Źródło prądu może wykazywać aż do 50 % zniżki napięcia, aalsze obniżenie napięcia (U) powoduje zbyt duże zmniejszenie prądów w układzie, wskutek czego działania dynamiczne cewek nie wystarczają, do dokładnego nastawienia wskazówki i przyrząd wskazuje fałszywie. I tu więc należy dbać o dobry stan ogniwa i kontrolować przyrząd od czasu do czasu.

Omomierz Brugera, względnie pirometr Brugera dostarcza firma Hartmann & Braun A.G. (Frankfurt) i Siemens & Halske A.G. (Berlin).

c) Układ mierniczy pirometru oporowego w postaci mostka Wheatstone'a.

Trzy równe sobie opory $R_1 = R_2 = R_3$ łączy się z ogniwem E , opornicą regulacyjną R , oraz galwanometrem i elementem oporowym R_x w mostek Wheatstone'a.

Opory $R_1 = R_2 = R_3$ dobiera się tak, aby były w temp. pokojowej równe R_x . W temperaturze tej nie płynie zatem żaden prąd przez galwanometr (mostek w równowadze), a położenie jego wskazówki oznacza się liczbą odpowiadającą owej temperaturze pokojowej (zwykle $20^\circ C$).

Przy podwyższeniu temperatury elementu oporowego R_x , mostek traci równowagę, określoną relacją $R_1 R_3 = R_2 R_4$, a przez galwanometr płynie prąd o natężeniu

$$J = \frac{E (R_2 R_x - R_1 R_3)}{R_g \left\{ (R_1 + R_2 + R_3 + R_x) R_e + (R_2 + R_3) (R_1 + R_x) \right\} + R_e (R_3 + R_x) (R_1 + R_2) + R_2 R_3 (R_1 + R_x) + R_1 R_x (R_2 + R_3)}$$

gdy uzależnimy J_g od SEM-cznej zasilającej mostek (R_e oznacza opór gałęzi z SEM-czną t.j. $R_e = R_r + R_w$). Lub gdy J_g uzależnimy od napięcia na końcówkach A B równego U będzie

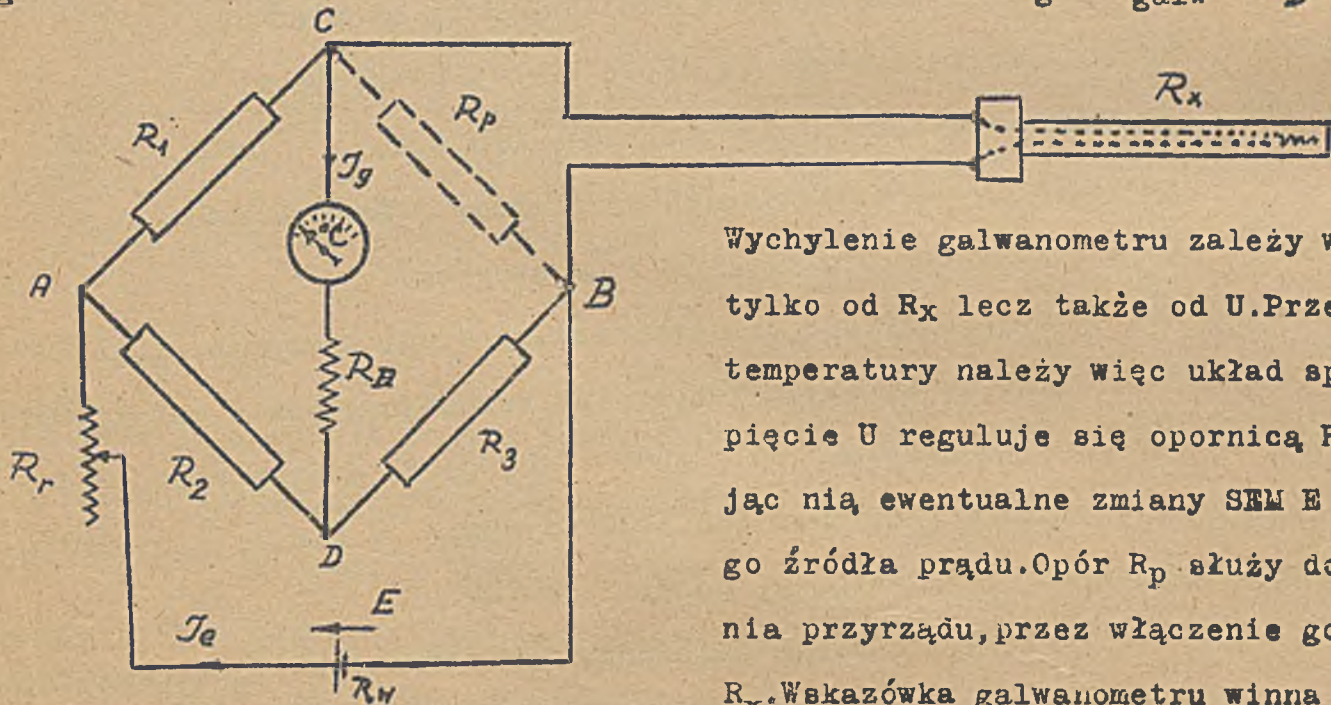
$$J_g = \frac{U (R_2 R_x - R_1 R_3)}{R_g (R_2 + R_3) (R_1 + R_x) + R_2 R_3 (R_1 + R_x) + R_1 R_x (R_2 + R_3)}$$

kładąc w powyższym wzorze $R_1 = R_2 = R_3 = R$, otrzymamy

$$J_g = \frac{U (R_x - R)}{R_g \cdot 2 \cdot R (R + R_x) + R^2 (R + R_x) + R \cdot R_x (2 R)}$$

$$J_g = \frac{U (R_x - R)}{(2 R_g + R) (R_x + R) + 2 R_x R} \dots \dots \dots (61)$$

R_g oznacza tu całkowity opór gałęzi galwanometru t.j. $R_g = R_{galw} + R_D$



Rys.128. Pirometr oporowy w układzie mostka Wheatstone a

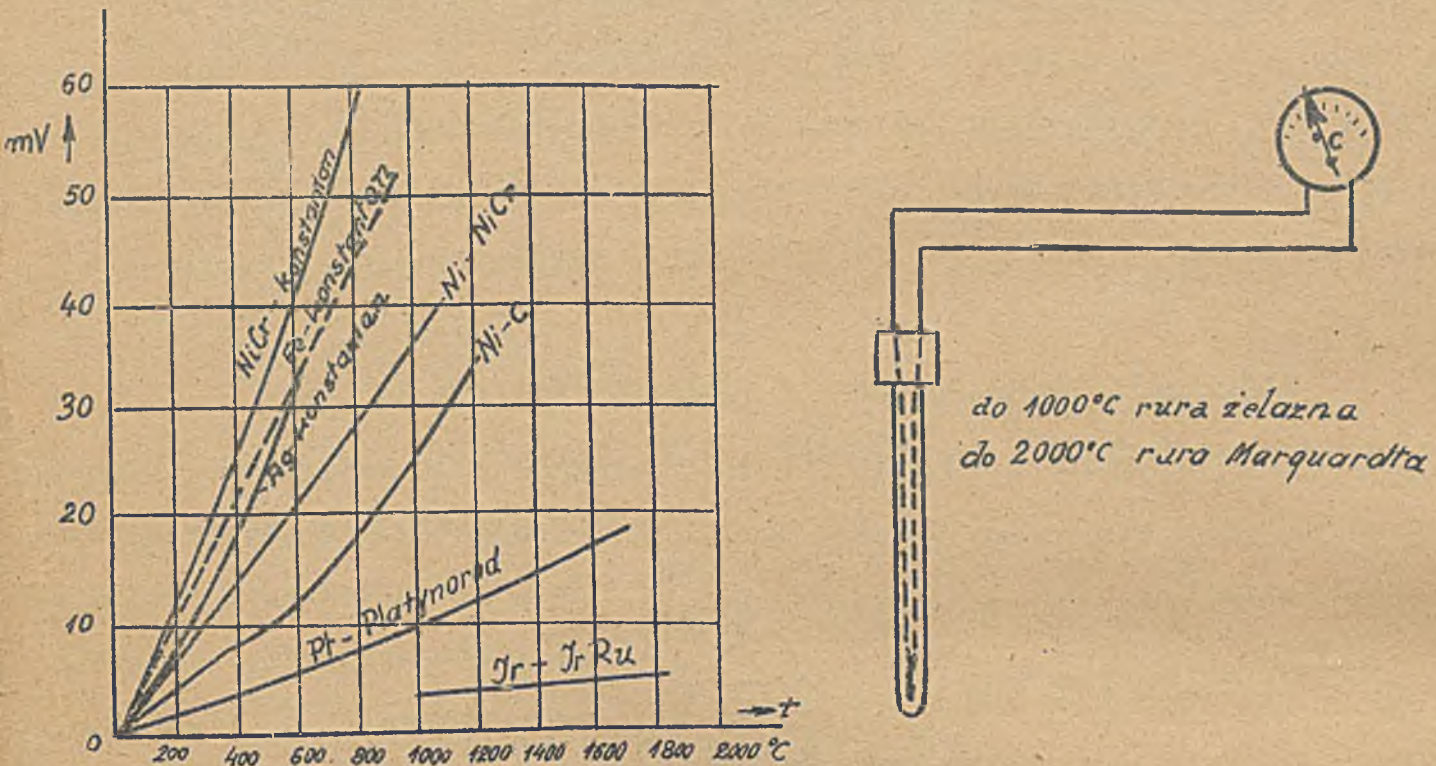
Wychylenie galwanometru zależy więc nie tylko od R_x lecz także od U . Przed pomiarem temperatury należy więc układ sprawdzić. Napięcie U reguluje się opornicą R_r , niwelując nią ewentualne zmiany SEM E zasilającego źródła prądu. Opór R_p służy do sprawdzenia przyrządu, przez włączenie go zamiast R_x . Wskazówka galwanometru winna się po takim włączeniu R_p ustawić na oznaczoną markę ; gdy tak nie jest, reguluje się opór R .

Na skali galwanometru oznacza się wprost stopnie temperatury, cechując układ z innym układem normalnym o znanej skali. Celem dokładnego wyregulowania, posiada układ jeszcze opór R_D w gałęzi galwanometru. Służy on do dokładnego wyregulowania prądu

układu prostego, jakkolwiek wymaga dodatkowego źródła prądu, które przy układzie prostym jest zbędne. Stosuje się go też tylko wyjątkowo, gdy chodzi o pomiary bardzo dokładne.

a) Zwykły układ mierniczy pirometru termoelektrycznego.

Termoelement osłonięty rurą miedzianą (do 300°C) żelazną (do 1000°C) wzglę-



Rys.129.

Rys.130. Pirometr termoelektryczny

nie z materiału ogniotrwałego (rura Marquardta do 2000°C) łączy się z czułym woltomierzem systemu Deprez, wycechowanym w stopniach C. (Zwykle przyrządy te posiadają również i skalę woltową z zakresem około 30 mV). W układzie takim nie potrzeba źródła prądu, bo jest nim sam termoelement. Pirometry termoelektryczne nadają się lepiej do temperatur bardzo wysokich (od 500° do 2000°C) i bardzo niskich (około absolutnego zera), gdyż wraz z dużą różnicą temperatur zlutowanych i wolnych końców rośnie SEM termiczna elementu. Należy jednak dobrać odpowiedni zespół metali w styku, aby wierzchołek paraboli jako krzywej zależności SEM-cznej termoelektrycznej od temp. (rys.104) leżał poza rejonem mierzonych temperatur. (Nie można więc użyć n.p. Fe - Ag do temperatur powyżej 200°C, gdyż taki termoelement ma E_{max} przy $t = 223^{\circ}C$ (wierzchołek paraboli)).

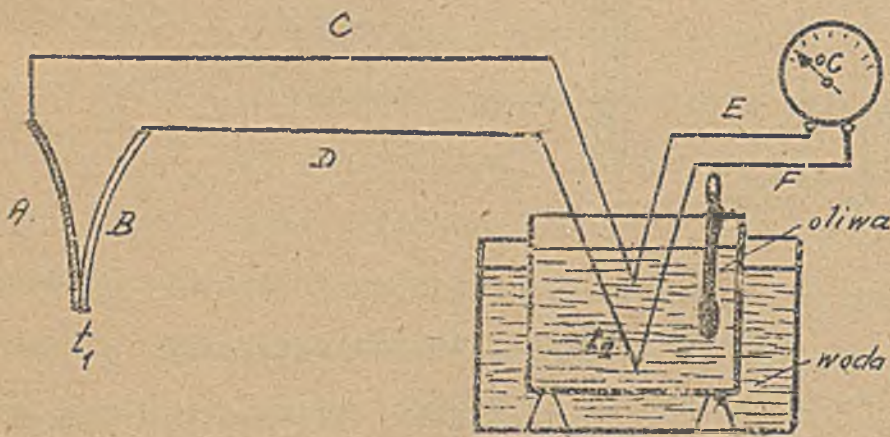
Źródłem częstych błędów pirometrów termoelektrycznych jest niewłaściwa temperatura jego wolnych końców. Należy podkreślić, że wychylenie galwanometru czy woltomierza załączonego na końcówki termoelementu zależy nie od temper. końców zlutowanych tylko od różnicy temperatur między końcami zlutowanymi i końcami wolnymi.

Normalnie pirometry termoelektryczne są cechowane na temperaturę wolnych końców, równą 20°C . Temperatura ta bywa przy pomiarach z reguły przekraczana, wskutek czego pomiar jest błędny. Celem usunięcia tego źródła błędów, stosuje się, przy pirometrach z nieszlachetnymi metalami, długie druty, a w pirometrach ze szlachetnymi metalami sztuczną kąpiel dla wolnych końców elementu termoelektrycznego.

(rys. 131).

b) Pirometr termoelektryczny z kąpielą wolnych końców.

Układ takiego pirometru przedstawia rys. 131. Wychylenie przyrządu ($^{\circ}\text{C}$) zależy



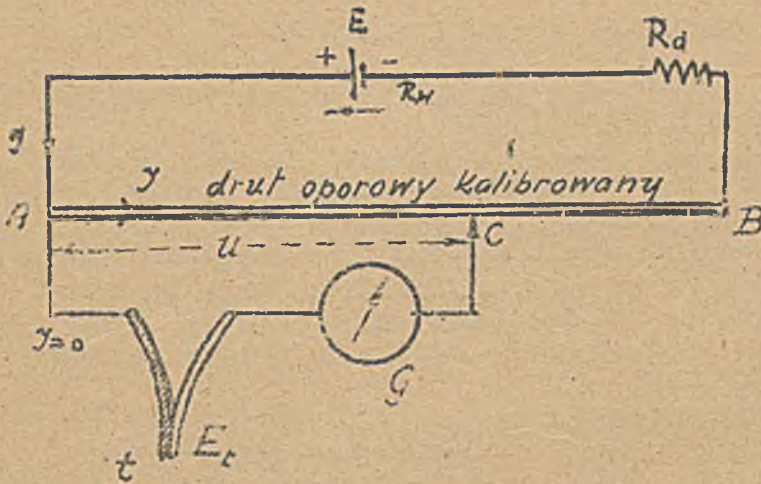
tu, jak zresztą zawsze w układach termoelektrycznych, od różnicy temperatur t_1 (mierzona temperatura) i t_2 (temp. kąpiel). Układ wycechowany jest na pewną temperaturę t_2 , która się utrzymuje n.p. z pomocą wodnej kąpiel, okalającej naczynie z oliwą z zanurzonymi końcami połączeń C i D.

Rys. 131. Pirometr z kąpielą wolnych końców.

Pomiar wykonany z pomocą takiego układu jest dokładniejszy niż poprzedni, używa się go jednak rzadziej, gdyż jest nieporęczny. Oczywiście druty C i D łączące termoelement AB z drutami miedzianymi EF muszą z tych samych materiałów, co składowe owego elementu termoelektrycznego lub z materiału o tej samej zdolności termoelektrycznej w danym rejonie temp. Dopiero z kąpiel wychodzą druty miedziane (EF) do przyrządu $^{\circ}\text{C}$. Ponieważ oba spojenia miedzi z C i D mają jednakową temperaturę t_2 , przeto suma wszystkich SEM termoelektrycznych czynnych w kł. B A C E F D jest równe SEM termoelementu AB dla $t_1 - t_2$. Wychylenie przyrządu $^{\circ}\text{C}$ zależy więc tylko od $t_1 - t_2$, a przy $t_2 = \text{const}$ jest funkcją t_1 .

c) Pirometr termoelektryczny kompensacyjny.

Celem uniknięcia błędów pomiaru, które mogą spowodować w obu poprzednich



Rys. 132. Układ kompensacyjny pirometru termoelektrycznego

układach zmiany oporów przewodów łączących, stosuje się przy pomiarach precyzyjnych kompensacyjny pomiar termoelektrycznej SEM według rys. 132. Układ ten składa się z ogniwa normalnego o wiadomej SEM-cznej E , oporu wysokoomowego R_d , drutu oporowego kalibrowanego AB , galwanometru zerowego G i elementu termoelektrycznego, umieszczonego w miejscu

pomiaru temp. t . Kontakt ślizgowy C przesuwają tak długo aż galwanometr G ustawi się na zero, wtedy SEM-czna elementu termoelektrycznego równa się napięciu U , czyli

$$E_t = E \frac{R_{AC}}{R_{AB} + R_d}$$

albowiem $J = \frac{E}{R_d + R_w + R_{AB}} \approx \frac{E}{R_{AB} + R_d}$ gdyż R_w jako małe w porównaniu z $(R_{AB} + R_d)$

można pominąć a $U = J \cdot R_{AC} = E \frac{R_{AC}}{R_d + R_{AB}}$, zatem $U = E_t$

W układzie kompensacyjnym mierzy się więc SEM E_t termoelektryczną, a następnie z tablic dodanych przez fabrykanta znajduje się temperaturę. Pomiar E uskutecznia się jak widać, bez prądu w elemencie termoelektrycznym. Oczywiście, że i tu należy dbać o to, aby temperatura drugich końców elementu termoelektrycznego nie przekroczyła przepisanej granicy (zwykle 20°C) lub zastosować kąpiel tych końców.

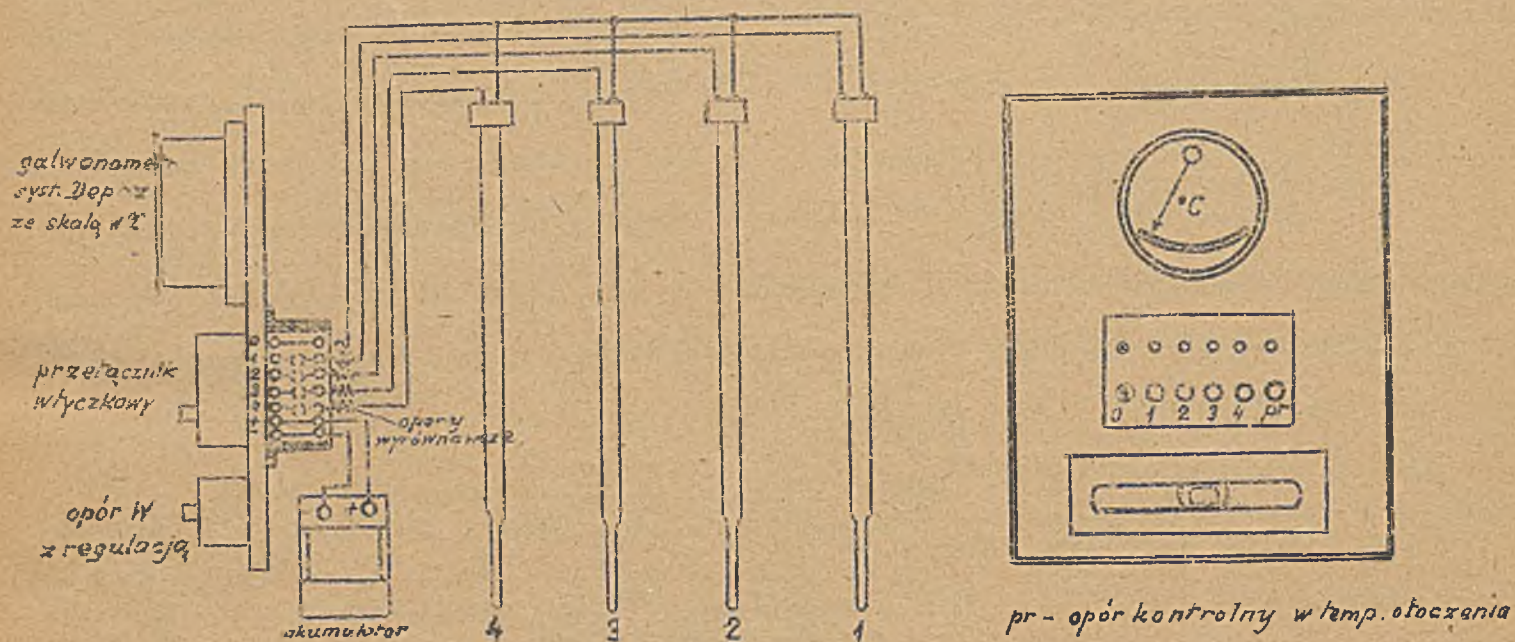
W technicznych pomiarach największym wzięciem cieszy się pirometr oporowy Brugera i termoelektryczny w układzie najprostszym. (rys. 130).

Pirometrów oporowych używa się przeważnie dla temperatur niezbyt odległych od zera (aż do $+600^\circ\text{C}$, wyjątkowo do 1000°C). Pirometry termoelektryczne nadają się szczególnie do temperatur bardzo odległych od zera (od -273°C do 2000°C). Do temperatur bardzo wysokich nie nadają się pirometry oporowe z powodu termicznych zmian struktury metalu użytego na element oporowy, rozpylenia i oksydowania.

Blisko absolutnego zera opór jest niepewny z powodu zjawiska supraprzewodności. Pirometry termoelektryczne nie nadają się do temperatur blisko 0°C z powodu zbyt małej SEM termoelektrycznej.

d. Centrale pirometryczne.

W szpitalach, hutach, na okrętach i t.p. mają zastosowanie centrale pirometryczne, umożliwiające badanie temperatury wielu odległych miejsc w jednym miejscu. (Badanie gorączki chorych, temperatury w składach amunicyjnych i węglowych,



Rys.133. Centrala pirometryczna dla pirometrów oporowych.

w piecach i t.p.). W miejscach, w których temperatura ma być mierzona (1, 2, 3, 4, rys.133) ustawia się elementy miernicze, łącząc je przewodami z tablicą rozdzielczą, zawierającą galwanometr wyćechowany w $^{\circ}\text{C}$, opór regulacyjny (W) do cechowania przyrządu, oraz kontakty 1, 2, 3, 4, do załączania kolejno poszczególnych elementów mierniczych.

Na rys.133 przedstawiony jest układ takiej centrali dla pirometrów oporowych (pr oznacza kontakt próbny do cechowania, opory wyrównawcze z tyłu tablicy służą do wyrównania oporów linii).

III. Pirometry optyczne.

Pirometr oporowy nadaje się do pomiarów temp. aż do 600°C. (wyjątkowo do 1000°C). Pirometr termoelektryczny (Le Chatelier, platyna - platynarod) do 1600°C. Pirometr termoelektryczny (iryd z rutenem) do 2000°C.

Gdy chodzi o pomiar jeszcze wyższych temperatur, stosujemy pirometry optyczne. Nadają się one także do niższych temperatur, mniej więcej od 500°C w górę.

Ciało ogrzane promieniuje ciepło w otoczenie. Odczuwamy to na skórze, gdy się dostatecznie do ciała ogrzanego zbliżymy. Ciała rozżarzone promieniają także promienie widzialne (optyczne). Całkowite promieniowanie rośnie z 4-tą potęgą temperatury bezwzględnej

$$G = \sigma \cdot T^4$$

gdzie σ oznacza współczynnik równy $5.74 \cdot 10^{-12}$ erg/cm²/sek/stop⁴ dla ciała czarnego a mniejszy od tej wartości dla wszelkich innych ciał. Ponieważ ze wzrostem temperatury rośnie zarówno ilość promieniowania cieplnego i świetlnego, przeto można ocenić temperaturę rozżarzonej powierzchni, oceniając intensywność jej promieniowania cieplnego lub świetlnego.

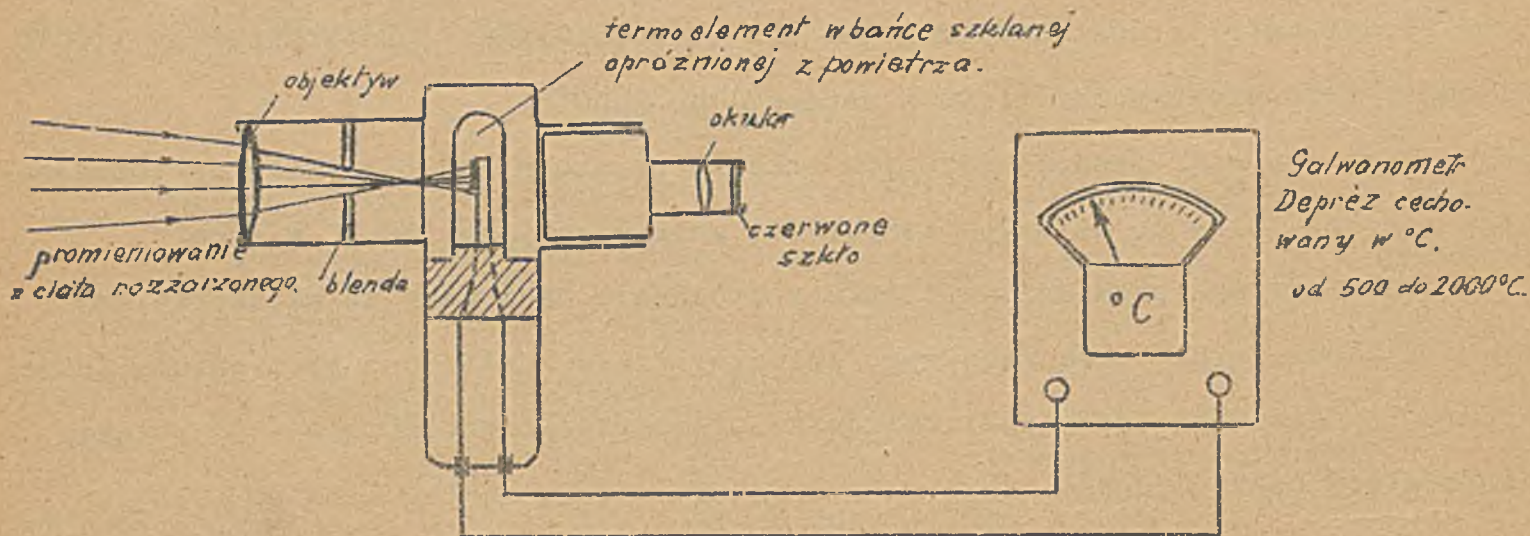
Prymitywny i bardzo niedokładny sposób oceny temperatury według efektu świetlnego używany był już od dawna "na oko" według następującej tabliczki:

<u>Kolor żaru</u>	Temper. w °C.
Pierwszy widoczny w ciemności kolor wiśniowy.....	470
Kolor ciemno wiśniowy.....	560
" ciemno czerwony.....	635
" jasno czerwony.....	850
" pomarańczowy.....	900
" jasno pomarańczowy.....	940
" żółty.....	1000
" jasno żółty.....	1050
" biały.....	1200
" oślepiająco biały.....	1400 i wyżej

Elektryczne pirometry optyczne można podzielić na dwie grupy:

Optyczne pirometry termoelektryczne i optyczne pirometry żarowe.

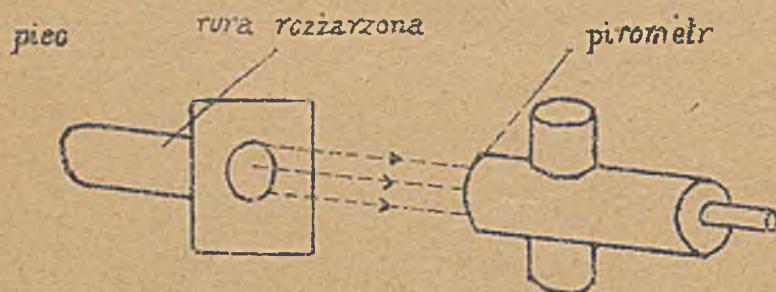
a) Zasadę optycznego pirometru termoelektrycznego ilustruje rys.134. Promienie



Rys.134. Termoelektryczny pirometr optyczny.

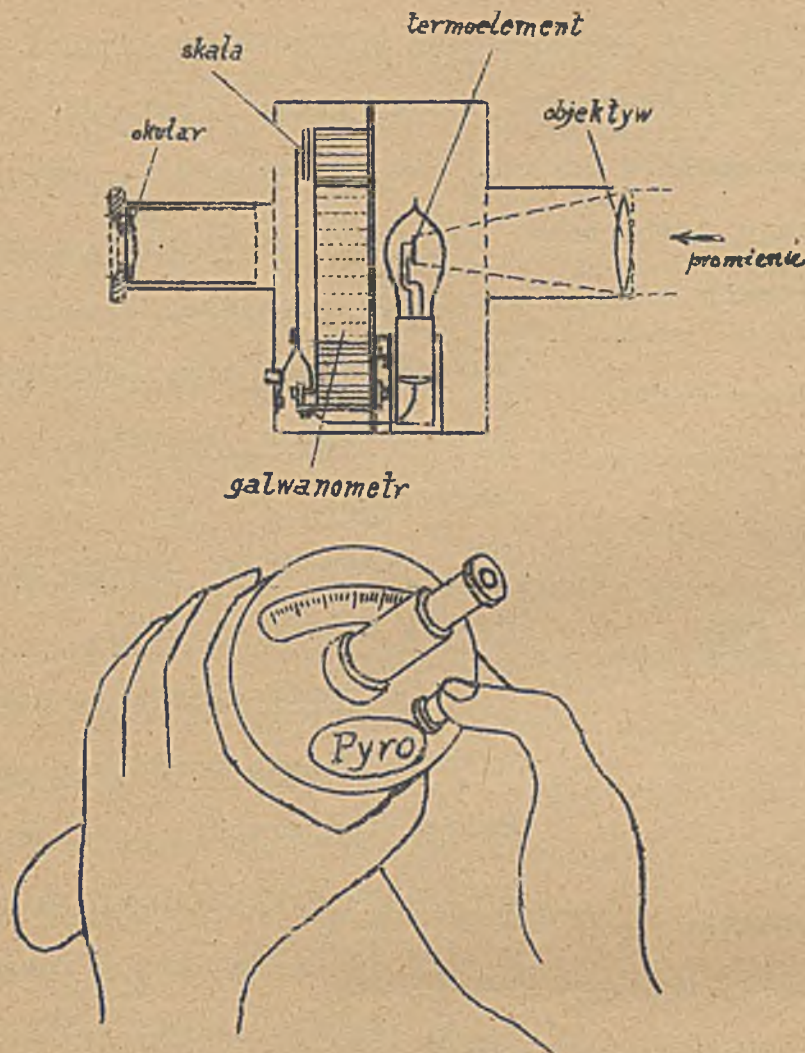
wysyłane z rozżarzonego ciała, którego temperaturę mierzymy, padają (przez objektyw) na styk termoelementu w formie krążka, połączonego z galwanometrem, wycechowanym w stopniach C. Okular po drugiej stronie, osłonięty szkłem kolorowym, służy do nastawienia objektwu tak, aby wiązka owych promieni padała w całości na styk termoelementu. W zależności od temperatury promieniującego ciała, otrzymuje się odpowiednie ogrzanie elementu termoelektrycznego, a z nim wychylenie galwanometru, na którym odczytuje się temp. żaru w stopniach C.

Jako ciało promieniujące służy wnętrze rury z ogniotrwałego materiału, która jest zabudowana w piecu (rys.135). W użyciu są różne wykonania, z tych wyróżnia



Rys.135.

się t. zw. Ardometr (Siemens & Halske), którego budowa odpowiada mniej więcej schematowi na rys.135. i t. zw. Pyro konstrukcja Dr. R. Hase z Hanoweru (rys. 136), który różni się tem od poprzedniego, że ma wbudowany galwanometr, wskutek czego może być



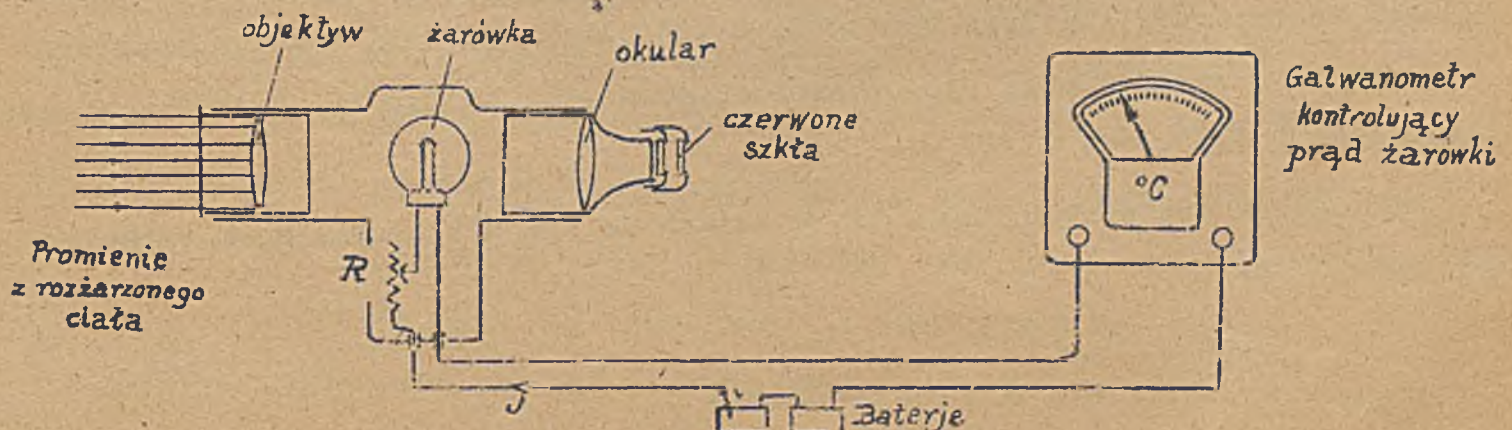
Rys.136. Pirometr optyczny "Pyro" w przekroju i widoku.

użyty wprost z ręki (jak luneta). Używa się go jednak także w stałym umocowaniu przy piecu, na wprost wmontowanej w piec rury z ogniotrwałego materiału, której rozżarzone wnętrze jest powierzchnią promieniującą. "Iscometr" konstrukcji Brauna różni się tem od ardometru Siemensza, że posiada 10 w szeregu połączonych termoelementów (jak stos Rubensa). Ponadto zastosowano w nim na soczewki szkło kwarcowe, przepuszczające całkowite promieniowanie. Oprócz powyższych pirometrów istnieją jeszcze inne odmiany n.p. Aesto-

metr konstrukcji Keiser & Schmidt i t.d. Termoelektrycznych pirometrów optycznych używa się w zakresie temperatur od 500 - 2000°C.

b) Optyczne pirometry żarowe.

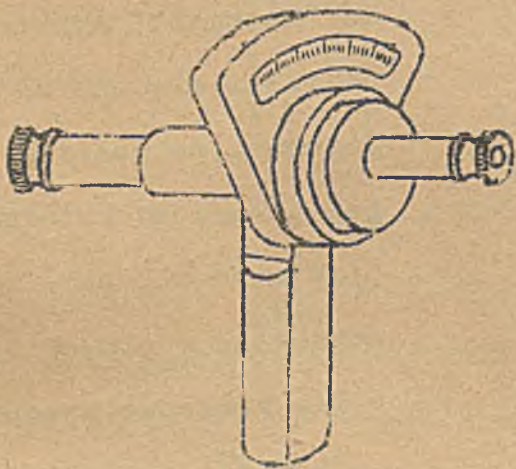
W pirometrach tych ustala się temperaturę rozżarzonej powierzchni przez porównanie jej z rozżarzoną włóknem lampki elektrycznej.



Rys.137. Optyczny pirometr żarowy stały.

Zasadę urządzenia widzimy na rys.137. Opornicą, R regulujemy prąd J, dostarczany przez baterję, aż włókno, widziane na tle jasnej plamy żarzącego się ciała, znika zupełnie, wówczas na galwanometrze odczytujemy wychylenie, a z tablic temperaturę z uwzględnieniem rodzaju powierzchni (spółczynnik ϵ we wzorze $G=\epsilon \cdot T^4$)

I te przyrządy buduje Hartmann i Braun w postaci nadającej się do użycia wprost z ręki (rys 138). Baterja jest w takich przyrządach zabudowana wewnątrz.



Pirometrów opt. żarowych używa się od 500 - 3.000°C.

Bolometr wyzyskuje również promieniowanie rozżarzonego ciała. Pomiar temperatury z pomocą tego przyrządu uskutecznia się jednak nie przez porównanie z rozżarzoną nitką żarówki, jak w poprzednio opi-

Rys.138. Optyczny pirometr żarowy przenośny. sany pirometrze optycznym żarowym, tylko przez porównanie oporów dwu naczernionych spirali, wystawionych na działanie promieniowania. Spirale te tworzą dwa przeciwległe boki mostku Wheatstona, zasilanego z baterji i nastawionego tak, że opory wszystkich czterech boków są w temperaturze pokojowej równe, wskutek czego galwanometr stoi na zerze. Nagrzane spirale (ciepłem promieniowania) zmieniając opory, burzą równowagę mostka, dając wychylenie galwanometru i umożliwiając w ten sposób pomiar tej zmiany oporu, a temsamem temperatury (Bliższe szczegóły Berndt, Dinglers polytechn. Journ, 1919, Str 269, 281). Bolometry mogą być używane do mierzenia bardzo wysokich temp. (nawet powyżej 3500°C).

Pirometrów optycznych używa się w hutach żelaza, szkła, zakładach ceramicznych i t. p.

7. Termoprądy źródłem błędów w pomiarach.

Termoprądy mogą się stać źródłem błędów w pomiarach bardzo słabych prądów (galwanometrami lusterkowymi i t.p.).

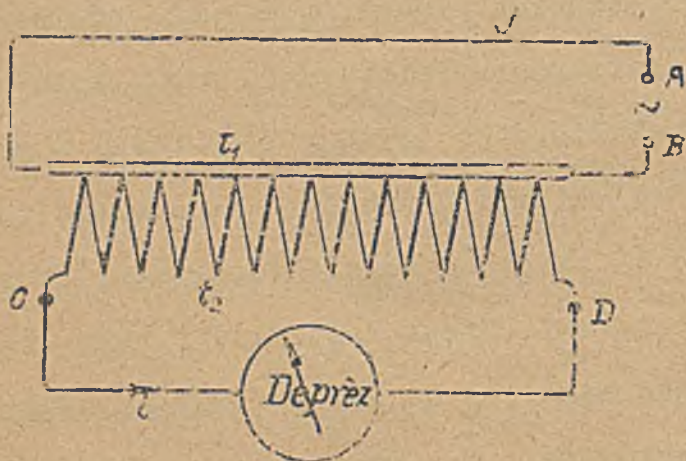
a) Wskutek efektu Seebecka. Różne części obwodu, mając różne temperatury wznicią w stykach różnych metali termoprądy w obwodzie mierniczym (Styki działają tu jak małe ogniwa termoelektryczne włączone w obwód mierniczy). Błędy występują szczególnie w obwodach złożonych z różnych metali (opornice ze stopów niklu z miedzią i t.d. w styku z przewodami miedzianymi i t.p.),

b) Wskutek efektu Peltiera. Przed błędami termoelektrycznymi nie chroni jednakże utrzymanie całego obwodu w jednakowej temperaturze. W obwodzie złożonym z niejednorodnych lub różnych metali powstają bowiem pod działaniem przepływającego prądu, SEM-czne Peltiera, zmieniając pierwotne jednakowe temperatury.

Błędy spowodowane różnicami temperatur można eliminować utrzymując układ mierniczy w jednakowej temperaturze. Błędów spowodowanych efektem Peltiera nie da się uniknąć, należy przeto w czułych układach mierniczych stosować o ile możliwości metale (stopy) o możliwie małej zdolności termoelektrycznej, jak bowiem widać z tabliczki na str. 134 współczynnik b charakteryzujący efekt Peltiera jest proporcjonalny do zdolności termoelektrycznej. N.p. Cu - Ag ma małą zdolność termoelektryczną ($2.11 \mu\text{V}/\text{stopień}$) i mały współczynnik Peltiera ($b = 576 \times 10^{-6} \text{ W/kulomb}$) Cu - Konstantan ma dużą zdolność termoelektryczną ($35.3 \mu\text{V}/\text{stopień}$) i duży współczynnik Peltiera ($b = 10270 \times 10^{-6} \text{ W/kulomb}$). Zatem Cu - Konstantan spowoduje zarówno duże błędy termoelektryczne w przypadku różnic temperatur (Efekt Seebecka) jakoteż i w przypadku jednakowych temp. (Efekt Peltiera). Z tego to względu Konstantan został też wyrugowany jako materiał do wyrobu precyzyjnych etalonów (normalji) oporowych, opornic kołeczkowych i t.p. Zastąpiono go do tych celów m a n g a n i n e m , wykazującym z miedzią bardzo małą zdolność termoelektryczną ($2 \mu\text{V}/\text{stopień}$), (b około $600 \times 10^{-6} \text{ W/kulomb}$), jakkolwiek współczynnik termiczny oporności manganinu jest większy ($\alpha = + 0.00001$) niż konstantanu ($\alpha = 0.000005$) (patrz str. 55). Także efekt Thomsona może być źródłem błędów w obwodzie mierniczym zmieniając pierwotne jednakowe temperatury.

8. Termoelektryczne przyrządy pomiarowe.

Prądy termoelektryczne wyzyskano także w przyrządach, służących do pomiaru słabych prądów zmiennych galwanometrem systemu Deprèz. Galwanometr Deprèz którego opisem zajmujemy się w rozdziale traktującym o dynamicznych działaniach prądu, składa się ze stałego magnesu stalowego i cewki ruchomej, umieszczonej między biegunami tego magnesu. Przepływowi prądu przez cewkę w jednym kierunku odpowiada wychylenie cewki w jedną stronę, przepływowi prądu w kierunku przeciwnym, wychylenie w drugą stronę. Wychylenia te są kompensowane sprężynami lub przez skręcanie drucika taśmy i t. p. Galwanometr Deprèz reaguje tylko na prąd stały. Zależny na prąd zmienny techniczny (o częstotliwości $f = 50$) nie daje żadnego wychylenia, albowiem cewka z powodu bezwładności nie może nadążać za zbyt szybkimi zmianami kierunku działań dynamicznych. Opisane poprzednio str. 111 cieplikowe amperomierze i woltomierze nadają się wprawdzie do użytku zarówno na prąd stały jak i na prąd zmienny, są jednak mało dokładne i nie nadają się do pomiaru zbyt małych natężeń prądu. Zalety przyrządu Deprèz (duża dokładność, równomierny podział skali, czułość na słabe prądy) nasunęły myśl zastosowania tych przyrządów także do pomiarów prądów zmiennych przy zastosowaniu t. zw. przetwornicy termoelektrycz-



Rys. 139. Przetwornica termoelektryczna z przyrządem Deprèz.

nej. Zasada tej przetwornicy jest bardzo prosta. Kilkadziesiąt termoelementów połączonych w szereg, załącza się na końcówki przyrządu Deprèz (rys. 139). Nad jednym rzędem końców takiej baterji termoelektrycznej umocowany jest izolowany drut, który zasila mierzony prąd zmienny.

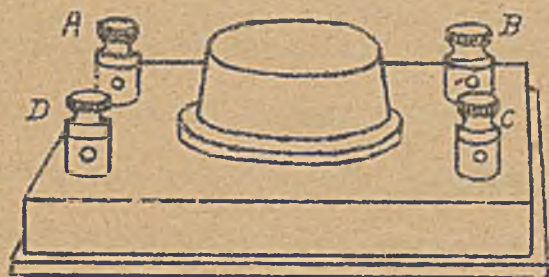
Drut ten, ogrzewając się pod

wpływem pr. zmiennego J , ogrzewa styki termoele-

mentów, wskutek czego w obwodzie wtórnym, zawierającym owe termoelementy i galwanometr Deprèz, powstaje prąd stały (i) mierzony owym galwanometrem. Całość jest

tak wycechowana, że odczytowi na galwanometrze Deprèz odpowiada skuteczna wartość prądu zmiennego J , doprowadzonego do końcówek A B. Skala galwanometru Deprèz musi być oczywiście wyznaczona empirycznie i nie jest równomierna. Przetwornica termoelektryczna może być albo wbudowana wewnątrz przyrządu, lub może się znajdować zewnątrz niego. Celem uniknięcia zmian oporu, wykonane są termoelementy z manganinu i konstantanu. Drut grzejny (zasilany prądem zmiennym) jest mechanicznie połączony z końcami elementów termoelektrycznych, elektrycznie jednak od nich odizolowany. Całość pomieszczona jest w ciężkiej podwójnej oprawie mosiężnej, celem wyeliminowania wpływu zmian temperatury otoczenia.

Przetwornica termoelektryczna Moll'a posiada w jednym wykonaniu 50 termoożniw o oporze 18Ω i drut grzejny z bezpiecznikiem o całkowitym oporze 16Ω . Prąd zmienny o natężeniu 200 mA daje SEM-czną termiczną 20 mV, czyli wychylenie na całą skalę przyrządu Deprèz. Z pomocą takiej przetwornicy termoelektrycznej można więc mierzyć prądy zmienne od 1 mA aż do 200 mA. Wychylenie przyrządu Deprèz ustala się już po trzech sekundach po załączeniu prądu zmiennego. Inne



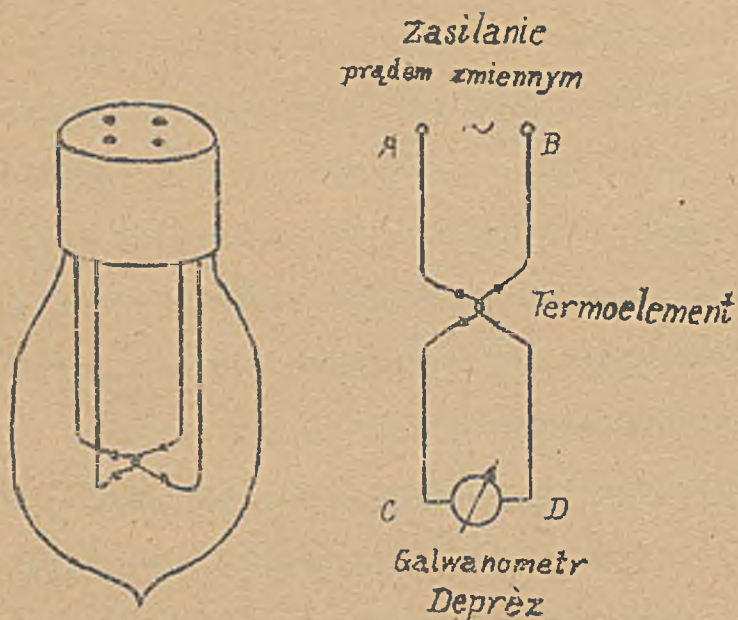
Rys. 140. Przetwornica termoelektryczna Moll'a.

wykonanie przetwornicy Molla zawiera 16 termoożniw o oporze $13,5 \Omega$ i drut grzejny o oporze 6Ω . Przetwornica ta daje przy 100 mA nat. prądu zmiennego SEM-czną termiczną 20 mV. Kompletną przetwornicę termoelektryczną ilustruje rys. 140. Stosuje się ją zarówno do galwanometrów (termogalwanometry) jak też do pomiarów natężenia prądu (termoamperomierze) napięcia (termowoltomierze) a także pomiarów mocy (termowatomierze) a nawet do pomiarów współczynnika mocy ($\cos \varphi$) prądów zmiennych o małych natężeniach prądu, lub prądów szybkozmiennych.

Specjalną formą przetwornicy termoelektrycznej jest t.zw. krzyż termoelektryczny (rys. 141). Krzyż taki składa się z dwu pętli (żelazo - konstantan, lub inne

wykonanie przetwornicy Molla zawiera 16 termoożniw o oporze $13,5 \Omega$ i drut grzejny o oporze 6Ω . Przetwornica ta daje przy 100 mA nat. prądu zmiennego SEM-czną termiczną 20 mV. Kompletną przetwornicę termoelektryczną ilustruje rys. 140. Stosuje się ją zarówno do galwanometrów (termogalwanometry) jak też do pomiarów natężenia prądu (termoamperomierze) napięcia (termowoltomierze) a także pomiarów mocy (termowatomierze) a nawet do pomiarów współczynnika mocy ($\cos \varphi$) prądów zmiennych o małych natężeniach prądu, lub prądów szybkozmiennych.

kombinacje) stykających się punktowo i zamkniętych w bańce szklanej opróżnionej



z powietrza, celem przeszkody rozpraszaniu ciepła. Do dwu końcówek A B załączamy prąd zmienny, którego natężenie (bardzo małe) ma być mierzone, do końcówek CD przyłączony jest galwanometr Deprèz. Rozgrzany styk krzyża staje się siedliskiem termoelektrycznej SEM-owej, pędząc prąd stały przez galwanometr. Pętle sporządzone są z bardzo cienkie-

Rys.141. Termoelektryczny krzyż, go drutu (około 0.02 mm) i nie są lutowane celem zmniejszenia pojemności cieplnej styku, a temsamem zwiększenia termoelektrycznego działania krzyża. Oczywiście nie lutowany styk ma grubo większy opór stykowy (około 50 Ω) niż lutowany (około 5 Ω). Z pomocą krzyża termoelektrycznego można mierzyć prądy zmienne o natężeniu do 10^{-6} A czyli mikroampery.

9. Detektory kryształkowe.

Efekty termoelektryczne (Seebecka, Peltiera) ujawniają się nie tylko w stykach różnych metali, lecz także w stykach różnych związków (tlenków, siarczków i t.d.) z metalami, lub w stykach tych związków między sobą. Działania termoelektryczne ujawniające się w takich stykach są naogół znacznie większe niż w stykach metali, szczególnie gdy owe związki występują w formie krystalicznej. Poniżej podana tabliczka, zaczerpnięta z dzieła "Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus" Graetz, tom I, Str. 708 orientuje o wartościach "e" (zdolność termoelektryczna) niektórych związków.

Zdolność termoelektryczna e , dla $t = 50^{\circ}\text{C}$ względem miedzi (Cu).

Nazwa	Skład	e w $\mu\text{V}/\text{stopień}$	Uwagi
Błyszcz molibdenowy	Mo S ₂	- 770	⊥ do osi kryształu
Hematyt	Fe ₂ O ₃	- 500	⊥ do osi
Manganit	Mn O(OH) ₂	- 200	⊥ do osi
Piryt	Fe S ₂	- 200	" "
Magnetyt	Fe ₃ O ₄	- 60	
Siarczek miedzi	Cu S	- 6,9	sztucznie wytworzony
Magnetopiryty żelaza	Fe S	+ 26	⊥ do osi kryształu
Tlenek kadmowy	Cd O	+ 30	sztucznie wytworzony
Ilmenit	Fe Ti O ₅	+ 140	do osi
Kupryt	Cu ₂ O	+ 500	sztucznie wytworzony

Uwaga: Znak (- +) jest znakiem odnośnego związku. N.p. piryt elektryzuje się w styku z miedzią ujemnie (znak -), zatem miedź dodatnio.

W stykach związków (tlenków, siarczków i t.p.) z metalami ujawnia się także efekt Peltiera, jak to widać z następną tabelką, zaczerpniętą z powyżej podanego dzieła (Str. 718).

Niestety i tu, przy zastosowaniu kryształu, wykorzystanie działań termoelektrycznych do bezpośredniej przemiany ciepła na energję elektr. niema widoku zrealizowania, z powodu dużego oporu omowego kryształów, oraz małych natężeń prądu, jakie znoszą bez szkody, styki kryształów z metalami. Także efekt Peltiera nie da się tu wykorzystać do sporządzenia urządzeń chłodzących z powodu zbyt drobnych efektów w porównaniu z ciepłem Joule'a.

Nie mniej jednak zjawiska termoelektryczne zaobserwowane w stykach kryształów z metalami, lub kryształów między sobą, znalazły duże zastosowanie praktyczne w radjofonji, dając t.zw. d e t e k t o r y k r y s z t a ł k o w e używane w prostych aparatach odbiorczych na mały zasięg.

Zdolność termoelektryczna i współczynnik Peltiera.

- Styk +	e w μ V/stopień	b w m kal/kulomb	W temperaturze
Miedź - Konstantan	35,7	2,44	15,5 °C
Żelazo - Konstantan	47,4	3,25	14 °C
Żelazo - Nikiel	50	2,288	15 °C
Żelazo - Rtęć	16,7	1,16	18 °C
Antymon - Bizmut		10,7	20 °C
Krzem I - Miedź	560	36,3	17 °C
Krzem II - Miedź	641	47,4	21 °C
Krzem I - Żelazo	560		17 °C
Krzem II - Żelazo	641		21 °C
Błyszcz molibd.I - Żelazo	739		23,5 °C
Błyszcz molibd.II- Żelazo	463		23,5 °C
Grafit - Żelazo	9,76		20 °C
Grafit - Miedź	9,76	0,703	
Błyszcz molibd.I - Miedź	739	48	23,5 °C
Błyszcz molibd.II- Miedź	463	34,9	23,5 °C
Błyszcz żelaza I.- Miedź	-500		50 °C
Piryt - Miedź	-200		50 °C

Uwaga: Znaki - + oznaczają znaki odnośnych ciał (metali) w styku.

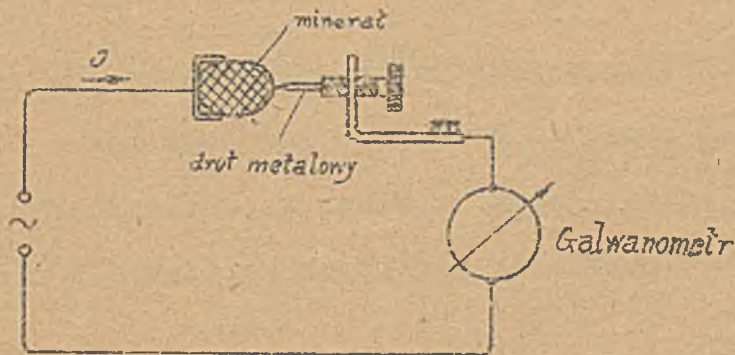
Zjawiska termoelektryczne występujące w stykach kryształów z metalami i kryształów między sobą są prawdopodobnie przyczyną wentylowego a z nim prostującego (defekcyjnego) działania takich styków.

Tak zwane detektory kryształkowe używane w r a d j ofonji zawierają kryształ stykający się z ostrzem drucika metalowego. Nacisk na minerał reguluje śrubka lub sprężyna. Detektor taki przepuszcza słabe prądy tylko w jednym kierunku (zazwyczaj przy używanych kombinacjach od minerału ku ostrzu metalowemu), tamując prąd w kierunku przeciwnym prawie zupełnie. Nie znamy dotąd przyczyny tego wentylowego działania detektora, najprawdopodobniej jednak polega ono na tem, że pod działaniem

prądu zmiennego styk minerału (kryształu) i ostrza metalowego ulega rozgrzaniu,

wskutek czego powstaje jednokierunkowa termiczna SEM-czna, dławiąca następnie prąd przeciw niej płynący.

Słabe prądy zmienne mogą więc przepływać tylko w kierunku tej SEM-cznej E, prądy o przeciwnym kierunku są stale tamowane, oczywiście tylko do pewnych wartości, przypuszczalnie takich, gdzie $E \approx U$.



Rys.142. Detektor kryształkowy.

Może być jednak, że przyczyną działania wentylowego są zmiany w styku elektrochemicznej natury, zwiększające opór styku przy prądzie płynącym w jednym kierunku, a zmniejszające go przy prądzie przeciwnym.

W radjofonji używane są następujące kombinacje:

Galenit, Pb S w styku ze sztyftem metalowym (mosiężnym, brązowym, lub z ostrzem karborundu, telluru i t.d.).

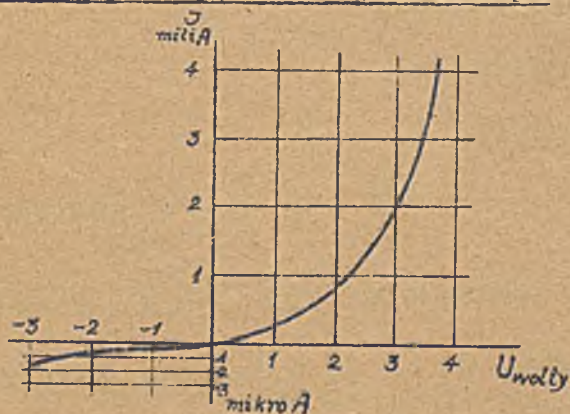
Karborund, Si C w styku z mosiądzem, nowym srebrem, lub miedzią i t.d.

Żyrt, Fe S w styku z mosiądzem, złotem, cynkitem lub z brązem.

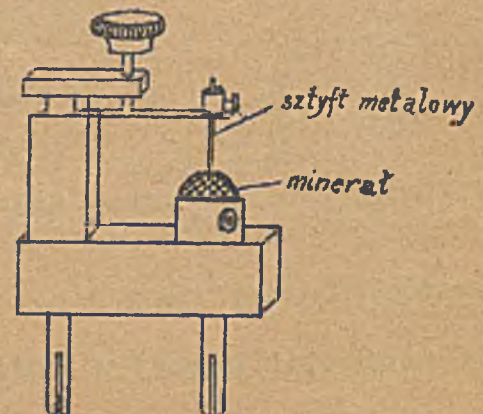
Cynkit, Zn O w styku z metalem jak wyżej lub jako przeciwelektroda dla poprzednich minerałów.

Krzem Si w styku z metalem (szczególnie ze złotem).

Tellur w styku z aluminium i t.p.



Rys.143. Charakterystyka detektora kryształkowego



Rys.144. Detektor kryształkowy Schmitt'a.

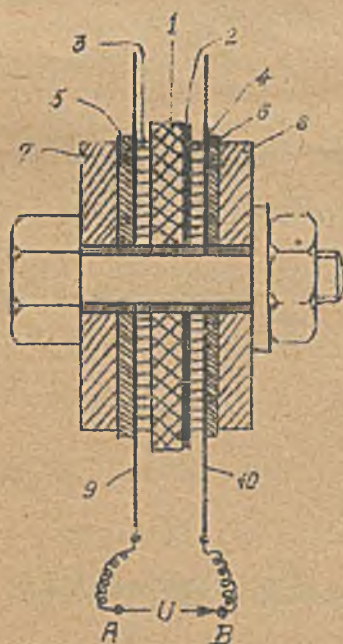
Szczególnie dobre wyniki ma dawać piryt w styku z drutem brązowym, i karborund w styku z drutem brązowym.

Rys.143 przedstawia charakterystykę detektora kryształkowego (zależność prądu J przepływającego detektor od napięcia U na jego końcówkach).

Na rys.144 uwidoczniiony jest prosty detektor Schmitta. Oczywiście detektory wytrzymują tylko słabe prądy (miliampery), przy większych natężeniach ulegają zniszczeniu.

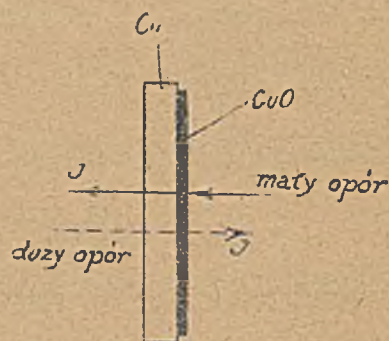
10. Suchy wentyl względnie prostownik stykowy.

W znacznie wyższym stopniu niż detektory kryształkowe, ujawnia właściwości wentyla elektrycznego względnie prostownika styk miedzi z tlenkiem miedzi w postaci t.zw. suchego wentyla albo prostownika (rys.145). Styk taki ma mały opór w kierunku od $CuO \rightarrow Cu$ natomiast wykazuje bardzo wielki opór w kierunku od $Cu \rightarrow CuO$ (rys.146).



- 1 krążek miedziany
- 2 Cu O (na powierzchni 1)
- 3 i 4 krążki ołowiu
- 5 i 6 izolacja
- 7 i 8 krążki żelazne dla wywarcia nacisku
- 9 i 10 blachy chłodzące
- Śruba o sworzniu zaizolowanym, służy do silnego ściśnięcia całości.

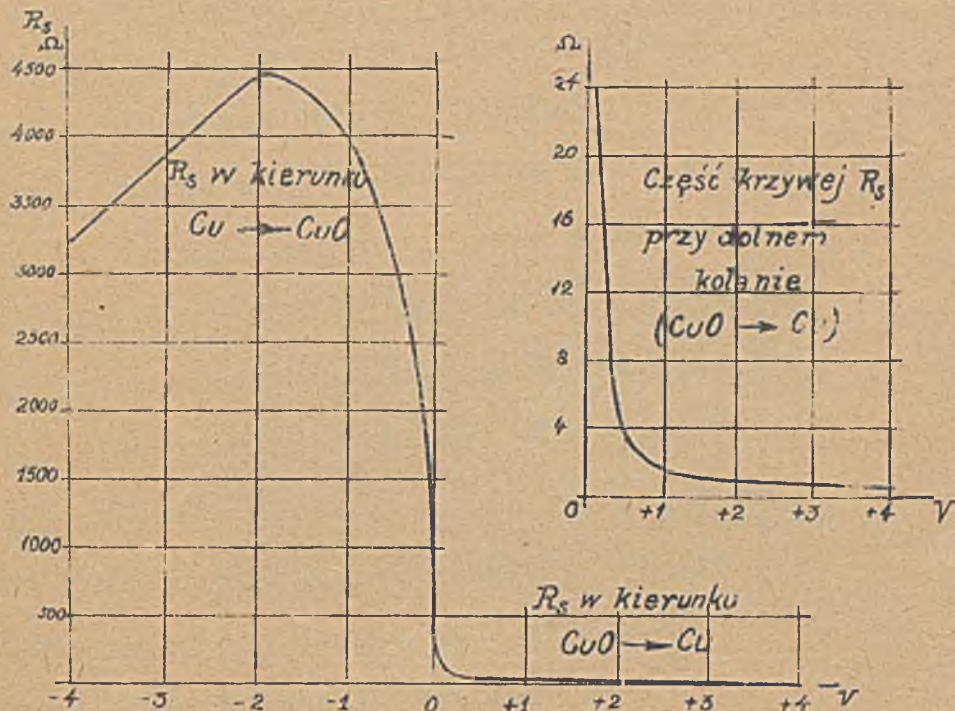
Rys.145. Elektryczny wentyl stykowy



Rys.146. Zasada wentyla stykowego

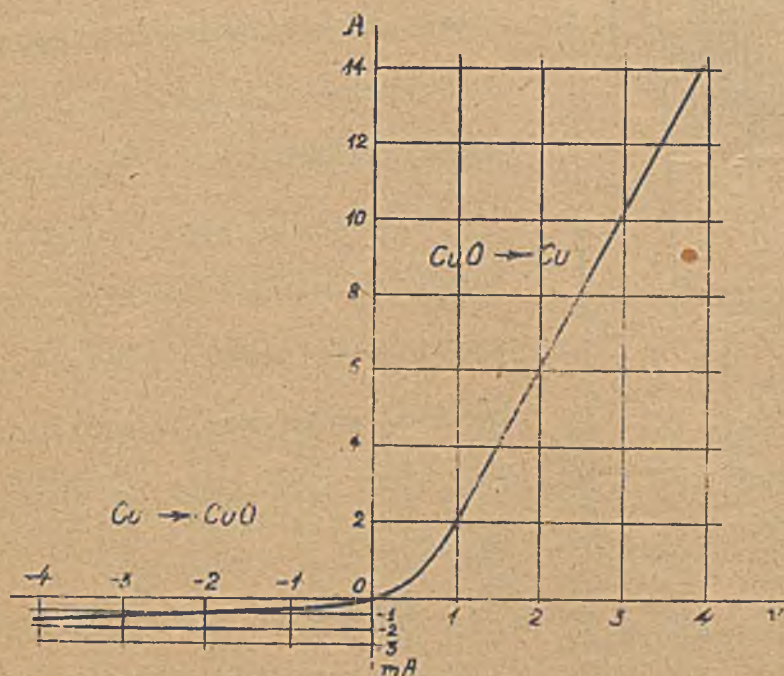
Miedź utleniona na powierzchni przewodzi dobrze w kierunku od CuO ku Cu , natomiast znacznie gorzej w kierunku odwrotnym od Cu ku CuO , jak to okazuje podana na rys.147 charakterystyka zmiany oporu stykowego R_B w zależności od napięcia na styku U . Konstrukcję wentyla stykowego ilustruje rys.145. Krążek miedzia-

ny (1), utleniony po jednej stronie (2) otoczony jest po obu stronach cienkimi



Rys. 147. Charakterystyka zmiany oporu stykowego R_s wentyla Cu - CuO.

ków żelaznych (7,8) odizolowanych od blach chłodzących. Charakterystykę prądu



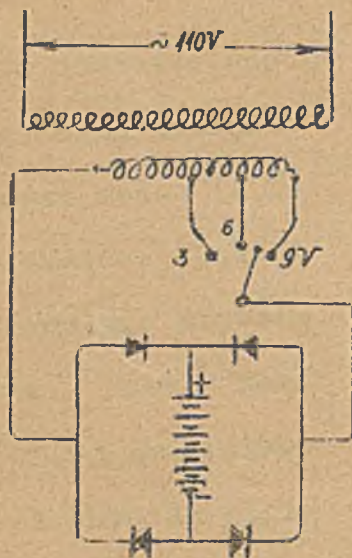
Rys. 148. Charakterystyka prądu wentyla stykowego.

krajkami czystego ołowiu (3,4) celem uzyskania dobrego kontaktu między miedzią, względnie tlenkiem miedzi a blachami mosiężnymi (9,10) które służą zarówno do chłodzenia jakoteż dla doprowadzenia prądu (końcówki A,B). Całość nasadzona jest na tulejkę izolacyjną i silnie zesrubowana z pomocą śruby tkwiącej w owej tulejce i dwu grubych krajkami

dla obu kierunków przepływu okazuje rys.148. Jak widać, w kierunku od Cu O do Cu płynie prąd o natężeniu nawet kilku amperów (przy napięciu do 4 V) Natomiast w kierunku przeciwnym napięcie do 4 V na końcówkach wentyla zdolne jest przepędzić jedynie około 1,5 m A.

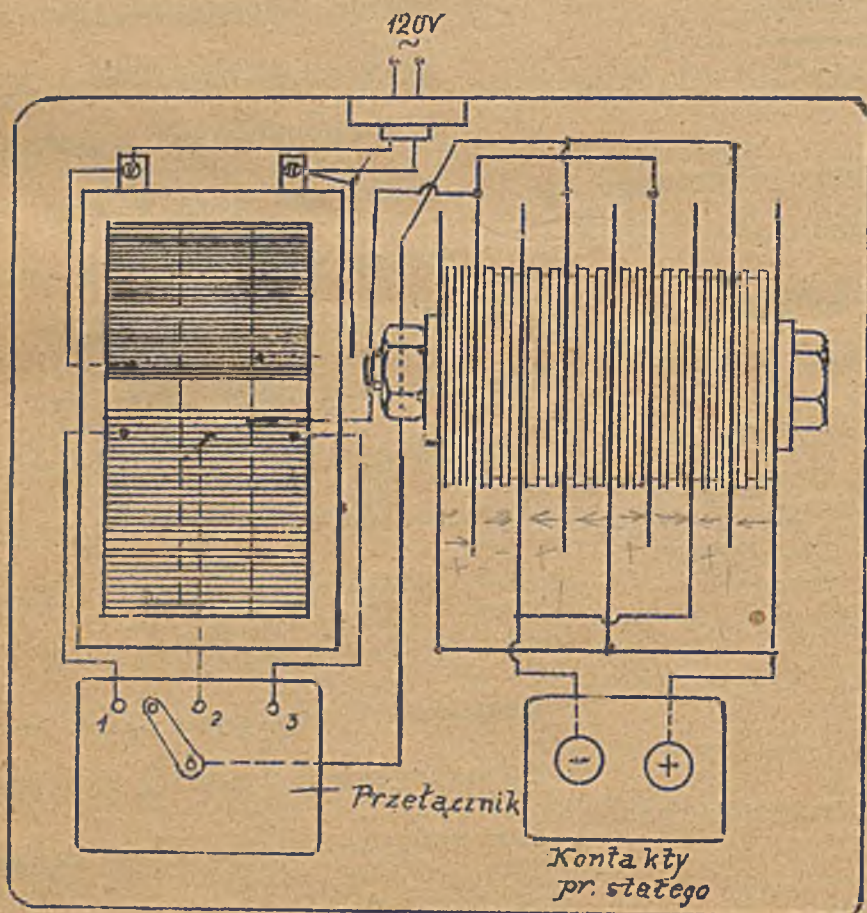
Obciążenie wentyla prądem w kierunku mniejszego oporu nie powinno przekraczać $0,3 \text{ A/cm}^2$ powierzchni stykowej

przy chłodzeniu z pomocą blach i 0.5 A/cm^2 przy chłodzeniu w oleju (wentyl zanurzony w oleju).



Rys.149. Prostownik stykowy z transformatorem w układzie Graetza.

Wentyl powyższy może być użyty z powodzeniem jako prostownik n.p.do ładowania akumulatorów. W tym celu 4 wentyle w układzie Graetza otrzymują, jeszcze przełącznik na 4, 8, 12V połączony z zaciskami wtórnego uzwojenia transformatora. Każdy z wentyli stanowi dwie płytki miedziane jednostronnie utlenione i ułożone tak, że pracują szeregowo (rys. 150). Rys.150 przedstawia wykonanie firmy Siemens - Schuckert t.zw. prostownik "Protos". Na



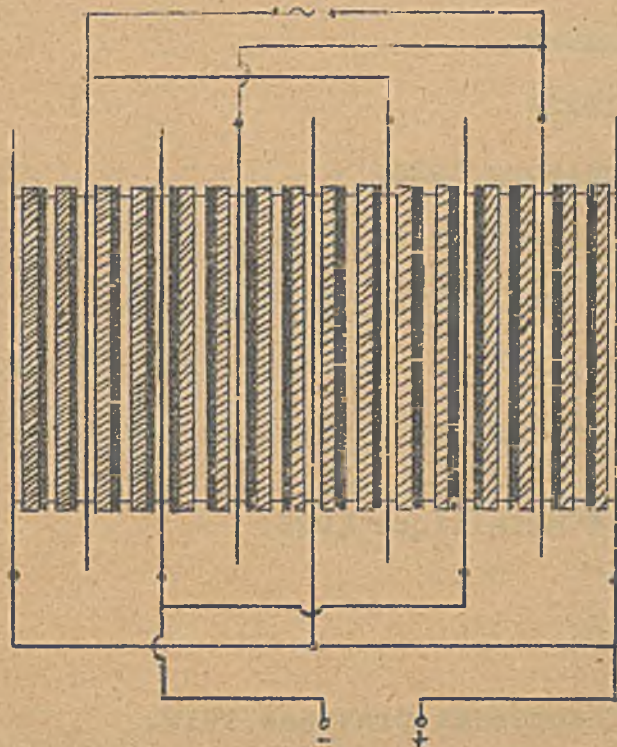
Rys.150. Prostownik "Protos" z transformatorkiem przełącznikiem i zaciskami dla odbioru prądu sprostowanego (do ładowania akumulatorów)

rys.151 przedstawione jest inne wykonanie, z blach żelaznych ołowiowanych i płytek miedzianych po jednej stronie utlenionych. Podobnie jak przy detektorach kryształkowych, niezdolano i tu, przy prostownikach stykowych, wyjaśnić na czym polegała właściwość styku miedzi z tlenkiem miedzi, że styk ten ujawnia działanie wentylowe. (Czytaj Phys.Rev, tom 27, Str, 813, oraz J. Am. Inst. El. Eng. tom 46, Str. 215).

Sprawność prostownika stykowego jest dość duża, bo dochodzi do $\eta = 0.75$, zależy jednak

od obciążenia styku prądem oraz od napięcia prostowanego.

Łącząc w szereg wiele krążków miedzianych po jednej stronie utlenionych

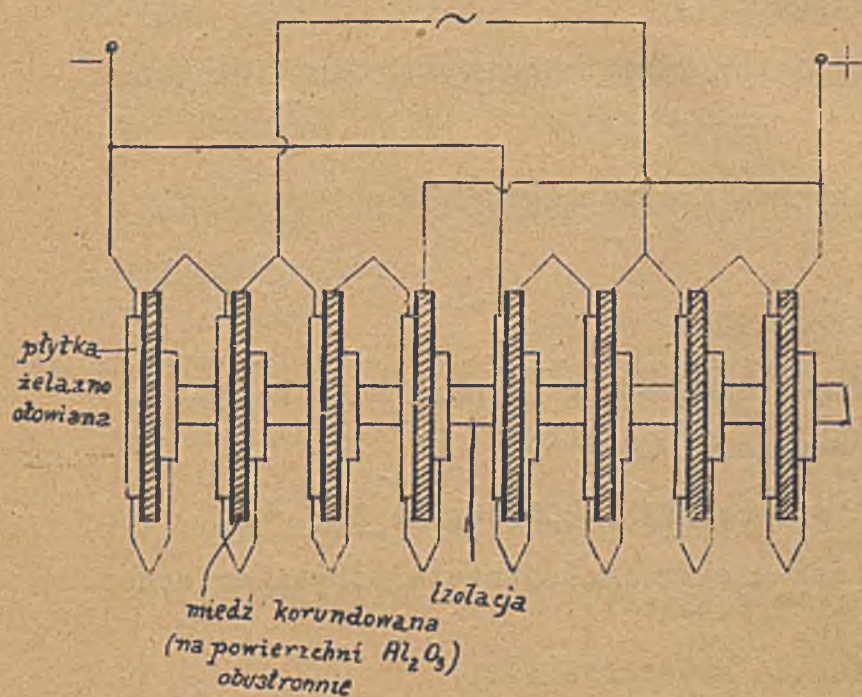


Rys.151.

i przedzielonych wzajemnie krążkami ołowianymi, można otrzymać wentyl do napięcia kilkadziesiąt woltów.

Dla otrzymania prądu stałego o mocy 1 kW potrzeba 200 elementów łączonych w układzie Graetza. Całość wazy około 9 kg i zajmuje około 6³ dm³.

Badania z prądami szybkozmiennymi okazały niezależność działania prostującego od frekwencji. Stosunek oporów jest wprawdzie powyżej $f = 100000$ nieco mniej korzystny ale prostownik działa nawet przy $f = 3000000$ (ETZ.1927.Str.1739. Zeszyt 47).



Rys.152

Literatura do "Działañ elektrotermicznych".

- Edler, Schalterbau (tom I, 1923, zawiera teorię ogrzania ciepłem Joule'a).
- Jasse, Die Berechnung der Anlass und Regelwiderstände 1926.
- Kratochwil, Elektro-Wärmeverwertung, Berlin, 1927.
- Authes, Elektrisches Kochen und Heizen 1922.
- Trott, Elektrisches Kochen und Heizen 1922-
- Heepke, Handbuch der elektrischen Raumheizung, 1923.
- Hottinger, und Imhof, Elektrische Raumheizung, Zürich 1924.
- Bericht über den XI Kongres für Heizung und Lüftung, Berlin 1924-
- Gröber, Die Grundgesetze der Wärmeleitung und des Wärmeüberganges, 1921.
- Achenbach und Javroff, Elektrisches und autogenes Schweißen und Schneiden von Metallen, 1925.
- Seifert, Schweißen und Lötten, 1924.
- Frimandeu, La soudure électrique à l'art métallique 1926.
- Fritz, Leitfaden für Elektroschweisser.
- Holslag, Arc Welding Handboock 1924.
- Lebrun, La soudure électrique à l'arc Theorie et pratique, 1919.
- Meller, Elektrische Lichtbogenschweissung 1925.
- Sauer, Elektrotechnische Schweisseinrichtungen 1919.
- Schimpke, Die neueren Schweissverfahren, 1922.
- Meyer, Elektrische Öfen, 1922 (Sammlung Göschen).
- Borchers, Die elektrischen Öfen, 4. Auflage, 1923.
- Handbuch der Elektrotechnik, Heinke (11 tom Wärmetechnik und Signalwesen).
- Siemens Handbuch 1922.
- A.E.G. Hilfsbuch für elektrische Licht und Kraftanlagen 1925.
- A.E.G. Elektrisches Schweißen 1925.
- A.E.G. Elektrizität im Eisenhüttenwerke 1922
- "Elin" Gleichstromdynamo für Lichtbogenschweissung (Dynamo Rosenberga)
- Meyer, Zur Theorie der Abschmelzaicherungen 1906.
- Klement und Perls, Reparierte Schmelzstöpsel ETZ, 1908. Zeszyt 35.
- Der gegenwärtige Stand und Technik der elektr. Kochapparate, Schweizerischer Elektrotechnischer Verein Bulletin 1917, Zeszyt 1.
- Meyer, Die Geschichte des Elektroeisens, 1914
- Wernicke, Die Herstellung der feuerfesten Baustoffe, 1921.
- Schubert, Elektrische Temperaturmessung, 1927.

DZIAŁANIA ELEKTROCHEMICZNE.

Wstęp.

Ciała przewodzące prąd elektryczny dzielimy na t.zw. przewodniki I-szej klasy (metale, węgiel) i II-giej klasy (roztwory kwasów, zasad, soli, sole roztopione i t.p.): czyli t.zw. elektrolity.

Przewodniki I-szej klasy przewodzą prąd elektr. nie ulegając przytem zmianom chemicznym.

Przepływowi prądu przez przewodniki II-giej klasy towarzyszą różnego rodzaju działania elektrochemiczne. Działania te można podzielić na następujące grupy:

I. Działania elektrochemiczne, przy których energja elektryczna przemienia się w energję chemiczną. (Elektroliza).

Do grupy tej przynależą:

Elektroliza roztworów.

Elektroliza soli roztopionych.

Termiczne działania elektrochemiczne, szczególnie procesy zachodzące w łuku elektrycznym.

Działania elektrochemiczne ujawniające się przy wyładowaniach elektrycznych (Ozonizatory).

Działania elektrochemiczne na granicy faz (Elektroosmoza, elektroforeza, i elektrostenoliza).

II. Działania elektrochemiczne, przy których energja chemiczna przemienia się w energję elektryczną (O g n i w a g a l w a n i c z n e).

III. Działania elektrochemiczne, w których mogą zachodzić kolejno oba powyższe rodzaje przemian energii w sposób odwracalny (A k u m u l a t o r y).

Początki elektrochemji datują się od odkrycia przez Voltę stosu elektrycznego (1799). Wyzyskanie działań elektrochemicznych do celów praktycznych stworzyło olbrzymi i niezmiernie ważny przemysł elektrochemiczny, zużywający obecnie 1/5 produkcji energii elektr. całej kuli ziemskiej. Całkowitą produkcję energii elektr. na rok 1929 szacuję na 200 miliardów kWh, przemysł elektrochemiczny zużywałby zatem obecnie około 40 miliardów kWh rocznie. Dość powiedzieć, że cała produkcja glinu (aluminjum) (212 milionów ton w roku 1927) pochodzi z pieców elektr., że z jeszcze większej produkcji rocznej miedzi (1494 mil. ton w roku 1927) duża część podlega elektrolitycznemu rafinowaniu, że jedynie w piecach elektr. wyrabiamy karborund, karbid i inne cenne produkty, aby zrozumieć znaczenie tej nowej gałęzi przemysłu, która powstanie swe zawdzięcza wyzyskaniu działań elektrochemicznych. A wszak do dziś dnia używamy jeszcze ogniów galwanicznych (telegraf, telefon, dzwonki na prąd stały), akumulatorów, powlekanie zaś metalami uskuteczniamy obecnie prawie wyłącznie na drodze elektrolitycznej (galwanotechnika). Nie trzeba przytem sądzić, że odnośnie do ogniów galwanicznych elektrochemja wypowiedziała już ostatnie słowo. Nie brakło i nie brakuje usiłowań, aby drogi cynk, stanowiący dziś materiał „opałowy” w używanych ogniwach galwanicznych, zastąpić kilkadziesiąt razy tańszym węglem. Gdyby problem ten zadawalniająco rozwiązano, dzisiejsze elektrownie termiczne, a może nawet i wodne uległyby radykalnym przeobrażeniom.

Mając powyższe na uwadze, poświęćmy działaniom elektrochemicznym nieco więcej miejsca niż się to ogólnie w podręcznikach Elektrotechniki Ogólnej praktykuje. Należy bowiem obudzić w elektrotechnikach większe zainteresowanie do działu nauki i przemysłu, który w obecnych czasach szybko wysuwa się na plan pierwszy, ściągając do współpracy coraz większe zastępy elektrotechników (Chorzów, Mościce, Jaworzno, piece elektr. w hutach, fabryki przyborów i maszyn elektrochemicznych).

I. ELEKTROLIZA.

1. Zjawisko elektrolizy.

Elektrolizą nazywamy zjawisko polegające na rozkładzie chemicznym ciała pod danego działaniu prądu elektr. Jako przykład służyć tu może rozkład elektrolityczny wody na wodór i tlen. Ciała, które pod wpływem prądu ulegają zmianom elektrochemicznym nazywamy e l e k t r o l i t a m i. Końcówki doprowadzające prąd do elektrolitu noszą nazwę elektrod. Elektroda dodatnia (przez którą prąd dopływa do elektrolitu) nazywa się a n o d ą.

Elektroda ujemna (przez którą prąd odpływa z elektrolitu) nazywa się k a - t o d ą.

Uwaga: Nazwy te przynależą do elektrolizy i nie należy ich mieszać z biegunowością końcówek ogni w galwanicznych. W ogniwie płynie prąd przez elektrolit od bieguna - ku +, zatem biegun + jest ze względu na elektrolityczne działania katoda, a biegun - anoda.

Elektrolitem może być jedynie ciało złożone, nigdy pierwiastek. Mogą to być c i e c z e, jak roztwory wodne kwasów, zasad, soli, ciała roztopione, jak różne sole lub ciała stałe, jak tlenki i siarczki niektórych metali, szkło, glina, porcelana (w wyższej temperaturze).

Gazy i pary nie wykazują własności elektrolitycznych, jakkolwiek niektóre z nich (n.p. bezwodnik węglowy, para wodna i t.d.) w wyższej temperaturze ulegają rozkładowi (dysocjacja gazów). Rozkład ten dochodzi jednakże do skutku nie pod działaniem prądu tylko pod działaniem ciepła w wyższej temperaturze; ma więc podłoże termiczne także i wtedy, gdy dysocjacji takiej towarzyszy ruch elektryczności (patrz dalej prądy elektryczne w gazach).

Nie wszystkie ciała złożone są elektrolitami. Cukier rozpuszczony w wodzie, czysty kwas siarkowy, sól kuchenna w stanie stałym, jakkolwiek są ciałami złożonymi i przewodzą słabe prądy, to jednak nie ulegają rozkładowi, nie są więc elektrolitami. Elektrolitem może być tylko takie ciało złożone, które ulega r o z - s z c z e p i e n i u na t.zw. jony.

Jony są to cząstki materjalne (atomy lub drobiny) obarczone nabojem elektrycznym.

Jony dodatnie, czyli t.zw. k a t j o n y posiadają nabój dodatni, jony ujemne, t.zw. a n j o n y - nabój ujemny.

Rozszczępienia związku chemicznego na jony dokonują się pod wpływem czynnika dysocjacyjnego, bez udziału prądu, lub pod wpływem temperatury, sole roztopione.

Najdzielniejszym takim czynnikiem dysocjacyjnym jest woda, słabiej działają alkohol (zwłaszcza metylowy) amoniak skroplony, kwas mrówkowy, i t.d.

Przy dysocjacji na jony powstają z materji pierwotnie obojętnej cząstki materjalne naelektryzowane dodatnio i ujemnie. Ten też różni się dysocjacja elektrolitów, od dysocjacji chemicznej wogóle. Przy dysocjacji chemicznej (n.p. gazów w wysokiej temperaturze) powstają bowiem składniki elektryczne obojętne. Także j o n i z a c j a g a z ó w jest zjawiskiem odrębnem od dysocjacji elektrolitów. Polega bowiem ogólnie na tworzeniu się jonów dodatnich (cząstek materjalnych naelektryzowanych dodatnio) i elektronów (cząstek elektrycznych ujemnych, pozbawionych materji). Poza tem zjonizować można nie tylko gazy ciał złożonych lecz także pierwiastków (wodór, tlen, pary rtęci i t.d.). Naboję jonów pochodzą z zapasu elektryczności, jaki zawiera każde ciało (budowa materji).

Zjawisko elektrolizy polega na elektrycznem wprawieniu w ruch w dwie przeciwnie strony, utworzonych już przez dysocjację jonów, przyczem jony dodatnie, (katjony) wędrują ku elektrodzie ujemnej (katodzie, stąd nazwa katjony), a jony ujemne (aniony) ku elektrodzie dodatniej (anody). Ruch taki powstaje wskutek działania elektrodynamicznego, wywieranego przez pole elektryczne wewnątrz elektrolitu na naboje elektr. jonów. Pole elektryczne powstaje pod działaniem załączonego w obwód źródła prądu lub może być wzniecone indukcyjnie, o czem dalej. Katjony wędrują w kierunku pola elektr., anjony w kierunku przeciwnym. Jony dostawszy się do elektrod (katody, anody) ulegają elektrycznemu zobojętnieniu nabojami elektrod, przy równoczesnem wydzieleniu swych materjalnych składników, które albo gromadzą się na elektrodach lub też wchodzi w wtórne działania chemiczne ze składnikami elektrolitu i elektrod.

Prąd w elektrolizie jest więc natury k o n w e k c y j n e j t.j. polega na przenoszeniu naboji dodatnich i ujemnych łącznie z materją (jony) w dwie przeciwne strony i może powstać dopiero po rozszczepieniu związku chemicznego (elektrolitu) na jony.

Elektrolitem można więc nazwać takie ciało (złożone), które ulega rozszczepieniu na jony. Ciała, w których rozszczepienie takie nie występuje (n.p. roztwór cukru), nie mogą być elektrolitami, jakkolwiek mogą przewodzić prąd w inny sposób, n.p. na podobieństwo p r ą d u k o n d u k c y j n e g o w metalach.

Wydzielania części składowych elektrolitu, w postaci materjalnych składników jonów, dokonuje się jedynie na elektrodach, (końcówkach doprowadzających prąd do elektrolitu), w samym elektrolizie, mamy tylko wędrówkę jonów, w dwie przeciwne strony. Prędkość ruchu jonów jest nieznaczna, wynosi bowiem ledwie kilka lub kilkanaście cm na godzinę.

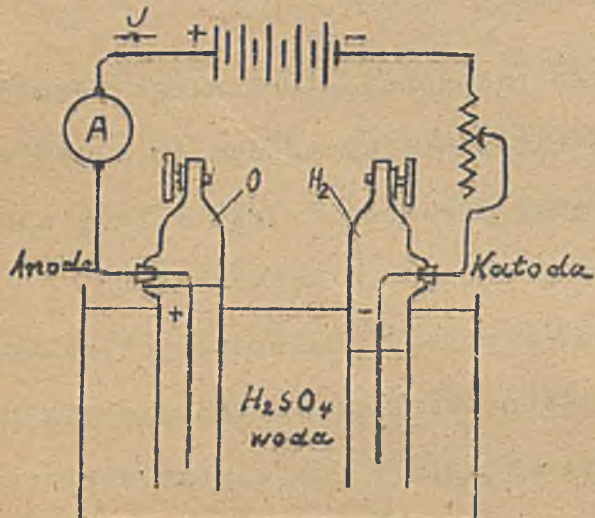
Doświadczenia nad elektrolizą okazały, że wodór i metale dążą zawsze za prądem, czyli są katjonami, natomiast reszty kwasowe (n.p. SO_4 z H_2SO_4), reszty zasadowe (n.p. OH z $Na(OH)$, tlen, dążą przeciw prądowi czyli są anjonami.

Przepływowi prądu przez elektrolit (ruchowi jonów), towarzyszą oprócz działań elektrycznych, które tu omówimy szczegółowo, także wszystkie te działania, które obserwujemy przy przepływie prądu przez metale. Wewnątrz elektrolitu powstaje więc ciepło Joule'a, wokół strug prądu ujawnia się pole magnetyczne i elektryczne. Na stykach metali z elektrolitami a także elektrolitów między sobą, powstają SE-termiczne, czyli w zespołach zawierających elektrolity i metale mogą się ujawnić efekty Seebecka, Peltiera i Thomsona. Z powyższego wynika, że w zasadzie także elektrolit (n.p. w rurze szklanej lub gumowej) można traktować jak przewodnik, jednakże o bardzo dużym oporze omowym. Przewodnik taki różni się zasadniczo ^{tem} od n.p. metalowego, że ujawnia oprócz wszystkich działań zachodzących przy przepływie prądu przez metale, jeszcze działania elektrochemiczne.

Przewodników elektrolitycznych używamy zarówno przy prądach stałych i zmiennych (opornice wodne), jakoteż w postaci t.zw. odgromników wodnych w sieciach na

wysokie napięcie.

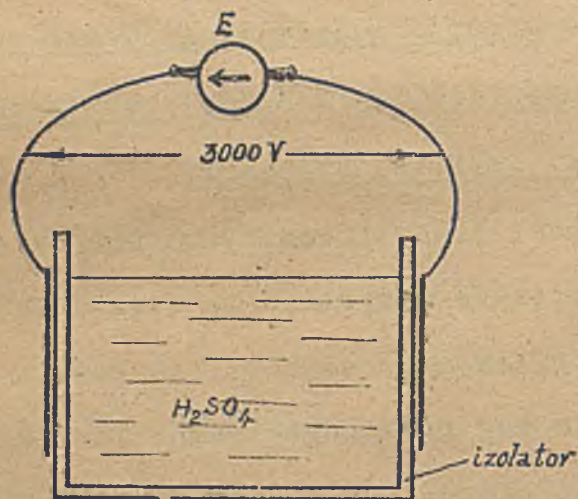
Przy przepływie prądu zmiennego przez elektrolit, kierunek ruchu jonów ulega oczywiście ciągłym zmianom, w takt zmian pola elektr., a pozatem przy elektrodach wydzielają się albo oba składniki materjalne jonów naprzemian (powolne zmiany)



Rys.153. Elektroliza wody.

lub też wydzielenia niema wcale (szybkie zmiany). Przy szybkich zmianach kierunku prądu zachodzą bowiem wzajemnie się znoszące reakcje elektrochemiczne.

Najpowszechniej znanym przykładem elektrolizy jest rozkład wody (zakwaszonej kwasem siarkowym) na wodór i tlen. Prosty zespół, służący do takiej elektrolizy, przedstawia rys.153. W dwu rurkach szklanych, mieszczących elektrody platynowe, połączone ze źródłem prądu stałego o napięciu kilku V, gromadzi się w jednej tlen (anoda), w drugiej wodór (katoda). Wodoru dostajemy dwa razy większą objętość jak tlenu. Gdy załączymy urządzenie to na prąd zmienny nie otrzymamy żadnych produktów gdy częstość zmian jest duża (n.p. $f = 50$) względnie mieszaninę piorunującą w obu rurkach, gdy częstość zmian jest bardzo mała.



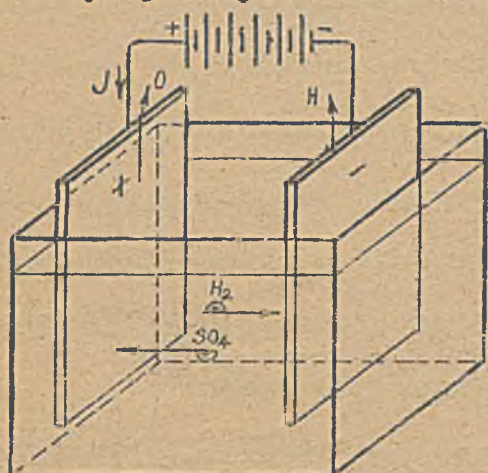
Rys.154 Elektrody zewnątrz ułożone nie powodują elektrolizy.

2. Czynniki warunkujące przebieg elektrolizy.

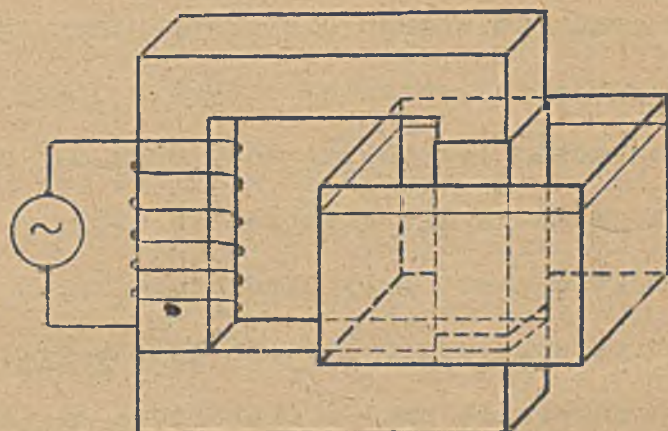
Zjawisko elektrolizy, t.j. rozkład elektrolitu pod wpływem prądu, zależy od całego szeregu warunków, które tu w krótkości omówimy.

a) Elektroliza t.j. rozkład elektrolitu wymaga obecności bezpośrednio z elektrolitem się stykających elektrod, na których dokonują się neutralizowanie jonów, przy równoczesnym wydzielaniu ich materjalnych składników. Bez elektrod nic ma elek-

trolizy. Elektrody ułożone poza obrębem elektrolitu rys.154 nie powodują elektro-
liza nawet, gdy załączymy je na napięcie kilku tysięcy woltów. Obecność elektrod
nie jest jednak niezbędną do przepędzenia prądu przez elektrolit. Stwierdzić to
możemy wykonując dwa doświadczenia zilustrowane na rys.155 i 156.



Rys.155. Prąd w elektrolicie z elektrodami.



Rys.156. Prąd w elektrolicie bez elektrod.

W przypadku pierwszym (rys.155) przez elektrolit (rozcieńczony kwas siarkowy) płynie prąd stały między elektrodami węglowymi. Na obu obserwujemy wydzielanie się gazów (na dodatniej tlenu, na ujemnej wodoru); elektroliza prądem zmiennym o powolnych zmianach da na obu elektrodach mieszaninę piorunującą.

W przypadku drugim (rys.156) elektrolit stanowi wtórny "zwój" transformatora. I teraz płynie przez elektrolit prąd zmienny (wznieczany w nim indukcyjnie), co skonstatować możemy po zmianie obciążenia uzwojenia pierwotnego gdy nalewamy elektrolit jakkolwiek brak tu zupełnie elektrod.

b) Przebieg działań elektrochemicznych przy elektrolizie zależy od materiału elektrod. Elektrody węglowe, grafitowe lub platynowe nie biorą udziału w reakcjach elektrochemicznych, (względnie wchodzi w działania w stopniu minimalnym), elektrody z innych metali są nagryzane (rozpuszczane) w czasie elektrolizy i wchodzi w działania chemiczne. Elektrody ołowiane ulegają zmianom na powierzchni (Patrz dalej przykłady elektrolizy).

c) Ważne znaczenie przy elektrolizie ma wartość napięcia na elektrodach. Nie może ono być mniejsze od pewnego minimum, (napięcie roztwórcze) określonego t.zw. SEM-czną polaryzacji. Elektroliza zaczyna się dopiero po przekroczeniu tego minimum. poniżej napięcia roztwórczego elektrolit nie przepuszcza prądu (Patrz

dalej polaryzacja i napięcie roztwórcze). Wykorzystano zjawisko^{to} na wielką skalę przy elektrolitycznym rafinowaniu metali.

d) Zasadnicze znaczenie dla elektrolizy ma rodzaj prądu. Zjawisko elektrolizy (rozkład na składniki) występuje właściwie tylko przy prądzie stałym. Przy przepływie prądu zmiennego nie otrzymujemy ogólnie żadnych składników albo ewentualnie otrzymujemy mieszaniny tychże (przy bardzo powolnych zmianach i specjalnych warunkach). Elektroliza wody może dać mieszaninę piorunującą przy bardzo powolnych zmianach, ale elektroliza CuSO_4 z elektrodami miedzianymi nie daje żadnych produktów nawet przy bardzo powolnych zmianach, albowiem osadzona miedź przy jednym kierunku prądu zostaje zdjęta przy przeciwnym kierunku prądu.

e) Duże znaczenie przy elektrolizie ma temperatura. W wyższej temperaturze prędkość jonów jest większa a opór elektrolitu mniejszy. Widzimy to najdobitniej n.p. na szkle, które w temperaturze pokojowej jest izolatorem, a w temperaturze około 300° elektrolitem (przewodzi prąd i ulega rozkładowi).

f) Wreszcie wpływ na przebieg elektrolizy mają ruch elektrod i ruch elektrolitu. (Elektrody wirujące, elektrolit mieszany w czasie elektrolizy), gdyż oddziaływują na S.E.M.-czną polaryzację i koncentrację elektrolitu.

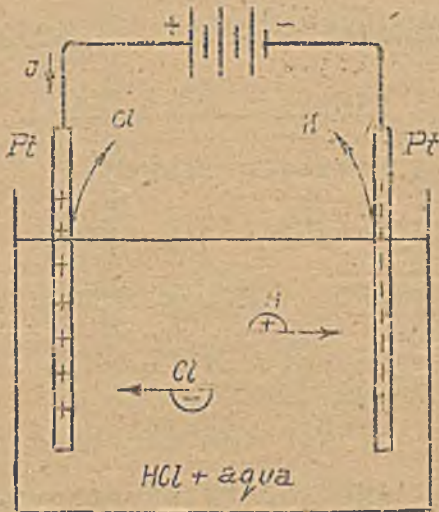
Zależnie od natury elektrolitu, rozróżniamy dwa główne rodzaje procesów elektrolitycznych, a mianowicie elektrolizę roztworów (kwasów, zasad, soli) oraz elektrolizę soli roztopionych; omówimy je oddzielnie.

3. Przykłady elektrolizy roztworów.

Elektroliza wymaga - jak to już poprzednio podaliśmy - elektrod, na których odbywa się neutralizowanie naboji jonów. Elektrody te mogą być sporządzone albo z materiału nie wchodzącego w działania elektrochemiczne (elektrody pasywne, platyna, węgiel, po części ołów), lub też z materiału wchodzącego w działania elektrochemiczne elektrody aktywne (miedź, srebro i t.d.). Stosownie do tego możemy mieć, przy tym samym elektrolicie, różne przebiegi elektrolizy i różne produkty końcowe. Wypada jednak zaznaczyć, że ten sam metal może być w jednym elektrolicie elektrodą aktywną (n.p. żelazo w roztworze soli żelaza), a w drugim elektrodą pasywną (n.p. żelazo w Na OH).

Wybierzemy tu kilka przykładów typowych:

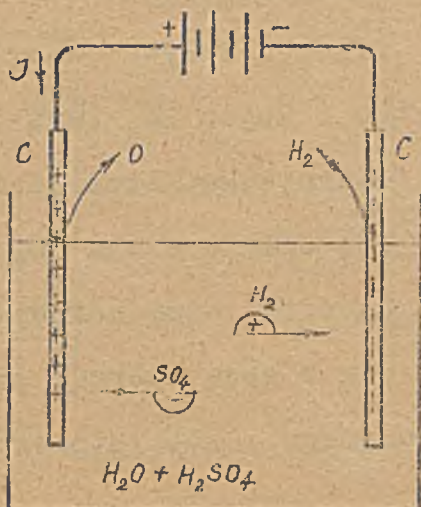
a) Elektroliza roztworu wodnego (chlorowodoru) kwasu solnego (elektrody platynowe) lub grafitowe.



Rys. 157.

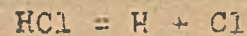
w przemyśle do produkcji chloru, gdyż daleko taniej można uzyskać chlor przez rozkład n p soli kuchennej ($NaCl$).

b) Elektroliza wody zakwaszonej przez H_2SO_4 (Elektrody węglowe lub ołowiane)



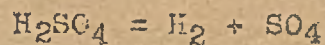
Rys 158.

(Rys.157) Reakcja wewnątrz elektrolitu przebiega według wzoru



Woda jako czynnik dysocjacyjny rozszczepia chlorowódor na wodór i chlor. Wodór jako kation wydziela się na katodzie, chlor jako anion wydziela się na anodzie (jednakże dopiero gdy roztwór w pobliżu anody jest nasycony chlorem). W przypadku powyższym (a) mamy prosty rozkład ciała złożonego (chlorowodoru) na składniki. Sposobu tego nie używamy jednak

(Rys, 158) Przebieg reakcji



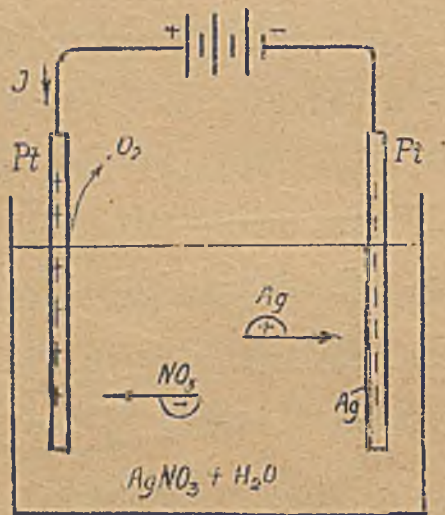
Pod wpływem wody (czynnik dysocjacyjny) rozszczepia się kwas siarkowy na kation H_2 i anion SO_4 . Wodór wydziela się na katodzie oddając jej równocześnie swój ładunek dodatni, neutralizowany ujemnym ładunkiem katody. Grupa SO_4 dąży ku anodzie i tam łączy się z wodą na kwas siarkowy, przy równoczesnym wydzieleniu tlenu na anodzie i zubożeniu ujemnego ładunku

a) Jemu dodatnim nabojem anody.

W powyższym procesie - zwanym kwaśną elektrolizą wody, elektrolit ulega zagęszczeniu przy anodzie (bo tam tworzy się H_2SO_4), a rozrzedzeniu przy katodzie.

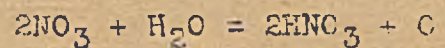
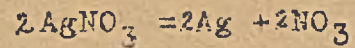
W dalszym ciągu poznamy także zasadową elektrolizę wody.

c) Elektroliza azotanu srebra $AgNO_3$ w roztworze wodnym (Elektrody platynowe lub węglowe) (Rys. 159).



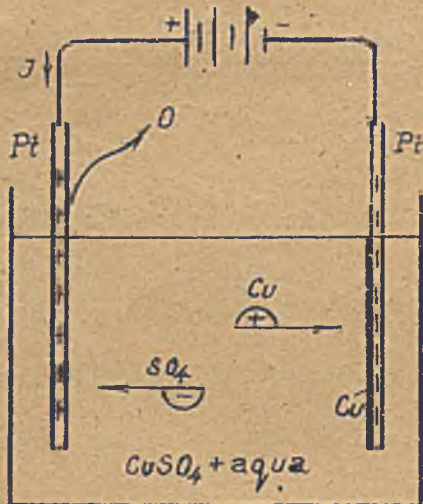
Rys. 159.

Przebieg reakcji:

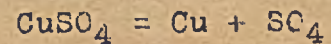


Na katodzie osadza się czyste srebro wydzielone z azotanu $AgNO_3$ przy anodzie powstaje kwas azotowy HNO_3 , i wydzielają się tlen

d) Elektroliza siarczanu miedzi w roztworze wodnym (elektrody platynowe lub węglowe) (Rys. 160).



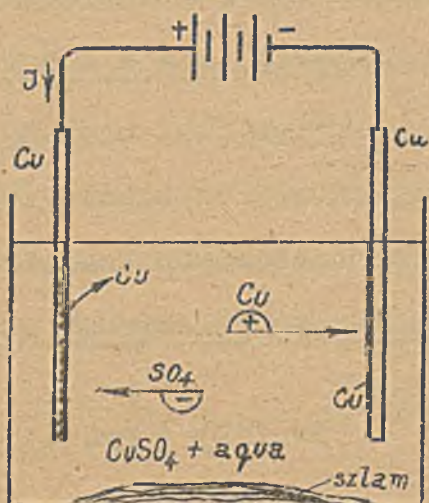
Rys. 160.



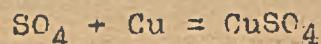
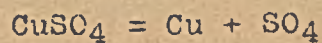
Siarczan miedzi rozszczepia się pod wpływem wody na katjony Cu i anjony SO_4 (Rys. 160). Cu wędruje ku katodzie i na niej się osadza. Grupa SO_4 dąży ku anodzie i tam wchodzi w związek z wodą, tworząc przy ano-

lizie kwas siarkowy, przy równoczesnym wydzieleniu tlenu i zubożeniu naboju ujemnego (anjonu) nabojem dodatnim ze źródła

e) Elektroliza siarczanu miedzi w roztworze wodnym (elektrody miedziane) (Rys.161)



Rys. 161.

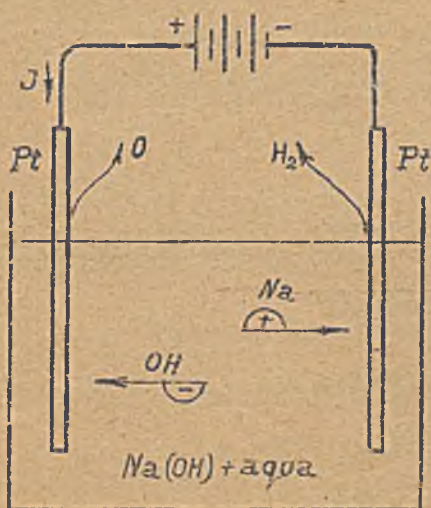


Siarczan miedzi rozszczepia się pod wpływem wody na katjon Cu i anjon SO_4 (Rys. 161). Cu osadza się - jak wyżej na katodzie. Grupa SO_4 wędruje ku anodzie i tam łączy się z miedzią, tej elektrody powodując jej rozpuszczanie. Zanieczyszczenia opadają na dno tworząc szlam.

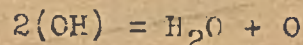
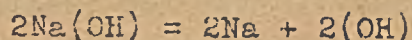
Uwaga: Przy elektrolizie CuSO_4 z elektrodami platynowymi (lub węglowymi) powstaje na anodzie tlen. Po zastąpieniu elektrod platynowych (węglowych) miedzianymi, niema żadnego wywiązywania się gazów. Odbywa się natomiast niejako transport miedzi z anody na katodę (tyle samo miedzi ile się jej rozpuściło na anodzie zostaje osadzone na katodzie).

Opisanego pod e procesu można więc użyć zarówno do miedziowania jak i do rafinowania (czyszczenia) miedzi. W ten sposób też otrzymuje się t.zw. miedź elektrolityczną używaną na przewody elektr.

f) Elektroliza wodorotlenku sodowego w roztworze wodnym (Elektrody platynowe lub ołowiane) (Rys.162).



Rys.162.

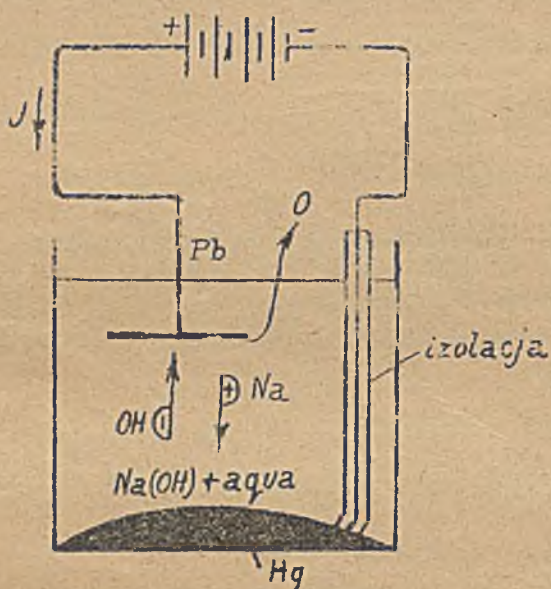


Wodorotlenek sodowy rozszczepia się pod wpływem wody na katjon Na i anjon (OH). (Rys-162) katjon Na wędruje do katody, nie wydziela się jednakże, tylko z wodą tworzy z powrotem wodorotlenek sodowy

przy równoczesnym uwolnieniu wodoru i neutralizacji naboju dodatniego katjonu nabojem ujemnym źródła. Anjon (OH) wędruje ku anodzie i przy niej uwalnia tlen, zamieniając się na wodę, przy równoczesnym zneutralizowaniu swego naboju ujemnego

go dodatnim nabojem źródła i wydzieleniu tlenu. I tu więc produktami elektrolizy jest wodór i tlen podobnie jak przy elektrolizie rozcieńzonego kwasu siarkowego. Elektrolizę wodorotlenku sodowego nazywamy zasadową w odróżnieniu od poprzednio podanej kwaśnej. Jedna i druga jest używana do produkcji wodoru i tlenu. Kwaśna wymaga panwi wytrzymujących działanie kwasu siarkowego (ołów). Zasadowa może się odbywać w panwiach żelaznych (zaleta).

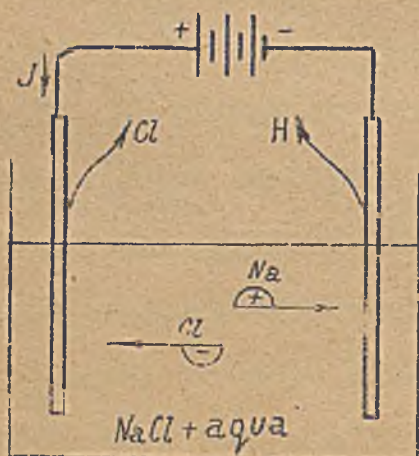
g) Elektroliza wodorotlenku sodowego w roztworze wodnym (Elektrody ołów i rtęć)



Rys.163.

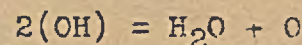
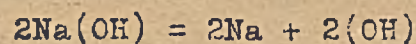
wiem sód łączy się z wodą przechodząc ponownie w wodorotlenek, jak pod (f). Natomiast można otrzymać sód elektrolitycznie z roztopionego Na (OH) o czym dalej.

h) Elektroliza soli kuchennej w roztworze wodnym (Elektrody platynowe lub grafitowe) (Rys.164).



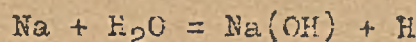
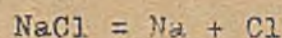
Rys.164.

(Rys.163).



Sód zostaje zamalgamowany w rtęci. Z grupy (OH) powstaje jak poprzednio woda, przy równoczesnym wydzieleniu tlenu na anodzie. Procesu tego użyć można do produkcji sodu. (Trzeba go następnie wydzielić z rtęci). Bezpośrednie wydzielenie sodu na katodzie z wodnego roztworu związków sodowych jest niemożliwe, albowiem sód łączy się z wodą przechodząc ponownie w wodorotlenek, jak pod (f). Natomiast można otrzymać sód elektrolitycznie z roztopionego Na (OH) o czym dalej.

Przebieg reakcji:

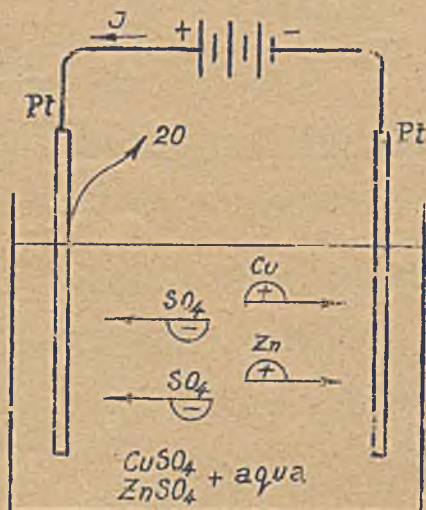


Na anodzie wydziela się chlor (po nasyceniu się chlorem roztworu w pobliżu anody) na katodzie wodór, który powstaje z reakcji sodu z wodą.

Sposobu tego używa się w przemyśle do produkcji chloru, przyczem jako elektrolit służyć może równie dobrze chlorek sodowy (NaCl), jak i chlorek potasowy (KCl). Rezultat elektrolizy jest w obu wypadkach jednakowy, t. zn. na anodzie otrzymujemy chlor na katodzie wodór.

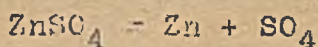
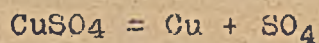
Mieszanki elektrolitów zachowują się przy przepływie prądu tak, jakby były elektrolizowane oddzielnie. Przykład.

i) Elektroliza wodnego roztworu siarczanu miedzi zmieszane z siarczanem cynku



Rys. 165.

(Elektrody platynowe lub węglowe) (Rys. 165)



Na katodzie wydziela się łącznie miedź i cynk, dając mosiądz. Na anodzie wydziela się tlen.

Procesu tego możnaby użyć do mosiądzowania (galwanotechnika).^{x)}

Przegląd powyższych przykładów poucza, że z pomocą elektrolizy roztworów można przeprowadzić:

a) Rozkład ciał złożonych na składniki b e z p o ś r e d n i o, jak w przypadku chlorowodoru, lub p o ś r e d n i o jak n.p.w przypadku rozkładu wody na wodór i tlen, gdzie bezpośredniemu rozkładowi ulega kwas siarkowy, a wodór i tlen powstaje przez reakcje wtórne. Podobny przykład p o ś r e d n i e g o rozkładu wody mamy przy elektrolizie wodorotlenku sodowego (lub potasowego).

W powyższych wypadkach elektrody muszą być sporządzone z materiału niewchodzącego w działania chemiczne ze składnikami wydzielanymi podczas elektrolizy. Więc rozkład chlorowodoru wymaga elektrod platynowych, ^{lub grafitowych} kwaśna elektroliza wody elektrod platynowych, węglowych lub ołowianych, przy zasadowej elektrolizie wody, można używać elektrod żelaznych, czyli elektrod pasywnych.

^{x)} Oczywiście z odpowiednimi elektrodami.

Uwaga: Z powyższego wynika, że w opornicach wodnych, posiadających z reguły elektrody żelazne nie należy używać jako elektrolitu, ani wody zakwaszonej kwasem siarkowym, ani wody solonej (sól kuchenna). W obu takich elektrolitach wystąpi bowiem nagryzanie anód (przez grupę SO_4 , względnie przez chlor). Jako elektrolitu w opornicach wodnych używamy też ogólnie sody ($Na CO_3 \cdot 10H_2O$).

Rozkład ciał złożonych na składniki ma zastosowanie do produkcji elektrochemicznej wodoru, tlenu, chloru i t.p. oraz przy elektrochemicznej analizie.

b) Wydzielenie metali ze związków rozpuszczalnych w wodzie b e z p o ś r e d n i o jak w przypadku siarczanu miedziowego, (miedź), lub p o ś r e d n i e g o jak w przypadku wodorotlenku sodowego (sód amalgamowany w rtęci).

W przemyśle ta grupa działań elektrochemicznych ma olbrzymie zastosowanie do powlekania metalami (galwanotechnika), do oczyszczania metali (rafinowanie metali), do wydobywania metali z rud (elektrochemiczna metalurgia).

c) Wytworzenie nowych związków przez reakcje wtórne. Jako przykład służyć tu może elektroliza soli kuchennej, przy której otrzymuje się wodorotlenek sodowy $Na(OH)$.

I te procesy mają ważne znaczenie techniczne w przemyśle do produkcji różnych związków.

4. Prawo Faradaya.

Równoważnik elektrochemiczny, równoważnik gramowy - ilościowe związki, zachodzące przy elektrolizie ujął Faraday (1836) w jedno równanie nazwane prawem Faradaya.

Masa jonów jednego znaku wydzielona z elektrolitu pod wpływem prądu jest wprost proporcjonalna do natężenia prądu (J), czasu (t) i zależy od równoważnika elektrochemicznego (k).

$$M = k \cdot J \cdot t \dots \dots \dots (1)$$

Wzór powyższy ważny dla prądu stałego o $J = \text{const}$, można napisać także w tej formie

$$M = k \cdot Q \dots \dots \dots (2)$$

uwzględniając, że $Q = J \cdot t$ W ostatniej relacji wzór (2) może być użyty także dla jednokierunkowego prądu o zmiennem natężeniu, uwzględniając, że

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} J \cdot dt$$

wypada stąd trzeci wzór w postaci
$$\frac{M}{W} = k \int_{t_1}^{t_2} J dt \dots \dots \dots (3)$$

który można stosować także dla prądów zmiennych sprostowanych, czyli t.zw. prądów pulsujących.

Stałą k we wzorach powyższych nazwaź Faraday równoważnikiem elektrochemicznym i określił wzorem:

$$k = \frac{A}{W \cdot F} \text{ gramów} \dots \dots \dots (4)$$

A ciężar atomowy, W wartościowość, F stała Faradaya. Stała Faradaya wynosi okrągło według najnowszych badań

$$F = 96500 \text{ kulombów}$$

(Według dawniejszych pomiarów $F = 96540$), i określa ilość elektryczności związanej z masą równoważnika gramowego jonów jednego znaku.

Równoważnikiem gramowym nazywamy liczbę gramów równą ilorazowi ciężaru atomowego A i wartościowości W.

$$R_g = \frac{A}{W} \text{ gramów} \dots \dots \dots (5)$$

kładąc we wzorze (2) wartość za k według (4) i podstawiając $Q = F$ (Q równe stałej Faradaya), otrzymamy:

$$M = k \cdot Q = \frac{A}{W \cdot F} \cdot F = \frac{A}{W} = R_g$$

Równoważnik gramowy odpowiada więc liczbie gramów (m) jonów jednego znaku, wydzielonych (z elektrolitu) przez nabój $Q = 96500$ kulombów, czyli przez nabój równy stałej Faradaya (F).

Ten sam pierwiastek może występować w różnych związkach z różnymi wartościowościami i stosownie do tego może być wydzielony przez tę samą ilość elektryczności, czyli przez ten sam prąd i w tym samym czasie w różnych ilościach (m).

Przykład: Miedź (Cu) występuje w siarczanie miedzi (CuSO_4) dwuwartościowo (zastępuje 2 atomy wodoru), natomiast w chlorku miedziawym (Cu Cl) jednowartościowo. Stosownie do tego równoważnik elektrochemiczny dla miedzi (ciężar atomowy 63.57) ma dwie wartości:

$$k(\text{CuSO}_4) = \frac{A}{W \cdot F} = \frac{63.57}{2 \cdot 96500} = 0.00032937 \text{ g/kulomb}$$

$$k \text{ (Cu Cl)} = \frac{A}{W.F} = \frac{63.57}{1.96500} = 0.00065875 \text{ g/kulomb}$$

Stosownie do tego będzie Rg dla CuSO₄ = 31.8

Rg dla Cu Cl = 63.6

czyli 96500 kulombów, wydzielili z CuSO₄ 31.8 gramów a z CuCl 63.6 gramów miedzi (Cu)

Wzór Faradaya w postaci:

$$M = k_1 J t \text{ gramów} \dots \dots \dots (6)$$

gdy k₁ równoważnik elektrochemiczny w gramach (z tablic), J w amp a t w sek, niewygodny ze względu na małe jednostki czasu, zastępujemy w technice wzorem

$$M = k_2 J.t_{\text{godz}} \text{ gramów} \dots \dots \dots (7)$$

przyczem

$$k_2 = k_1 \cdot 3600 \dots \dots \dots (8)$$

Wartości k₁ i k₂ podaje tablica równoważników elektrochemicznych obliczona dla wartościowości pierwiastków w używanych w przemyśle związkach. Obliczone według wzorów (6) i (8) masy jonów jednego znaku odpowiadają teoretycznym ilościom m. Praktycznie uzyskane przy elektrolizie masy będą się różnić od owych teoretycznych z powodów wtórnych reakcyj, jakie w technicznych urządzeniach elektrolitycznych zawsze zachodzą, dzięki obecności przymieszek innych ciał (zanieczyszczeń).

W zamieszczonej tablicy równoważników elektrochemicznych widać, że 1 amper godzina wydziela masy jonów (jednego znaku) ważące zaledwo gramy lub nawet ułamki grama. Wynika stąd, że w przemysłowym zastosowaniu elektrolizy n.p. przy rafinowaniu metali trzeba używać bardzo dużych prądów (dziesiątki tysięcy amperów), jak zobaczymy dalej przy bardzo niskich napięciach (kilka woltów).

Uwaga: W zamieszczonej poniżej tablicy podano (z wyjątkiem) miedzi równoważniki jedynie dla jednej wartościowości uwidocznionej w kolumnie (W). Należy jednak pamiętać, że tak jak miedź, także inne metale (pierwiastki) posiadają w różnych związkach różne wartościowości.

1 - wartościowe są: Wodór, chlor, brom, jod, fluor, potas, sód, lit, rubid, srebro

2 - wartościowe są: Tlen, siarka, selen, tellur, krzem, stront, bar, magnez, beryl, cer, cynk, kadm, ołów, rtęć.

1-no i 2 - wartościowe: miedź.

2 i 3 - wartościowe: azot, fosfor, arsen, antymon, bizmut, tantal, niob

3 - wartościowe: bar, tal, złoto.

4-ro wartościowe: węgiel, krzem, aluminium, gal, cyna, tytan, tor, platyna, pallad, iryd, rod, osm, ruten

6 -cio wartościowe: wolfram, molibden, uran.

Przeliczenie k na inną wartościowość uskutecznia się mnożąc k przez ową wartościowość i dzieląc przez W podane w tablicach.

Tablica

Równoważników elektrochemicznych

(k_1 w mgram. na amperosekundę, k_2 w gram. na amperogodzinę)

A ciężar atomowy (z roku 1916), W wartościowość w używanych związkach.

$F = 96500$

Nazwa	Znak	A	W	k_1 , 1000. na A_s	k_2 , g na Ah	Ciężar właściwy
Srebro	Ag	107,88	1	1,11800 ^{x)}	4,0248	10,5
Złoto	Au	197,2	3	0,681172	2,45222	19,33
Miedź	Cu	63,57	2	0,32937	1,18573	8,9
"			1	0,65875	2,3715	
Cynk	Zn	65,37	2	0,338704	1,21933	7,13
Ołów	Pb	207,10	2	1,073057	3,86301	11,25
Nikiel	Ni	58,68	2	0,30404	1,09455	8,35
Żelazo	Fe	55,84	2	0,289326	1,04157	7,88
Chrom	Cr	52,	2	0,26943	0,96995	6,2
Rtęć	Hg	200,6	2	1,03937	3,74173	13,6
Mangan	Mn	54,93	2	0,28461	1,024596	7,42
Platyna	Pt	195,2	2	1,0114	3,641036	21,15
Bismut	Bi	208,	3	0,71848	2,58653	9,8
Cyna	Sn	118,7	2	0,615	2,214	7,3
Węgiel	C	12,05	4	0,031217	0,11238	-
Aluminiujum	Al	27,1	3	0,09336	0,336096	2,6
Sód	Na	23,	1	0,23834	0,858024	0,978
Potas	K	29,1	1	0,405181	1,45865	0,865
Magnez	Mg	24,32	2	0,12601	0,453636	1,74
Wodór	H	1,008	1	0,010445	0,037602	0,0693 ^{xx)}
Tlen	O	16,	2	0,082901	0,298443	1,1088 ^{xx)}
Azot	N	14,01	3	0,048393	0,174214	0,969 ^{xx)}
Chlor	Cl	35,46	1	0,367461	1,322859	2,45 ^{xx)}

Uwaga: ^{x)}Wartości k obliczone według wzoru $k = \frac{A}{W \cdot 96500}$. Wartość k dla srebra ustalona doświadczalnie (Międzynarodowo przyjęte określenie ampera).

$(\frac{1}{96500} = 1 \cdot 03627) \cdot 10^{-3}$

^{xx)}w odniesieniu do powietrza.

5. Przykłady zastosowania prawa Faradaya.

Przykład 1. Jaki prąd musi płynąć przez 1 godzinę, aby wydzielił z siarczanu miedzi (CuSO_4) 1 kg miedzi ?

$$M = k_2 J \cdot t, \quad J = \frac{M}{k_2 t}$$
$$J = \frac{1000}{11857} = 843 \text{ A } ^{x)}$$

Widzimy więc, że w procesach elektrochemicznych (produkcja miedzi elektrolitycznej rafinowanie miedzi), trzeba operować bardzo dużymi prądami. Rzeczywiście prądy w tych procesach dochodzą do kilkanaście tysięcy amperów (kilkanaście k A).

Przykład 2. Ile cynku rozpuści się z elektrody cynkowej, zanurzonej w elektrolicie, gdy przez niego płynie przez godzinę prąd $J = 1 \text{ Amp}$.

$$M = k_2 J \cdot t = 1 \cdot 2193 \cdot 1 \cdot 1 \approx 1 \cdot 22 \text{ gram.}$$

Tyle cynku zużywa się teoretycznie w ogniwach galwanicznych zawierających cynk jako jedną z elektrod. (Prawie wszystkie dziś używane ogniwa). Praktycznie zużywają ogniwa ilości cynku kilkakrotnie większe (Patrz ogniwa).

Przykład 3. Jak długo musi pozostać pod prądem elektroda o powierzchni 1 dcm^2 , która ma być posrebrzona warstwą o grubości $1/100 \text{ m/m}$, przy założeniu, że prąd dopuszczalny wynosi $0 \cdot 2 \text{ A}$ na 1 dcm^2 . (Ciężar właściwy srebra $10 \cdot 5$). Ciężar powłoki srebrnej $1 \cdot 05 \text{ grama}$

$$M = k_2 \cdot J \cdot t, \quad t = \frac{M}{k_2 \cdot J} = \frac{1 \cdot 05}{4 \cdot 0248 \cdot 0 \cdot 2} = 1 \cdot 3 \text{ godz.}$$

Przykład 4. Mamy osadzić na 2 tuzinach łyżek 50 g srebra przy gęstości prądu

$\mathcal{G} = 0 \cdot 2 \text{ A}$ na 1 dcm^2 . Powierzchnia jednej łyżki niech wynosi $0 \cdot 55 \text{ dcm}^2$. Jak długo trzeba uskuteczniać srebrzenie ?

Powierzchnia wszystkich łyżek jest $24 \cdot 0 \cdot 55 = 13 \cdot 2 \text{ dcm}^2$

Przeto prąd $J = \mathcal{G} \cdot s = 0 \cdot 2 \cdot 13 \cdot 2 = 2 \cdot 64 \text{ A}$.

Ponieważ 1 Amp strąca w godzinie $4,024 \text{ g}$ srebra, a $2,64 \text{ A}$ strąci $2 \cdot 64 \cdot 4,024 = 10,6 \text{ g}$ w godzinie, przeto strącenie 50 g wymaga $50 : 10,6 = 4 \cdot 7 \text{ godz.}$ Srebrzenie trzeba więc uskuteczniać około 5 godzin .

x) Przy uwzględnieniu η otrzymamy mniej miedzi.

Grubość warstwy srebra będzie $\frac{50}{1320 \cdot 10^5} = 0,0036 \text{ cm} = 0,036 \text{ m/m}$ (przy założeniu,

że warstwa wszędzie jednakowo gruba, co - jak wiadomo nie zachodzi).

Przykład 5. Obliczyć ile energii elektr. potrzeba do elektrolitycznego wyprodukowania 1 kg wodoru i równoważnej ilości tlenu, przyjmując, że napięcie na elektrodach przy elektrolizie wody zakwaszonej wynosi okragło 2 V

$$M = k_2 Q, \quad Q = \frac{1000}{0,0376} = 26600 \text{ Ah}$$

$$A = U \cdot Q = 2 \cdot 26600 = 53200 \text{ Watów} = \underline{53 \text{ kW}}$$

Równoważna ilość tlenu, otrzymana przy tej elektrolizie wynosi

$$M = 0,2984 \cdot 26600 \approx 8000 \text{ g} \approx 8 \text{ kg}$$

Spalając 1 kg wodoru z 8 kg tlenu na wodę otrzymamy średnio 30000 kal.kg. Zużyta energia elektryczna reprezentuje

$$53 \times 860 = 45500 \text{ kal.kg}$$

Nadwyżkę $45500 - 30000 = 15500$ zużywamy w formie ciepła Joule'a. (Patrz dalej polaryzacja). (Napięcie przy elektrolizie wody przekracza znacznie 2 V).

6 Przewodność elektrolitów.

Jakkolwiek prąd płynący przez elektrolit jest natury konwekcyjnej, to jednak i odnośnie do elektrolitów możemy mówić o oporze omowym, względnie o przewodności. Uprawnia nas do tego doświadczenie, wykazujące, że na przepędzenie prądu J przez elektrolit potrzeba pewnego napięcia $U = J \cdot R$ plus nadwyżka, konieczna do pokonania SEM-cznej polaryzacji, ujawniającej się podczas elektrolizy. Poza tym obserwujemy, że także podczas przepływu prądu przez elektrolit powstaje ciepło Joule'a w ilości $Q = c \cdot J^2 \cdot R \cdot t$, analogicznie jak w przewodnikach I-szej klasy.

Opór omowy elektrolitów zależy od rodzaju składających go związków, od koncentracji i temperatury. Spółczynnik cieplny oporności (α) elektrolitów jest ujemny, t.zn. w miarę podwyższania temperatury opór elektrolitów maleje (przewodność rośnie). Wpływ koncentracji zaznacza się początkowo wzrostem przewodności, aż do pewnego maksimum po czym, maleje. Czysta chemicznie woda zachowuje się jak izolator,

dodatek n.p.kwasu siarkowego czyni ją przewodnikiem o rosnącej przewodności (γ) aż do zawartości około 30 % H_2SO_4 . Dależe zwiększanie zawartości H_2SO_4 powoduje zmniejszanie przewodności. Chemicznie czysty kwas siarkowy zachowuje się znów jak izolator.

Zjawisko to objaśnia wnikięcie w mechanizm elektrolizy. Przewodność elektrolitu rośnie proporcjonalnie do zawartości zdysocjowanych cząstek w jednostce objętości. Dysocjacja zależy jednak od koncentracji roztworu i jest tem mniejsza im większa jest koncentracja. Przy 100 % koncentracji (czysty kwas siarkowy) dysocjacji niema wcale, stąd brak przewodności. Przy 0% koncentracji (czysta woda) brak zupełnie jonów, stąd znów brak przewodności^{x)} Przewodność ujawni się więc dopiero przy koncentracji mniejszej jak 100 %, a większej jak 0 %. Zależność przewodności elektrolitu od spółczynnika dysocjacji α i współczynnika koncentracji λ wyraża się wzorem

$$\gamma' = \lambda \alpha \cdot F (u + v) \dots \dots \dots (9)$$

We wzorze tym oznacza:

λ liczbę równoważników gramowych przypadających w elektrolicie na 1 cm^3 . α określa jaka część z tych λ równoważników uległa zdysocjowaniu na jony, $F = 96500$ (stała Faradaya), u określa prędkość ruchu anjonu v katjonu w cm/sek przy natężeniu pola elektr. $K = 1 \text{ V}/\text{cm}$. Powyższy wzór wynika z następującego rozważania. Między natężeniem pola elektr. w elektrolicie (K) a przewodnością (γ) i gęstością prądu (G) musi istnieć taki sam związek jak w przewodnikach I-klasy, zatem

$$K = G \cdot \gamma' \text{ V}/\text{cm} \text{ (II tom 1-część Str.79 wzór 39)}$$

przyczem G oznacza gęstość prądu w A/cm^2 , a γ' opór właściwy na cm długości i cm^2 przekroju. Z λ równoważnikami jonów jednego znaku związany jest nabój $\lambda \cdot F$, bo każdy równoważnik gramowy obarczony jest nabojem $Q = 96500$ kulombów. W dział w prądzie biorą tylko zdysocjowane równoważniki czyli $\lambda \alpha$ i niosą razem nabój jednego znaku $\lambda \alpha \cdot F$ z prędkością u (anjony) względnie drugiego znaku z prędkością v (katjony). Gęstość prądu G równa się naboju anjonów przepędzonych w jedną

^{x)} Jednakże czysta woda przewodzi także, ulega bowiem zdysocjowaniu według wzoru $H_2O = O + (HO)$.

stronę przez przekrój 1 cm^2 plus naboju katjonów przepędzonych w drugą stronę, zatem

$$\sigma = \kappa \cdot \alpha \cdot F (u + v).$$

Przy $K = 1 \text{ V/cm}$ będzie $\sigma \varphi' = 1 \text{ V/cm}$, czyli

$$\varphi' = \frac{1}{\sigma} = \sigma = \kappa \cdot \alpha \cdot F (u + v)$$

bo u i v odnoszą się do $K = 1 \text{ V/cm}$.

Spółczynnik koncentracji κ obliczamy, dzieląc liczbę rozpuszczonych równoważników gramowych (h) w litrze wody przez 1000 ($1 \text{ l} = 1000 \text{ cm}^3$)

$$\kappa = \frac{h}{1000} \dots \dots \dots (10)$$

Roztwór o zawartości jednego równoważnika gr w litrze wody nazywamy normalnym.

Ponieważ procentowość roztworu zawierającego h równoważników w jednym litrze wody jest

$$p = \frac{h \cdot C_m \cdot 100}{1000 + h C_m} \% \dots \dots \dots (11)$$

przeto

$$\kappa = \frac{p \% \cdot 1000}{h C_m (100 - p \%)} \dots \dots \dots (12)$$

C_m oznacza ciężar drobinowy gramocząsteczki (mola) podzielonej przez wartość wość w

Przykład: 1 mol HCl waży

$$1 + 35.47 = 36.47 \text{ gramów, czyli } C_m = 36.47 \text{ gramów, bo } w = 1.$$

Gdy 36.47 gr HCl rozpuścimy w jednym litrze wody, otrzymamy t.zw. roztwór normalny o stężeniu procentowym

$$p = \frac{36.47 \cdot 100}{1036.47} \approx 3.5 \%$$

Spółczynnik koncentracji takiego kwasu będzie

$$\kappa = \frac{1}{1000} = \frac{3.5 \cdot 1000}{1.36.47 (100 - 3.5)} = 0.001$$

Spółczynnik koncentracji może przybierać wartości w gramach od $\kappa = 0$ (czysta woda, $p = 0$) do $\kappa = \infty$ (czysty kwas $p = 100 \%$) nieskończona ilość równoważników gramowych dodana do litra wody. Spółczynnik dysocjacji może mieć wartości tylko od $\alpha = 0$ (czysty związek bez czynnika dysocjacyjnego) do $\alpha = 1$ (związek całkowicie zdysocjowany), co teoretycznie osiąga się przy nieskończonym rozcieńczeniu.

Widać tu, diametralnie przeciwny wpływ na przewodność γ współczynników koncentracji λ i dysocjacji α . Gdy λ rośnie maleje α (i odwrotnie), zbliżając się w obu krańcowych wypadkach

$$\lambda = 0, \alpha = 1 \text{ i } \lambda = \infty, \alpha = 0 \text{ teoretycznie do } \gamma = 0, \text{ czyli } \gamma' = \infty.$$

Maximum γ' osiągamy więc przy maksymalnej wartości iloczynu

$$\lambda \alpha \cdot F (u + v)$$

która musi leżeć między dwoma poprzednimi krańcowymi przypadkami. Prędkości jonów są nader małe. Przy $K = 1V/cm$ i bardzo dużym rozcieńczeniu $\lambda \approx 0$, wynoszą n.p. w temp. $18^{\circ}C$:

Dla jonów wodoru 0.00329 cm/sek , dla jonów chloru 0.000679 cm/sek dla sodu 0.000540 cm/sek i t.p.

Prędkości jonów zależą od koncentracji λ i od temperatury elektrolitu. W przybliżeniu możemy założyć $u + v \approx \text{const.}$

Podzielmy równanie ⁽⁹⁾ obustronnie przez λ , to otrzymamy

$$\Lambda = \frac{\gamma'}{\lambda} = \alpha \cdot F (u + v) \dots \dots \dots (13)$$

tak określoną wartość Λ nazywamy przewodnością równoważnikową.

Oznaczmy przez q ilość cm^3 użytych do rozpuszczenia jednego równoważnika, to możemy napisać, że

$$\lambda = \frac{1}{q}, \text{ lub } q = \frac{1}{\lambda}$$

zatem

$$\Lambda = \gamma' \cdot q = \alpha F (u + v)$$

Dla 1 równoważnika gr rozpuszczonego w 1 ℓ wody jest $q = 1000$, dla 1/10 równoważnika gr rozpuszczonego w 1 ℓ wody jest $q = 10000$ i t.d.

W miarę zwiększania q , dąży α do 1 a λ do 0. Wartość Λ przy której $\alpha = 1$ nazywamy równoważnikową przewodnością graniczną i oznaczamy symbolem Λ_{∞} . Ponieważ w miarę zwiększania q maleje λ , a rośnie Λ , przeto Λ_{∞} przedstawia nam j-

większą wartość przewodności równoważnikowej, osiągalną teoretycznie przy

$$\lambda = 0$$

$$\Lambda_{\infty} = F (u + v) \dots \dots \dots (14)$$

skąd po podstawieniu w poprzednie równanie (13)

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = \dots \dots \dots (15)$$

Teoretycznie odpowiada Λ_{∞} nieskończenie wielkiemu rozcieńczeniu, praktycznie rozcieńczeniu, przy którym dalsze dodatki wody dają już niemierzalnie małe zmiany Λ . Widać, że współczynnik dysocjacji α dla danego elektrolitu można obliczyć dzieląc przewodność równoważnikową tego roztworu $\Lambda = \gamma' \cdot Q$ przez równoważnikową przewodność graniczną Λ_{∞} . Przewodność γ' znajdujemy doświadczalnie (przez pomiar oporu elektrolitu), Q jest wiadome, gdyż równa się liczbie cm^3 wody użytej do rozpuszczenia 1 równoważnika gramowego, zatem Λ można łatwo obliczyć. Λ_{∞} obliczamy (przez ekstrapolację) z dat γ' znalezionych dla bardzo dużych rozcieńczeń.

Ponieważ

$$\Lambda_{\infty} = F (u + v)$$

i wyraża się w odwrotnych Ohmach, przeto iloczyny $u F$ i $v F$ muszą mieć takiż sam wymiar. Możemy więc napisać

$$\Lambda_{\infty} = l_a + l_k \text{ w } \Omega^{-1}$$

gdzie

$$l_a = u \cdot F, \quad l_k = v \cdot F$$

(u prędkość anjonów, v prędkość katjonów wyrażona w cm/sek). Stosunki (obliczone dla danej koncentracji \mathcal{K})

$$n = \frac{u}{u+v} \quad n' = \frac{v}{u+v} \dots \dots \dots (16)$$

nazwane liczbami Hittorfa. Liczby te orientują o stosunkach między prędkościami anjonów (n) i katjonów (n'). Ponieważ $n + n' = 1$, przeto gdy $n = 0.5$ musi być także $n' = 0.5$. Przy tych wartościach zachodzi więc równość prędkości anjonów i katjonów. Gdy $n > 0.5$ musi być $n' < 0.5$ i odwrotnie. Wystarczy więc znać wartość n aby obliczyć n' . Normalnie też podaje się w tablicach jedynie wartości (n) jako liczby Hittorfa. Liczby Hittorfa zależą oczywiście, podobnie jak prędkości u i v jonów, od koncentracji \mathcal{K} i temperatury t . Dla HCl w wodzie przy koncentracji $\mathcal{K} = 0.01 \quad 0.1 \quad 1$, czyli \mathcal{K} równow. gr. na litr wody

$n = 0.170$	0.162	0.156	(liczby Hittorfa)	zatem
$n' = 0.830$	0.838	0.844		

Widać stąd, że w roztworze HCl prędkości anjonów i katjonów różnią się bardzo znacznie (dla $\mathcal{K} = 0.01$ prędkość ruchu katjonu jest około 5 razy większa). Różne prędk.

7. Pomiar oporu elektrolitu

Ze względu na obecność SEM-cznej polaryzacji podczas elektrolizy trzeba używać przy pomiarze oporu elektrolitów prądu zmiennego lub prądu stałego komutowanego. Wtedy bowiem działanie SEM-cznej polaryzacji, wytworzonej podczas przepływu prądu w jedną stronę, zostaje zniesione działaniem SEM-cznej polaryzacji, wytworzonej podczas przepływu prądu w drugą stronę, lub wogóle SEM-czna polaryzacji nie powstanie. Do pomiaru oporu elektrolitu służy mostek Wheatstone'a rys. 167, w którym

galwanometr (normalnego układu) zastępuje słuchawka telefoniczna, a prąd stały źródła jest komutowany (zmieniany) przy pomocy t.zw. sekometru (rotującego przełącznika). Elektrolit pomieszczony jest w odpowiednim naczyniu (zwykle kształtu U) z elektrodami platynowymi, a opór jego odpowiada znanej relacji

$$R_e = \frac{R_1}{R_2} R_3$$

gdy przez CD nie płynie prąd, co poznajemy po umilknięciu głosu w słuchawce T.

Zamiast sekometru i prądu stałego

można użyć do pomiaru prądu zmiennego.

Uwaga: Należy jednak zwrócić uwagę, że pojemność (C) jaką posiada układ elektrod w elektrolicie powoduje błędy. Eliminowanie wpływu tych błędów przynależy do zakresu "Pomiarów elektr." i tu nie będziemy w nie wchodzić.*

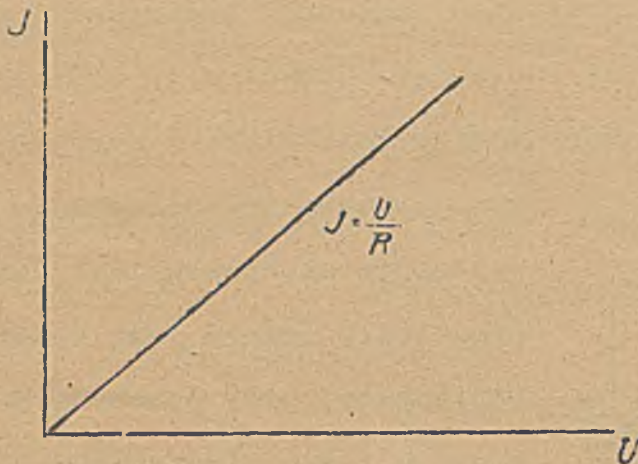
Uwzględniając wymiary słupa elektrolitu zawartego między elektrodami obliczamy z R_e ^{przewodność} oporność właściwą γ' , a z niej ewentualnie przewodność równoważnikową

$$\Lambda = \frac{\gamma'}{c}$$

*) RTZ 1927 Str. 81. Neue Messgeräte zur Schnellbestimmung der Leitfähigkeit von Flüssigkeiten.

8. Polaryzacja przy elektrolizie.

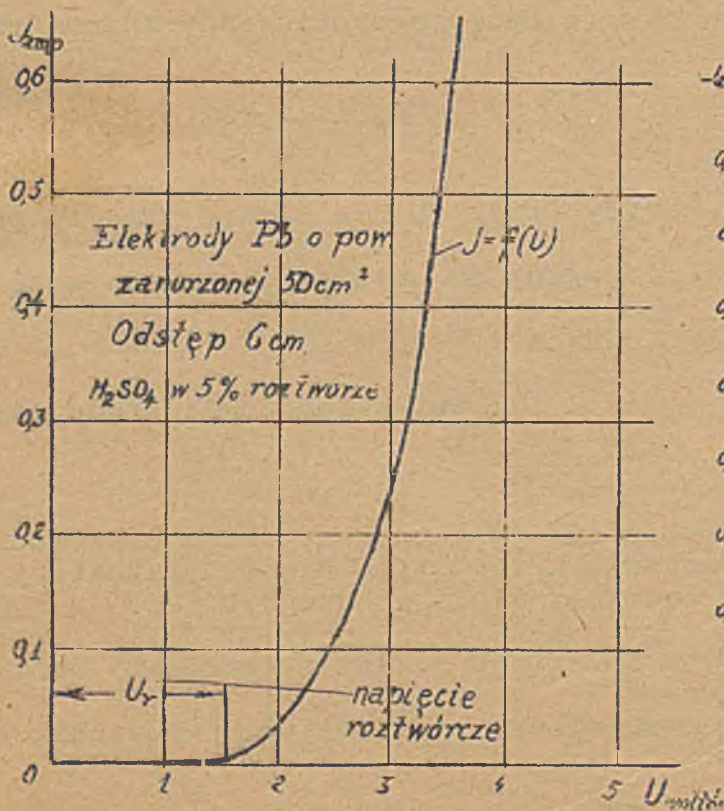
Przy $R = \text{const}$, natężenie prądu J jest liniową funkcją napięcia U na końcówkach R (Rys.168). Badając zależność J (prądu przepływającego przez elektrolit) od



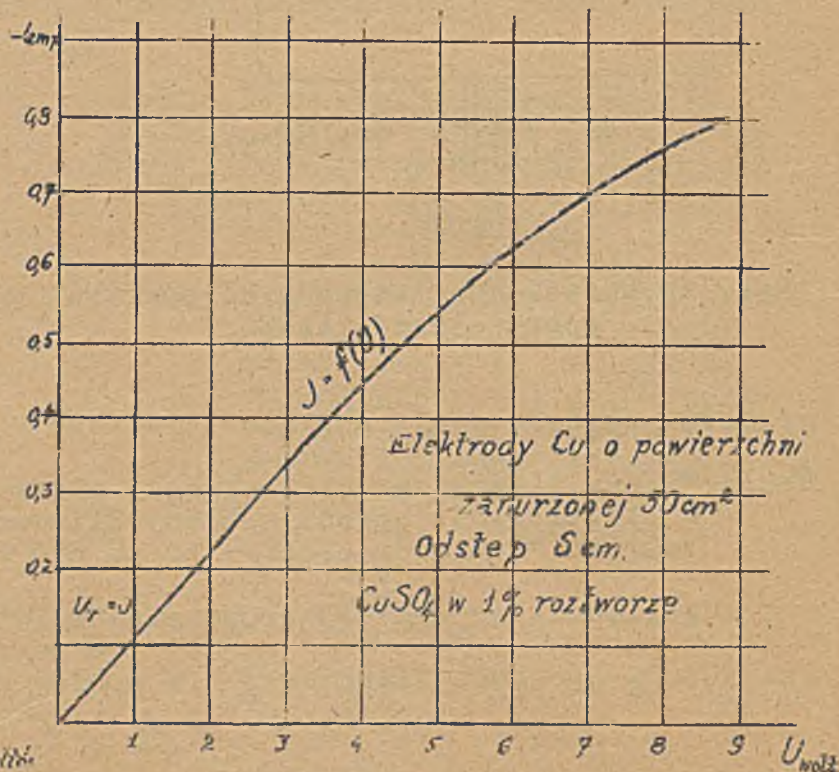
Rys.168. Zależność J od U przy $R = \text{const}$ w przewodnikach I-klasy.

U (napięcia na elektrodach doprowadzających prąd do elektrolitu) stwierdzamy inny przebieg krzywej $J = f(U)$. I tak w przypadku elektrolizowania wody zakwaszonej przez H_2SO_4 i elektrodach platynowych otrzymamy krzywą przedstawioną na rys.169. zaś przy elektrolizowaniu siarczanu miedziowego $CuSO_4$ i elektrodach miedzianych

dostaniemy krzywą przedstawioną na rys. 170.



Rys.169. Zależność J od U przy elektrolizie wody zakwaszonej



Rys.170. Zależność J od U przy elektrolizie $CuSO_4$

Elektroliza wody zakwaszonej charakteryzuje się tem, że wyraźny przepływ prądu a temsamem elektroliza rozpoczynają się dopiero po przekroczeniu pewnej minimalnej wartości napięcia, t. zw. napięcia roztwórczego U_r . Tak zachowują się wszystkie elektrolity, w których na elektrodach wydzielają^{sia} gazy podczas elektrolizy. Gazy te bowiem pokrywając przy rozpoczęciu elektrolizy elektrody wytwarzają SEM-czną skierowaną przeciw prądowi i równą napięciu roztwórczemu U_r .

Zjawisko powstawania takiej SEM-cznej przeciwnej prądowi nazywamy p o l a r y z a c j ą, a ją samą SEM-czną polaryzacją (E_p).

Elektroliza siarczanu miedzi z elektrodami miedzianymi (podczas której, jak z poprzednich ustępów wiadomo, nie powstają żadne gazy) początkowo nie wykazuje zjawiska polaryzacji. Prąd zaczyna też tu płynąć natychmiast po przekroczeniu ~~dowolnej~~ nie małej wartości napięcia U . Ten wynik jednak, że graficzny obraz funkcji $J = f(U)$ wychodzi tu jako linja zakrzywiona, można wytłumaczyć w dwa sposoby:

- 1° Zmianą oporu elektrolitu (w czasie elektrolizy).
- 2° Tworzeniem się SEM-cznej polaryzacji w czasie postępu elektrolizy.

Doświadczenia pouczają, że zachodzą oba te przypadki. Zmiany koncentracji $CuSO_4$ przy elektrodach, spowodowane rozpuszczaniem anody (zwiększenie koncentracji przy anodzie), i wydzielanie miedzi na katodzie (zmniejszanie koncentracji przy katodzie) powodują zmiany przewodności elektrolitu, a pozatem wzniesają SEM-czną polaryzację (Patrz dalej ogniwa koncentracyjne).

Ze zarówno przy elektrolizie wody zakwaszonej jak i $CuSO_4$ rzeczywiście powstaje SEM-czna polaryzacji, stwierdzamy doświadczalnie, załączając na elektrody woltomierz i przerywając prąd w obwodzie. Mimo przerwy woltomierz wskazuje wychylenie odpowiadające SEM-cznej polaryzacji czynnej w ostatnim momencie przed przerwą prądu. (Doświadczenia).

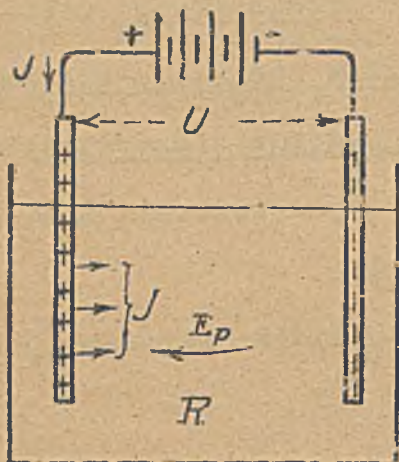
SEM-czna polaryzacji E_p równa się napięciu roztwórczemu U_r

$$E_p = U_r \dots \dots \dots (18)$$

Relacja określająca natężenie prądu w elektrolicie poddanym napięciu U na elektrodach wyraża się wzorem

$$J = \frac{U - E_p}{R} \dots \dots \dots (19)$$

który stanowi podstawowe równanie dla elektrolizy. W równaniu tem oznacza (Rys 171



Rys. 171.

U napięcie na elektrodach, E_p SEM-czną polaryzacją, R opór elektrolitu ($R = \frac{l^{cm} \gamma'}{q \text{ cm}^2}$),

a J natężenie prądu przepływającego przez elektrolit. Powyższego wyniku (ujawnienia się przy elektrolizie SEM-cznej polaryzacji, skierowanej przeciw prądowi) należało oczekiwać. Skoro bowiem oprócz przemiany energii elektrycznej na ciepło Joule'a w ilości $J^2 R \cdot t$, mamy tu jeszcze wydatek

energji elektrycznej na działania chemiczne (rozkład elektrolitu), to do napięcia JR przeciwstawiającego się prądowi płynącemu przez opór elektrolitu R , dojść musi jeszcze dalsza zapora w postaci przeciwsily EM-cznej E_p , tak wielkiej, aby w iloczynie z prądem i czasem ($E_p J \cdot t$) odpowiadała energii elektrycznej zużytej na dokonywane przemiany chemiczne (prawo zachowania energii). W ten tylko sposób bowiem zespół przewodników stykających się z sobą może czerpać energję elektryczną z obwodu i przemieniać ją na inną formę energii (patrz "Praca i moc w obwodach prądu stałego", T II, Cz. I, Str. 262).

Dla elektrolitu przez który płynie prąd J przy napięciu na elektrodach U , możemy więc napisać:

$$U \cdot J \cdot t = E_p \cdot J \cdot t + J^2 \cdot R \cdot t \dots \dots \dots (20)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energja elektryczna} \\ \text{dostarczona do} \\ \text{elektrolitu} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Energji zużytej} \\ \text{na działania} \\ \text{chemicznych} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Energji zużytej} \\ \text{na ciepło} \\ \text{Joule'a} \end{array} \right\}$$

Równanie powyższe, wynika z poprzedniej równości (19), gdy pomnożymy ją obustronnie przez $J \cdot t$.

Energja zużyta na przemiany chemiczne jest

$$W_{chem} = E_p \cdot J \cdot t = E_p \cdot Q_{\text{kulomb}}$$

Z powyższego wynika, że

$$E_p = \frac{W_{chem}(\text{dżauli})}{Q(\text{kulombów})}$$

Przyjmując - w myśl prawa zachowania energii, że cała energia zużyta na przemiany elektrochemiczne, zawarta jest w produktach otrzymanych po elektrolizie, wyznaczyć możemy W_p z ciepła reakcji chemicznej dla danego związku chemicznego.

Ciepło to podane jest w tablicach dla równoważników gramowych ($R_g = A/w$, wzór 5). Możemy przeto podstawić $\frac{1}{0.24} \cdot \text{Ciepło reakcji dla } R_g; Q = F = 96500$,

otrzymując

$$E_p = \frac{\text{Ciepło reakcji dla } R_g}{0.24 \cdot F} = \frac{C_r \text{ w kal gram}}{0.24 \cdot 96500}$$

$$E_p \approx \frac{C \text{ reakcji dla } R_g}{23000} \dots \dots \dots (21)$$

Ostatni wzór służy do obliczenia SEM-cznej polaryzacji E_p a temsamem napięcia roztwórczego U_r elektrolizy w przypadku, gdy reakcje chemiczne elektrolizy przebiegają bez wymiany ciepła.

W reakcjach przebiegających endotermicznie to jest przy pochłanianiu ciepła i egzotermicznie to jest przy wydzielaniu ciepła należy uwzględnić i te ewentualne przemiany ciepła na energję chemiczną.

Pozatem przy elektrolizie powstają zmiany koncentracji przy elektrodach, które powodują również powstanie SEM-cznej polaryzacji.

Nieuwzględniane we wzorze (21) wpływy wymiany ciepła i koncentracji zniewalają do wniosku, że praktycznie otrzymana SEM-czna polaryzacji będzie w ogólności różna od wartości obliczonej według wzoru (21). Nie będziemy tu jednak rozpatrywać tych wpływów, gdyż zajęłoby to (z objaśnieniami) zbyt wiele miejsca. (Bliższe szczegóły znaleźć można w podręcznikach elektrochemji, podanych na końcu niniejszego rozdziału).

Przykład. Ciepło reakcji dla spalania wodoru z tlenem wynosi na równoważnik gramowy tlenu ($R_{g_{\text{tlenu}}} = \frac{16}{2} = 8$ gramów) ~ 30000 kal.gram., zatem przy rozkładzie wody na wodór i tlen powstać musi SEM-czna polaryzacji

$$E_p = \frac{30000}{23000} = 1.3 \text{ V}$$

Doświadczalnie stwierdzamy jednak wiele więcej, bo około 1.67 V. Niezgodność wyników tłumaczy się tem, że oprócz rozkładu elektrolitu na H_2O mamy jeszcze w elektro

licie zmiany koncentracji i inne wpływy nie uwzględnione we wzorze (21).

Zamieszczona poniżej tablica podaje wartości SEM-cznej polaryzacji (E_p) dla niektórych używanych elektrolitów. E_p odpowiada tu minimalnemu napięciu roztwórczemu na elektrodach platynowych (Według Le Blanc'a).

Wartości SEM-cznych polaryzacji.

	E_p		E_p
H_2SO_4	1°67 V	Zn SO_4	2°35 V
HNO_3	1°69 "	Ni SO_4	2°04 "
HCl.....	1°31 "	Ni Cl_2	1°85 "
Na OH.....	1°69 "	Ag NO_3	0°7 "
KOH.....	1°67 "	Cu SO_4	0°3 "

Napięcie na elektrodach w wannie elektrolitycznej musi być większe od E_p , zatem

$$U = E_p + J.R.....(22)$$

gdzie J oznacza prąd, a R opór elektrolitu (mierzony między elektrodami).

Właściwość elektrolizy, że wydzielanie różnych metali wymaga różnych napięć rozkładowych (z powodu różnych SEM-cznych polaryzacji), wyzyskano do elektrochemicznego oczyszczania (r a f i n o w a n i a) metali, oraz przy elektrochemicznych procesach wydobywania metali z rud. Tak n.p. z mieszaniny $CuSO_4$ i $ZnSO_4$ można wydzielić samą miedź (bez cynku) stosując na elektrodach napięcie niższe od 2°35 V, gdyż cynk wydziela się dopiero powyżej 2°35 V. Powyżej 2°35 V wydziela się Cu i Zn (mosiądzowanie).

SEM-czna polaryzacji powstaje wskutek styku różnych ciał ze sobą (jak w ogniwie galwanicznym), oraz wskutek zmian koncentracji. Tę ostatnią przyczynę polaryzacji można usunąć przez ciągłe mieszanie elektrolitu (w czasie przepływu prądu). Tak n.p. wydzielanie miedzi $CuSO_4$ wymaga napięcia rozkładowego $U = E_p = 0.3$ V, przyczem E_p pochodzi tu głównie ze zmian koncentracji, gdy elektrolit $CuSO_4$ mieszany spada E_p prawie do zera. Także stosowanie elektrod wirujących ma na celu zmniejszenie SEM-cznej polaryzacji (E_p), przeszkodzenie osadzaniu się wodoru na katodzie, oraz zwiększenie gęstości prądu (pospieszna analiza).

9. Szczególna pasywność elektrod.

Elektrody wchodzące w reakcje chemiczne podczas elektrolizy nazywamy aktywnymi. Takimi są wszystkie metale gdy stanowią anodę w swojej własnej soli lub w elektrolicie, w którym taka może powstać. (Cu w roztworze Cu SO_4 lub Cu w H_2SO_4 i t.d.). Elektrody nie wchodzące w reakcje chemiczne podczas elektrolizy nazywamy pasywnymi. Takimi są metale w elektrolitach, których części składowe nie tworzą związków z metalami (Fe w roztworze NaOH lub KOH i t.d.).

Niektóre jednak metale, jak żelazo, mangan, nikiel, kobalt, wykazują w pewnych warunkach pasywność także w elektrolitach, które je normalnie rozpuszczają pod prądem. Gdy n.p. żelazo zanurzone do kwasu siarkowego stanowiło choćby przez krótki czas katodę nie ulega rozpuszczeniu gdy stanowi w tym kwasie następnie anodę. Także poprzednie zanurzenie w kwasie azotowym nadaje żelazu taką szczególną pasywność przy elektrolizie.

Zjawisko to jeszcze niezupełnie wyjaśnione - przypisujemy tworzeniu się na powierzchni elektrody związków, chroniących ją przed rozpuszczeniem. Gdy związki te posiadają duży opór omowy, wystąpi obok pasywności jeszcze t.zw. wentylowe działanie, polegające na zatamowaniu prądu płynącego w jedną stronę. Szczególnie ciekawe jest zachowanie się w tym względzie elektrod aluminiowych, o czym dalej.

10. Elektroliza soli roztopionych.

Także sole r o z t o p i o n e stają się elektrolitami t.j. przewodzą prąd i ulegają rozkładowi. Czynnikiem dysocjacyjnym jest tu temperatura. Elektroliza soli roztopionych odznacza się tem, że przy niej wydzielają się (na katodzie) nawet takie metale jak sód i potas, których otrzymanie elektrolizą roztworu wodnego wymagało specjalnych zabiegów (katoda rtęciowa). Z powodu braku wody nie występują mianowicie w elektrolizie soli roztopionych wtórne reakcje chemiczne, które jak w przypadku elektrolizy wodnego roztworu Na Cl - uniemożliwiały wydzielenie na katodzie metalu (sodu) o ile nie był z miejsca amalgamowany w rtęci.

Elektroliza soli roztopionych stosuje się głównie do wydzielania metali lekkich: magnez, wapn, sód, potas (lecz także i ceru) w tak zwanych procesach termoelektrolitycznych. Temperatura kąpieli elektrolitycznej wynosi w takich procesach

z reguły kilkaset stopni, a gęstość prądu jest znacznie większa niż roztworów wodnych. Z powodu tego zapotrzebowania prądu elektr. przy elektrolizie roztopionych soli jest znacznie większe jak w przypadkach soli roztworzonych. Mimo to procesy termoelektrochemiczne w pewnych wypadkach, jak przy produkcji metali lekkich skutecznie konkurują z procesami hydroelektrolitycznymi, a w pewnych procesach, jak wytwarzanie glinu, są wogóle bezkonkurencyjne.

Soli roztopionych używamy w piecach do hartowania (KCl temp. topl. $775^{\circ}C$, $BaCl_2$ temp. topl. $950^{\circ}C$ i t.p.), gdzie oczywiście nie chodzi o elektrolizę tylko o utrzymanie płynu w wysokiej temperaturze. Dlatego przez elektrolit służący do takich celów przepuszcza się prąd zmienny, nie powodujący elektrolizy.

Przykład zastosowania soli roztopionych na olbrzymią skalę mamy w piecach do wytapiania glinu (aluminjum), gdzie stopiony k r y o l i t , podwójna sól fluorku glinu i sodu (Al_2F_6NaFl) służy za elektrolit dla boksytu zawierającego tlenek glinu Al_2O_3 , z którego pod wpływem prądu wytapia się glin.

11. Elektroliza ciał stałych.

Przepływowi prądu przez niektóre ciała stałe, jak szkło, porcelana, niektóre siarczki i tlenki metali, towarzyszą działania chemiczne, (przepędzenie sodu w szkle sodowym ogrzanem do $300^{\circ}C$ ku katodzie, zmiany chemiczne w porcelanie, rozkład tlenków i siarczków). Zmiany chemiczne w wymienionych ciałach są nieznaczne i z reguły zachodzą dopiero w wyższych temperaturach, nie mniej jednak świadczą, że ciała te mają w całości lub w części przewodność natury elektrolitycznej, (obok ewentualnej przewodności natury metalicznej czyli bez zmian chemicznych).

Ciała, które w wyższych temperaturach ujawniają przewodność elektrochemiczną a w normalnej temperaturze są izolatorami (przewodzą tylko nieznacznie) cechuje, po osiągnięciu tych temperatur duże zmniejszenie oporności. W przypadkach gdy dane ciała stanowią izolujące części urządzeń elektrycznych (izolatory) także obniżenie oporności może ułatwić przebicie (przy wysokim napięciu) i jest w skutek tego nieporządane. W przypadku jednak n.p. palnika Nernsta, sporządzonego z tlenków toru, cyrkonu, który w normalnej temperaturze zachowuje się jak izolator, a w wyższej

temperaturze przewodzi (elektrolitycznie), obniżenie oporności (w palniku Nernsta nawet bardzo znaczne) jest porządane, bo umożliwia rozżarzenie pałeczki świecącej. Warto zaznaczyć, że w palniku Nernsta rozkładowi tlenków dokonane mu wskutek przepływu prądu towarzyszy równocześnie utlenianie (tlenem z powietrza) wskutek wysokiej temperatury pałeczki świecącej. Dlatego palniki Nernsta muszą mieć dostęp powietrza, inaczej ulegają wkrótce zniszczeniu.

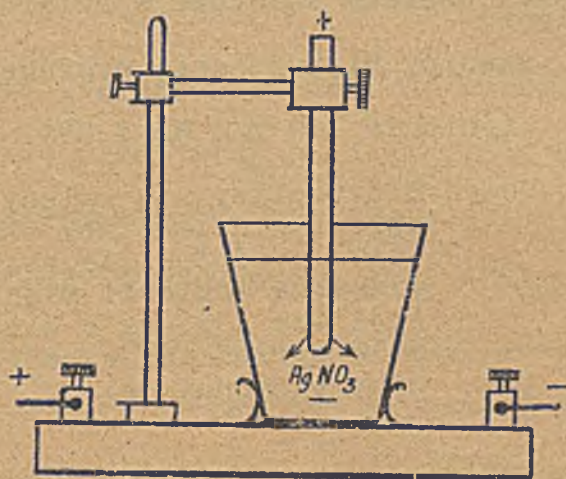
Porcelana wykazuje w temp. 10°C oporność $\xi' = 10^{18}\Omega$ w temp. 90° $\xi = 10^{12}\Omega$, w temp. 350° $\xi = 10^4\Omega$. Szkło zmniejsza oporność z $\xi' = 10^{20}\Omega$ na $\xi = 10^{13}\Omega$, gdy podgrzejemy go z 18°C na 350° .

Prawdopodobnie przewodność w temperaturze blisko 0° jest natury metalicznej w wysokiej temperaturze natomiast występuje przewodność elektrolityczna.

12. Woltametry.

Prawo Faradaya $m = k J \cdot t$ okazało się tak ścisłym i dokładnym, że można je było wziąć za podstawę jednego z najlepszych sposobów mierzenia natężenia prądu. Do tego celu służą, t.zw. w o l t a m e t r y (w ostatnich czasach nazywane także kulombometrami lub kulomometrami). W użyciu są woltametry srebrowe, miedziowe i gazowe.

Woltametr srebrowy, najdokładniejszy ze wszystkich, składa się z platynowego



Rys. 172. Woltametr srebrowy

kubka (rys. 172) napełnionego roztworem azotanu srebra ($\text{AgNO}_3, 10\%$) i służącego za katodę, oraz z anody w postaci laseczki chemicznie czystego srebra. Srebro osadza się na wewnętrznych ścianach kubka w ilości

$$m = 1.118 J \cdot t_{\text{sek}} \text{ mg}$$

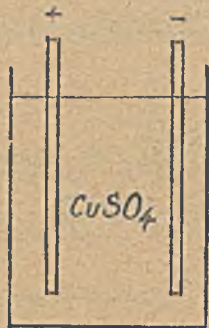
zatem

$$J = \frac{m \text{ miligr}}{1.118 \cdot t_{\text{sek}}} \text{ A} \dots\dots\dots (23)$$

Pod elektrodę srebrową podstawia się zwykle koszyczek z materiału nieprzewodzącego, celem ewentualnego pochwycenia szlamu.

Elektrolityczny równoważnik srebra służy do międzynarodowego określenia jednostki prądu A (Tom II, Część 1-sza, Str. 20). Kosztowny woltametr srebrowy zastępuje często w uboższych laboratorjach

Woltametr miedziowy (rys. 173) mniej dokładny, w którym w naczyniu szklanym



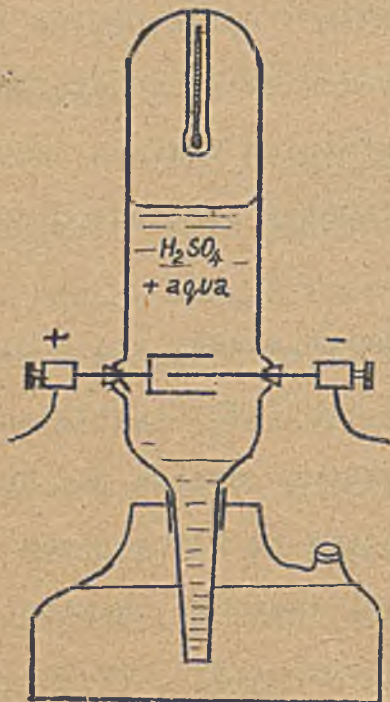
Rys. 173. Woltametr miedziowy

znajdują się dwie elektrody z miedzi elektrolitycznej w roztworze $Cu SO_4$

$$J = \frac{m \text{ miligr}}{0,3294 \cdot t \text{ sek}} A \dots\dots (24)$$

Gęstość prądu nie powinna tu przenosić $2^5 A$ na dm^2 .

Woltametr gazowy (rys 174) mniej dogodny i dokładny od poprzednich składa



Rys. 174. Woltametr gazowy.

się z naczynia szklanego z elektrodami platynowymi zanurzonemi w wodzie zakwaszonej kwasem siarkowym. Natężenie prądu J oblicza się według wzoru:

$$J = \frac{V}{0,1740 \cdot t \text{ sek}} \dots\dots\dots (25)$$

V_0 oznacza objętość wydzielonej mieszaniny piorunującej zredukowaną na ciśnienie 760 m/m Hg i $0^{\circ}C$.

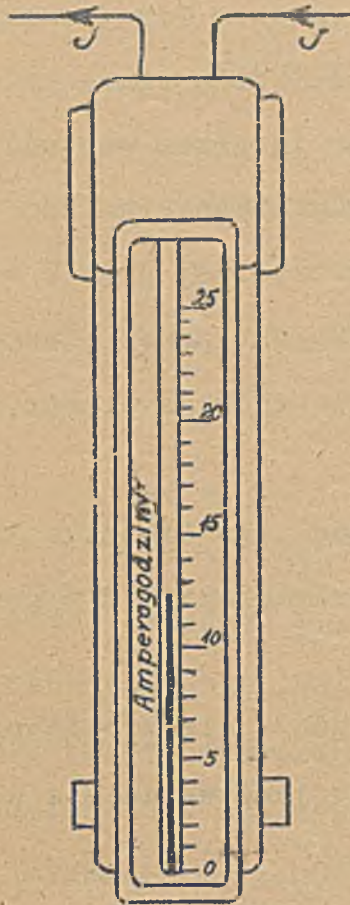
Uwaga: Elektrolizy nie należy prowadzić tak daleko aby elektrody zostały odsłonięte, bo wówczas przeskok iskierki między elektrolitem a jedną z elektrod może spowodować wybuch mieszaniny piorunującej.

13. Elektrolityczne liczniki amperogodzin.

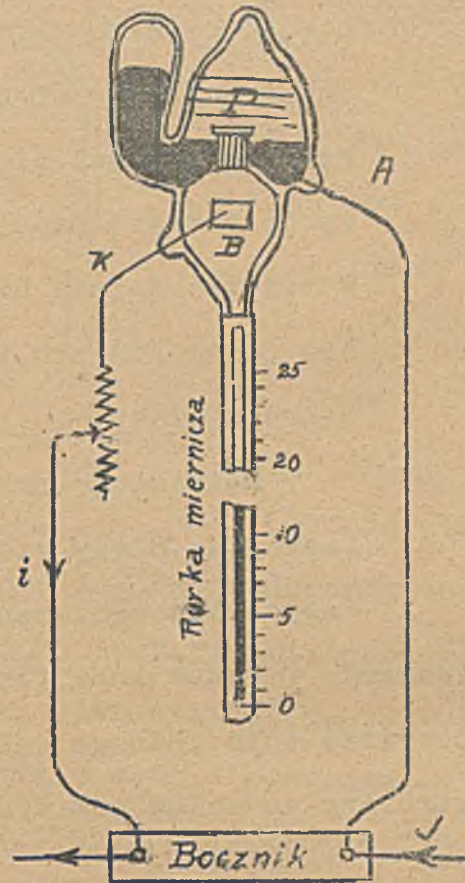
Działania elektrolityczne wyszły także do budowy liczników amperogodzin. Używany od kilkunastu lat licznik "Stia" (fabrykat firmy Schott & Gen. w Jenie i A. E. G.) zawiera roztwór wodny jodku rtęciowego z dodatkiem jodku potasu. Wydzielana

pod prądem rtęć (na katodzie) opada do rurki z podziałką, wycechowaną w Ah.

Rys.175 przedstawia licznik elektrolit. "Stia" w widoku zewnętrznym, na rys.



Rys.175. Licznik "Stia"



Rys.176. Wnętrze licznika "Stia"

176 okazane jest wnętrze przyrządu oraz układ połączeń. Licznik "Stia" składa się z bańki szklanej zawierającej rtęć jako anodę oraz blaszkę irydową B jako katodę. Odgałęzicny z bocznika prąd mierniczy (i) wydziela na katodzie B z jodku rtęciowego rtęć, która zcieka do rurki mierniczej z podziałką. Odczyty uskutecznią się jak na termometrze. Przegroda P w postaci bębena z gęsto ustawionymi pręcikami

szklanymi nie dopuszcza

do przelania się rtęci z bańki do rurki mierniczej. Ubytek rtęci w elektrolicie uzupełnia się przez rozpuszczanie (pod prądem) rtęci na anodzie, przyczem różnica ciężarów właściwych roztworu jodku rtęciowego w komorze P i B wywołuje cyrkulację elektrolitu utrzymując go w stałej koncentracji. Po zapełnieniu rurki mierniczej rtęcią, przechyla się ruchoma część licznika w ten sposób, że rtęć z rurki mierniczej ścieka z powrotem do komory P. Prąd mierniczy i wynosi tylko część ($\frac{1}{1000}$ lub mniej) prądu mierzonego J. W większych licznikach zastosowane jest nader dowcipne urządzenie lewarowe przelewające samoczynnie rtęć z górnej cienkiej rurki mierniczej do dalszej grubej rury mierniczej z chwilą, gdy górna rurka jest całkowicie zapełniona. Liczniki takie posiadają dwie skale, z których górna (na

cienkiej rurce) wskazuje jednostki a dolna (na grubszej rurce) tysiące jednostek (rys.177).



Liczniki elektrolityczne mogą zasadniczo służyć do pomiaru amperogodzin. Gdy jednak napięcie sieci U jest stałe, można skalę Ah przerobić na skalę Wh mnożąc ją przez wartość U . Przyrząd nazywa się wtedy licznikiem kWh i służy do pomiaru pracy elektrycznej przy $U = \text{const}$. W tej też formie używany jest przez elektrownie celem pomiaru zużycia energii elektr. u odbiorców prądu.

Dokładność przyrządu jako licznika Ah jest duża. Błędy nie przekraczają $\pm 2\%$ przy wszystkich obciążeniach.

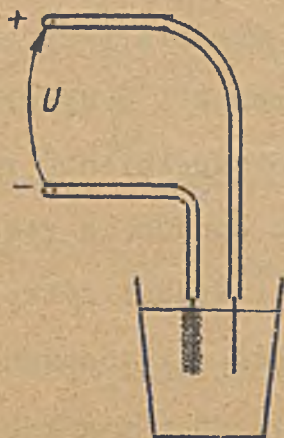
Rys.177. Licznik „Stia” z lewarem. Także inne firmy budują elektrolityczne liczniki Ah, wystarczy jednak powyższy opis jednego celem zorientowania się w tego rodzaju zastosowaniach elektrolizy do celów pomiarowych.*)

14. Elektrochemiczne wskaźniki biegunów.

W praktyce zachodzi wielokrotnie konieczność ustalenia biegunowości końcó-

wek stojących pod napięciem. Elektrochemicznie uskuteczniamy to w rozmaity sposób:

1. Badanie końcówek w szklance z wodą (rys.178).

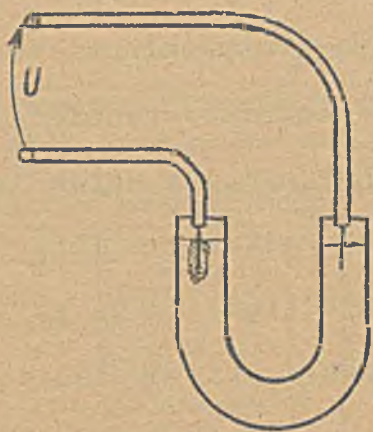


Rys.178.

Biegun ujemny poznajemy po tem, że gazuje silniej jak dodatni [wodoru wydzielę się bowiem (na katodzie) dwa razy tyle co tlenu].

*) Der Wasserstoff - Elektrolytzähler der Siemens - Schuckertwerke ETZ 1925 Str. 1299.

2. Badanie końcówek w roztworze soli kuchennej zaprawionej kroplą fenolftaleiny (C₁₄H₁₀O₄) rozтворzonej alkoholem metylowym (rys. 179)

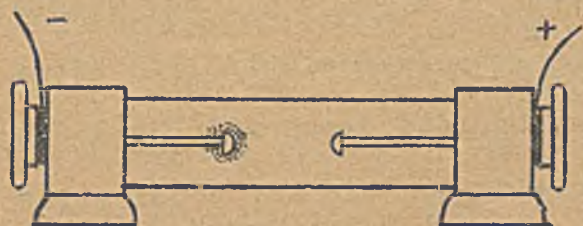
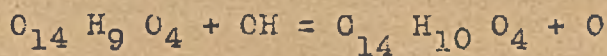


Rys. 179.

Rozczyn bezbarwny, barwi się pod prądem przy elektrodzie ujemnej na czerwono. Po wyjęciu końcówek i skłóceniu uzyskuje się odbarwienie roztworu. Zjawiska powyższe polegają na następujących działaniach elektrochemicznych. Pod działaniem prądu jony soli Na i Cl' zostają wprowadzone w ruch (Na ku katodzie, Cl ku anodzie). Anjon Cl' oddawszy nabój anodzie rozpuszcza się w wodzie - katjon Na', oddawszy

nabój katodzie, przechodzi z wodą na wodorotlenek sodowy Na(OH), który wytrąca z fenolftaleiny jeden wodór, redukując ją przy katodzie do związku C₁₄H₉O₄, który ma barwę czerwoną, w myśl równania C₁₄H₁₀O + Na(OH) = Na + C₁₄H₉O + H₂O. Wydzielony sól przechodzi z wodą z powrotem na wodorotlenek Na(OH) powodując tworzenie dalszych ilości barwnego związku C₁₄H₉O, przy katodzie. Bezbarwna przeciwnie fenolftaleina zabarwi się więc koło katody na czerwono, przyczem kolor ten rozprzestrzenia się pod prądem w kierunku ku anodzie.

Po przerwaniu prądu i skłóceniu roztworu, zawarty w nim chlor (Cl) wytrąca z wodorotlenku sodowego Na(OH) grupę OH, łącząc się z sodem z powrotem na NaCl przy równoczesnej restrykcji czerwonego związku C₁₄H₉O₄ na bezbarwny C₁₄H₁₀O₄ i wydzieleniu tlenu:



Rys. 180.

W praktyce używa się albo rurek z roztworem fenolftaleiny z solą (rys. 180), albo skrawków bibuły (białej) napojonej tym roztworem (papierki probiercze) (rys. 181).

Badane bieguny łączą się z końcówkami rurki wskaźnika fenolftaleinowego (minus czerwieni).



Rys.181

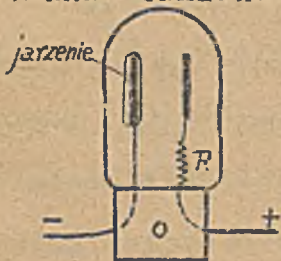
Papierek fenolftaleinowy zwilża się wodą i przykładą do niego badane druty (minus czerwieni).

Wskaźników fenolftaleinowych rurkowych można używać nawet do napięć kilkuset woltów (duży opór elektrolitów). Także zwilżonym pa-

pierkiem fenolftaleinowym można się posługiwać bez obawy przy napięciach aż do 500 V.

W użyciu są także wskaźniki z jodkiem potasu barwiące czarno przy biegunie ujemnym.

Uwaga: W ostatnich latach weszła w użycie - jako wskaźnik biegunów - lampa neonowa. Bańka szklana (rys.182) o dwu oddzielnie stojących elektrodach zawiera rozrzedzony gaz neon. Po załączeniu na napię-



Rys.182. Wskaźnik neonowy.

cie przynajmniej 110 V prądu stałego jarzy się tylko elektroda połączona z biegunem ujemnym. Neonowego wskaźnika biegunów można używać od 110 - 700 V. Celem ograniczenia prądu, lampki neonowe posiadają wbudowany (lub oddzielny) opór dodatkowy R. Z powyższego należy zapamiętać, że biegun ujemny gazuje (woda) czerwieni (fenolftaleina) i świeci (neonówka).

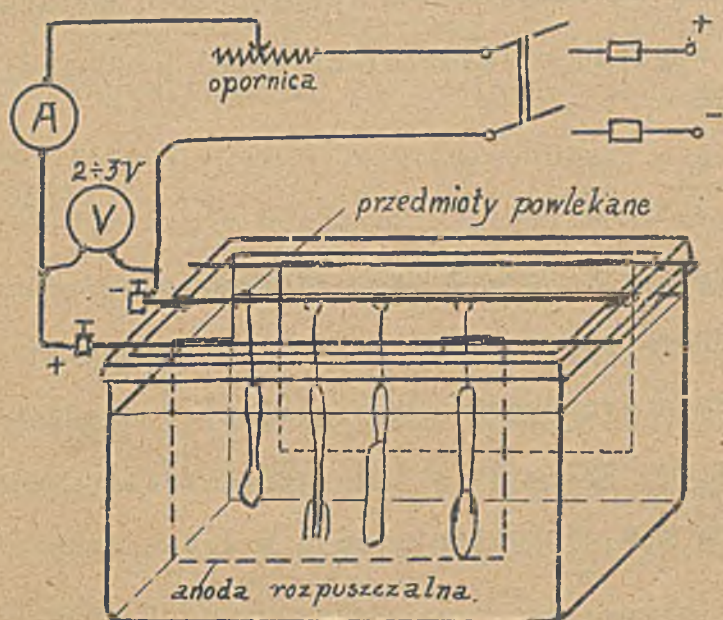
15. Galwanostegja.

(Galwaniczne powlekanie metalami).

Galwanostegją nazywamy elektrolityczne powlekanie metalami innych metali lub przedmiotów nie metalicznych. Powlekanie takie uskuteczniamy, tworząc z danego przedmiotu wannie elektrolitycznej katódę. Anodę stanowi płyta z owego metalu, którym katoda ta ma być powleczona. Jako elektrolitu używa się związków specjalnych, dających powłokę spoistą, drobnoziarnistą, dobrze przylegającą do powlekanego metalu i ewentualnie dającą się łatwo polerować.

Wanny do powlekania są to naczynia, zwykle kamionkowe (steingutowe), lecz także żelazne, emaljowane, w mniejszych rozmiarach szklane. Przedmioty przeznaczone do

powlekania, po poprzednim gruntownym oczyszczeniu mechanicznym i chemicznym oraz



Rys.183. Wanna do galwanostegji.

po odtłuszczeniu, wieszka się na drutach lub taśmach miedzianych zaczepionych na prętach miedzianych ułożonych na górnych krawędziach wanny. (rys.183). Napięcie na elektrodach wanny wynosi 2 - 3 V natężenie prądu zależy od powierzchni przedmiotów powlekanych, gęstość prądu nie przekracza 1 A/dcm^2 . Odległość przedmiotów powlekanych od anody około 10 - 15 cm. Gdy przedmiot

ma być powleczony ze wszystkich stron, stosuje się dwie anody, umieszczając je przy dwu przeciwległych ścianach wanny, a przedmioty powlekane umieszcza się w środku wanny pomiędzy anodami (rys.180). Jest to normalne urządzenie wanny do powlekania.

Do powlekania metalami trzeba stosować specjalne związki na elektrolity głównie cjanowe. Tak n.p. nie srebrzymy z pomocą azotanu srebra, gdyż daje powłokę gruboziarnistą, a miedziowanie z pomocą siarczanu miedziowego stosuje się tylko doraźnie. Duże znaczenie grają przy galwanicznym powlekanii różnego rodzaju przymieszki jak n.p. koloidów (żelatyny i innych) celem uzyskania spistości i równomiernej grubości warstwy oraz ułatwienia polerowania.

Szczególnie dobre wyniki w galwanotechnice dają dodatki soli cjanowych, używane dziś prawie we wszystkich kąpielach galwanotechnicznych.

Przyrządzenie elektrolitu podlega specjalnym przepisom, nie wystarcza sama recepta z wyszczególnieniem składu związków (soli) które mają być użyte. Obok teorii, którą czerpie galwanotechnika z elektrochemji, bardzo dużą rolę odgrywa tu praktyka (doświadczenia), jak wogóle w całym przemyśle elektrochemicznym. Z teoretycznej, podług prawa Faradaya obliczonej masy wydzielonego metalu $m = k \cdot J \cdot t$

otrzymuje się na katodzie rzeczywiście tylko część z powodu procesów ubocznych, zachodzących w elektrolitach, które z reguły są kompleksami różnych soli. Wyrażamy to podając η (sprawność) elektrolizy ze względu na wydzielany metal w odniesieniu do przepędzonych przez elektrolit Ah.

$$\eta = \frac{m \text{ uzyskane w czasie } t}{k \cdot Q} = \frac{m}{k \cdot J \cdot t} \dots \dots \dots (26)$$

m oznacza metal nałożony na katodzie w czasie t, Q = J t przy stałym natężeniu prądu J ilość amperogodzin (Ah) przepędzonych przez elektrolit, k równoważnik elektrochem. wydzielanego metalu. W niektórych wypadkach (miedziowanie) dochodzi η zaledwie do 0.7 czyli na katodzie otrzymujemy tylko 70 % tej ilości metalu (miedzi) jaka wypada teoretycznie z obliczenia m w odniesieniu do Q = J.t.

Miedziowanie.

Doraźnie, małe przedmioty można powlekać miedzią, stosując jako elektrolit roztwór siarczanu miedziowego Cu SO₄ w wodzie. W przemyśle stosuje się elektrolity złożone z kilku soli. Z wielu zachwalanych recept wybierzemy tylko jedną, wypróbowaną w przemyśle.

Skład kąpieli miedziowej.

Woda.....	1 litr
Węglan sodu (soda).....	20 g
Kwaśny siarczyn sodowy.....	20 g
Octan miedzi.	20 g
Cjanek potasu (100 % -towy).....	20 g
Napięcie na elektrodach przy odstępnie 15 cm.....	2.9 V
Gęstość prądu.....	0.3 A/dm ²
Temperatura kąpieli.....	15 - 20°C
Koncentracja.....	7° Be
Oporność właściwa (ρ').....	1.94 /cm/cm ²
Spółczynnik temperatury	0.019
w odniesieniu do przepędzonych do Ah.....	0.71
Grubość warstwy miedzianej w jednej godz. przy podanej gęstości prądu.....	0.00565 m/m

Przygotowanie kąpieli. Zależnie od wielkości wanny elektrolitycznej obliczamy ilości składników według powyższej recepty. Połowę wody przeznaczoną do sporządzania kąpieli lejemy na zimno do wanny. Węglan sodu (sodę) rozpuszcza się w 7-krotnej ilości wody o 50°C (mieszając) i wlewa do wanny. Kwaśny siarczyn sodowy rozpuszcza się w 8-krotnej ilości wody o 50° i wlewa do wanny w takiej ilości aż mieszanina roztworu węglanu sodu i siarczynu sodowego przestanie się burzyć. Octar miedzi rozpuszcza się w 10-krotnej ilości g o t u j ą c e j się wody (silnie mieszając) i wlewa do wanny. Cjanku sodu dodaje się wprost do wanny i miesza tak długo aż niebieskawa albo zielonkawa dotąd barwa roztworu wyklaruje się na bezbarwną względnie żółtawą. Wtedy kąpiel do miedziowania jest gotową. Gdy po dodaniu cjar ku sodu i intensywnym mieszaniu kąpiel zachowuje zabarwienie niebieskawe, względnie zielonkawe, należy dodać jeszcze cjanku. (Użyty mógł być zwietrzały). Jako anód używa się blach z czystej (najlepiej elektrolitycznej) miedzi. Żmudne sporządzanie kąpieli elektrolitycznej zastępują fabryki, dostarczające preparatów do celów galwanotechnicznych, gotowymi t. zw. solami podwójnymi. Sól taką rozpuszcza się wprost w wannie, otrzymując gotową kąpiel. Skład takich soli jest różny i są mniej wartościowe, dzięki temu, że dostawcy nie podają z reguły składu preparatu, tylko jego nazwę.

Niklowanie.

Do niklowania używa się przeważnie siarczanu niklu z dodatkiem siarczanu amonowego celem zwiększenia przewodności kąpieli i uzyskania trwałej (nie łuszczącej się) powłoki niklu. Zamiast siarczanu amonowego można wziąć chlorek amonowy w kąpielach do niklowania metali (miedzi, cynku, mosiądzu i różnych innych stopów metali).

Skład kąpieli do niklowania żelaza i stali.

Woda.....	1 l
Siarczan niklu.....	50 g
Siarczan amonowy (NH ₄)SO ₄	25 g
Napięcie na elektrodach przy odstępnie 15 cm.....	3,5 v

Gęstość prądu.....	0'3 A/dm ²
Temperatura kąpielii.....	15 ÷ 20°C
Koncentracja.....	6 1/2° Be
Oporność właściwa ρ'	2'46 Ω /cm/cm ²
Spółczynnik temperatury α	-0'0176
η w odniesieniu do przepędzonych Ah.....	91'5 %
Grubość warstwy niklowej w 1 godz.....	0'0034 m/m

Kąpiel przyrządza się wprost przez rozpuszczenie siarczanu niklowo - amonowego (75 g na litr wody) w zagotowanej wodzie. Niekiedy dodaje się jeszcze (5 g na litr wody) kwasu cytrynowego. Przy niklowaniu trzeba zachować pewne ostrożności. Naprzykład należy naprzód załączyć elektrody na źródło prądu a następnie wpuszczać je do wanny, dopuszczając początkowo większą gęstość prądu, a następnie po paru minutach obniżając ją do normalnej. Jako anód należy używać lanych i kutych blach niklowych. Przedmioty okrągłe należy obracać.

Skład kąpielii do niklowania metali.

Woda.....	1 litr
Siarczanu niklu.....	50 g
Chlorku amonowego.....	25 g
Napięcie na elektrodach przy odstępnie 15 cm.....	2'3 V
Gęstość prądu.....	0'5 A/dm ²
Temperatura kąpielii.....	15 ÷ 20°C
Koncentracja.....	5° Be
Oporność właściwa ρ'	1'76 Ω /cm/cm ²
Spółczynnik temperatury.....	-0'025
η w odniesieniu do przepędzonych Ah.....	0'955
Grubość warstwy niklowej w 1 godz.....	0'0059 m/m

Poza podanemi wyżej kąpieliami do niklowania używanych jest jeszcze wiele innych, różniących się głównie dodatkami, jak kwasu borowego, cytrynowego i t.p.

Ponieważ sole niklowe są dość trudno rozpuszczalne w wodzie zimnej, należy je rozpuszczać w wodzie o temperaturze około 50°C. Niklowanie w tej temperaturze jest korzystniejsze jak w temp. około 20°C. Dobra kąpiel niklowa nie powinna barwić papierków lakmusowych (niebieskich i czerwonych)

Srebrzenie.

Srebrzenie uskutecznia się najlepiej cjankiem srebra, dobre wyniki daje jednakże także srebrzenie chlorkiem srebra z dodatkiem cjanku potasu. Należy używać jest srebrzenie azotanem srebra z dodatkiem mleczanu amonu i amoniaku.

Skład kąpeli z cjankiem srebra.

Woda.....	1 litr
Cjanek srebra.....	25 g
Cjanek potasu (~100 %-towy).....	27 g
Napięcie na elektrodach przy odstępnie 15 cm.....	1.3 V
Gęstość prądu.....	0.43 A/dm ²
Temperatura kąpeli.....	15 ÷ 20°C
Koncentracja.....	4 3/4° Be
Oporność właściwa (ρ').....	2.88 Ω /cm/cm ²
Spółczynnik temperatury (α).....	-0.0267
η w odniesieniu do przepędzonych Ah.....	0.99
Grubość warstwy srebrnej w 1 godz.....	0.0114 m/m

Kąpiel przyrządza się rozpuszczając osobno cjanek srebra i cjanek potasu i następnie zlewając oba płyny razem. Na anody używa się blach z czystego srebra.

Skład kąpeli z chlorkiem srebra.

Woda	1 litr
Chlorek srebra.....	10 g
Cjanek potasu (~100 %-towy).....	20 g
Napięcie na elektrodach.....	1.5 V
Gęstość prądu.....	0.3 A/dm ²
Temperatura kąpeli.....	15 ÷ 20°C

Koncentracja.....	2 1/2° Be
Oporność właściwa ζ'	3°5 /cm/cm ²
Spółczynnik temperatury (α).....	-0°035
η w odniesieniu do przepędzonych Ah.....	0°99
Grubość warstwy w 1 godzinie.....	0°0115 m/m

Srebrzenie niektórych metali jak cynku, żelaza, stali wymaga poprzedniego miedziowania.

Złocenie.

Złocenie uskutecznia się wyłącznie cjankiem złota. Złoto wprowadza się do kąpieli w postaci chlorku srebra (Au Cl₂). Otrzymuje się go w tej formie, działając na czyste złoto wodą królewską. (1 część HNO₃, 2 do 3 części HCl). Z powodu wysokiej ceny złota stosuje się kąpiele ubogie w złoto (około 0°3 ± 1 % zawartości złota). Utrzymywanie temperatury kąpieli w 50°C ułatwia wydzielenie srebra i zmniejsza opór (α).

Skład kąpieli złotej.

Woda.....	1 litr
Chlorku złota.....	1°5 g
Cjanku potasu.....	1 g
Napięcie na elektrodach przy odstępnie 15 cm.....	1°8 V
Gęstość prądu.....	0°1 A/dm ²
Temperatura kąpieli (kąpiel ogrzewana !).....	<u>50°C</u>
Koncentracja.....	4° Be
Opór właściwy (ζ').....	2°35 Ω /cm/cm ²
Spółczynnik temperatury (α).....	-0°0136
η w odniesieniu do przepędzonych Ah.....	0°95
Grubość warstwy na 1 godz.....	0°00184 m/m
Anody z czystego złota	

Powlekanie innymi metalami.

Elektrolitycznie można powlekać także, cyną, cynkiem, ołowiem, kobaltem, żelazem,

mosiądzem, bronzem, platyną, palladem, antymonem i t.d.

Szczególne trudności następuje galwaniczne powlekanie metalami glinu z powodu łatwego oksydowania tego metalu na powierzchni, wskutek czego trudno uzyskać czystą powierzchnię tego metalu.

Powlekanie metalami bez prądu.

Wiadomo, że żelazo lub cynk pokrywają się miedzią, gdy je zanurzymy w roztworze siarczanu miedziowego (Cu SO_4). Podobnie można uzyskać powleczenie tych metali srebrem, złotem, przez zanurzenie w roztwór soli tychże. Można w ten sposób utrzymać jednak tylko bardzo cienkie powłoki metalowe.

Powlekanie metalami polega tu na t.zw. zjawisku *r u g o w a n i a* jonów. Obowiązuje mianowicie zasada, że metale ustawione w szereg napięciowy:

Magnez, glin, mangan, cynk, chrom, kadm, żelazo, kobalt, nikiel, cyna, ołów, miedź, arsen, bizmut, antymon, rtęć, srebro, pallad, platyna, złoto,

doznają rugowania ze swych soli przez każdy metal poprzedzający. Żelazo ruguje więc miedź i jest rugowane przez cynk, cynk jest rugowany przez magnez i t.d.

Powlekanie przy pomocy prądu wytworzonego w kąpielu.

Powlekanie można wreszcie uskutecznić, wstawiając do kąpielu obok powlekanego metalu drugi metal stojący przed nim w szeregu napięciowym i łącząc oba metalicznie z sobą. Wówczas w elektrolizie płynie prąd od metalu poprzedzającego ku następującemu (w szeregu napięciowym) i osadza na nim metal zawarty w kąpielu. Przeważnie posługujemy się przy takiej samoczynnej galwanostegji cynkiem, gdyż ten stoi prawie na samym początku szeregu napięciowego. Tak n.p. złocenie można uskutecznić wstawiając do kąpielu złotej (poprzednio podanej) przedmiot srebrny oraz cynk i łącząc cynk z owym przedmiotem drutem miedzianym (zewnątrz elektrolitu). Podobnie można uskutecznić srebrzenie. Metoda ta daje jednak bardzo cienkie powłoki metalowe.

Powlekanie z pomocą elektrolizy soli roztopionych.

Powlekanie można uskutecznić także z pomocą elektrolizy soli roztopionych. Jeżeli temperatura kąpielu jest równa temp. topności nakładanego metalu, można

uzyskać stopy powierzchniowe tego metalu z nakładanym.

Doświadczalnie stwierdzono, że także podgrzewanie kąpeli wodnych daje przy powlekaniu trwalsze powłoki metaliczne, dzięki częściowemu tworzeniu się stopów powierzchniowych metali łatwo topliwych (n.p. cyny na cynku).

Polerowanie przedmiotów powleczonych elektrolitycznie.

Normalnie otrzymuje się przy powlekaniu powierzchnie matowe, które następnie trzeba polerować mechanicznie. Kąpiele dobiera się tak, aby polerowanie dawało się uskutecznić łatwo i dawało ładnie błyszczące powierzchnie. Dodatek koloidów (n.p. żelatyny) do kąpeli ułatwia polerowanie i przyczynia się do uzyskania równomiernej warstwy metalu powlekanego.

16. Galwanoplastyka.

Galwanoplastyką nazywamy elektrolityczne nakładanie metalu celem otrzymania odbitki przedmiotu powlekanego. Odbijany przedmiot musi być przewodnikiem (gutaperka, gips, wosk i t.p.) i wtedy trzeba powlekaną powierzchnię pokryć bardzo drobnym proszkiem grafitowym. Nakładanym metalem jest zwykle miedź, jakkolwiek można do tego celu użyć oczywiście i innych metali: srebro, złoto, platyna, nikiel, żelazo). Przy wykonaniu odbitek miedzianych (co jest najprostsze), używa się siarczanu miedziowego z dodatkiem czystego kwasu siarkowego, celem uzyskania spoiwości, a przez to wytrzymałości kopji. Jako anód używa się oczywiście odnośnego metalu (więc najczęściej miedzi), w czasie elektrolizy należy elektrolit mieszać celem wyrównania koncentracji. Przy galwanoplastyce można dopuszczać większe gęstości prądu ($G = 1.3 \text{ A/dm}^2$ w 20% $\text{CuSO}_4 + 3\% \text{H}_2\text{SO}_4$ przy zwykłych odbitkach, $G = 0.7 \text{ A/dcm}^2$ przy szczególnie delikatnych odbitkach).

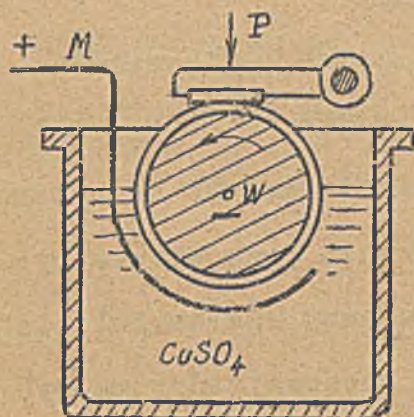
Galwanoplastyki używa się do kopjowania artystycznych wyrobów (medali) płyt do druku banknotów i t.p., a w technice do wyrobu rur bez szwu, a nawet naczyń metalowych.

Sporządzanie odbitek wymaga przygotowania naprzód negatywu (z wosku, gutaperki lub gipsu), którego powierzchnię pokrywa się przewodzącą powłoką (grafit) i otacza drutem miedzianym, połączonym z doprowadzeniem prądu. Tak spreparowany negatyw

(n.p.medalu) służy za katodę w wannie elektrolitycznej.

Elmore patentował galwanoplastyczną fabrykację rur miedzianych, blach z miedzi elektrolitycznej i naczyń.

Zasada takiej fabrykacji polega na galwanicznym osadzaniu metali (miedzi) na obracającym się walcu metalowym, który stanowi katodę (rys.184). Celem uzyskania



Rys.184.

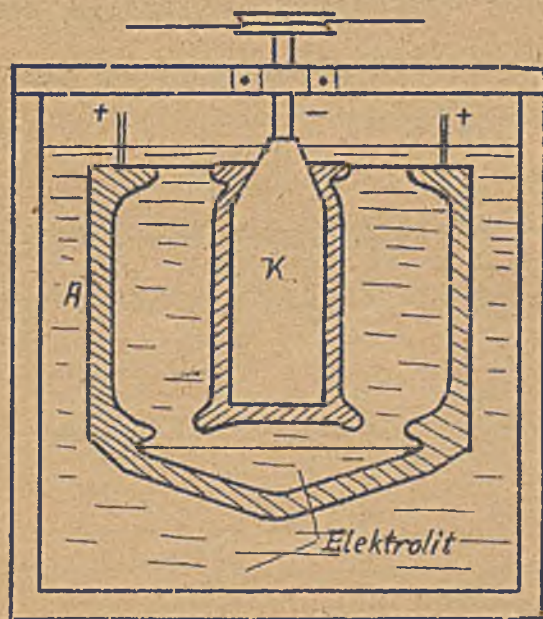
spoistości i wytrzymałości stosuje się równoczesne polerowanie powierzchni nakładanego metalu (miedzi), agatem. Na dźwigni (P), przesuwanej z pomocą śruby wzdłuż cylindra umocowanego agat, naciska na utworzoną powierzchnię Cu polerując kolejno coraz to inne miejsca rury. Metalowy walec (W) stanowi katodę. Jako anoda służy blacha miedziana (M) zagięta od spodu w okół walca, celem uzyskania równomiernego powlekania miedzią. Po uzyskaniu odpowiedniej grubości,

zdejmuje się dźwignię z agatem, a zakłada wałek, którym rozwałcowuje się nieco wytworzoną galwanicznie rurę miedzianą tak, aby ją można było łatwo zdjąć z walca (dużego).

Wytrzymałość tak sporządzonych rur miedzianych (od 50 do 1600 m/m średnicy)

dochodzi do 30 a nawet 40 kg/m/m², czyli osiąga cyfry wytrzymałości żelaza.

Rozcinając rury miedziane (płużnie) otrzymamy blachy z miedzi elektrolitycznej.



Rys.185.

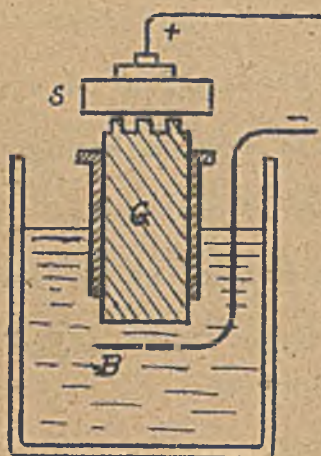
Rys.185 przedstawia zasadę fabrykacji naczyń metalowych na drodze galwanicznej (System Elmore). Rdzeń z metalu łatwotopliwego K stanowi katodę. Anoda A ma występy, celem uzyska-

nia grubszych brzegów i spodu naczynia. Katoda obraca się, przez co uzyskuje się jednostajną powłokę. Rdzeń K usuwa się przez wytopienie. Ciekawą nowością w galwanostegji jest zastosowanie elektrolizy związków żelaza do wyrobu rur żelaznych. Fabrykowane w ten sposób rury żelazne o długości do 4 m, średnicy do 200 m/m i grubości do 7 m/m znoszą ciśnienie do 60 atm. (Revue de Metallurgie 1923. Str. 434).

Elektrolityczne nagryzanie metali.

Otoczając anodę powłoką izolującą z pozostawionymi wolnymi miejscami według dowolnego rysunku możemy ją w owych miejscach wytrawić prądem.

R i e d e r opatentował galwaniczną metodę wytrawiania matryc do sztańc.



Fys. 166.

Zasadę takiego urządzenia przedstawia rys. 166. Blok gipsowy (G) zanurzony w elektrolicie posiada u góry wypukły rysunek, który ma być wytrawiony w stalowej blasce S. Blachę tę kładziemy na blok i łączymy z dodatnim biegunem źródła prądu o napięciu około 12 V. Ujemną elektrodę stanowi blacha B wygięta tuż pod blok gipsowy. Po założeniu prądu, blok gipsowy "wrzyna" się w blachę stalową, dzięki temu, że

nasiąka elektrolitem, który rozpuszcza anodę w miejscach styku z anodą, czyli z gipsem.

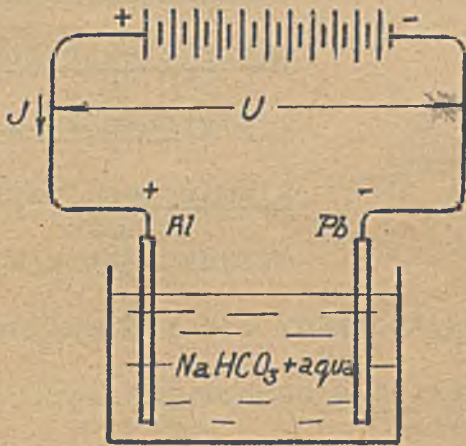
Z innych zastosowań elektrolizy do celów praktycznych należałoby wspomnieć o wprowadzaniu lekarstw do organizmu na drodze elektrycznej. (Bulletin Soc. Franc. Electriciens, Październik 1926).

Próbowano z powodzeniem zastosować elektrolizę do osadzania kauczuku na rdzeniach metalowych (trzonki izolacyjne i t.p.)

17. Wentyle (prostowniki) i przerywacze elektrolityczne.

Gdy na jednej z elektrod (lub na obu) utworzą się podczas elektrolizy związki o wysokim oporze omowym, prąd płynący przez elektrolit doznaje zatamowania, względnie wydatnego zmniejszenia. Szczególnie ciekawe zachowanie wykazuje glin (aluminium), gdyż wstawiony do elektrolitu jako anoda nie przepuszcza prądu nawet przy napięciu 220 V.

Aluminjowy wentyl elektrolityczny składa się z naczynia wypełnionego 7 % - owym roztworem kwaśnego węgla sodowego NaHCO_3 , elektrody aluminjowej (anoda) i elektrody żelaznej, ołowiowej, lub węglowej (katoda) (rys.187). Po połączeniu elek-

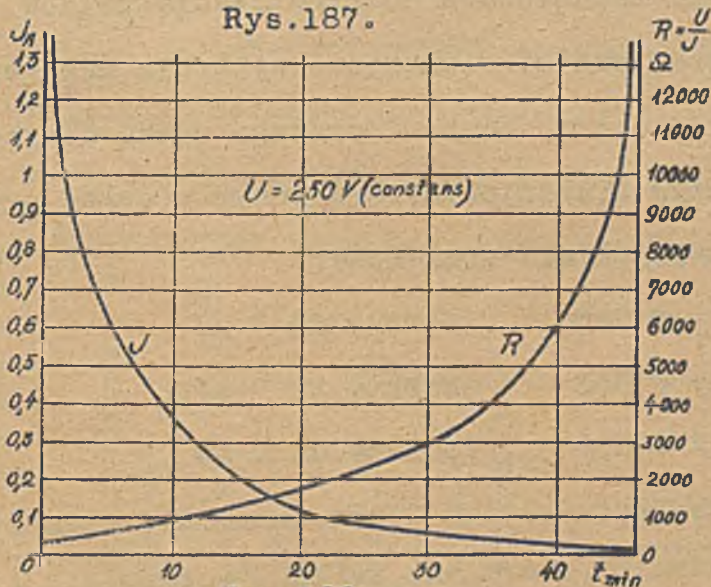


trody aluminjowej z dodatnim biegunem, a elektrody ołowiowej z ujemnym biegunem źródła prądu stałego o napięciu około 250 V obserwujemy (po chwilowym uderzeniu prądu przy zamknięciu) szybkie zmniejszanie się natężenia J , aż do wartości rzędu miliamperów. Proces ten nazywamy f o r m o w a n i e m elektrody aluminjo-

wej. Towarzyszy mu mianowicie tworzenie się na anodzie aluminjowej warstewki tlenku Al_2O_3 , mającego cechy izolatora.

Przebieg formowania uwidacznia zamieszczony obok wykres (rys.188), uwydatnia on szybkie zanikanie prądu (J) wywołane powiększaniem się oporności warstwy tlenku Al_2O_3 (krzywa oporu wewnętrznego $R = U/J$).

Rys.187.

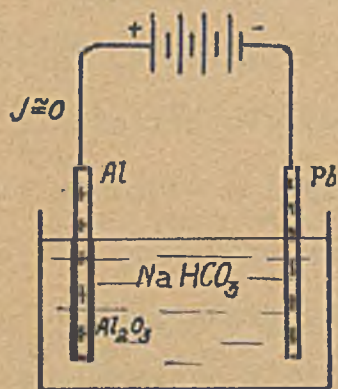


Rys.188.

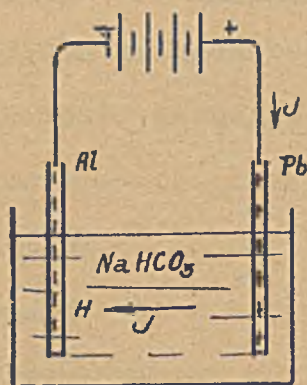
Uwaga 1. Celem ograniczenia uderzenia prądu przy formowaniu anody Al należy włączyć opór w koło prądu.

Uwaga 2. Formowanie musi się odbywać przynajmniej przy takim napięciu, na jakim ma działać Al jako wentyl.

Uformowana płyta Al (pokryta tlenkiem Al_2O_3) nie przepuszcza prądu gdy jest anodą (rys.189), natomiast nie tamuje zupełnie prądu gdy jest katodą (rys.190).



Rys.189.



Rys.190.

Pochodzi to stąd, że w przypadku, gdy Al jest katodą w kierunku prądu idą jony wodoru, które odtleniają płytę aluminjową. Prąd może więc płynąć wewnątrz elektrolitu tylko w kierunku ku elektrodzie aluminjowej, czyli gdy aluminjum jest k a t o d ą -

w przeciwną stronę zamyka mu drogę tlenek Al_2O_3 , tworzący się pod wpływem tlenu powstającego podczas elektrolizy. Aluminjowa elektroda zachowuje się tu niejako jak wentyl x).

Zjawisko to starano się wykorzystać technicznie do prostowania prądów zmiennych (Graetz, Pollak). Niestety jednak prostowniki aluminjowe wykazują małą sprawność (η około 0.7), pogarszającą się jeszcze w czasie dłuższego ruchu. Günther - Schulze ^{xx)} stwierdził n.p. w prostowniku aluminjowym, załączonym w obwód prądu zmiennego o napięciu skutecznym 60 V następujące sprawności:

- | | | |
|--------------------------|----------------|------------------|
| 1. Po upływie 20 minut | $\eta = 0.743$ | (Straty 25.7 %), |
| 2. Po jednodniowym ruchu | $\eta = 0.703$ | (Straty 29.7 %), |
| 3. Po dwudniowym ruchu | $\eta = 0.538$ | (Straty 46.2 %). |

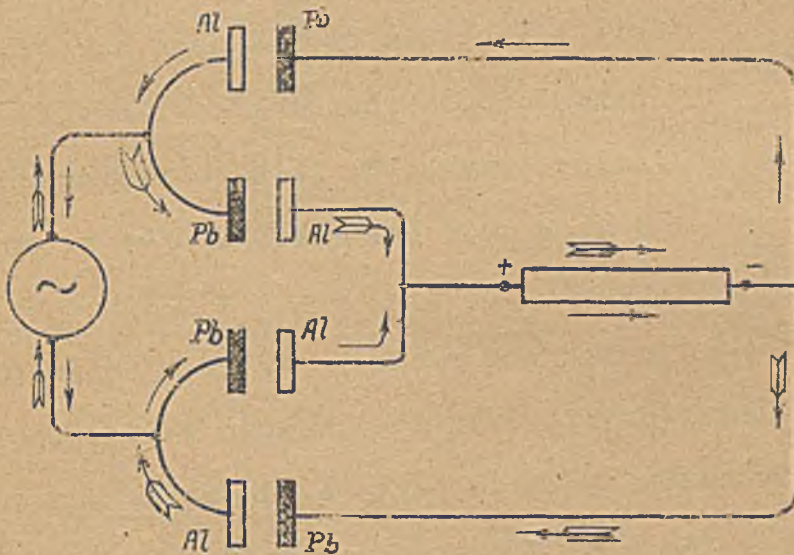
Pogarszanie się sprawności (η) wywołane jest dalszym formowaniem się elektrody

x) Warto zapamiętać, że biegun ujemny „gotuje”, czerwieni, świeci (wskaźniki) i przepuszcza prąd (aluminjum).

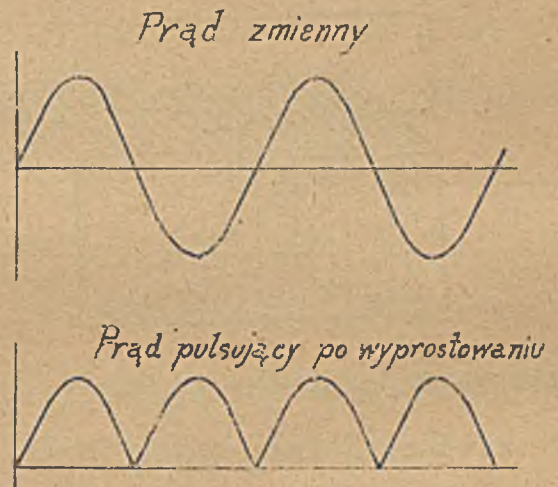
xx) Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 1921, Str. 17, 356.

aluminjowej (zwiększanie się grubości warstewki Al_2O_3) z biegiem czasu (przy ciągłym ruchu). Z tego powodu prostownik aluminjowy nie nadaje się do ruchu ciągłego Pozostawiony zaś beczynnie, traci po pewnym czasie warstewkę Al_2O_3 i musi być ponownie formowany.

Układ Graetza, stosowany przy prostowaniu prądu zmiennego celem wykorzystania obu połówek krzywej prądu okazuje rys.191. Krzywą prądu zmiennego przed wyprostowaniem i po wyprostowaniu okazuje rys.192. Układ taki złożony z 4-rech prostowników aluminjowych można stosować aż do 250 V. Przy wyższych napięciach trzeba łączyć po kilka prostowników w szereg.



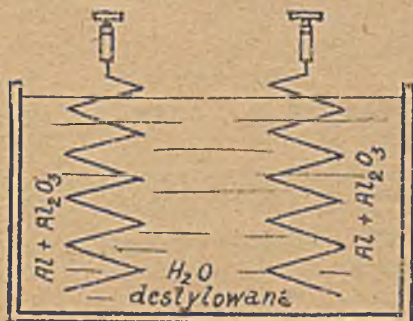
Rys.191. Układ Graetza.



Rys.192.

Przy zastosowaniu wentyla aluminjowego jako prostownika w obwodach prądów zmiennych, stwierdzono że wykazuje on wybitne własności kondensatora. Wykorzystano to do budowy aluminjowych kondensatorów elektrolitycznych.

Kondensator elektrolityczny aluminjowy składa się z dwu elektrod aluminjo-



Rys.193.

wych uformowanych i zanurzonych w destylowanej wodzie (Kondensator Grissona, rys.193).

Z powodu tego, że na obu płytach znajduje się warstewka Al_2O_3 , prąd nie może płynąć ani w jedną, ani w drugą stronę.

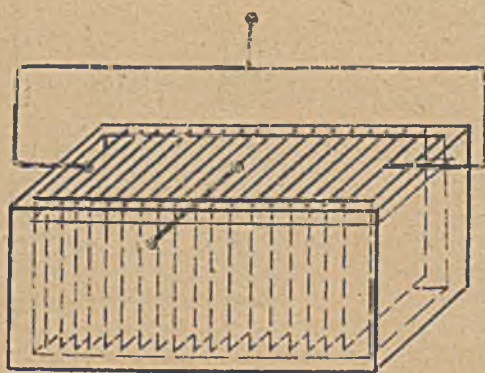
Warstewki Al_2O_3 tworzą jednak dielektry-

ki ułożone między przewodnikami Al i H_2O (destylowana woda ma dużą oporność).
Mały taki kondensator elektrolityczny, nadający się do załączenia na 110 V (prąd
zmienny) posiada pojemność około 500 μ F.

Kondensatory elektrolityczne znalazły zastosowanie także jako zabezpiecze-
nia przeciw przepięciom w urządzeniach na wysokie napięcie (w sieciach prądów zmien-
nych patrz tom III „Działania prądów zmiennych”).

Kondensator elektrolityczny żelazny (rys.194).

Także żelazo można zastosować do budowy kondensatora elektrolitycznego. Naj-



prostszy taki kondensator składa
się z naczynia drewnianego, w którym
ustawione są równoległe blachy ze-
lazne (zwykle 31 sztuk o wymiarach
8 x 12 cm, w odstępach 3 mm) w ten
sposób, że dają s z c z e l n e
p r z e g r o d y względem ścian na-

Rys.194. Kondensator elektrolityczny żelazny {czynia (rys.194). Całość wypełniona
jest roztworem sody. Jedna końcówka doprowadzona jest do płyty środkowej, druga do
obu płyt skrajnych. Kondensatorów takich używa się do rozruchu jednofazowych moto-
rów indukcyjnych, wykonanych z fazą pomocniczą (patrz tom IV. Maszyny prądu zmienn-
nego). W kondensatorach elektrolitycznych żelaznych wyzyskane jest zjawisko p a -
s y w n o ś c i elektrolitycznej żelaza.

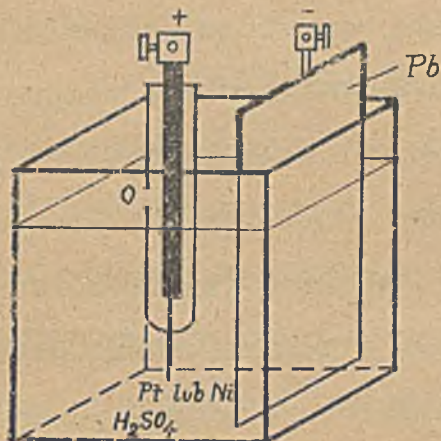
Na powierzchni żelaza tworzą się tlenki, o analogicznych właściwościach elek-
trycznych, jak tlenki glinu, jakkolwiek o wiele mniejszym oporze, stąd konieczność
stosowania wielu blach ułożonych w elektrolicie szeregowo.

Wentylowe zachowanie się blach żelaznych w elektrolicie z roztworu sody, jest
nieporządane w wodnych rozrusznikach żelaznych. Powoduje bowiem znaczne zwiększe-
nie oporu między blachami tych rozruszników, a tem samem nieprawidłowy rozruch mo-
torów.

Przerywacz elektrolityczny Wehnelta.

Do wentyli elektrolitycznych zaliczyć należy także przerywacz Wehnelta (używany przy induktorach), jakkolwiek przebieg zjawisk towarzyszących w pracy takiego przerywacza jest zgoła odmienny niż wentyla aluminiowego.

Przerywacz Wehnelta składa się z pałeczki platynowej lub niklowej zanurzo-



Rys. 195. Przerywacz Wehnelta.

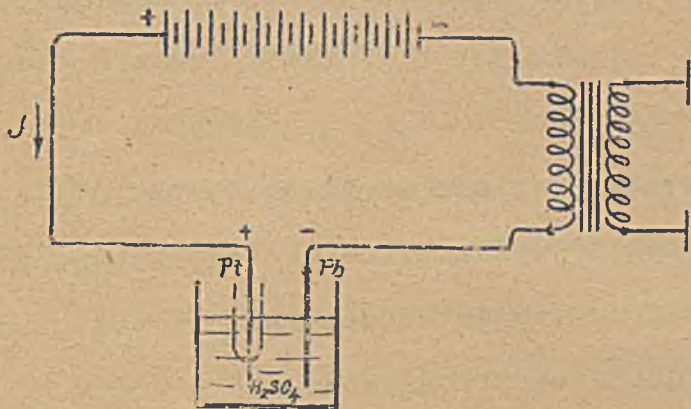
nej w roztworze kwasu siarkowego (H_2SO_4) i osłoniętej rurką porcelanową, wytrzymałą na duże zmiany temperatury, oraz płaskiej elektrody ołowianej (Pb) (Rys. 195). Między obie elektrody (Pt i Pb) łączy się obwód (którego prąd stały ma być przerywany) w ten sposób, aby pałeczka platynowa była anodą, a płyta ołowiana katodą.

(Rys. 196). Prąd wychodzący z końca pałecz-

ki wystającej z osłony porcelanowej, wytwarza tam duże ilości ciepła.

Wskutek tego elektrolit przy końcu pałeczki zostaje zamieniony w parę przy równoczesnym rozkładzie na wodór i tlen, tworząc mieszaninę piorunującą, która eksplozyjnie wybucha, powodując na moment przerwanie prądu, poczem elektrolit dostaje się

znowu do pałeczki, zamyka sobą obwód



Rys. 196.

i poprzedni proces powtarza się na nowo.

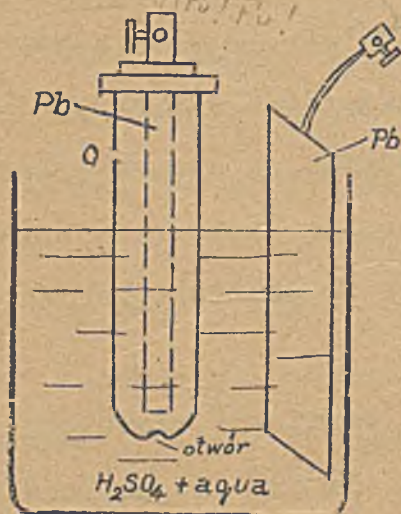
Ponieważ główną rolę odgrywają tu działania termiczne, zdawałoby się, że jest obojętnym, czy platynowy (niklowy) koniec będzie anodą czy katodą. Doświadczenie poucza jednak, że przerywacz pracuje lepiej gdy pałeczka platynowa (niklowa) jest anodą.

Ilość przerw wywożanych w ten sposób przez przerywacz Wehnelta wynosi od 200 do 2000 na sekundę i zależy od indukcyjności cewki załączonej w obwód. Przy małej samoindukcyjności ilość przerw jest większa, przy dużej mniejsza. Tłomaczy się to działaniem indukcyjnym cewki, opóźniającem wzrost prądu (Patrz dalej „Zaburzenia elektromagnetyczne w obwodach prądu stałego”).

Przerywacz Wehnelta pracuje sprawnie przy napięciu między elektrodami, wynoszącym kilkadziesiąt woltów, i reaguje już na prądy wynoszące zaledwie kilka setnych A. Używa się go głównie do przerywania prądu w obwodzie pierwotnym induktora Ruhmkorffa, celem wywożenia wysokich napięć w obwodzie wtórnym. Pałeczka platynowa ulega na końcu bardzo silnemu nagrzeniu i musi być odpowiednio chłodzona. Załatwia to cyrkulacja elektrolitu, za pośrednictwem otworka O (rys. 195). W braku platyny, można zastosować, szczególnie przy przerywaniu prądu zmiennego, pałeczkę niklową w osłonie ze szkła wytrzymującego wysoką temperaturę. Rurka porcelanowa względnie szklana winna mieć z boku mały otworek celem umożliwienia cyrkulacji elektrolitu wokół pałeczki wewnątrz osłony, umożliwiając w ten sposób wydajne chłodzenie. Naczynie w którym mieszczą się obie elektrody, winno mieć dużą objętość i zawierać wiele elektrolitu, gdyż podczas pracy przerywacza wywiązuje się dużo ciepła.

Przerywacz elektrolityczny Simona.

Analogicznie jak Wehnelt pracuje także przerywacz elektrolityczny Simona



Rys. 197. Przerywacz Simona.

(rys. 197). Elektroda w tym przerywaczu osłonięta jest w zupełności rurą porcelanową opatrzoną w dole j e d n y m lub kilku otworami.

Przerwy powstają wskutek tego, że przy każdym wybuchu koło końca elektrody elektrolit wyciśnięty zostaje na moment na zewnątrz rury.

Przy natężeniach do 15 A wystarcza

1 otwór, przy większych natężeniach elektroda posiada więcej otworów (aż do 5-ciu

Przerywacza elektrolitycznego Simona używa się przy większych natężeniach prądu. Ma on tę zaletę, że nie topi końca elektrody, jak Wehnelt, wskutek czego obie elektrody mogą być z ołowiu. Przy małych natężeniach pracuje lepiej Wehnelt.

18. Przemysłowe wyzyskanie hydro - elektrolizy.^{x)}

Elektrolizę wodnych roztworów nazywamy krotko hydro - elektrolizą w odróżnieniu od termoelektrolizy t.j. elektrolizy soli roztopionych.

Poza poprzednio opisanym zastosowaniem galwanotechnicznym (galwanostegia i galwanoplastyka), hydro - elektroliza znajduje jeszcze cały szereg, innych bardzo ważnych, zastosowań technicznych.

Na drodze elektrotechnicznej z d e j m u j e s i ę n.p. powłoki metalowe z przedmiotów galwanizowanych. Godną uwagi gałąź przemysłu z tej dziedziny stanowi n.p. odcynowanie białej blachy, używanej obecnie w bardzo dużych ilościach do wyrobu puszek, pudełek, naczyń i t.p. Procesom odcynowania poddaje się zarówno odcińki blachy (powstałe z fabrykacji) jakoteż i stare blachy z pudełek, naczyń i t.p. (po usunięciu z nich zanieczyszczeń). Blachy przeznaczone do odcynowania stanowią anodę, katodą jest żelazo, elektrolitem roztwór sody żrącej. Zużycie energii wynosi około 1500 kWh na tonnę uzyskanej cyny.

Uzyskane, przy tym procesie, czyste żelazo idzie do pieców martenowskich.^{xx)}

Hydro - elektroliza służy do usuwania tlenków (odtleniania powierzchniowego) zelaza, stali i innych metali.

Najważniejsze znaczenie ma jednak hydro - elektroliza przy rafinowaniu (czyszczeniu) metali. Najpoważniejszym przemysłem w tej dziedzinie jest elektrolityczne rafinowanie miedzi. Otrzymana w ten sposób t.zw. miedź elektrolityczna służy na

^{x)}Według Czaplickiego, "Współpraca elektrotechniki z chemią i metalurgią", P.E. 1924 i 25.

^{xx)}W ostatnich latach metodę tę wypiera chemiczny sposób odcynowania z pomocą chloru, który jednakże sam jest produktem elektrolizy.

przewody i kable elektryczne. Czysta miedź elektrotechniczna nie powinna zawierać więcej jak 0.1% zanieczyszczeń, a zazwyczaj nie zawiera ich więcej ponad 0.05 - 0.07%. Taką jest właśnie wzorcowa miedź wyżarzona, której oporność przy 20°C ma wynosić według normy międzynarodowej $1/58 \Omega$ (na m i mm^2). Oporność miedzi jest doskonałym probierzem jej czystości. Zużycie energii elektrycznej przy rafinowaniu wynosi około 300 - 400 kWh na tonę Cu. Napięcie przy łączeniu szeregowym wanien lub płyt wynosi około 110 V, rzadziej 220 V.

Poza miedzią rafinuje się elektrolitycznie także inne metale. Tak n.p. jedynie na drodze elektrochemicznej rafinuje się obecnie srebro i złoto. Zużycie energii wynosi dla srebra do 1000 kWh dla złota 330 kWh na tonę czystego produktu. Przy rafinowaniu miedzi gęstość prądu nie przekracza 3 A/dm^2 , rafinowanie srebra i złota uskutecznia się przy gęstościach około 6 A/dm^2 (srebro) względnie 10 A/dm^2 (złoto).

Rafinowany ołów daje czysty metal, bardzo poszukiwany do wyrobu farb (zużycie energii 100 kWh/t).

Rafinowane żelazo, czyli t.zw. żelazo elektrolityczne wykazuje 3 - 4 razy większą przenikalność magnetyczną μ , a 2 - 3 razy mniejsze straty przemagnesowania jak żelazo używane na blachy transformatorowe. Żelazo elektrolityczne zużywane jest w postaci rur wytwarzanych elektrolitycznie - o czym już była mowa poprzednio w galwanoplastyce, a pozatem do różnych innych celów (n.p. na rdzenie żelazne do magnetycznych aparatów mierniczych i t.p.). Zużycie energii 2500 kWh/t.

Rafinowanie innych metali, choć technicznie najzupełniej wykonalne, poważniejszego zastosowania nie znalazło, bądź dlatego, że niema zapotrzebowania na czysty metal (cyna), bądź dlatego, że się nie kalkuluje (cynk, nikiel), lub wreszcie dlatego, że spożycie metalu jest nieznaczne (bismut, kadm). Ważnego znaczenia w przemyśle elektrochemicznym nabiera hydro - elektrometalurgia t.j. produkcja czystych metali bezpośrednio z rudy. Z wyprażonej i wyługowanej rudy preparuje się elektrolit, z którego wydobywa się drogą elektrolizy odnośny metal. Przemysł ten, rozwijający

się intensywnie w ostatnich latach, używa powyższego sposobu do wydobywania z rud (nawet uboższych) miedzi, cynku, żelaza. Jako anoda służy ołów lub specjalne stopy, na katodzie osadza się metal zawarty w rudzie.

Zużycie energii wynosi dla miedzi 2 500 kWh/t, dla cynku 3 800 kWh/t, dla żelaza około 4 000 kWh/t.

Rozwój hydro-elektrometalurgji ma donosić znaczenie dla krajów, które posiadają rudy metali i siłę wodną, a nie posiadają węgla (Szwecja, Kanada, Ameryka południowa, Indje).

Ważną gałąź przemysłu elektrochemicznego stanowi elektrolityczna produkcja wodoru i tlenu (elektroliza kwaśna w panwiach ołowianych i zasadowa w panwiach żelaznych). Zużycie energii wynosi około 66 500 kWh na tonę wodoru, przyczem jednakże otrzymuje się 8 t tlenu. W najnowszych latach Hoeggerath opatentował w Niemczech nowy sposób produkcji H_2 i O pod wysokim ciśnieniem ponad 200at.^{x)}. W procesie tym odpada potrzeba komprymowania gazów, celem pomieszczenia ich we flaszkach stalowych.

Szerokie zastosowanie znalazła elektrolityczna produkcja chloru oraz sody żrącej (NaOH) ze soli kuchennej. (W wojnie światowej chlor był używany jako gaz trujący, względnie służył do wyrobu innych gazów trujących jak fosgen, chlorpi-kryna i iperyt). Zużycie energii wynosi do 3 100 kWh/t sody żrącej. Jednocześnie na t sody żrącej otrzymuje się około 0,89 t chloru, przy przeróbce 1,5 t soli i zużyciu około 6 kg anod grafitowych.

Nadmienić wypada, że procesy elektrolityczne mają zastosowanie także w chemji organicznej, wyrabiane są bowiem na tej drodze takie związki, jak jodoform, kwas benzoesowy i t.p.

19. Przemysłowe wyzyskanie termo-elektrolizy.^{xx)}

Termo-elektrolizą nazywamy procesy w których dokonywa się elektroliza soli roztopionych. I te procesy znalazły ważne zastosowanie przemysłowe. Na wielką

x) Zeitschrift der V D I 1928, zeszyt 11. str. 373.

xx) Według Czaplickiego "Współpraca elektrotechniki z chemją i metalurgją" P.K. 1924 str. 25 i dalsze.

skalę produkuje się w ten sposób glin (aluminium). W mniejszym zakresie drogą elektrolizy soli roztopionych otrzymuje się inne metale lekkie: magnez, wapń, sód, potas. Temperatura kąpieli wynosi z reguły kilkaset stopni, zatem pomieszczenie dla elektrolitu stanowią piece elektryczne.

Glin (ciężar właściwy 2,6) wyrabia się z b o k s y t u bogatego w tlenek glinu Al_2O_3 (około 35 - 70 %, resztę stanowią tlenki żelaza, krzemu, tytanu, tudzież woda). Boksyt poddaje się naprzód przeróbce, mającej na celu wyodrębnienie tlenku glinu z pomocą dość skomplikowanych operacyj, połączonych z prażeniem rudy, mieleniem jej, rozpuszczeniem w ługu, filtrowaniem i t.d. Końcowym produktem tej przeróbki jest t.zw. g l i n k a, zawierająca już prawie czysty tlenek glinu Al_2O_3 (nie więcej jak 1 % zanieczyszczeń).

Rozkład elektrolityczny glinki odbywa się w specjalnych piecach (Héraulta, Halla), w których elektrolitem jest roztwór glinki w stopionym k r y o l i = c i e. Kryolit jest to minerał przedstawiający sól podwójną fluorku glinu i sodu (AlF_3 , NaF). Wydobywa się go w Grenlandji, skąd rozwozi się go po całym świecie. Gra on rolę rozpuszczalnika, tak, jak woda w elektrolizie wodnej. Najpierw stapia się kryolit (z dodatkiem CaF_2 , $NaCl$ i t.d.), następnie dodaje się glinki (Al_2O_3) w ilości około 10 - 15 %. Elektroliza odbywa się w temperaturze około 850 - 900°C i przy napięciu 7 - 8 V. Wydzielony elektrochemicznie glin jako cięższy od elektrolitu, opada w stanie stopionym na dno pieca, skąd spuszcza się go od czasu do czasu (raz na dwa dni), dodając coraz nowe porcje glinki, tak, aby zawartość jej w roztopionym boksycie wynosiła stale około 10 - 15 %. Wydzielany przy rozkładzie glinki tlen, spala anody węglowe. Anody pieca stanowią duże bloki węglowe, złożone z wielu sztab złączonych razem i zawieszonych nad piecem. Wyrabia się je najczęściej z koksu naftowego, względnie z materiału nie zawierającego więcej jak 1 % popiołu. Katodę stanowi dno i boki pieca sporządzone z żelaziwa, wyłożonego masą węglową. W bocznych ścianach tkwią elektrody żelazne (rys.69. str.102 w rozdziale poprzednim "Działania termiczne").

Na 1 t czystego glinu zużywa się średnio 2 t glinki (Al_2O_3), 0,8 ÷ 1 t elektrod węglowych i około 24 ÷ 30 tysięcy kWh. Natężenie prądu wynosi w starych piecach około 8 000 - 12 000 A, w nowych dochodzi do 20 000 A.

Ciepłota prądu w anodach wynosi $600 + 700 \text{ A/dm}^2$. Napięcie zasilania wielu pieców połączonych szeregowo dochodzi do $500 - 700 \text{ V}$. Energje elektr. dostarczają generatory prądu stałego, umożliwiające regulowanie napięcia w dość szerokich granicach, a to celem umożliwienia wydajnego podwyższenia napięcia przy początkowym topieniu kryolitu. Duże piece dostarczają około 150 kg glinu na dobę przy zasilaniu prądem o natężeniu około $20\ 000 \text{ A}$.

Teoretyczny równoważnik elektrochemiczny glinu wynosi dla $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,336$ gramów na Ah. Zatem na tonę Al trzeba przepędzić przez elektrolit

$1\ 000\ 000 \cdot 0,336 = 2969 \text{ kWh}$, no przy napięciu $7 - 8 \text{ V}$ na piec daje prace elektr. $A = 2969 \quad B = 23700 \text{ kWh}$.

Zużycie faktyczne wynosi jednak więcej, bo dochodzi nawet do $50\ 000 \text{ kWh}$. wskutek małego η dla elektrolizy w tym wypadku. Wyzyskanie prądu waha się w granicach od $65 + 95 \%$, średnio wynosi około 80% . Znaczy to że przy przepędzeniu 2969 kWh nie otrzymujemy 1 t Al , tylko mniej. Tem samym potrzeba na tonę więcej energii. Przy $\eta = 0,8$ trzeba przepędzić na 1 t Al

$$Q = \frac{2969}{0,8} = \frac{2969}{0,8} = 3700 \text{ kWh}$$

a przyta przytem energia elektryczna wycha

$$A = 3700 \quad B = 29600 \text{ kWh}$$

Światowa produkcja aluminium wynosiła w roku 1890 tylko 300 t , rocznie w roku 1927 dosięgła $213\ 000 \text{ ton}$ (Stany Zjednoczone $33,6 \%$, Niemcy $14,7 \%$, Kanada $12,6 \%$, Norwegja $9,7 \%$, Francja $9,2 \%$, Szwajcarja $9,2 \%$, w Brytania $3,4 \%$, inne $7,6 \%$). Obecny koszt glinu wynosi około $3\ 000 \text{ zł}$ za tonę

Magnez (św. 1,74) otrzymuje się od niedawna wyłącznie z pomocą termo-elektrolizy. Elektrolit stanowi roztopiony k a r n a l i t (chlorok magnezowo - potasowy) $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zmieszany z solą kuchenną. W ciągu procesu, dodaje się do kąpieli, której temperatura wynosi około 800°C , chlorku magnezowego (MgCl_2) i trochę fluorku wapniowego (CaF_2). Napięcie na jeden piec dochodzi do 8 V , zużycie energii elektr. około $22\ 000 \text{ kWh/t}$. Magnez wyrabia się w Stanach Zjednoczonych, w Niemczech, Francji i Anglii. Magnezu używa się obecnie do wyrobu cennych bo nader lekkich a wytrzymałych stopów z glinem (magnalium) z miedzią (duraluminium).

Pozatem stosowany jest jako środek odtleniający w metalurgji niklu i jego stopów z żelazem, chromem, miedzią, cynkiem.

Sód (c.wł. 0,978) otrzymuje się przez elektrolizę roztopionej sody żrącej Na (OH). Temperatura kąpieli musi być ściśle regulowana w granicach $315^{\circ} + 320^{\circ}\text{C}$. Napięcie na jedną wannę (piec) wynosi 4,5 - 5 V, zużycie energii 13 000 kWh/t i więcej. Do wyrobu sodu stosuje się też elektrolizę roztopionej soli kuchennej, przyczem otrzymuje się równocześnie chlor ($\text{NaCl} = \text{Na} + \text{Cl}$). Katodę stanowi roztopiony cłów, który pochłania sód.

Drogą elektrolizy soli roztopionych wyrabia się obecnie jeszcze lekki metal wapń (c.wł. 1,55) i ciężki cej (c.wł. 6,8).

Wapń otrzymuje się z chlorku wapniowego w temp. 800°C pod napięciem przeszło 25 V na jeden piec, choć teoretycznie powinno wystarczyć 3,2 V. Zużycie energii dosięga około 40 000 kWh/t.

20. Elektrometalurgia *)

Po zaopisaniami poprzednio zastosowaniami w których wyszukujemy działania termo-elektrolityczne, uwzględnimy tu także także procesy termiczne w których wprowadzie prąd elektr. służy tylko do wytworzenia wysokich temperatur, niemniej jednak ma ważne znaczenie ze względu na to, że umożliwia otrzymanie czystych produktów.

W metalurgji metody elektryczne znajdują coraz większe zastosowanie. W piecach elektr. wyrabia się zarówno surowiec i stopy żelaza z innymi metalami, jak i stal zwykłą i specjalną.

Pieca elektr. znajdują coraz większe zastosowanie do topienia metali (miedzi, niklu, glinu, złota, srebra) stopów metali (mosiądzu, bronzu i t.d.). W ostatnich latach zaczynają wchodzić w użycie pieca elektryczne także do naogrzewania metali (o czym już była mowa w części poprzedniej "Działania elektrotermiczne"). Pozatem pieców elektrycznych używa się do termicznego rafinowania metali (drogocenne gatunki stali, pieca cynkowe).

Jednym z najcenniejszych produktów elektrometalurgicznych jest żelazokrzem (stop żelaza z krzemem) i żelazomangan. Stopów tych używamy w hutnictwie zarów-

*) Według Czapllickiego "Współpraca elektrotechniki z chemją i metalurgją" P. E.

no jako dodatków do wywołania pewnych reakcyj chemicznych (najczęściej odtlenie stali), jakoteż celem wprowadzenia do żelaza względnie stali krzemu lub manganu (blachy krzemowe używane na rdzenie do transformatorów, stale wolframowe). Żelazokrzem o niskiej zawartości krzemu (do 15 %) może być wyrabiane w zwykłych wielkich piecach. Wysokowartościowe stopy otrzymuje się wyłącznie w piecach elektrycznych. Najczęściej produkuje się stopy 50 %-owe, lecz wyrabiane są także stopy o zawartości 75 - 95 % krzemu. Żelazo do wyrobów żelazokrzemu idzie do pieca najczęściej w postaci wiórów żelaznych, krzem stosuje się w postaci kwarcu lub piasku. Do redukcji krzemionki służy węgiel. Pisce elektr. do wyrobu żelazokrzema są podobne do pieców elektr. karbitowych. Zasilane są prądem zmiennym jedno lub trójfazowym - moc ich idzie w granicach 1 500 - 5 000 kW. Dochodzi jednak w niektórych piecach nawet do 15 000 kW. Napięcie utrzymuje się w granicach 70 - 80 V. Zużycie energii wynosi 5 000 - 10 000 kWh/t na tonę 50 %-owego żelazokrzemu. (Mniejsze zużycie przy użyciu do produkcji wiórów kwarcu i węgla drzewnego, większe przy użyciu zamiast wiór rudy żelaznej, piasku i koksu). W Polsce fabrykuje się żelazokrzem elektrottermicznie w Łaziskach koło Sierszy.

Żelazomangan. W stosunku do tego materiału metoda elektrottermiczna nie odgrywa tak wyjątkowej roli jak przy żelazokrzemie, albowiem w wielkich piecach można otrzymać nawet wysokowartościowe stopy (do 75 % manganu). Materiał pochodzący z wysokiego pieca zawiera jednak dużo węgla i innych niepożądanych domieszek. Prócz tego produkcja stopu w tych piecach połączona jest z dużymi stratami kosztownego manganu. To też obraz częściej do wyrobu żelazomanganu stosuje się obecnie piece elektryczne, dające stop wyborowy w zawartości do 85 % manganu, przy znacznie mniejszych stratach manganu. Celem dalszego zmniejszenia strat manganu, który łatwo ulatnia się pod działaniem łuku elektr., stosuje się obecnie do wyrobu żelazomanganu elektr. piece oporowe. Moc pieców żelazomanganowych wynosi około 3 000 kW. Zużycie energii dosięga 6 000 kWh/t 80 %-owego stopu. Należy pamiętać, że do wyrobu żelazomanganu elektrycznego stosuje się ruda manganowa, koks z węglem drzewnym, wióry żelazne i topiki (wapń, fluspat). W Polsce fabrykuje się żelazomangan tylko w piecach wysokich (na Górnym Śląsku).

Stal elektryczna. Takie miano nadano stali wytworzonej w piecach elektr., bez przesady bowiem można powiedzieć, że nazwa ta jest synonimem najwyższej dobroci. Przynależą tu zarówno stal zwykła, jakoteż drogocenne stale stopowe (stal manganowa, chromowa, wolframowa, molibdenowa, chromowo-wolframowa, stale niklowe) oraz platynit, stop żelaza z niklem (42 % Ni) mający taki sam współczynnik rozszerzalności, jak szkło i używany w kulek tego zamiast platyny na elektrody zatopione w szkło w żarówkach. Swoje wysokie zalety stal elektryczna zawdzięcza następującym zaletom pieca elektrycznego, jakich inne piece nie posiadają:

- Możliwość osiągnięcia najwyższych temperatur, wyższych niż w piecach metalurgicznych,
- możliwość bardzo dokładnego, szybkiego i łatwego regulowania temperatury, czego w innych piecach osiągnąć nie podobna,
- czystość produkcji, bo odpada materiał opałowy, zastąpiony ciepłem Joule'a.

Wyrób najwyższych gatunków stali tudzież wyrób stali stopowych jest najważniejszą i najważniejszą dziedziną zastosowania pieca elektrycznego w metalurgii. W tej dziedzinie metody elektrotermiczne wypierają z powodzeniem procesy tyglowe, posiadające szereg poważnych wad - W przeciwieństwie do pieców ferrocementowych, których budowa jest bardzo prosta (jak pieców karbidowych), piece łukowe do wyrobu stali wyróżniają się stosunkowo dość skomplikowaną konstrukcją. Komplikacje spowodowane są głównie koniecznością łatwego i szybkiego spuszczenia żużla i stali. (Piece przechyłne).

W krajach posiadających taną energię elektr. (głównie w Szwecji), wyraża się na drodze elektrotermicznej także surowiec z rudy żelaznej według sposobu, stosowanego w zwykłym wielkim piecu. Ciepło spalania zastępuje tu - w piecu elektrycznym - ciepło Joule'a. Niemniej jednak węgiel potrzebny jest i w piecach elektr. do reakcji chemicznych, a mianowicie do redukcji rudy i nawęglania żelaza. Zapotrzebowanie węgla w elektr. piecach hutniczych wynosi jednak zaledwie około 1/4 zapotrzebowania wysokich pieców. Dzięki temu, że w piecu znajduje się mniej węgla, surowiec wytworzony elektrotermicznie, zawiera mniej zanieczyszczeń (siarki, fosforu). Wielką zaletą pieca elektr., dzięki której otrzymujemy z niego doskonały (jednolity) surowiec, jest możliwość dokładnego regulowania temperatury.

Piece elektrometalurgiczne do wytapiania żelaza z rudy, czyli do produkcji surowca, kalkulują się tylko przy nader niskiej cenie energii elektrycznej. Na tonę wyprodukowanego surowca zużywa się średnio w piecu elektr. około 2 200 kWh i 1/4 t węgla (zwykle w postaci węgla drzewnego). Zwykły wielki piec zużywa na 1 t surowca 1 t koksu, zatem 3/4 t koksu muszą równoważyć w cenie 2 200 kWh + 1/4 t węgla drzewnego, aby piec elektryczny się opłacał. Tak tania energia elektr. (grosze za kWh) przy równocześnie wysokiej cenie koksu, mają tylko kraje Skandynawskie i tam też jedynie używa się piece elektr. do wyrobu surowca z rudy żelaznej.

Elektrometalurgiczne piece wykonywane są przeważnie jako łukowe, zasilane są wyłącznie prądem zmiennym (w nowszych czasach trójfazowym). Piece takie, do wyrobu stali, okazuje rys 67 (piec Heroult a) i rys 68 (piec Mathusiusa). Napięcie w piecach łukowych nie przekracza zwykle 150 V, następnie dochodzi do wielu tysięcy amperów. Zużycie energii wynosi w piecach elektr. do produkcji stali około 700 kWh/t, w piecach do wytwarzania surowca 2 200 kWh/t, a w piecach do topienia metali 200 - 300 kWh/t. Zużycie elektrod w metalurgicznych piecach łukowych nie przekracza 20 kg na tonę produktu.

Celem uzyskania możliwie czystych produktów wprowadzono obok pieców elektrycznych łukowych także piece elektr. indukcyjne. Piece takie (Kjellina rys. 71, Fricka rys. 72, Röhling - Rodenhausera rys 73) używane są przeważnie do wyrobu stali. Nie zużywają one wcale kosztownych elektrod i dają zupełnie czysty produkt (zalety), mają jednakże poważne wady, pracują bowiem z bardzo niekorzystnym współczynnikiem mocy ($\cos \varphi$ patrz "Prądy zmienne") Ponadto są skomplikowane w budowie z powodu konieczności umieszczenia uzwojenia pierwotnego (zasilanego wysokim napięciem, około 6 000 V) w bliskiej odległości (400 - 450 mm) od roztopionego metalu, którego temp. dochodzi do 1 600° C. Jednofazowe piece indukcyjne posiadają przytem niewygodne topnisko w kształcie rynny otaczającej rdzeń żelazny. Wada ta usunięta jest częściowo w piecach indukcyjnych trójfazowych.

Do topienia metali (miedzi, mosiądzu i t. p.) zastosowano w ostatnich czasach elektr. piece indukcyjne o wysokiej frekwencji, opisane poprzednio (rys. 75)

W krajach Skandynawskich używa się pieców elektr. także do otrzymywania z rud cynku. Trudności tej metody polegają na tem, że z pieca wydostają się pary cynku, które kondensują się następnie w formie pyłu cynkowego - a nie płynnego cynku. Konieczna jest więc dalsza przeróbka w osobnych piecach, celem otrzymania produktu właściwego. Zużycie energii wynosi 5 500 kWh/t pyłu cynkowego a około 8 000 kWh/t cynku w postaci ostatecznej.

21 Procesy termo - elektrochemiczne x)

Elektrometalurgia nie wyczerpuje wszystkich technicznych zastosowań termo-elektrochemicznych. Po za piecem elektr. do produkcji stali, surowca i topienia metali, piece elektryczne znajdują zastosowanie także do produkcji wielu innych dla przemysłu nader ważnych produktów, jak karborund, grafit, karbid, kwarc, dwusiarczek węgla i t. d. I tu prąd elektr. służy tylko do wytworzenia ciepła Joule'a, niemniej jednak ma ważne znaczenie, umożliwia bowiem osiągnięcie wysokich temperatur, koniecznych przy wyrobie powyższych produktów.

Karborund (węglik krzemowy SiC , d wł. 3,22) materiał niezmiernie pożyteczny, używany między innymi na tarcze szlifierskie, produkuje się wyłącznie w piecach elektrycznych, oporowych (rys. 60 str. 96) z piasku i koksu. Karborund wyróżnia się nadzwyczajną trwałością (dorównywa prawie djamentowi) i został wynaleziony w r. 1891 przez Achesona przy próbach fabrykacji sztucznych djamentów. Pod działaniem prądu, którego natężenie sięga do 20 000 A i wyżej, rdzeń pieca nagrzewa się do jakichś 3 000° C, ogrzewając otaczającą go warstwę materiału przerobkowego (piasek z koksem) z którego w temp. około 2 200° C wytwarza się karborund krystaliczny bliżej rdzenia, względnie bezkształtny w miejscach położonych dalej od rdzenia, gdzie temperatura jest niższa.

Po zakończeniu procesu piec się rozbiera i studzi, poczem oddzielony karborund się kruszy, tłoczy, miele i sortuje według wielkości kryształów. Przy pomocy odpowiednich spoiw (spatu, kaoliny i t.p.) wyrabia się z kryształów karborundowych masę, z której formuje się kamienie szlifierskie, wypalane następnie mniejwięcej tak, jak się wypala porcelanę.

x) Według Czapllickiego "Współpraca elektrotechniki z chemją i metalurgją" P.H. 1924 str. 25 i dalsze.

Moc pieców karborundowych dochodzi do 2 000 kW prądu zmiennego. Napięcie wynosi początkowo (gdy jeszcze piec jest zimny) około 250 V, po kilku godzinach obniża się do 80 V. Gęstość prądu, wyliczona dla samego rdzenia, wynosi około $4 + 6 \text{ A/cm}^2$. Zużycie energii elektr. jest duże, bo dochodzi do 8 500 kWh/t karborundu krystalicznego. Ponadto otrzymuje się karborund bezkształtny który używany jest jako materiał ogniotrwały. Z wierzchnich warstw pieca, wytworzonych w najniższej temperaturze pochodzi t.zw. **s i l e x i c o n**, używany do wyrobu cegieł, naczyń ogniotrwałych i t.p.

Grafit Asheson znalazł grafit zarówno w warstwie bezpośrednio otaczającej rdzeń pieca karborundowego, jak i w samym rdzeniu. - Nietylko węglík krzemu, ale i węglík większości metali, rozkładają się w temperaturze dostatecznie wysokiej, dając węgiel w postaci grafitu. W procesie przemiany węgla na grafit, tworzenie i rozkład węglików jest zjawiskiem o charakterze katalitycznym.

Za materiał surowy służy antracyt do wyrobu zwykłego grafitu i koka naftowego, lub niekiedy węgiel drzewny do wyrobu wyższych gatunków. W pierwszym wypadku antracyt zawiera zwyczajnie dostateczną ilość tlenków metali, w drugim, dodaje się tlenków żelaza lub glinu. Tlenki te działają jako katalizatory. Piec do wyrobu grafitu, podobny do pieca karborundowego, obrazany jest na rys. 61. (str. 97) Węgiel (antracyt) układa się w piecu albo w kawałkach (gdy chodzi o otrzymanie grafitu w kawałkach), lub rozdrobniony do wielkości ziarn zbożowych, przy czem rdzeń stanowi koks, a zewnętrzne warstwy izolacyjne, karborund. Moc elektr. pieców grafitowych nie przekracza zazwyczaj 1 000 kW, zużycie energii wynosi od 3 000 - 6 000 a nawet 8 000 kWh/t, czystego grafitu. Piece grafitowe zasilane są prądem zmiennym. Z grafitu wyrabia się tygle, anary grafitowe, szczotki do maszyn elektrycznych i t.d.

Elektrody grafitowe wyrabia się z węgla w ten sposób, że gotowe elektrody węglowe poddaje się grafitowaniu. Jako materiał surowy (węgiel) służy **d r o - b n o z m i e l e n y** koks (naftowy lub węglowy) z dodatkiem tlenku żelaza i innych metali lub antracyt. Z proszku takiego, po dodaniu don smoły, jako spoiwa, zagniata się masę plastyczną, z której w specjalnych prasach na 200 atm wyrabia się elektrody wymaganego kształtu i wymiaru. Elektrody te wypala się

następnie w proszku węglowym w piecach o g n i o w y c h , celem zwęglenia amoz-
zy, a następnie dopiero poddaje procesowi grafitowania w piecach elektrycznych.

Kwarc przezroczysty otrzymuje się w piecu elektrycznym oporowym przez stop-
nienie w nim kryształu górnego. Topienie kryształu odbywa się w próżni, formowa-
nie zaś przedmiotów (rur, sztab, prętów, naczyń i t.p.) pod ciśnieniem. Zużycie
energji na produkcję kwarcu wynosi od 7 000 + 17 000 kWh/t. Przezroczysty kwarc,
uzyskany z pieców elektr. ma szereg nieocenionych wartości. Nagrzany do dowolnie
wysokiej temp. i wrzucony do zimnej wody, nie pęka, dzięki bardzo małej rozsze-
rzalności (spółczynnik rozszerzalności $6 \cdot 10^{-7}$). Wyrabiany jest już kwarc prze-
zroczysty o kilkakrotnie większej przepuszczalności światła jak szkło. Ponadto
kwarc przepuszcza doskonale promienie ultrafioletowe, dzięki czemu używany jest
do lamp kwarcowych (lampy rtęciowe z banką kwarcową). Ponadto służy kwarc do wy-
robu soczewek, pryzmatów i t.p.

Dwusiarczek węgla (CS_2) używany w chemji jako rozpuszczalnik, wyrabia się
również w piecu elektr. łukowym z koksu i siarki. Materiał ten uchodzi z pieca
w stanie lotnym i dopiero na zewnątrz poddaje się go destylacji i kondensacji.
Zużycie energji elektr. wynosi 1 200 kWh/t.

Fosfor. Podobnie w formie pary otrzymuje się w piecu elektr. fosfor z fos-
foranu wapniowego i koksu w obecności piasku. Zużycie energji elektr. wynosi
20 000 kWh/t.

Największe znaczenie posiada jednak metoda termo-elektryczna odnośnie do
produkcji węglika wapnia, czyli karbidu

Karbid (węglik wapnia CaC_2). Jedyne dziś stosowany sposób produkowania
karbidu w piecu elektrycznym łukowym (rys. 70, str. 102) z koksu i wapna, wynale-
ziony w r. 1892 stanowi dziś olbrzymią gałąź przemysłu elektrochemicznego (Świa-
towa produkcja dochodzi już do 1 i 1/2 miliona ton karbidu rocznie !). Materiał
surowy do wyrobu karbidu stanowi k o k s (węglowy) oraz w a p n o p a l o n e
(CaO). Materiały te ogrzane do około 2 400 + 3 000°C w łuku elektrycznym, łączą
się na węglik wapnia CaC_2 . Piec zasilany jest prądem zmiennym jedno lub trójfa-
zowym. W pierwszym wypadku posiada 2 w drugim 3 elektrody grafitowe. Stopiony
karbid w postaci gęsto płynnej masy, spuszcza się co kilkanaście godzin przez

otwór w dole pieca, wytopiony również przy pomocy łuku elektrycznego z elektrody pomocniczej. Z góry dosypuje się do pieca materiał surowy. Teoretyczne zużycie materiałów surowych powinno wynosić 562 kg koksu i 855 kg wapna na jedną tonę karbidu. Praktycznie zużywają nowoczesne piece na 1 t karbidu około 700 kg koksu i 1 t wapna. Moc pieców karbidowych trójfazowych dochodzi do 10 000 kW, a nawet w t.zw. piecach podwójnych do 20 000 kW. Wytwórczość takich pieców dochodzi do 120 t na dobę. Napięcie zasilania nie przekracza 150 V. Natężenie prądu dosięga 45 000 A (45 kA). Zużycie energii wynosi od 4 000 do 6 000 kWh/t, przy użyciu elektrod w ilości około 70 kg na 1 t czystego produktu (Gdyby prąd kosztował 1 grosz za kWh, to koszt energii elektr. stanowiłby 16 % do 24 % ceny karbidu, albowiem koszt jego wynosi obecnie około zł. 250/t).

Karbid przedstawia po zastygnięciu zbitą, szarą masę (kolor ten pochodzi od zanieczyszczeń, czysty karbid jest bezbarwny). W specjalnych gniotownikach mech. kruszy się go na drobne kawałki i w razie potrzeby miele.

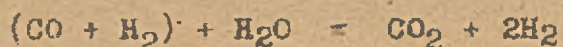
Po zastosowaniu karbidu do fabrykacji acetylenu, używanego do oświetlenia i autogenu, uważać należy za najważniejsze zastosowanie karbidu wyrób nawozu sztucznego, t.zn. azotniaku. Jest to cyjanamid wapnia (CaCN_2), czyli wapno azotowe, zawierające około 22 % azotu. (Czysty materiał zawierałby go około 35 %). Na 1 t azotniaku zużywa się około 0,8 t węgla wapnicowego. Cyjanamid wapniowy powstaje z karbidu gdy nań działać w temp. około 1 000^o C czystym azotem. Ten ostatni otrzymuje się zazwyczaj ze skroplonego powietrza (metodą Lindego). Wiązanie azotu z karbidem jest reakcją egzotermiczną (t.j. taką, której towarzyszy wydzielanie ciepła), nie wymaga więc dostarczania energii z zewnątrz, atoli do zapoczątkowania reakcji ciepło jest potrzebne i dostarcza się go w formie ciepła Joule'a w elektrycznych piecach oporowych. Proces azotowania karbidu daje twardy, spieczony produkt, który ponownie musi być zmielony, ponieważ do celów nawożenia azotniak musi mieć formę drobnego proszku. Można liczyć, że ogólne zużycie energii na 1 t azotu zawartego w cyjanamidzie wapniczym (azotniaku) wynosi 16 000 + 17 000 kWh, cena zaś 1 t azotu w tej postaci wynosi około 1 100 zł.

Największy w Polsce zakład elektrochemiczny, Państwowa fabryka związków azotowych w Chorzowie, o mocy 50 000 kW, jest w stanie wyrabiać rocznie około

120 000 t azotniaku według wskazanej powyżej metody. Światową produkcję azotniaku można obecnie szacować na około 1 milion t rocznie

Amoniak (NH_3). Po za zastosowaniem w rolnictwie, cyjanamid wapnia (azotniak) był do niedawna używany w przemyśle chemicznym (głównie w Niemczech) do wyrobu amonjaku syntetycznego. (Metoda Frank - Caro polegająca na działaniu na azotniak parą wodną w t.zw. autoklawach). Metody tej nie stosuje się obecnie, jako mało ekonomicznej w porównaniu z innymi, nowszymi, metodami (Habera, Fausera, i.t.d.).

W Chorzowie fabrykuje się syntetyczny amonjak inną metodą (podaną przez Habera, a ulepszoną przez Fausera). Metoda ta polega na syntezie azotu, wyodrębnionego ze skroplonego powietrza (metodą Linde'go), z wodorem, otrzymanym z gazu wodnego ($\text{CO} + \text{H}_2$), pod działaniem pary wodnej



Gazy te (N i H) w temperaturze około 500°C i w obecności katalizatora (żelazo), pod ciśnieniem 200 atm. (Haber), 250 atm. (Fauser), 750 atm. (Casale), 1 000 atm. (Claude), syntezują na amonjak (NH_3). Pozatem amonjak wyodrębnia się z wody pogazowej (Węgiel zawiera do 2 % amonjaku)

Z amonjaku wyrabia się kwaz azotowy HNO_3 , a następnie ważny materiał wybuchowy azotan amonowy ($\text{NH}_4 \text{NO}_3$). Fabryka Chorzowska posiada urządzenia do takiej przeróbki. W Chorzowie fabrykuje się kwas azotowy w ten sposób, że amonjak zmieszany z powietrzem, przepuszcza się przez siatki platynowe, początkowo rozgrzane do temp. około 500°C , wskutek czego powstają tlenki azotu, które następnie z wodą dają kwas azotowy. (Stażę ogrzewanie siatek jest zbyteczne, bo reakcja, przebiegając egzotermicznie, wytwarza ciepło).

Druga wielka Państwowa fabryka związków azotowych w Mościcach pod Tarnowem fabrykuje z amonjaku syntetycznego i kwasu siarkowego siarczan amonowy $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ cenny nawóz azotowy. Po za Mościcami produkuje amonjak syntetyczny i siarczan amonowy, także fabryka elektrochemiczna w Wyrach na Śląsku. Zużywany tam do produkcji wodoru, pochodzi z elektrolizy wody (a nie z gazu wodnego, jak w Chorzowie i Mościcach). Do elektrolizy służy w Wyrach prąd pulsujący (prostowany), otrzymywany z prądu zmiennego przy pomocy (największych w Polsce) prostowników rtęciowych

Powyższe wiadomości (obchodzące mniej elektrotechników) podaję z uwagi na liczne wycieczki studentów do fabryk w Chorzowie i Mościcach. Ponadto winny one interesować ze względu na nader ważne znaczenie gospodarcze związków azotowych, jako nawozów sztucznych i materiałów wybuchowych. W okresie Wielkiej Wojny, sama armia francuska zużywała dziennie około 200 t azotu w postaci związków wybuchowych. Obecnie pokojową produkcją związków azotowych (z używanych głównie w rolnictwie), można szacować na 2 miliony ton rocznie.

22 Działania chemiczne w łuku elektrycznym wysokiego napięcia.

Już Cavendish i Priestley zauważyli (około 1780), że przy silnych wyładowaniach iskrowych oraz w łuku elektrycznym, powstają tlenki azotu. Praktyczne metody elektrochemicznej produkcji związków azotowych, powstały jednakże dopiero około 1900 roku. Polegają one wszystkie na spalaniu azotu, zawartego w powietrzu, w łuku elektrycznym, wytwarzanym przy napięciu kilku tysięcy woltów, w specjalnych piecach łukowych na wysokie napięcie (prądu zmiennego).

Zasady takich pieców Birkelanda i Eyde'go (rys.76), Schönherra (rys.77), Paulinga (rys.78) i Mościckiego (rys.79) podane są w Części "Działania termiczne prądów" (str.106 i dalsze). Zastosowanie pieców elektr. do produkcji tlenków azotu (NO , NO_2), kalkuluje się tylko przy bardzo niskiej cenie energii elektrycznej. Metody elektrochemiczne produkcji (NO i NO_2) względnie kwasu azotowego z tych tlenków nie znalazły też (poza krajami Skandynawskimi) znaczniejszego zastosowania. Mała wydajność pieców elektrycznych pochodzi stąd, że zawartość tlenków azotu w gazach wychodzących z pieca, zależy od temperatury. Przy 3000°C osiągalną jest zaledwo 5% - owa zawartość tlenków azotu w gazach uchodzących z pieca, przy 2300° spada do 2%, a około 2000°C wynosi już tylko 1%. Ponadto tlenek NO jest bardzo nietrwały, i ulega łatwo rozkładowi. Praktycznie uzyskuje się z pieców elektr. gaz o zawartości około 1,5 - 3% NO i to przy zastosowaniu na g ł e g o studzenia gazów, celem ochrony od rozkładu NO w wyższych temperaturach.

Moc pieców Birkelanda i Eyde'go dochodzi do 4000 kW (używane są głównie w Norwegji), piece Schönherra (używane dawniej w Niemczech) miały moc dosięgającą

1 000 kW. Piece Paulinga, stosowane jeszcze dzisiaj w Tyrolu mają moc analogiczną, piece Mościckiego znalazły zastosowanie w Polsce jedynie w Fabryce "Azot" w Jaworznie, gdzie jednak obecnie służą do produkcji cyjanowodoru (HCN) a nie tlenków azotu, gdyż wytwarzanie tychże (względnie kwasu azotowego) się nie opłacało. Moc pieców Mościckiego nie przekracza 600 kW. Sprawność elektrycznych pieców do produkcji tlenków azotu jest bardzo mała. Gdy bowiem teoretycznie wypada na 1 t związanego azotu 1 790 kWh, to praktycznie zużywa się 60 000 + 70 000 kWh na t N ($\eta = 2,5 \%$). Przy cenie 1 grosza za kWh koszt energii elektr. stanowi też około 40 % ceny nawozu w postaci azotanu wapniowego (saletry norweskiej). Przy wiązaniu azotu (z powietrza) metodami elektrycznymi (piece elektryczne), zużywa się kilkakrotnie więcej energii elektr. jak w obecnie stosowanych metodach chemicznych. Nowe fabryki chemiczne związków azotowych produkują też związki azotowe metodami chemicznymi, głównie z amoniaku i wodoru (fabryki w Chorzowie, Mościcach, Wyrach)

Należy pamiętać, że tlenki azotu powstają także w każdym łuku elektrycznym (lampy łukowe, urządzenia do łukowego szwajcowania elektr.). Przy szwajcowaniu łukowym tlenki azotu w połączeniu z parą wodną, dają kwas azotowy, atakujący obsługę tych urządzeń. Należy przeto stosować maski na twarz i szyję, oraz rękawice jako ochronę przed niszczącym działaniem HNO_3

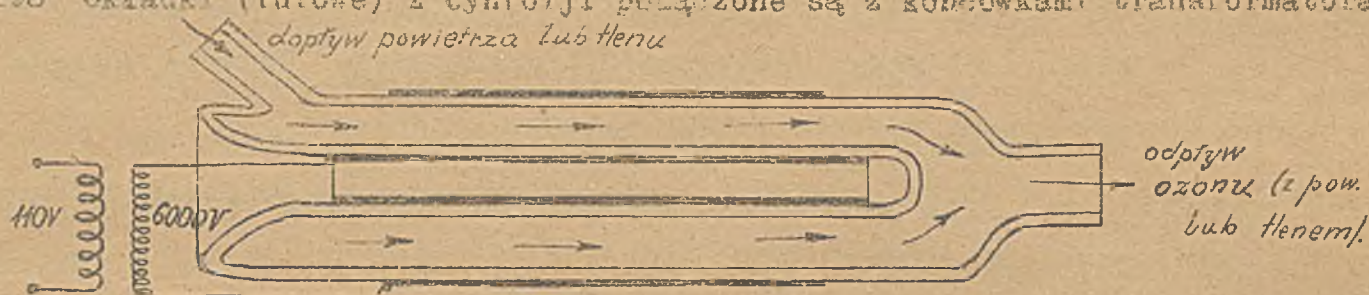
23 Działania chemiczne wyładowań elektrycznych.

Przy t.zw. cichych wyładowaniach elektr., oraz przy wyładowaniach iskrowych o małych intensywnościach (bez łuku), powstaje ozon (O_3). Ozon, jako środek silnie utleniający, używany jest do bielenia materiałów włóknistych, masy papierowej, płótn, wosku i t.d., dalej do pozbywania odoru oliwy, olejów, tłuszczów itp. do konserwowania mięsa i ryb, a przede wszystkim do sterelizacji powietrza (w chłodniach, restauracjach, hotelach i t.p.) i wody do picia.

Elektrochemiczne metody produkcji ozonu polegają na wytwarzaniu cichych wyładowań między dwiema elektrodami, załączonymi na wysokie napięcie, 6 000 + 15 000 V (prądu zmiennego). Przyrządy takie, e z o n i z a t o r y, muszą zapobiegać przejściu cichych wyładowań w wyładowania iskrowe (przebicie), względnie w łuk

elektryczny. Osięga się to przegradzając obie elektrody szkłem odpornym na działanie ozonu.

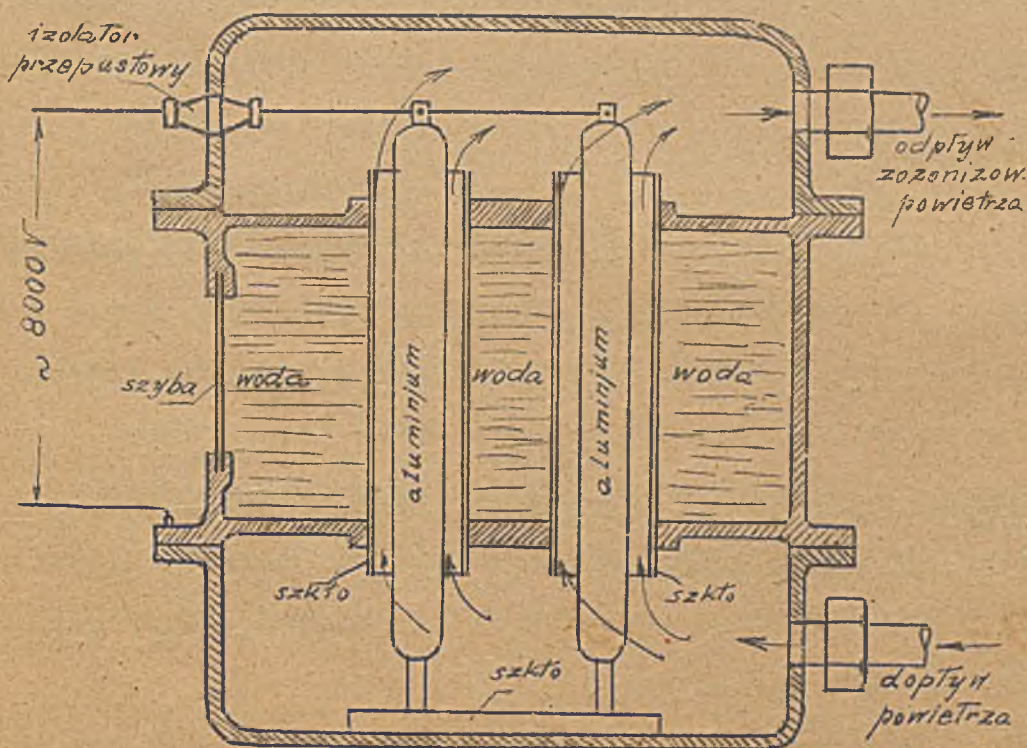
Najprostszy ozonizator szklany ma postać podwójnej rury szklanej, wyłożonej zewnątrz zewnętrzną i wewnątrz wewnętrzną rury, cynfolją -
rys 198 Okładki (rurowe) z cynfolji połączone są z końcówkami transformatora



Rys 198.

na wysokie napięcie (około 6 000 V). Między ścianami (wewnątrz obu rur) przepuszcza się tlen lub powietrze (dopływ), przez odpływ wychodzi tlen częściowo zozonizowany (max do 7 %) lub zozonizowane powietrze (max do 0,005 %). Wyładowania ciemne zachodzą między szklanymi ścianami obu rur.

Większe ozonizatory (do celów technicznych) składają się z cylindra aluminiowego, otoczonego rurą szklaną, którą płynie woda w celu chłodzenia. Jedną okładkę



Rys.199. Ozonizator Siemens & Halske'go

stanowi cylinder aluminiowy, drugą woda, stykająca się z uzemnionym korpusem aparatu. Powietrze przepędza się przez pierścieniową szczelinę, między cylindrem aluminiowym i szklanym, w której po załączeniu wysokiego napięcia, powstają wyładowania. (Rys.199)

Reakcja tworzenia ozonu wymaga teoretycznie 800 kWh/t O_3

Praktyczne zużycie jest wielokrotnie większe i zależy w wysokim stopniu od koncentracji (procentowej zawartości) ozonu w powietrzu zozonizowanym. Przy koncentracji około 0,5 % O_3 zużycie wynosi około 100 000 kWh/t, przy koncentracji 0,1 % spada do 15 000 kWh/t O_3 . Widać stąd, że należy produkować ozon w koncentracji takiej, jaka w danym przypadku jest potrzebna. Najczęściej wystarcza koncentracja 0,1 %. Do sterylizacji wody stosuje się powietrze, zawierające od 0,1 do 0,5 % O_3 . Na kubik (m^3) wody, wystarcza 0,6 grama ozonu. Zużycie energii do sterylizowania wody wynosi średnio 15 kWh na 1000 m^3 wody.

Sterelizowanie powietrza uskutecznia się, doprowadzając do ubikacji mieszkalnych zozonizowane powietrze o koncentracji nie przekraczającej 0,1 mg ozonu na m^3 , czyli 0,00005 %, a do składów żywnościowych, chłodni i t.p. o koncentracji 10 razy większej (1 mg na m^3). Większa zawartość ozonu, jak 2 mg na m^3 ma rzekomo działać drażniąco na błony śluzowe dróg oddechowych. W ozonizatorach technicznych wytwarza się powietrze zozonizowane do koncentracji 1 mg na m^3 , które następnie miesza się z czystym powietrzem przez wentylatory elektryczne. Najciekawszym jest, że koncentracja ozonu przy danym napięciu stoi w prostym stosunku do częstotliwości (f). Jeżeli przy $f = 50$ koncentracja wynosi 1 g na m^3 , to przy $f = 500$ wynosi 10 g na m^3 . Zmieniając zasilanie z $f = 50$ na $f = 500$, można podnieść wydajność urządzenia, w razie gdy pierwotnie zaprojektowane po pewnym czasie nie wystarcza x).

24. Szkodliwe działania elektrochemiczne.

Do szkodliwych działań elektrolitycznych zaliczamy przede wszystkim nagryzanie metali ułożonych w ziemi, (rury wodociągowe i gazowe), przez t.zw. p r ą d y b ł ą d z ą c e. Prądy te ujawniają się zawsze, gdy używamy ziemi jako przewodnika i są elektrochemicznie szkodliwe, szczególnie w pobliżu szyn tramwaju elektrycznego. Nagryzanie metalu ułożonego w ziemi przez prądy ziemne, wywołuje w tych miejscach, przez które owe prądy wychodzą. Terowanie rur żelaznych, ułożonych w ziemi, celem ochrony przed prądami błędzającymi, nie wiele pomaga, gdyż warstwa teru ulega z czasem lokalnym uszkodzeniom.

x) Goldbacher "Der dreiatomige Sauerstoff, Ozon und seine Verwendung in Lüftung und Kälteanlagen" (Zeitschrift des Vereines der Gas- u. Wasserfachmänner in Österreich-Ungarn 1913 zeszyt 14. i 15)

W miastach o rozległych sieciach tramwajowych z uziemionym, jednym, ujemnym biegunem (szyny), silne prądy błędne w ziemi powodują, tak znaczne uszkodzenie rurociągów wodnych i gazowych, że trzeba chronić się przed nimi specjalnymi zabiegami. Stosowane dawniej miedziane spojenia szyn, zastępuje się dziś szwajcowaniem styków, a gdy mimo to spadek napięcia dwu punktów na szynach przekracza dopuszczalne wartości^{x)}, stosować trzeba osobne kable ziemne, dołączone do szyn w różnych miejscach trasy, celem odciążenia szyn, jako przewodu powrotnego, a temsamem zmniejszenia prądów błędnych. Wielki koszt takiej instalacji kablowej ^{odsyłowej}^{xx)}, zniewolił w ostatnich latach do szukania nowych rozwiązań zasilania prądem i instalowania przewodów trasy tramwajowej. (Czytaj "Zastosowanie systemu trójprzewodowego w sieciach tramwajowych", J.Lenartowicz, P.K. 1930 zeszyt 1.).

Przed niszczącym działaniem elektrolizy trzeba również chronić dna okrętów, wnętrza kondensatorów i t.p. Korozję elektrochemiczną wywołują tam prądy, wytworzone przez ogniwa lokalne, utworzone z różnych metali (żelazo, miedź, mosiądz) zanurzonych w wodzie zwykłej (kondensatory dla pary) względnie morskiej (okręty). Ochronę dna okrętów osiąga się przez powlekanie go farbą wytrzymałą, na działanie wody morskiej. Kondensatory chroni się przed elektrolizą, przez wstawienie do wnętrza odpowiednio umieszczonych płyt cynkowych. (W ten sam sposób chroni się płytami cynkowymi śruby okrętowe, przed niszczącym działaniem elektrolizy.

Ziemia zawierająca elektrolity, działa szkodliwie na powłokę ołowianą kabli, powodując ich przedwczesne zniszczenie. Szczególnie szkodliwie działa glina, wapień i próchnica. Najlepiej konserwują się kable w drobnoziarnistym piasku kwarcowym, przy utrudnionym dostępie tlenu z powietrza. Ziemię o zawartości powyżej 9,3 % gliny, 0,5 % wapnia i 2,4 % próchnicy, należy uważać za szkodliwą.

x) Dawniej dopuszczano między dwoma dowolnymi punktami szyn w śródmieściu 5 V, a 7 V i wyżej na linjach dalszych (peryferji). Wielkości te okazały się jednak za wielkie. Według przepisów niemieckich z 1.lipca 1910, różnice te nie powinny przekraczać w śródmieściu 2,5 V między dwoma dowolnymi punktami szyn a 1 V na peryferjach.

xx) D o s y ł o w a instalacja kablowa zasila przewody górne (ślizgowe),
o d s y ł o w a odprowadza prąd ze szyn do elektrowni.

Przy ułożeniu kabla w gruncie marglistym o zawartości 40 % wapienia, ołowiana osłona kabla uległa korozjom w ciągu 2 lat ^{x)}. Należy jednak podkreślić, że wymienione ciała atakują ołów przy dostępie tlenu i wilgoci.

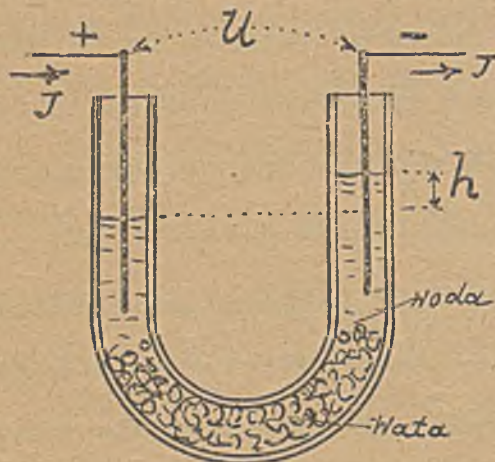
O szkodliwym działaniu powstających w łuku elektr. par kwasu azotowego, była już mowa poprzednio.

25. Działania elektrochemiczne na granicy faz.

Wszystkie dotychczas omówione działania elektrochemiczne, zachodzące we wnętrzu elektrolitu, polegały na ruchu jonów (w dwie przeciwne strony) przez nieruchomy elektrolit (względnie rozpuszczalnik). W ustępie niniejszym omówimy krótko także takie zjawiska, które cechuje ruch elektrolitu przewodzącego prąd (Elektroosmoza), lub ruch zawiesin względem otaczającej cieczy (Kataforeza), oraz zjawiska pokrewne.

Elektroosmoza (Reuss 1807).

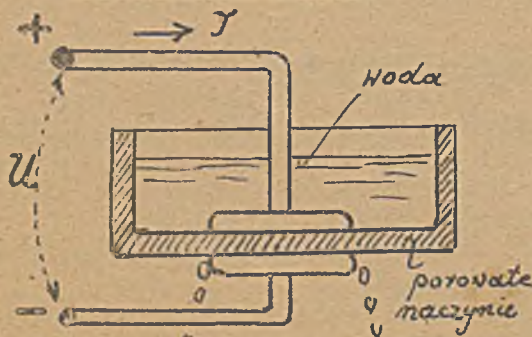
Doświadczenie 1. Do rurki szklanej, zgiętej w kształcie U, opatrzonej w ko-



Rys.200

lanie tamponem z waty i napełnionej (do 3/4 wysokości) wodą destylowaną, wkładamy dwie elektrody platynowe, załączone na napięcie stałe, (kilkaset V) (rys.200). Równie, przed załączeniem napięcia, słupy wody destylowanej w ramionach rurki, doznają, po załączeniu napięcia, zmiany wysokości. W ramieniu rurki U, w którym tkwi katoda, woda podniesie się na wyższą wysokość (o h).

Doświadczenie 2. Na dno naczynia glinianego, niepolewanego, (rys.201) za-



Rys.201.

kładamy wewnątrz i zewnątrz dwie elektrody platynowe lub ołowiane. Do wnętrza naczynia nalewamy wody destylowanej. Gdy elektrody załączymy na napięcie kilkudziesięciu V, woda przecieka przez dno. Po wyłączeniu końcówek z pod napięcia, wycie-

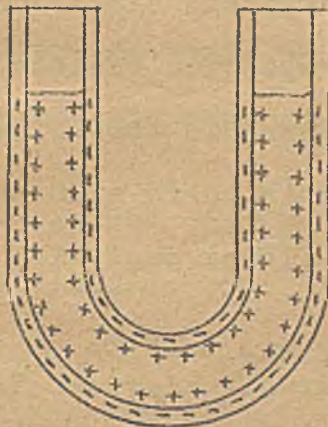
x) Haehnel, Elektrot. Nachrichten B.5.strona 171 i ETZ 1928, Nr.48, str. 1750.

kanie wody natychmiast ustaje. Dolna elektroda musi być katodą. Zjawiska powyższe występują tem dobitniej, im czystsza jest woda, odbywają się jednak przy obecności jonów, zatem przynależą do działań elektrochemicznych.

Elektroosmozę tłumaczymy w następujący sposób: Kontakt dwu różnych ciał, powoduje na granicznych powierzchniach stykowych elektryczny stan statyczny, manifestujący się powstaniem dwu równych i różnoimiennych naboji elektr. (Warstwa podwójna). Zjawisko to (znane z Elektrostatyki), występuje także przy styku ciał stałych z cieczami i cieczy między sobą.

Uwaga: Odnosnie do naboji powstających przy styku czystych ciał stałych i cieczy, obowiązuje tu następująca zasada Coehn'a, znana z elektrostatyki. Przy styku dielektryków elektryzuje się dodatnio ten, który ma wyższą wartość stałej dielektrycznej, a ujemnie ten, którego stała dielektryczna jest mniejsza. Powstająca w ten sposób różnica potencjałów, jest proporcjonalna do różnicy wartości stałych dielektrycznych, stykających się dielektryków.

W styku szkła z wodą, szkło elektryzuje się ujemnie a woda dodatnio, bo ϵ wody jest większe jak ϵ szkła (rys.202). Gdy do naelektryzowanego tak zespołu



Rys.202.

wstawimy dwie elektrody, znajdujące się pod napięciem, woda naelektryzowana dodatnio a znajdująca się w najbliższym sąsiedztwie z katodą (-) jest przyciągana, a w sąsiedztwie z anodą (+) odpychana. Dynamiczne to działanie zdolne jest wprowadzić wodę w ruch tylko przy bardzo małym "świetle" rurki (rurki włoskowate, kapilary). Warunek taki uzyskamy, zakładając do rurki tampon z waty (rys.200),

lub przegradzając elektrody porowatą ścianą (diafragmą) (rys.201). Ustalono^{x)} doświadczalnie następujące wzory, pozwalające na orientację w zjawisku elektroosmozy: a) Dla zależności między nadwyżką, wysokości słupa cieczy h a napięciem na elektrodach U (rys.200) wzór:

$$h = k \cdot U \dots \dots \dots (27)$$

Stała k zależy od "świetła" kapilary i rodzaju cieczy.

b) Dla zależności między objętością (v) cieczy przepędzonej przez diafragmę w sekundzie, a prądem J przepływającym przez ciecz, wzór:

$$v_s = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{V \cdot J \cdot \epsilon}{S \cdot \gamma} \dots \dots \dots (28)$$

x) Wiedemann, Quinke, Smoluchowski, Perrin.

ϵ stała dielektryczna cieczy, γ przewodność właściwa, ξ współczynnik wewnętrznej tarcia cieczy, V różnica potencjałów między diafragmą a cieczą, J natężenie prądu.

"Światło" kapilary ma ważne znaczenie dla zjawiska elektroosmozy. Gdy przy porowatej diafragmie wystarczy do ujawnienia zjawiska kilkadziesiąt V, w pojedynczych kapilarach potrzeba do tego celu kilkaset V. Ze zmianą cieczy, materiału kapilary (diafragmy) zmienia się nie tylko wysokość h (wzniesienie słupa) na katodzie, ale może nawet nastąpić odwrócenie kierunkowości (wzniesienie cieczy przy anodzie). Tłumaczy to podaną poprzednio zależność znaków naboji na warstwie podwójnej od stałych dielektrycznych (ϵ) stykających się ciał (zasada Goehna).

Techniczne zastosowanie znalazła elektroforeza przy garbowaniu skór. Ciecz, zawierająca garbniki, przepędza się przez pory skóry, przy pomocy elektrod, załączonych na napięcie prądu stałego, wskutek czego proces garbowania ulega skróceniu. x) Schwerin xx) podał sposób odwodnienia torfu na zasadzie elektroosmozy, który jednak nie znalazł większego zastosowania, z powodu wysokich kosztów, oraz dlatego, iż tą drogą da się uskutecznić tylko częściowe osuszenie torfu, wskutek czego koniecznym jest dosuszanie na innej drodze. Odwodnienie torfu z 90 %-owej zawartości wody na 65 % wymaga nakładu energii elektr. w ilości około 130 kWh/t (przy temperaturze około 45°C).

Uwaga: Przy osuszaniu torfu wchodzi w działanie także drugie zjawisko "kataforeza" omówiona w dalszym ciągu.

Kataforeza.

Zawiesiny ciał stałych w cieczach, poddane działaniu napięcia, załączonego na elektrody, zostają wprowadzone w ruch w kierunku przeciwnym do ruchu cieczy, który występuje przy zjawisku elektroosmozy. Zjawisko to nazywamy Kataforezą lub elektroforezą. - Zawiesiny gliny, drobnego proszku z siarki w wodzie, gliny w terpentynie, zdążają ku katodzie, natomiast zawiesiny proszku z siarki w terpentynie, ku anodzie i tam się osadzają. Podobnie jak zawiesiny ciał stałych zachowują się także koloidy, które uważać możemy za zawiesiny molekularne.

x) Prausnitz, Chemisch-Technische Wochenschrift, 1920, Nr. 37/38.

xx) Zeitschrift für Elektrochemie 9, 736 (1903) i 23, 126 (1917).

Na tem polega wytrącanie koloidów przez elektrolity i wzajemne wytrącanie się koloidów przeciwnie naelektryzowanych^{x)}. Roztwory koloidalne dochodzą do skutku w ten sposób, że ciała stałe lub ciecze zostają rozdrobnione w cieczach (nie będących ich rozpuszczalnikami) na tak małe cząstki, które już pozostają stałe w formie zawiesin. - Zawiesiny rozdrobnionego ciała stałego w cieczy nazywamy *s u s p e n s j ą*, zawiesiny rozdrobnionej cieczy w cieczy *e m u l s j ą*. Koloidalne zawiesiny cechuje molekularna wielkość zawiesin i pewne własności, w które tu bliżej wchodzić nie możemy. - Kataforeza polega na tem, że między cząstkami zawiesiny a cieczą, w której się one znajdują, istnieje pewna różnica potencjałów. Cząstki zawiesin dodatnio naelektryzowane wędrują ku katodzie (analogicznie jak katjony) - cząstki zawiesin naelektryzowane ujemnie wędrują ku anodzie (analogicznie jak anjony). Na tem polega różnica w zachowaniu się różnych koloidów. - Należy jednak podkreślić, że naelektryzowane cząstki zawiesin nie są jonami (nie wchodzi w żadne reakcje elektrochemiczne).

Zależność prędkości (w) zawiesin poddanych działaniu napięcia na elektrodach wyraża się wzorem:

$$w = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{V \cdot K \cdot \epsilon}{\rho} \dots\dots\dots 29$$

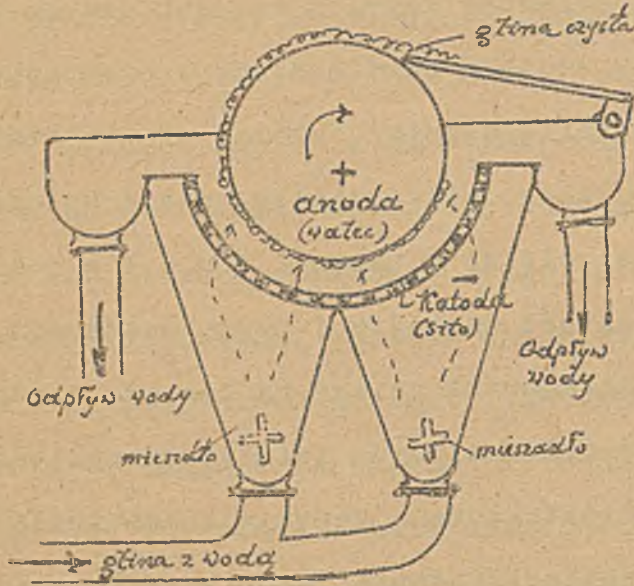
gdzie V oznacza różnicę potencjałów między zawiesiną a cieczą, K spadek napięcia na 1 cm długości toru prądu, czyli natężenie pola elektrycznego w suspensji lub emulsji, ϵ stałą dielektryczną cieczy, ρ współczynnik wewnętrznego tarcia cieczy.

Kataforeza (łącznie z elektroosmozą) znalazła ważne zastosowanie techniczne do osuszania mokrych mieszanin o konsystencji "braji", z których nie da się oddzielić wody przez filtrowanie, a poza to do oczyszczania takich ciał, które można przeprowadzić w stan koloidalnych suspensyj lub emulsyj.

Z dużym powodzeniem zastosowano tę metodę do oczyszczania gliny i kaolinu z zanieczyszczeń związkami żelaza, piaskiem i t.p. (D.R.P. 179 086 i dalsze). W tym celu, glinę, która w wodzie tworzy ujemne koloidy, zaprawioną dodatkiem zasadowego elektrolitu (n.p. szkła wodnego, patent niemiecki) celem silniejszego naelektryzowania cząstek, po poprzednim oczyszczeniu grubszych zanieczyszczeń,

x) Hardy, Zeitschrift für Physik. Chemie 33,385 (1900), Blitz Bericht d.deutsch. chem. Gesellschaft 37,1095 (1905).

które opadają na dno, przepuszcza się przez oczyszczalnik elektryczny (rys.203)

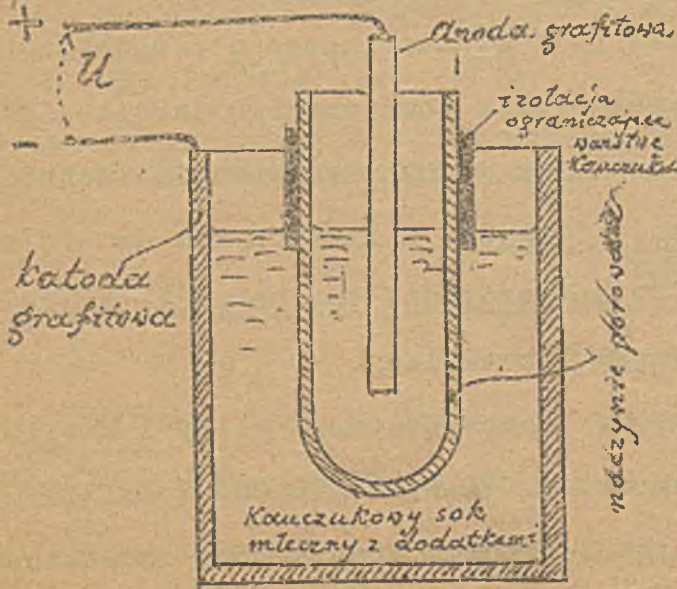


Oczyszczalnik taki działający na zasadzie kateforezy (wydzielenie czystej gliny) i elektroosmocy (wydzielenie wody), składa się z katody w postaci sita metalowego, anody w postaci metalowego walca obracającego się wolno na osi. Z zawiesin gliny, doprowadzanych od dołu i mieszanych ustawicznie, wydziela się glina na walcu (anoda), podczas gdy woda odpływa przez przelew z boku i służy do przygotowania dalszych partij gliny. Specjalny skrobak zdejmuje z walca glinę, która zawiera już tylko około 15 do 20 % wody. -

Rys.203. Elektr. oczyszczalnik gliny.

Zapotrzebowanie energii elektr. w takich oczyszczalnikach wynosi około 40 kWh na tonę czystej gliny. Używane są więc tylko do szlachetnych gatunków (porcelana), a pozatem do oczyszczania kaolinu.

Specjalnem, najnowszym zastosowaniem kateforezy jest t.zw. galwanoplastyka



kauczuku (wypracowana przez ameryk. firmę Anode Rubber Co). Oczyszczony w specjalnych centrifugach sok mleczny z drzew kauczukowych (rosnących głównie w Brazylii), zaprawiony według wynalazku Sheppard'a dodatkami 0,5 % amonjaku, poddany jest działaniu napięcia prądu stałego w urządzeniu, przedstawionem na rys.204. Sok mleczny kauczuku zawiera mikroskopijne kuleczki kauczukowe w otoczeniu proteiny, które to kuleczki, po zaprawieniu amonjakiem i poddaniu działaniu napięcia (pola elektrycznego)

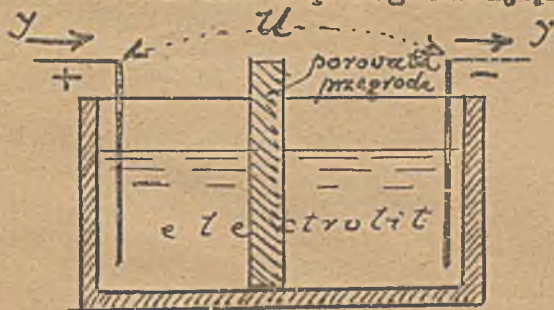
Rys.204. Urządzenie do galwanoplastyki kauczuku.

wędrują ku anodzie. Urządzenie Sheppard'a posiada elektrody z grafitu: Katodę

w kształcie naczynia zawierającego sok mleczny z dodatkami i anodą w kształcie grubej pałeczki. Obie te elektrody przedziela naczynie porowate (diafragma), o kształcie, jaki ma przybrać warstwa osadzonego na niej kauczuku. Przy napięciu $U = 100 \text{ V}$ i prądzie o gęstości około $0,08 \text{ A/cm}^2$ otrzymuje się powłokę kauczukową o grubości $1 \rightarrow 5 \text{ m/m}$ w przeciągu kilku minut! Powłoka ta osadza się na powierzchni naczynia porowatego, albowiem kuleczki kauczuku, wędrując ku anodzie, osiadają na jego powierzchni, przy równoczesnym odprowadzeniu naboju elektrycznego przez ciecz, zawartą w jego wnętrzu i otaczającą anodę. Do soku kauczukowego można dodać siarki (celem wulkanizowania kauczuku) oraz ciał barwiących i wydzielić te dodatki na diafragmie łącznie z kauczukiem, gdy przygotujemy je w formie dostatecznie drobnego proszku. Na powyższej zasadzie można uzyskać także długie płyty kauczukowe, gdy diafragmę stanowić będzie obracający się (wolno) walec, na którym osadza się kauczuk ^{x)}. Kataforezą wyzyskano także do wprowadzania pewnych lekarstw do organizmu (Bulletin Soc. Franc. Electricien, październik 1926).

Elektrostenoliza (Braun^{xx)})

W ścisłym związku z kataforezą pozostaje, jak to wykazał Coehn), zjawisko, polegające na wydzielaniu się metali wewnątrz przegrody porowatej, zanurzonej w elektrolicie i przegradzającej sobą obie elektrody (rys.205). Zjawisko to występuje tylko przy niektórych elektrolitach (np. azotanach srebra, złota, platyny, siarczanach żelaza i t.d.). Elektrostenoliza nie ma żadnego znaczenia praktycznego i dlatego nie będziemy się tu nią bliżej zajmować.



Rys.205.

Prądy osmotyczne (Quincke).

Quincke wykazał, że zjawisko elektroosmozy jest odwracalne. Jeżeli będziemy przeciskać wodę (destylowaną) przez porowatą diafragmę, do której przylegają z obu stron dwie elektrody, połączone z czułym galwanometrem, ujawni się wychylenie,

x) Génie civil, tom 88, str.83

xx) Wiedemann-Annalen 42, 450 (1891), 44,473 (1891).

świadczące o tem, że między elektrodami powstała pewna różnica potencjałów V. Wielkość tej różnicy potencjałów zależy od różnicy ciśnień po jednej i drugiej stronie diafragmy; a nie zależy od jej powierzchni. Obowiązuje tu więc ten sam wzór, co dla elektroosmozy (27). Możemy tedy powiedzieć, że ruch cieczy przez porowatą diafragmę jest źródłem prądów osmotycznych. (Niemcy nazywają je "Strömungs-Ströme"). Zjawisko to, nader nikłe, nie ma żadnego znaczenia praktycznego.

Uwagi końcowe.

Zjawiska elektroosmozy i kataforezy mają swą przyczynę w elektryzowaniu się ciał stykających się ze sobą, a znajdujących się na granicy faz (stały stan skupienia - ciekły stan skupienia, dwa ciekłe stany skupienia i t.d.).

Jak taki stan elektryczny dochodzi do skutku, jest dziś równie niewyjaśnione podobnie jak zjawisko elektryzowania ciał przez tarcie (a właściwie przez styk) i po części zjawisko Volty (elektryzowanie się dwu różnych metali, gdy je zetkniemy). Wiemy tylko tyle, że różnica potencjałów wywołana przez taki styk, zależy od rodzaju ciał i od obecności jonów, w przypadku styku ciał stałych z cieczami i cieczy między sobą.

Ze względu na te, opisane w ustępie 25. zjawiska (elektroosmoza, elektroforeza, stenoliza, prąd osmotyczny) uważamy za przynależne do działań elektrochemicznych.

II OGNIWA GALWANICZNE

Wstęp

Ogniwa galwaniczne nazywamy zespół elektrochemiczny ujawniający przez różnice potencjałów na końcówkach (biegunach) działanie SEM-owej i zdolny do wytwarzania prądu a temsamem do produkcji energii elektrycznej.

Wszystkie znane ogniwa wytwarzają prąd stały t.j. jednokierunkowy a ich SEM-ozna nie przekraczają wartości 2- V (SEM-ozna ogniwa Zn - Pb O₂)

Początek rozwoju ogniw sięga roku 1800, w którym Volta przedstawił swe sławne ogniwo nazwane jego imieniem, a składające się z dwu płytek, miedzianej i cynkowej zanurzonych w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Punktem wyjścia do konstrukcji tego ogniwa, mającego dziś jedynie znaczenie historyczne, było - jak wiadomo - znane odkrycie Galvaniego, dokonane w roku 1781 (Drgające uda żabie)^{x)} Ogniwa galwaniczne (tak nazwane na cześć Galvaniego) mają więc za sobą 130 lat rozwoju i stanowią najstarsze źródła prądu stałego.

Rola ogniw w elektrotechnice zmalała znacznie z biegiem czasu, szczególnie po pamiętnym roku 1831 w którym Faraday odkrył zjawisko indukcji elektromagnetycznej, wyzyskane następnie do maszynowej produkcji energii elektr. (generatory prądu stałego i zmiennego). Ogniwa galwanicznych używamy jednak jeszcze i obecnie, a mianowicie do dzwonek, telegrafów, telefonów, latarek kieszonkowych, oraz w formie t zw. bateryj anodowych (radjo) i t. d.

Dzieje rozwoju ogniw galwanicznych są doskonałą ilustracją tej prawdy, że od efektywnego wynalazku do przydatnej praktycznej konstrukcji, wiedzie daleka i żmudna droga prób i udoskonalen. Niezmiernie proste w swej konstrukcji ogniwo Volty ujawniło bardzo prędko dwie zasadnicze wady: nadmierne zużycie cynku oraz szybkie obniżanie się SEM-oznej (z początkowej wartości około 0,8 V do ułamka wolta - Doświadczenie). Powodem pierwszego objawu są zanieczyszczenia cynku hanalowego domieszkami innych metali oraz węglem. Zanieczyszczenia te tworzą

x) Ogłoszone w roku 1791

z cynkiem i elektrolitem stałe czynne ogniwa lokalne których prądy lokalne powodują dodatkowe zużycie cynku. Wadę tę można łatwo usunąć przez t zw amalgamowanie cynku rtęcią, które wprowadzono jednakże dopiero w roku 1826 (Sturgeon)

Zmniejszanie się SEM-cznej przy pracy ogniwa (a nawet w czasie postoju gdy cynk jest nieamalgamowany) powoduje t zw polaryzację. Zjawisko to poruszane poprzednio przy omawianiu elektrolizy polega tu na osadzaniu się na elektrodach nowych ciał (n p wodoru na elektrodzie dodatniej). Ciała te w styku z elektrodami wzbudzają nowe SEM-czne, przeciwne do pierwotnej SEM-cznej ogniwa, a temsamem ją pomniejszają. Zjawisko polaryzacji nader niekorzystne dla funkcjonowania ogniwa, spowodowało odstępnie od prostego lecz niestałego ogniwa Volty i zniewoliło do nowych poszukiwań

Pierwsze ogniwo stałe, t j nie ujawniające polaryzacji, skonstruował Daniell w roku 1836. Trzydzieści sześć lat przeminęło nim nareszcie zdołano opanować tego szkodnika, jakim jest dla każdego ogniwa polaryzacja. Oczywiście czasu tego nie zmarnowano. Jak grzyby po deszczu tak mnożyły się coraz to inne typy ogniwa... dziś zupełnie zapomniane. W wyścigu o możliwie dużą SEM-czną nie zawahano się nawet przed użyciem elektrod z tak drogich metali jak platyna (ogniwo Grove'go). Dopiero bowiem w roku 1840 okazał Bunsen, że drogą platynę można z powodzeniem zastąpić specjalnie spreparowaną elektrodą węglową).

Ogniwo Volty i Daniella, znane z fizyki elementarnej, mają dziś jedynie historyczne znaczenie. SEM-czna ogniwa Volty wynosi około 0,9 V, ogniwa Daniella około 1 V. W obu tych ogniwach elektrody stanowią miedź (+) i cynk (-). Ogniwo Daniella różni się jednak tem od ogniwa Volty, że posiada nie jeden lecz dwa elektrolity: rozcieńczony kwas siarkowy (H_2SO_4) i roztwór siarczanu miedzi ($CuSO_4$). Oba te elektrolity przegradza porowata przepona (diafragma), przeszkadzająca ich zmieszaniu. Elektroda miedziana zanurzona jest w roztworze $CuSO_4$, elektroda cynkowa w rozcieńczonym H_2SO_4 . Siarkan cynku służy jako depolaryzator, cynk - jak w ogniwie Volty - stanowi niejako materiał "opałowy" ogniwa, zużywa się bowiem przez łączenie z SO_4 na siarczan cynku $ZnSO_4$.

Używane dziś (do zasillania telegrafów) ogniwa Meidingera i Krügera) stano-

Wiąz odmianną ogniwa Daniella. Do telefonów i dzwonek stosujemy ogniwa Leclanche'a fabrykowane także jako t.zw. ogniwa suche. Używane do niedawna ogniwa Bunsena i chromowe zastąpione zostały akumulatorami. Do dużych prądów znajdują ciągle jeszcze zastosowanie ogniwa Lalanda (Cupro).

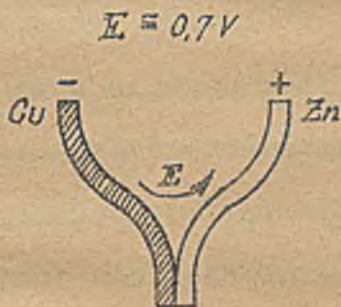
1. Siła elektromotoryczna ogniwa jako wypadkowa różnych działań.

Zasadniczą cechą ogniwa galwanicznego jest jego SEM-czna, manifestująca pewną różnicę potencjałów na elektrodach (biegunach ogniwa)

$$E = V_1 - V_2$$

SEM-czna ogniwa galwanicznych powstaje w ogólności w stykach różnych metali ze sobą, metali z elektrolitami, elektrolitów ze sobą, metali z gazami, oraz wskutek różnic koncentracji elektrolitu przy obu elektrodach. Wielkość SEM odpowiada algebraicznej sumie poszczególnych działań elektromotorycznych, czynnych w ogniwie

Zespół dwu różnych metali zetkniętych ze sobą (rys.206) elektryzuje się naj-



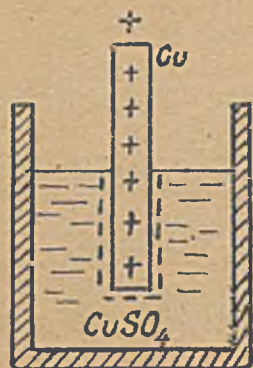
prawdopodobniej dzięki wilgoci zawartej w styku. Miedź i cynk zetknięte ze sobą rozwijają SEM około 0,7 V, przyczem miedź elektryzuje się ujemnie a cynk dodatnio (odmiennie jak w ogniwie Volty). Po zupełnym osuszeniu powierzchni styku i umie-

Rys.206. Styk dwu różnych metali. szczeniu zetkniętych metali w próżni, SEM nie ujawnia się wcale^{x)}. Wynik ten uprawnia do wniosku, że także przy styku dwu metali bez udziału elektrolitu, SEM powstaje wskutek działań elektrochemicznych. Elektryzowanie się metali w bezpośrednim styku i w jednakowej temperaturze układu niema żadnego znaczenia praktycznego, gdyż zespół taki niezdolny jest utrzymać prąd w obwodzie. Po połączeniu ze sobą końcówek Cu i Zn, SEM wytworzona w styku tych dwu metali natychmiast zanika.

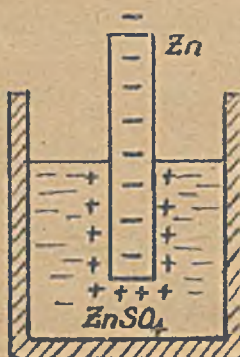
Elektryzowanie się metali w styku z elektrolitem stwierdzamy nie tylko w ogniwach lecz także przy zanurzeniu jednego metalu w roztworze jego soli.

x) Brown, Phil Mag 1879 (5), 7, 109. 1903 (6), 5, 591.
Greinscher Phil Mag 1905 (4), 16, 708.

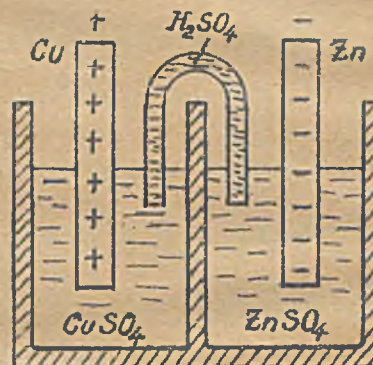
miedź wstawiona w roztwór wodny CuSO_4 elektryzuje się dodatnio, a elektrolit ujemnie (rys.207). Cynk wstawiony w roztwór wodny ZnSO_4 elektryzuje się ujemnie, a elektrolit dodatnio (rys.208). Gdy dwa takie naczynia połączymy rurką z rozcieńczonym kwasem siarkowym (rys.209), otrzymamy zespół o SEM około 1 V, analogiczny do ogniwa Daniella. Różnica potencjałów między Cu a elektrolitem wynosi $\sim 0,4$ V, między cynkiem a elektrolitem $\sim 0,7$ V.



Rys.207.
Miedź w roztworze
 CuSO_4

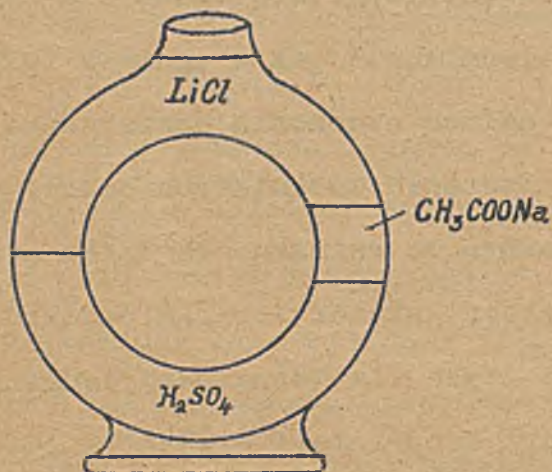


Rys.208.
Cynk w roztworze
 ZnSO_4



Rys.209.
Podwójne naczynie szklane
z dwoma metalami i dwoma elek-
trolitami, połączonymi rurką.

SEM-czną powstającą przy styku różnych elektrolitów ujawnia pomysły przy-



Rys.210. Przyrząd Doleżalka
i Krügera.

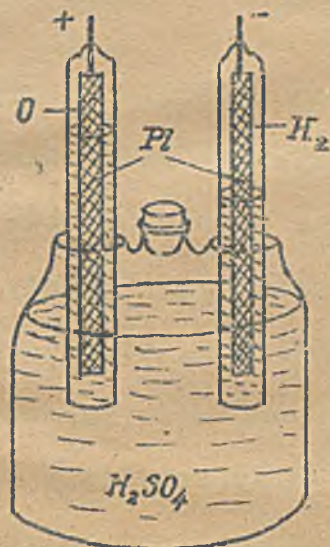
rzęd Doleżalka i Krügera, przedsta-
wiony na rys.210. W naczynie szklane
kształtu pierścienia nalewamy naj-
pierw (do połowy) 35 %-owego kwasu
siarkowego, na to ostrożnie z jednej
strony 30 %-owego octanu sodowego
(CH_3COONa), poczem dopełniamy naczyn-
ie 20 %-owym roztworem chlorku litu
(LiCl), tak aby nie spowodować zmię-
szania się owych trzech różnych elek-
trolitów. Wewnątrz tak sporządzonego

pierścienia z elektrolitów płynie prąd stały, co stwierdzamy z pomocą igiełki ma-
gnetycznej, umieszczonej na ostrzu w środku pierścienia (na rys.210 pominięta).

Prąd ten utrzymuje SEM, która powstaje w stykach różnych elektrolitów. - SEM wytworzone w stykach elektrolitów są bardzo małe (miliwolty).

SEM-czna powstająca na stykach metali z gazami ujawnia stare ogniwo Grove g

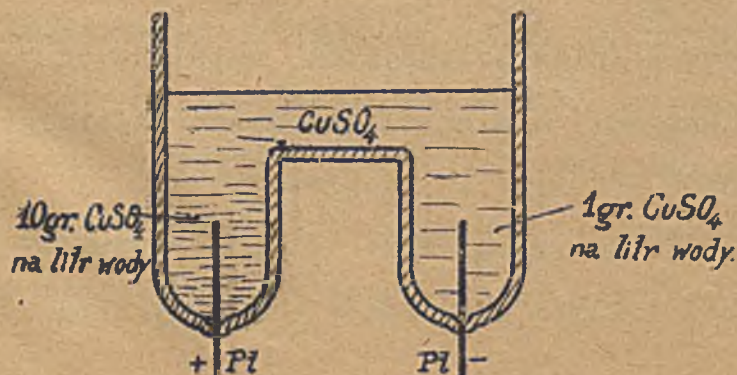
$$E \approx 1V$$



Rys.211. Ogniwo gazowe (Grove)

du, stwierdzamy między końcówkami platynowymi, pokrytymi czernią platynową, napięcie około 1 V (w stanie jałowym), tyle też wynosi SEM ogniwa gazowego Grove'go. Spinając owe końcówki oporem, otrzymamy prąd, więc energję elektryczną, kosztem energii chemicznej powstającej przy powrotnem łączeniu się wodoru z tlenem na wodę. Ogniwo Grove'go niema żadnego znaczenia praktycznego, poucza jednak, że można otrzymać energję elektryczną także w reakcjach między gazami. (Były czynione próby wyzyskania energii chemicznej, ujawniającej się przy łączeniu się tlenu z tlenkiem węgla CO lub z węglem, na razie jednak nie doprowadziły do pomyślnych rezultatów (patrz dalej, "Ogniwa przyszłości"). - SEM-czną ujawniającą się wskutek róż-

$$E \approx 0,035V$$



Rys.212. Ogniwo koncentracyjne.

z roku 1829 (rys.211). Ogniwo to posiada dwie jednakowe elektrody platynowe, osadzone w rurkach i zamknięte w roztworze H_2SO_4 . Po napełnieniu obu rurek (do pełna) roztworem H_2SO_4 załączamy ogniwo na źródło prądu stałego o napięciu 4 V i elektrolizujemy H_2SO_4 , otrzymując w jednej rurce (połączonej z dodatnim biegunem zasilającego źródła) tlen a w drugiej (połączonej z ujemnym biegunem) wodor.

nic w koncentracji elektrolitu otaczającego dwie jednakowe elektrody. stwierdzamy w t.zw. ogniwach koncentracyjnych (rys.212). Do naczynia o dwu wgłębieniach, zawierających jednakowe elektrody platynowe ^{lub miedziane} nalewamy z jednej strony gęstszego (10 gr. na litr wody) a z drugiej

rzadszego (1 gr. na litr wody) siarczanu miedzi (CuSO_4). Na elektrodzie zanurzonej w gęstszym elektrolicie ujawni się wyższy, na elektrodzie zanurzonej w rzadszym elektrolicie niższy potencjał. SEM-czna takiego ogniwa koncentracyjnego wynosi około 0,035 V i znika po zmieszaniu elektrolitu. Ogniwo koncentracyjne zdolne jest wytwarzać tylko bardzo słabe prądy i niema żadnego znaczenia praktycznego.

SEM-czna ujawniająca się w ogniwie przez różnicę potencjałów jego końcówek, odpowiada ogólnie sumarycznym działaniom powyżej opisanym. Działania te nie muszą się dodawać, niektóre z nich np. SEM-czne pochodzące ze styku gazów z metalami i wytworzone przez zmiany koncentracji elektrolitu działają z reguły na przekór SEM-czynom wytworzonym przez kontakt metali z elektrolitami. Stąd pochodzi też zmniejszenie SEM-cznej ogniwa wydającego prąd w porównaniu do wartości SEM-cznej w stanie jałowym bez prądu (polaryzacja). - Ogniwo Volty rozwija w stanie jałowym (bez prądu) SEM $E = 0,9$ V. Gdy czerpiemy z niego prąd, napięcie na końcówkach ogniwa spada szybko do wartości 0,5 V i niżej. Obniżenie różnicy potencjałów powoduje tu nie tylko strata napięcia wewnątrz ogniwa, w myśl wzoru

$$U = E - J \cdot R_w$$

lecz także wydatne zmniejszenie się SEM-cznej wskutek polaryzacji.

Ogólnie, SEM-czną ogniwa nazywamy różnicę potencjałów jego końcówek w stanie jałowym, t j. bez prądu

$$E = V_1 - V_2$$

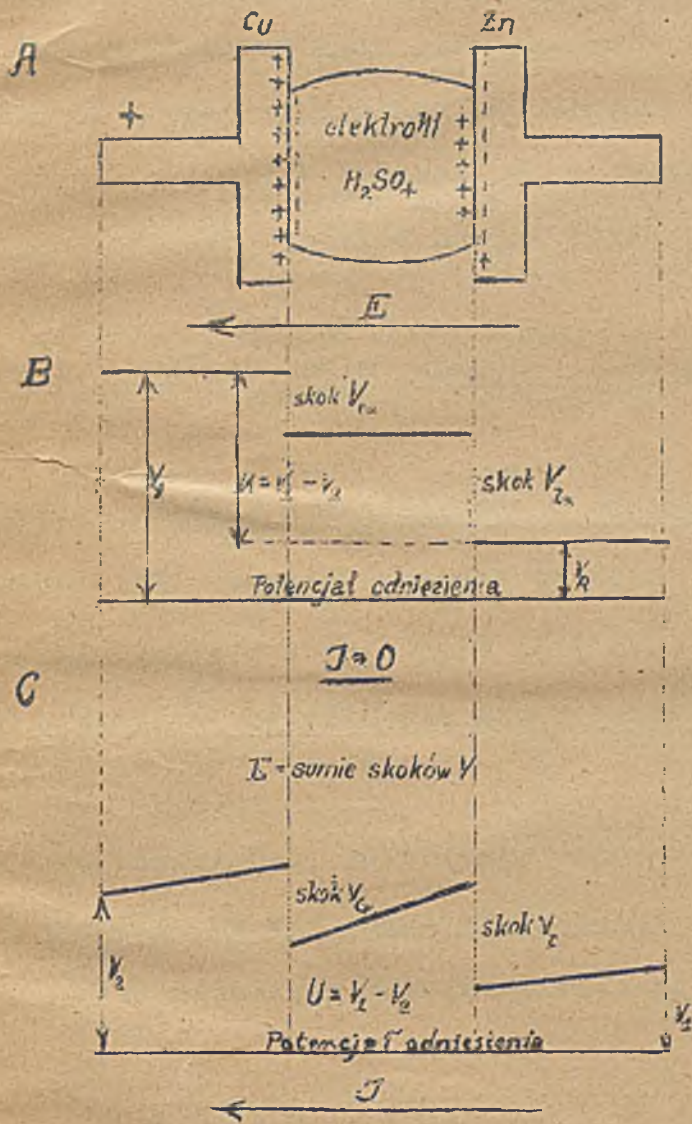
Tak określoną SEM (w woltach) możemy zmierzyć dokładnie, stosując metodę kompensacyjną (Tom II, Część I-sza Str. 250). Gdy przez ogniwo płynie prąd własny (przez nie wytworzony), różnica potencjałów na końcówkach ogniwa nie równa się SEM, tylko napięciu

$$U = E - J \cdot R_w = V_1 - V_2$$

(R_w opór wewnętrzny ogniwa, $V_1 - V_2$ nowa różnica potencjałów, mniejsza od poprzedniej). W przypadku takim (ogniwo pod prądem), SEM-cznej nie można zmierzyć, można ją tylko obliczyć, gdyż znane są wartości $U = V_1 - V_2$, J oraz R_w .

Pomiar poszczególnych potencjałów wewnątrz ogniwa (z pomocą odpowiednich sond elektrochemicznych) wykazuje, że siedliskiem skrajowych SEM-cznych ogniwa są

styki wewnątrz ogniwa. Tworzą one warstwy podwójne o różnych nabożach elektrycznych na podobieństwo dwu spolaryzowanych dielektryków, bezpośrednio się z sobą stykających, jak to ilustruje schematyczny układ ogniwa Volty (rys 213 A). Na warstwach



Rys 213. Schemat ogniwa Volty.

podwójnych mamy więc skoki wartości potencjału, przedstawione wykresnie na rys 213 B dla stanu jałowego ogniwa, a na rys 213 C dla ogniwa dostarczającego prąd. Poziome linje na rys 213 B mają oznaczać jednakowy potencjał wzdłuż poszczególnych elektrod i elektrolitu. Pochylone linje na rys 213 C ilustrują spadek potencjału wzdłuż elektrod i elektrolitu, spowodowany "stratą napięcia" powstającą na oporach przy przepływie prądu. Ogólnie napięcie ogniwa pracującego jest mniejsze od różnicy potencjałów elektrod w stanie jałowym z dwi przyczyn, a mianowicie z powodu zmniejszenia się pierwotnej SEM (polaryzacja) oraz ujawnienia się spadku napięcia wewnątrz ogniwa -

2. Teoria ogniwa galwanicznego

SEM-czna ogniwa galwanicznego zależy głównie od rodzaju ciał, składających ogniwo, oraz w niewielkim stopniu od temperatury ogniwa. Nie zależy natomiast zupełnie ani od postaci ani od rozmiarów ogniwa, ani też od bezwzględnej wysokości potencjału przewodników w ogniwie - Zależność SEM od chemicznych i fizycznych własności ciał składających ogniwo ujmują lub wyjaśniają trzy teorie ogniwa

galwanicznego a mianowicie teoria kontaktowa Volty, teoria osmotyczna Helmholtza i teoria chemiczno-termiczna Thomsona - Helmholtza - Gibbsa

Teoria kontaktowa (Volty)

Najstarsza ta teoria przyjmuje że SEM-czna powstaje w ogniwie przez prosty styk dwu różnych ciał. Volta nie wyjaśnił dlaczego taki styk powoduje elektryzowanie się zetkniętych ze sobą ciał. Podał jedynie dwa zasadnicze prawa umożliwiające orientację w zjawisku, a mianowicie prawo t.zw. szeregu Volty i prawo napięć Volty - Szereg Volty, uzupełniony później przez innych badaczy, obejmuje następujące ważniejsze metale:

Cynk, kadm, cyna, ołów, wolfram, żelazo, bizmut, antymon, miedź, srebro, złoto, rtęć, platyna, (węgiel).

Dwa różne metale tego szeregu, zanurzone w rozcieńczonym kwasie siarkowym, wykazują, tem większą różnicę potencjałów, im dalej stoją w szeregu. (Największą różnicę potencjałów, czyli największą SEM-czną daje więc cynk z platyną, względnie z węglem) Wszystkie poprzedzające metale elektryzują się ujemnie, wszystkie następujące dodatnio.

Powyższe właściwości szeregu Volty uwydatniają liczby, podpisane pod znaki chemiczne poszczególnych metali. Liczby te wyrażają wartości SEM (w woltach) w zestawieniu z cynkiem^{x)} Ich różnice dają SEM-czne dowolnych zestawień metali, zanurzonych w roztworze H_2SO_4 :

Zn	Cd	Sn	Pb	Wc	Fe	Bi	Sb	Cu	Ag	Au	Hg	Pt	C
0	0,24	0,45	0,45	0,46	0,46	0,75	0,8	0,9	1,13	1,25	1,28	1,52	1,55

W innych elektrolitach porządek metali i wartości liczbowe SEM względem cynku nie są wiele różne od powyższych, co można tłumaczyć tem, że ślady metalu wchodzi zawsze w roztwór, metal dotyka więc w rzeczywistości roztworu własnej soli, jak w kwasie siarkowym. Duże różnice wartości występują przy metalach szlach. ^{xx)}

Najbardziej elektroujemny jest cynk, metal ten bywa też stosowany prawie we wszystkich obecnie używanych ogniwach, jako elektroda ujemna. Najbardziej dodatnią jest platyna, która jednak - jak poucza doświadczenie - da się zastąpić

x) Średnie wartości z danych różnych autorów

xx) Patrz dalej: "Tabliczka potencjałów normalnych"

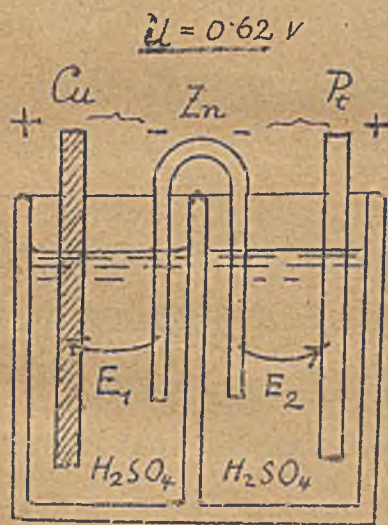
węgłem. SEM-czna ogniwa platyna-cynk w H_2SO_4 wynosi 1,52 V, a w kwasie azotowym (ogniwo Grove'go) około 2 V. Gdy zanurzymy Cu i Zn w H_2SO_4 , miedź wykazuje wyższy a cynk niższy potencjał. Zespół Cu i Pt w H_2SO_4 daje ogniwo, w którym Cu wykazuje niższy a Pt wyższy potencjał (Szereg Volty).

Siła elektromotoryczna dowolnej pary metali zanurzonych w elektrolicie jest sumą algebraiczną składowych SEM-cznych poszczególnych metali odniesionych do trzeciego metalu (Prawo Volty).

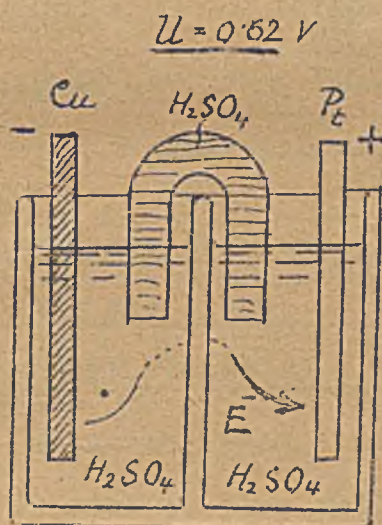
Z pomocą tego prawa możemy obliczyć SEM-czną dowolnej pary metali, gdy znane są SEM-czne, ujawniające się między każdym z tych metali a jakimś trzecim metalem n.p. cynkiem. Przykład: Cynk z miedzią w H_2SO_4 daje $E = 0,9$ V, cynk z platyną daje $E = 1,52$ V, zatem miedź z platyną da

$$E = 1,52 - 0,9 = 0,62 \text{ V}$$

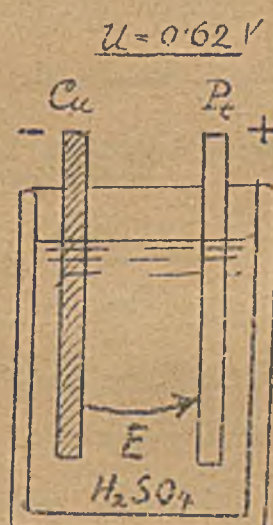
Wynik ten objaśnia doświadczenie zilustrowane na rys. 214, 215 i 216.



Rys. 214.



Rys. 215.



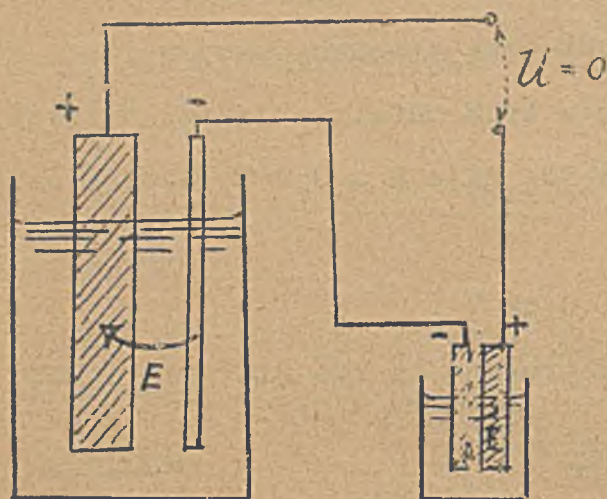
Rys. 216.

Zastępując w podwójnym naczyniu na rys. 214 cynk rurką z H_2SO_4 nie zmieniamy wcale różnicy potencjałów elektrod Cu i Pt, bo skok potencjału Zn względem H_2SO_4 w pierwszym naczyniu, jest kompensowany skokiem Zn względem H_2SO_4 w drugim naczyniu. We wszystkich trzech przypadkach, przedstawionych na rys. 214, 215 i 216 uzyskamy więc jednakowe różnice potencjałów między Cu i Pt. Jednakże E wypadkowe w pierwszym zespole (rys. 214) odpowiada różnicy E_1 i E_2 , ponieważ zaś $E_2 > E_1$, przeto

$$E = E_2 - E_1 = 1,52 - 0,9 = 0,62 \text{ V}$$

Już Volta wykazał, że elektromotorycznie czynną jest tylko zewnętrzna powierzchnia elektrody. Elektroda wewnątrz pusta, działa jak pełna, elektroda ołowiana powleczone miedzią, działa jak miedź (patrz ogniwo Meidingera). Grubość warstewki nałożonego metalu może być dowolnie mała, byle nie mniejsza od sfery molekularnego działania.

Niezależność SEM od wymiarów ogniwa stwierdzić możemy, łącząc dwa ogniwa



jednakowego ustroju lecz różnej wielkości w szereg przeciw sobie (rys. 217). Na końcówkach a b takiego szeregu stwierdzamy różnicę potencjałów

$$U = V_a - V_b = 0$$

co wskazuje, że obie SEM-czne, działające, jak widać - przeciw sobie, są sobie równe.

Rys 217. Ogniwa różnych wielkości mają jednakowe SEM-czne.

Wielkość elektrod względnie ogniwa niema żadnego wpływu na SEM, małe ogniwo posiada całą samą SEM jak wielkie, jeżeli oba składają się z jednakowych ciał. Wielkość ogniwa decyduje jednak o natężeniu wydawanego przez nie prądu. Duże ogniwa mają mały opór wewnętrzny i mogą dostarczać silnych prądów (patrz dalej ogniwa "Goliat"), małe ogniwa (tak samo zbudowane), mają duży opór wewnętrzny i mogą dostarczać tylko słabych prądów.

Teoria osmotyczna Nernsta.

SEM-czna, manifestująca się pewną różnicą potencjałów na końcówkach ogniwa w jego stanie jałowym (bez prądu), jest sumą algebraiczną wszystkich działań elektromotorycznych wewnątrz ogniwa (prawo napięć Volty). Prawdziwe wartości składowych SEM-cznych, ujawniających się w poszczególnych stykach ciał, stanowiących ogniwo, nie są nam dokładnie znane, albowiem pomiar tych SEM wymaga stosowania sond mierniczych, te zaś w styku z elektrolitem, w którym je zanurzamy, wzniecają

nowe SEM-czne. Wychodząc z założenia, że SEM jest wynikiem skoków potencjału powstających na warstwach podwójnych, utworzonych przez styk dwu ciał o różnych właściwościach chemicznych lub fizycznych, podał Nernst następującą teorię powstania SEM w ogniwach galwanicznych:

Metal zanurzony w roztworze swej soli podlega takim samym działaniom roztwórczym, jak ciała zdolne do rozpuszczania się w odpowiednich rozpuszczalnikach. W układach elektrycznie obojętnych (n.p. cukier w wodzie), decyduje o stanie nasyce-
nia roztworu równowaga między prężnością roztwórczą P a ciśnieniem osmotycznym p . Prężność roztwórcza jest miarą dążności cząsteczek ciała stałego do przejścia w roztwór. Ciśnienie osmotyczne jest miarą dążności do porzucenia roztworu przez cząsteczki ciała rozpuszczonego. Stan nasycecia osiąga układ obojętny, gdy

$$P = p$$

Nernst przyjmuje, że także metale ulegają w cieczach pewnemu, bardzo małemu roztworzeniu. Metale zanurzone w elektrolitach przechodzą jednakże do roztworu w postaci jonów, zawsze dodatnich, czyli katjonów. Roztwór soli metalu zawiera jony tego metalu (patrz "Elektroliza"). Po zanurzeniu metalu do roztworu jego soli następuje albo rozpuszczenie metalu, gdy $P > p$, lub wydzielenie metalu, gdy $P < p$. Równowaga w układzie nie ustala się tu jednak dla $P = p$, jak w zespole ciał obojętnych, gdyż obok sił molekularnych, decydujących o wartościach prężności roztwórczej P i ciśnienia osmotycznego p , działają tu jeszcze siły elektryczne. Gdy przeważa prężność roztwórcza (P) metal oddaje do roztworu swej soli jony dodatnie, ujawniając temsamem niedobór elektryczności dodatniej, czyli stan elektryczny ujemny (cynk w roztworze $ZnSO_4$, rys. 208). Gdy zaś przeważa ciśnienie osmotyczne (p) dodatnie jony metalu opuszczają elektrolit i osadzając się na metalu, elektryzują go dodatnio (miedź w roztworze $CuSO_4$, rys. 207). Naboje jonów są tak wielkie w stosunku do ich masy materialnej, że przejście niedostrzegalnie małej masy jonów metalu do elektrolitu, lub odwrotnie, wystarczy do wytworzenia znacznej różnicy potencjałów między metalem a elektrolitem. Przyciąganie ujemnego metalu (cynk) zatakuje ~~daleks~~ uchodzenie zeń katjonów (Zn), zanim jeszcze ciśnienie osmotyczne (p) w roztworze ($ZnSO_4$) zdąży się dostrzegalnie powiększyć. Podobnie przyciąganie

ujemnego elektrolitu (CuSO_4) zatamuje dalsze wydzielanie zeń katjonów (Cu), zanim jeszcze ciśnienie osmotyczne (p) w tym roztworze zdąży się dostrzegalnie zmniejszyć. Wynika stąd, że pierwotna prężność roztwórcza P i ciśnienie osmotyczne (p), czynne bezpośrednio po wstawieniu metalu do roztworu jego soli, nie ulegną dostrzegalnym zmianom, a stan równowagi elektrochemicznej między elektrolitem a metalem zależny będzie przy danych P i p jeszcze od stanu elektrycznego układu, a mianowicie od różnicy potencjałów między metalem a elektrolitem. Nernst określa tę różnicę potencjałów wzorem

$$V = -\frac{R \cdot T}{F \cdot w} \ln \frac{P}{p} \text{ woltów} \dots \dots \dots (30)$$

We wzorze tym oznacza "w" wartościowość chemiczną metalu w odniesieniu do składu chemicznego jego soli, stanowiącej elektrolit, T odpowiada temperaturze bezwzględnej układu, P prężności roztwórczej a p ciśnieniu osmotycznemu w układzie; V oznacza różnicę potencjałów między metalem a roztworem jego soli, czyli skok potencjału na warstwie podwójnej, utworzonej z metalu i elektrolitu. F jest stałą Faradaya (96500) a R odpowiadać ma według Nernsta stałej gazowej, wyrażonej w dżaulach (woltkulombach).

Przyjmując jako normalną temperaturę pokojową $t = 18^\circ\text{C}$, czyli $T=273+18=291^\circ$ i wstawiając $R = 8,324$ dżaulów, oraz zastępując logarytmy naturalne briggowskimi (zamiennik 2,30258), otrzymamy uproszczony wzór Nernsta w postaci

$$V = -\frac{0,0577}{w} \log \frac{P}{p} \text{ woltów} \dots \dots \dots (31)$$

Gdy $P > p$, jest V ujemne n.p. cynk w ZnSO_4 , gdy $P < p$ wypadnie V dodatnie (n.p. miedź w CuSO_4). Na SEM-czną ogniwa składają się skoki potencjałów przy obu elektrodach, E będzie więc w najprostszym przypadku sumą algebraiczną conajmniej dwu skoków potencjału (przy obu elektrodach)

$$E = -\frac{R \cdot T}{F \cdot w} \log \frac{P_1}{p_1} + \frac{R \cdot T}{F \cdot w} \log \frac{P_2}{p_2} \dots \dots \dots (32)$$

przyczem należy oczywiście uwzględnić znaki potencjałów elektrod.

Dla ogniwa koncentracyjnego teoria Nernsta prowadzi do wzoru

$$E = V_1 - V_2 = -\frac{R \cdot T}{F \cdot w} \ln \frac{P}{p_1} + \frac{R \cdot T}{F \cdot w} \ln \frac{P}{p_2} = \frac{R \cdot T}{F \cdot w} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Zamiast ciśnień osmotycznych możemy tu wstawić współczynniki koncentracji jonów przy elektrodach, λ_1 i λ_2 , a uwzględniając, że przy elektrodzie zanurzonej w gęstszym

roztworze będzie wyższy potencjał, napiszemy

$$E = \frac{R \cdot T}{F \cdot w} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \dots \dots \dots (33)$$

Do wzoru Nernsta prowadzi następujące rozumowanie teoretyczne. Gdy metal przejdzie w postaci jonów z wyższego ciśnienia roztwórczego P na niższe osmotyczne p, uzyskuje się pracę, którą można obliczyć, odnosząc do jonów prawa ważne dla gazów doskonałych, rozszerzających się izotermicznie z objętości v₁ i ciśnienia p₁ do objętości v₂ i ciśnienia p₂. Dla gazu doskonałego obowiązuje równanie

$$p \cdot v = R T$$

które dla t = 0°C czyli T = 273° daje

$$R = \frac{p_0 \cdot v_0}{273}$$

(p₀ ciśnienie w 0°C, v₀ objętość w 0°C, czyli przy T = 273°). Nernst przeprowadza obliczenie stałej R dla jednego mola tlenu przy 0°C i 760 mm Hg. Mol tlenu t.j. 2x16 = 32 g tlenu zajmuje objętość 22412 cm³ x). Ponieważ przy 760 mm Hg ciśnieniu, p₀ = 1033,3 g na cm², przeto traktując tlen jako gaz doskonały możemy położyć

$$R = \frac{1033,3 \cdot 22412}{273} = \underline{84829 \text{ gcm/stopień T}}$$

Dzieląc tę wartość, o wymiarze pracy na stopień, przez równoważnik mechaniczny ciepła 42677 (gcm), otrzymamy

$$R = \frac{84829}{42677} = \underline{1,987 \text{ kal/stopień T}}$$

lub w dżaulach (przy równoważniku elektrotermicznym c = 0,2387)

$$R = \frac{1,987}{0,2387} = \underline{8,324 \text{ dżauli}} \dots \dots \dots (34)$$

Praca wykonana przy izotermicznym (T = const) rozszerzaniu się gazu, jest

$$A = \int_{p_1}^{p_2} v \cdot dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{R \cdot T}{p} \cdot dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Nernst przyjął, że odnośnie do elektrolitu (roztwór soli metalu) w którym zanurzony jest metal, można położyć przez analogję zamiast p₂ (P) czyli prężność roztwórczą, a zamiast p₁ (p) czyli ciśnienie osmotyczne. Substytucja taka prowadzi do wzoru

$$A = R \cdot T \ln \frac{P}{p}$$

Przy przejściu mola metalu (ciężar atomowy x w) w stan jonów, dokonana zostanie praca równa różnicy potencjałów metalu i elektrolitu (V) razy w.F (F stała Faradya) możemy więc napisać

$$V \cdot F w = R \cdot T \ln \frac{P}{p} \dots \dots \dots (35)$$

x) Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen 1923 Str. 57.

skąd

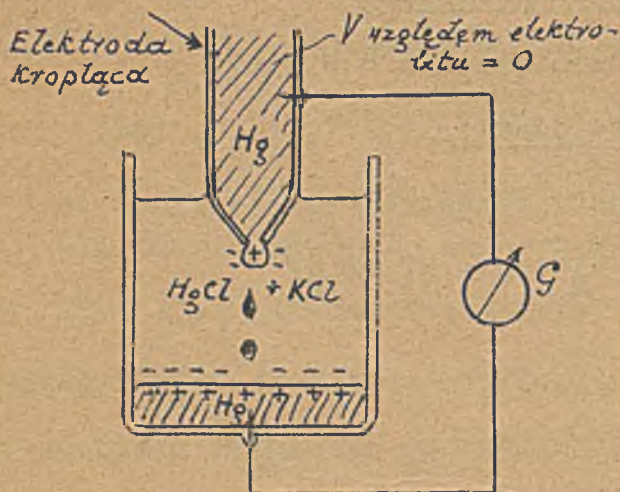
$$v = \frac{R \cdot T}{F \cdot w} \ln \frac{P}{p}$$

We wzorze tym należy wstawić, według Nernsta $R = 8,324$ t.j. liczbę dżuuli/stopień równoważną $R = 1,987$ kal/stopień względnie równoważną $R = 84829$ gcm/stopień z uwagi na to, że w poprzednim wzorze lewa strona wyraża dżauale. Ponadto należy po znaku równości położyć "-", bo dla $P > p$ potencjał metalu względem elektrolitu ma wartość ujemną.

We wzorach Nernsta nie znamy wartości P (elektrochemiczne ciśnienie roztworcze), mają one więc jedynie teoretyczne znaczenie. Niemniej jednak teoria Nernsta znalazła ważne zastosowanie w Elektrochemji, a pozatem godna jest uwagi także dla elektrotechnika, ponieważ wyjaśnia mechanizm powstania SEM-cznych w ogniwach.

Pomiar potencjałów metali względem elektrolitów następuje poważne trudności, z uwagi na to, że wymaga stosowania elektrod pomocniczych, czyli t.zw. sond elektrochemicznych. Między sondą a elektrolitem powstaje nowa SEM-czna, która tylko z trudnością da się ustalić a ogólnie nie da się wyeleminować. Jako sondy mierniczej używa się obecnie t.zw. elektrody kalomelowej (kroplowej) lub t.zw. elektrody wodorowej.

Kroplowa elektroda kalomelowa, Hg/HgCl w roztworze KCl (rys 214) polega na



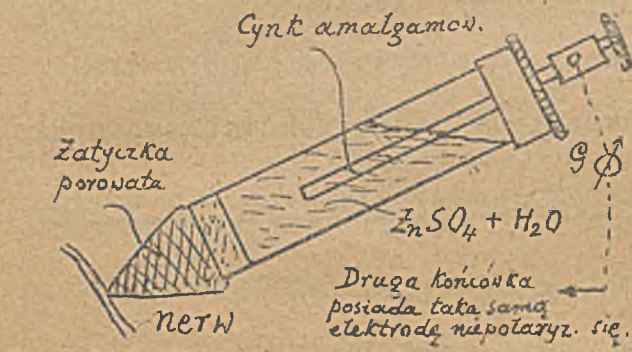
Rys 214. Elektroda kroplowa.

wyzyskaniu zjawisk elektrochemicznych, ujawniających się przy przepływie przez elektrolit (KCl) drobnutkich kropeł rtęci, wyciekających z delikatnego otworu elektrody kroplowej. Przy małej koncentracji jonów Hg w elektrolicie i szybkim kroplowaniu potencjał elektrody kroplowej względem elektrolitu = 0 stanowi SEM-czna łańcucha: Hg dolna elektroda \rightarrow HgCl \rightarrow Hg górna elektroda, wynosi 0,56 V, przyczem dolna elektroda stanowi

biegun dodatni. Posiłkując się elektrodą kalomelową przy pomiarach, mamy tę korzyść, że wiadomą nam jest jej SEM-czna. Ciekawem jest, że w obwodzie między dolną a górną elektrodą płynie prąd, jakkolwiek obie elektrody są rtęciowe! Zjawisko to polega na tem, że Hg podobnie jak Cu elektryzuje się w elektrolicie (HgCl)

dotatnio. Kropląca rtęć odprowadza ciągle naboje dodatnie do dolnej elektrody, zwiększając zapas dodatniej elektryczności tejże, wskutek czego musi też następować odpływ nadmiaru przez galwanometr G ku górnej elektrodzie.

Elektroda wodorowa zrobiona jest z platyny pokrytej czernią platynową, absorbująca wodór, a temsamem zapobiegającą polaryzacji. ^{x)} Analogiczny cel spełniają także niepolaryzujące się elektrody, używane do pomiarów napięć bardzo małych (rys. 215). Gdy prąd płynie w kierunku ku cynkowi, następuje wydzielanie Zn z $ZnSO_4$



Rys. 215. Elektr. niepolaryz. się.

i osadzenie na pręciku cynkowym, gdy kierunek prądu jest odwrotny, pręcik Zn ulega częściowo rozpuszczeniu. Ponieważ na elektrodzie Zn osadza się cynk lub też ulega ona rozpuszczeniu, przeto nie powstaje na niej SEM-czna polaryzacji. Elektrod takich używa się do pomiarów prądów w organizmach żywych, n.p. między nerwem a rdzeniem pacierzonym itp!

Potencjały metali zanurzonych w roztworach ich własnych soli, zależą od koncentracji elektrolitu. Dla roztworu normalnego (1 równoważnik gr. na liter wody) t.zw. potencjały normalne względem elektrolitu podaje, według Grube'go następująca tablica ^{xx)}

Tablica potencjałów normalnych. (Znak odnosi się do metalu)

Lit	Li ^{°°} - 3,02 V ^{x)}	Cer	Er ^{°°} - 0,6 V	Antymon	Sb ^{°°°} + 0,1 V
Potas	K [°] - 2,92 "	Żelazo	Fe [°] - 0,43 "	Bismut	Bi ^{°°°} + 0,2 "
Bar	Ba ^{°°} - 2,8 "	Kadm	Cd ^{°°} - 0,4 "	Arsen	As ^{°°°} + 0,3 "
Sód	Na ^{°°} - 2,71 "	Tellur	Tl [°] - 0,33 "	Miedź	Cu ^{°°} + 0,34 "
Stront	Sr ^{°°} - 2,7 "	Kobalt	Co ^{°°} - 0,29 "	Srebro	Ag [°] + 0,8 "
Wapń	Ca ^{°°} - 2,5 "	Nikiel	Ni ^{°°} - 0,22 "	Rtęć	Hg ₂ ^{°°} + 0,8 "
Magnez	Mg ^{°°} - 1,55 "	Ołów	Pb ^{°°} - 0,12 "	Pallad	Pd ^{°°} + 0,82 "
Mangan	Mn ^{°°} - 1,-- "	Cyna	Sn ^{°°} - 0,1 "	Złoto	Au [°] + 1,5 "
Cynk	Zn ^{°°} - 0,76 "	Rtęć	2H [°] 0	^{x)} Wartość powyższe pomierzono ^{xx)} - elektroda wodorowa przy założeniu jej potencjału V = 0 (półec. odnies.).	

x) Elektrody tego rodzaju używane są także w elektrolitycznych licznikach Ah, umożliwiają bowiem elektrolizę przy bardzo małych napięciach roztwórczych i mają także i tam bardzo ważne znaczenie. - Poza tem elektrody platynowe z czernią platynową posiada ogniwo Grove'go.

xx) „Grundzüge der angewandten Elektrochemie”, Str. 37.

Według powyższej tabliczki otrzymamy między elektrodą miedzianą, zanurzoną w $CuSO_4$ i elektrodą cynkową, zanurzoną w $ZnSO_4$ SEM-czną

$$E = (+0,34) - (-0,76) = 1,1 \text{ V}$$

tylę też, mniej więcej, daje ogniwo Daniella.

Potencjał metalu względem elektrolitu zależy od koncentracji tegoż, wedle wzoru

$$V = \pm V_0 + \frac{R \cdot T}{F \cdot w} \ln N_1 \dots \dots \dots (36)$$

gdzie V_0 oznacza potencjał metalu dla roztworu normalnego (Tabliczka), a N_1 liczbę zjonizowanych równoważników gramowych w litrze wody. Z powyższego wzoru widać, że potencjał ujemnie się elektryzującego metalu rośnie w miarę rozcieńczania elektrolitu (bo n maleje), zaś potencjał metalu elektryzującego się dodatnio maleje w miarę rozcieńczenia elektrolitu.

Teoria chemiczno-termiczna Thomsona, Helmholtza, Gibbsa.

Punkt wyjścia dla tej teorii stanowią przemiany energetyczne, zachodzące przy pracy ogniwa, oraz uniwersalne prawo zachowania energii. Ogniwo pracujące dostarcza energii elektrycznej w ilości

$$A = E \cdot Q \text{ watów } \textit{red}$$

gdzie E oznacza SEM ogniwa w woltach a Q nabój przepędzany przez ogniwo. Energia ta reprezentuje

$$C = 0,24 \cdot E \cdot Q \text{ kaloryj gram. } \textit{x)}$$

W ogniwie pracującym (dostarczającym prądu) odbywają się reakcje chemiczne, w których ciała bogatsze w energję chemiczną przechodzą w związki uboższe w tę energję. Oznaczmy uzyskaną stąd energję chemiczną, obliczoną dla równoważnika gramowego ciała zużytego w ogniwie (n.p. cynku w ogniwie Volty) przez W (w kal.gram.), i zauważmy (Thomson), że cała ta energja chemiczna zostaje zamieniona w pracę elektryczną ogniwa, to możemy napisać

$$W = 0,24 \cdot E \cdot Q$$

Jednakże równoważnik gramowy związany jest z nabojem elektr. równym stałej Farada (96500 kulombów), gdyż wchodzi w działanie elektrochemiczne w postaci jonów.

Napiżemy więc

$$W = 0,24 \cdot E \cdot 96500$$

x) Dokładnie 0,2387, patrz „Prawo Joule’a T.II Str.8.

skąd wypada, że SEM ogniwa określa relacja

$$E = \frac{W}{0,24 \cdot 96500} = \frac{W}{23000} \text{ woltów}$$

Wzór Thomsona

$$E \approx \frac{W}{23000} \text{ woltów}$$

w którym W oznacza ciepło reakcji chemicznej, zachodzącej w ogniwie, obliczone dla równoważnika gramowego jonów jednego znaku i wyrażone w kalorjach gramowych nie jest ścisły, albowiem poza działaniami chemicznymi zachodzą w ogniwie jeszcze działania termoelektryczne, tu nieuwzględnione. Abstrahując od ciepła Joule'a, które wskutek przepływu prądu przez wnętrze ogniwa, powoduje zawsze ogrzanie ogniwa, stwierdzamy, że pewne ogniwa pracując, t.j. dostarczając prądu, produkują jeszcze dodatkowe ciepło lub też je pobierają z otoczenia. Dodatkowe te procesy termoelektryczne, spowodowane najprawdopodobniej efektami Peltiera i Thomsona, wpływają na wartość SEM-cznej, powodując jej zwiększenie, gdy pracujące ogniwo czerpie ciepło z otoczenia, względnie zmniejszenie, gdy ogniwo dostarcza dodatkowego ciepła. Wynika to jasno z równania

$$W \pm q = 0,24 \cdot E \cdot Q$$

w którym q oznacza dodatkowe ciepło, pobrane z otoczenia (+q), względnie oddane w otoczenie (-q) przez ogniwo i wyrażone w kal. gram. Wstawiając za q ilość kaloryj dodatkowego ciepła, pobranego względnie oddanego przez ogniwo przy przepędzeniu przez niego Q = 96500 kulombów, otrzymamy następujący

Wzór Helmholtza na SEM ogniwa

$$E = \frac{W}{23000} + \frac{q}{23000} \dots \dots \dots (38)$$

We wzorze tym pierwszy człon na prawo przedstawia SEM-czną, obliczoną jedynie przy uwzględnieniu przemian elektrochemicznych (wzór Thomsona). Drugi człon stanowi poprawkę Helmholtza, uwzględniającą przemiany termoelektryczne w ogniwie. Znak "+" obowiązuje dla ogniwa pobierającego ciepło z otoczenia, znak "-" dla ogniwa produkującego dodatkowe ciepło. Wartość q zależy od temperatury ogniwa, bo i termoelektryczne siły zależą od temperatury spoleń. Zależność tę określa

Wzór Helmholtza i Gibbs'a w formie relacji

$$E = \frac{W}{23000} + T \frac{dE}{dT} \dots \dots \dots (39)$$

w którym T oznacza temp. bezwzgl. a dE/dT przyrost SEM ogniwa na 1° temp. bezwzgl.

W ogniwie Daniella (cynk w H_2SO_4 , miedź w $CuSO_4$) zużywa się cynk, według reakcji



Wodór wytrąca z $CuSO_4$ miedź, łącząc się z grupą SO_4 na H_2SO_4



Ciepło reakcji dla równowaznika gramowego cynku, czyli dla $\frac{63,4}{2} = 31,7$ g cynku ^{x)} wynosi około 25000 kal.gram., zatem SEM-czna ogniwa Daniella, bez uwzględnienia dodatkowych przemian termicznych, wynosić powinna (wzór Thomsona)

$$E = \frac{W}{23000} = \frac{25000}{23000} = 1,085 \text{ V}$$

Ogniwo Daniella pracuje przy dodatkowym wydzielaniu ciepła (q ujemne), dE/dT w temperaturze pokojowej ($T = 273+18 = 291^\circ$) wynosi $0,4 \cdot 10^{-4}$ V/stop. zatem SEM ogniwa Daniella, z uwzględnieniem przemian termoelektrycznych (wzór Helmholtza i Gibbs'a) powinna wynieść

$$E = \frac{25000}{23000} - (273+18) \cdot 0,4 \cdot 10^{-4} = 1,085 - 0,1164 = 1,07336 \text{ V}$$

Praktycznie stwierdzamy w ogniwie Daniella $E = 1,075 \text{ V}$.

Wzór Thomsona względnie Helmholtza-Gibbs'a jest praktyczniejszy w użyciu niż wzór Nernsta, gdyż ciepło reakcji jest już ustalone dla wszystkich ważniejszych reakcyj, względnie da się obliczyć lub zmierzyć, natomiast prężność roztwórcza i ciśnienie osmotyczne dla metali stanowią ogólnie niewiadome. Dlatego w praktycznych obliczeniach posilkujemy się głównie Teorią chemiczno-termiczną Thomsona Helmholtza. Dokładne wyznaczenie SEM-cznej ogniwa uskuteczniamy w praktyce zawsze przez pomiar, uwzględniając przytem zależność E od temperatury w postaci ogólnego wzoru

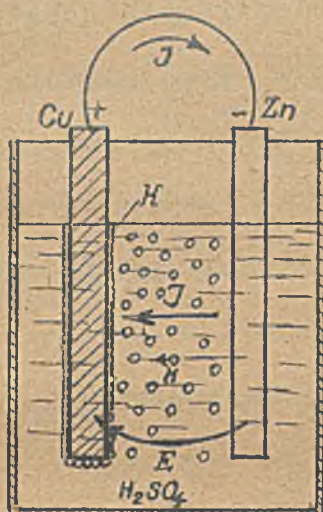
$$E = E_1 + e_1(t_1 - t_2) + e_2(t_1 - t_2)^2 + e_3(t_1 - t_2)^3 + \dots \quad (40)$$

We wzorze tym oznacza E_1 SEM-czną ogniwa w temp t_1 , E w temp. t_2 , a e_1, e_2, e_3, \dots przedstawiają stałe współczynniki (w V/stopień). (Patrz dalej "Ogniwa normalne")

x) Ciężar atomowy cynku 63,4, wartościowość w $ZnSO_4$ równa 2

3. Polaryzacja w ogniwach i depolaryzatory.

Najprostszemu ogniwo Voltty (rys. 216) składa się z dwu elektrod (cynk i miedź) oraz jednego elektrolitu (rozcieńczony wodą H_2SO_4). Elektrolit w ogniwie jest zdysocjowany na jony H_2^{++} i SO_4^{--} , jak każdy elektrolit. Elektrody ogniwa mają różne potencjały V_{Cu} , V_{Zn} , a różnica tych potencjałów, wyrażona w V odpowiada SEM-cznej ogniwa w jego stanie jałowym. Wyrównanie potencjałów elektrod przez elektrolit nie może dojść do skutku, bo przeciwstawia się mu działanie SEM, dzięki której właśnie występuje różnica potencjałów na tych elektrodach. Gdy elektrody połączymy zewnątrz



przewodnikiem (opór R) płynie przez niego prąd od końcówki o wyższym potencjale (Cu) do końcówki o niższym potencjale (Zn). Prąd ten doprowadziłby do natychmiastowego wyrównania potencjałów elektrod (Cu i Zn), gdyby nie to, że i wewnątrz elektrolitu mamy ruch elektryczności w postaci jonów elektrolitu. Dodatnie jony wodoru, wędrując za prądem, osadzają na elektrodzie miedzianej (+) wodór, przy równoczesnym oddaniu jej swych naboży, ujemne jony reszty kwasowej SO_4 wędrują przeciw prądowi ku elektrodzie cynkowej (-) i tam wytwarzają $ZnSO_4$ przy równoczesnym oddaniu cynkowi swego naboży ujemnego. Wędrowka jonów dodatnich ku Cu i ujemnych ku Zn reprezentuje przeto prąd konwekcyjny wewnątrz ogniwa o kierunku od Zn ku Cu, czyli od elektrody ujemnej ku dodatniej. Prąd zewnętrzny kondukcyjny, od końcówki + ku - tworzy więc z prądem wewnętrznym, konwekcyjnym, od - ku + zamknięte koło prądu.

Pod działaniem prądu wewnętrznego w ogniwie, odbywa się elektroliza elektrolitu, analogicznie jak w waniencie elektrolitycznej. Należy oczekiwać więc, że i w ogniwie wystąpi polaryzacja, charakteryzująca się powstaniem nowych SEM-cznych (polaryzacji), wznieconych przez ciała wydzielane przy elektrolizie i osadzone na elektrodach. Na cynku nie tworzy się żaden osad, elektroda ta rozpuszcza się przy pracy ogniwa, przechodząc do roztworu w postaci $ZnSO_4$. Natomiast na miedzi osadza się wodór. Miedź w styku z wodorem wznieca nową SEM-czną w kierunku od Cu ku H_2 ,

zatem przeciwdziałającą SEM ogniwa. Nową tę SEM-czną, obniżającą pierwotną różnicę potencjałów ogniwa, nazywamy SEM polaryzacji ogniwa, a zjawisko obniżania się pierwotnej SEM, wskutek działania SEM polaryzacji, polaryzacją ogniwa. Napięcie ogniwa pracującego, czyli wydającego prąd na zewnątrz, określa więc równanie

$$U = V_1 - V_2 = E - E_p - J \cdot R_w \dots\dots\dots (41)$$

w którym E oznacza SEM pierwotną (w stanie jałowym), E_p SEM-czną polaryzacji a $J \cdot R_w$ spadek napięcia na oporze wewnętrznym.

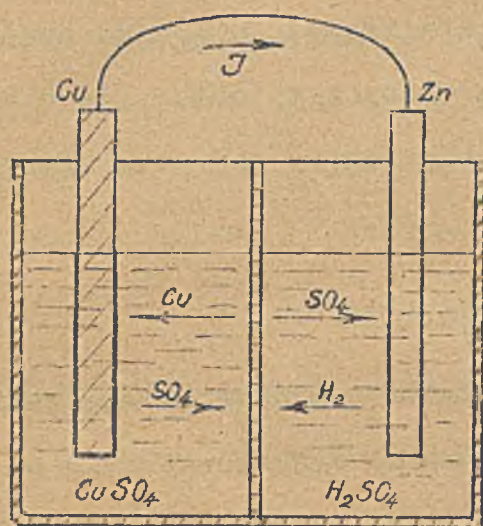
W miarę trwania pracy ogniwa, wodór, osiadający na elektrodzie dodatniej, izoluje coraz większą jej powierzchnię od elektrolitu, wskutek czego ujawnia się stale rosnący opór wewnętrzny R_w . Doświadczalnie stwierdzono też dość szybkie spadanie napięcia ogniwa Volty. (Doświadczenie).

Polaryzację i zwiększenie oporu wewnętrznego ogniwa można zwalczać ogólnie dwoma sposobami:

- a) Mechanicznie, przez wstrząsanie, czyszczenie elektrody, zastosowanie ruchomych elektrod walcowych.
- b) Chemicznie, przez niedopuszczenie do elektrody ciał, powodujących polaryzację. Pierwszy sposób należy już do historii. Obecnie stosowana metoda polega na zwalczaniu polaryzacji na drodze chemicznej.

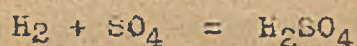
Związki, stosowane w ogniwach celem zapobieganiu polaryzacji nazywamy depolaryzatorami. Należą do nich $CuSO_4$ w ogniwie Daniella, Hg_2SO_4 w ogniwie Clarka i Weston, MnO_2 w ogniwie Leclanche'a i t.d. Polaryzacji można uniknąć także przez zastosowanie takiej elektrody, która wchodzi w związek z ciałem, powodującym polaryzację (Elektroda dodatnia CuO w ogniwie Cupro, czerń platynowa normalnej elektrody wodorowej pochłaniająca wodór i t.p.). Najlepiej działają depolaryzatory ciekłe ($CuSO_4$, Hg_2SO_4), depolaryzatory stałe należy stosować w formie miękkiego proszku, celem zwiększenia czynnej powierzchni. Zastosowanie depolaryzatorów, powoduje z reguły zwiększenie oporu wewnętrznego ogniwa, bądź to przez powiększenie odległości od drugiej elektrody, bądź też wskutek koniecznego zastosowania podwójnych naczyń (ogniwo Daniella, Grove'go, Leclanche'a i t.d.), a pozatem wskutek samego oporu depolaryzatora.

Depolaryzację ogniwa można przedstawić najprościej na ogniwie Daniella. Ogniwo Daniella przedstawia schematycznie rys 217. Elektroda miedziana, zanurzona jest



w roztworze CuSO_4 , elektroda cynkowa w roztworze H_2SO_4 . Oba elektrolity dzieli przepuszczająca jony przepona (diafragma) z wypalanej, lecz niepolewanej glinki. (Wykonanie praktyczne ogniwa pędane dalej). W pracującym ogniwie Daniella ulega rozkładowi (elektrolizie) zarówno H_2SO_4 , jak i CuSO_4 . Wodór (H_2), dążący z naczynia wewnętrznego (tu prawa część naczynia) do zewnętrznego (część lewa), napotyka na swej drodze

Rys. 217 Schemat ogniwa Daniella. grupę SO_4 , pochodzącą z rozkładu CuSO_4 i z nią w porowatej ścianie diafragmy tworzy kwas siarkowy



Miedź Cu pozostała z rozkładu siarczanu miedzi, dążąc za prądem osadza się na elektrodzie miedzianej (miedziowanie). Powstała z rozkładu H_2SO_4 (w naczyniu z cynkiem) druga grupa SO_4 , dając przeciw prądowi dociera do cynku i tworzy z nim siarczan cynku



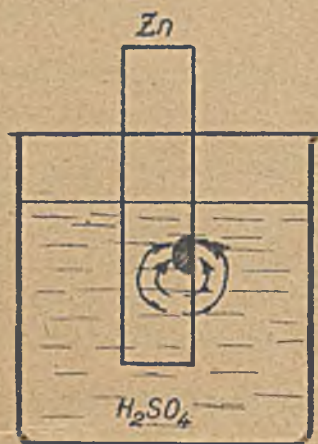
(nagryzanie cynku).

Zarówno więc w ogniwie Volty, jak i w ogniwie Daniella zużywa się cynk, a poza to oczywiście także elektrolit (CuSO_4). Jednakże w ogniwie Volty osadza się na miedzi wodór, co jest wysoce szkodliwe dla pracy ogniwa (polaryzacja), a natomiast w ogniwie Daniella osadzenia wodoru niema, a w jego miejsce wydzielona zostaje na elektrodzie uodatniej miedź, która w styku z miedzią elektrody nie daje oczywiście żadnej SEM-cznej. Jeżeli w ogniwie Volty wodór uważać będziemy za czynnik (lub jeden z czynników) polaryzacyjny, to siarczan miedzi (CuSO_4) w ogniwie Daniella możemy traktować jako depolaryzator, czyli czynnik znoszący polaryzację. Dzięki obecności depolaryzatora w ogniwie Daniella, utrzymuje ono dość stałą SEM-czną przy niezbyt dużych prądach (max. 0,2 A). Depolaryzację w ogniwie Daniella trzeba jednak okupić znacznym zwiększeniem oporu wewnętrznego ($R_w = 5\Omega$), spowodowanym zastosowa-

niem diafragmy, która, jakkolwiek jest porowata, to jednak znacznie utrudnia komunikację przechodzącym przez nią jonom. Opór wewnętrzny ogniwa Daniella rośnie z czasem, wskutek zabijania porów diafragmy miedzią. (Elektrostenoliza, str.247). Ponadto, oba elektrolity dyfundują przez przegrodę (diafragmę), ulegając częściowemu zmieszaniu, co powoduje zmniejszenie SEM ogniwa. Zobaczymy dalej, że diafragmą ogniwa Daniella można usunąć, umieszczając oba elektrolity nad sobą (Wyzyskanie różnych ciężarów właściwych, ogniwo Meidingera).

4. Amalgamowanie cynku.

We wszystkich używanych obecnie ogniwach, materiałem zużywającym się jest cynk, jako elektroda ujemna. Teoretycznie zużycie to winno wynosić $\sim 1,22 \text{ g na Ah}^x$. Praktyka okazuje jednak zużycie kilka razy wyższe, co wobec stosunkowo wysokiej ceny cynku (2,5 zł za kg) jest oczywiście niepożądanem. Bliższe badania wykazały,



Rys.218.

że przyczyną tak wielkiego zużycia cynku są zanieczyszczenia cynku obcymi metalami i węglem. Częstotki tych zanieczyszczeń, stykając się z cynkiem i elektrolitem, tworzą ogniwa lokalne, krótko spięte, powodując dodatkowe zużycie cynku także i wtedy, gdy ogniwo na zewnątrz żadnego prądu nie wydaje. W miarę zużycia się wierzchnich warstw cynku, dochodzą do styku z elektrolitem także głębiej położone zanieczyszczenia, wskutek czego proces po-

wyższy nie tylko nie ustaje, lecz nawet wzmacnia się (obce metale zostają na powierzchni) i doprowadza do zupełnego zużycia cynku) (Rys.218). Zastosowanie chemicznie czystego cynku usunęłoby wprowadzającą powyższą wadę, elektrody z takiego cynku wypadłyby jednak zbyt drogo.

Anglik Sturgeon wskazał (1826) jako środek zaradczy t.zw. amalgamowanie cynku. Przed użyciem cynku jako elektrody w ogniwie, zanurza się ją w rozcieńczony wodą kwasię siarkowy, a następnie naciera się go rtęcią, aż do wystąpienia srebrnego połysku na powierzchni, lub też elektrodę cynkową, oczyszczoną na powierzchni, wkłada się na pewien czas do nasyconego roztworu siarczanu rtęci Hg_2SO_4 . W jednym x) Patrz Tablica równoważników elektrochemicznych str.185.

i drugim wypadku rtęć amalgamuje się z cynkiem powierzchniowo. Amalgamowanie cynku nie przeszkadza zupełnie wydzielaniu się jonów cynku, więc nie wpływa na reakcje elektrochemiczne w ogniwie, przeszkadza natomiast powstawaniu ogniw lokalnych, bo nie dopuszcza zanieczyszczeń na powierzchni. Sama rtęć nie zużywa się przytem, gdyż zachowuje się jak metal szlachetny, t.j. nie rozpuszcza się w elektrolicie. Elektrody cynkowe, spotykane w handlu, są zazwyczaj nie amalgamowane. Przed użyciem ogniwa należy je przeto poddać amalgamowaniu.

5. Węgle do ogniw galwanicznych

Jak widać z szeregu Volty, najwyższą SEM-czną między metalami daje kombinacja cynk - platyna (1,52 V) ^{x)}. Droga platynę można, jak okazuje doświadczenie, zastąpić tanim węglem (C). Ulepszenie to zawdzięczamy Bunsenowi (1842), który pierwszy podał sposób preparowania elektrod węglowych, przydatnych do ogniw galwanicznych. Według Bunsena, uciera się na drobny proszek koks i węgiel kamienny, miesza w stosunku 2 : 1 i po wymieszaniu prasuje pod wysokim ciśnieniem w formach żelaznych. Formy te poddaje się następnie żarzeniu około 600°C tak długo, aż zawarta wewnątrz masa nie wydzieli gazów. Otrzymana w ten sposób masa węglowa jest nadzwyczaj porowata. Aby ją uczynić więcej spoistą i wytrzymałą, napawa się ją syropem, poczem się ją ponownie bez dostępu powietrza wyżarza. Proces ten można powtarzać kilka razy, aż do osiągnięcia pożądaných rezultatów.

Nieco inny sposób fabrykacji wprowadził Sprague, który do fabrykacji węgla na elektrody używał grafitu nasyczonego terem, otrzymywanym przy koksowaniu węgla. Według tej metody poddaje się grafit tak długo działaniu teru, aż utworzy się ciastowata masa. Masę tę poddaje się suszeniu i wyżarzeniu w otoczeniu proszku węglowego. Po ostudzeniu, nasycza się ją melassą, suszy, znów wyżarza w proszku węglowym, powtarzając tę operację kilka razy, aż do uzyskania wymaganej spoistości materiału.

Obecny sposób fabrykowania węgla do ogniw niewiele się różni od opisanego powyżej sposobu Sprague'a. Ulepszenia polegają jedynie na różnych dodatkach, zapobiegających pękaniu masy w czasie wyżarzania, a pozatem na przygotowaniu węgla w po-

x) Cynk w kombinacji ze związkami, dać może jeszcze wyższą SEM jak Zn-Pt, np. Zn-PbO₂ daje w H₂SO₄ SEM-czną równą 2,5 V (Ogniwo Beetz)

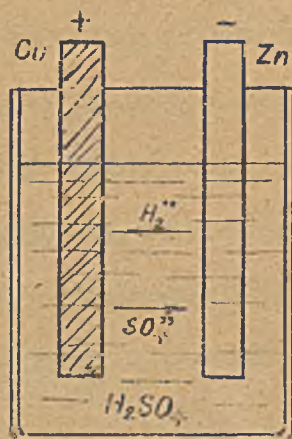
trzebnych kształtach. Masę przygotowaną do pierwszego suszenia i wyżarzoną, poddaje się bardzo wysokim ciśnieniom, celem uzyskania dużej spoiwości i wytrzymałości. Okrągłe elektrody węglowe sporządza się w analogiczny sposób jak węgle do lamp łukowych. Do fabrykacji tych węgli używa się szlachetniejszych materiałów, jak grafit retortowy (tworzący się na rozżarzonych ścianach komór, w których poddaje się koksowaniu węgiel kamienny), koks naftowy pozostający przy destylacji ropy naftowej a w końcu sadze (najlepszy, ale i najdroższy materiał).

Materiały te, zmielone i zmieszane w odpowiednich stosunkach, zależnie od przeznaczenia węgla, otrzymują dodatki ciał wiążących (zwykle ter), poczem urabia się je na masę ciastowatą. Z masy tej wyciska się na prasach hydraulicznych pręty węglowe o długości około 1 m, które wysuszone i wyżarzone w proszku koksowym (celem odcięcia dostępu powietrza), tną się na kawałki potrzebnej długości. Oczywiście pręciki węglowe, które mają służyć jedynie jako elektrody do ogniw, mogą być wykonane z mieszanin tańszych aniżeli węgle do lamp łukowych, które - ze względu na spokojny łuk - wymagają użycia do fabrykacji doborowych i bardzo drobno sproszkowanych materiałów (najlepsze sadze).

6. Rodzaje ogniw galwanicznych.

W ciągu 130 lat rozwoju, pojawiło się kilkadziesiąt, a może nawet kilkaset różnych typów ogniw. Wymienimy tu tylko te, które zasługują na uwagę, ze względów historycznych i te, które są obecnie w użyciu.

Ogniwo Volty (1800), $E = 0,85 \text{ V}$, $R_w \approx 1 \Omega$ (rys. 219).



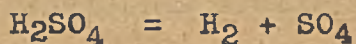
Elektroda + : miedź (nie ulega zużyciu),

Elektroda - : cynk (zużywająca się),

Elektrolit : rozcieńczony H_2SO_4 .

Depolaryzatora ogniwo to nie posiada, wskutek czego nie nadaje się do użytku, bo jest niestałe.

Reakcje chemiczne przy pracy ogniwa:

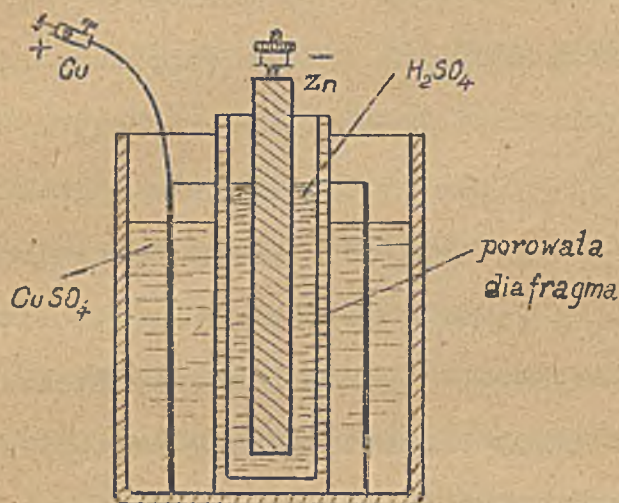


Rys 219 Ogniwo Volty

Wodór osiada na płycie dodatniej, powodując polaryz-

zaciepę i zwiększenie oporu wewnętrznego, cynk przechodzi w siarczan cynku, czyli stanowi materiał, zużywany w ogniwie. Ogniwko Volty ma znaczenie tylko historyczne, stanowiło bowiem początkowy etap w rozwoju ogniw galwanicznych.

Ogniwko Daniella (1836), $E = 1,08$, $R_W \cong 6\Omega$, (rys. 220).



Rys. 220. Ogniwko Daniella.

Roztwór CuSO_4 rzadnie (ubożeje w Cu), natomiast w diafragmie przybywa ZnSO_4 . Ogniwko Daniella posiada dość stałą SEM-ozną, wymaga jednak odnowienia elektrolitów szczególnie CuSO_4 , który się zużywa przez ciągłe wydzielanie miedzi. Po dłuższej pracy ogniwa pory diafragmy ulegają częściowo zatkanie miedzią. Przy składaniu ogniwa, najpierw napełnia się naczynie wewnętrzne (diafragmę) kwasem siarkowym, a dopiero gdy ten przesiąknie przez diafragmę, wstawia się ją do naczynia z siarczanem miedzi, zawartego w naczyniu szklanym. Aby utrudnić dostanie się CuSO_4 do cynku, daje się poziom H_2SO_4 nieco wyższy od poziomu CuSO_4 . Górny brzeg diafragmy należy parafinować (przez zanurzenie w roztopionej parafinie), aby uniemożliwić peł-

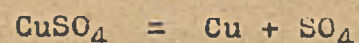
Elektroda + : miedź (nie ulega zużyciu, w czasie pracy ogniwa pokrywa się miedzią.

Elektroda - : cynk (zużywająca się)

Elektrolit: rozcieńczony H_2SO_4 (w porowatej diafragmie).

Depolaryzator: roztwór CuSO_4

Reakcje chemiczne przy pracy ogniwa



Cu osadza się na elektrodzie dodatniej,

H_2 łączy się z grupą SO_4 , pochodzącą z CuSO_4 na H_2SO_4 :

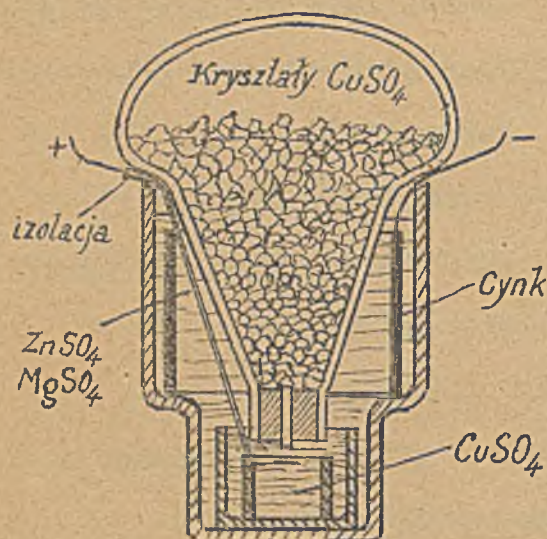


Grupa SO_4 , pochodząca z H_2SO_4 nagryza cynk, tworząc z nim siarczan cynku:



zanie do góry $ZnSO_4$, który w miarę wzrostu koncentracji siarczanu cynku wykryszta-
lizowuje na zewnątrz. Ogniwa Daniella dziś są nieużywane, mają one jedynie histo-
ryczne i dydaktyczne znaczenie. Odmianę ogniwa Daniella stanowi

Ogniwo Meidingera (1859), $E \cong 0,95 V$, $R_w \cong 5 \Omega$, (rys.221).



Rys.221. Ogniwo Meidingera.

Elektroda + : ołów pomiedziowany.

Elektroda - : cynk (ulega rozpuszczeniu).

Elektrolit. Siarczan cynku ($ZnSO_4$) z dodat-
kiem 5 % siarczanu magnezu
(Mg_2SO_4) dla zmniejszenia cię-
żaru właściwego elektrolitu.

Depolaryzator: Stężony siarczan miedzi
 $CuSO_4$. Górny balon zawiera kryształy $CuSO_4$
rozpuszczające się w dolnej wanience, w mia-
rę ubytku Cu w roztworze $CuSO_4$.

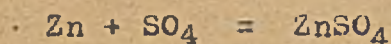
Reakcje chemiczne:

Przy elektrodzie dodatniej *ujemnej*



Zn przechodzi z powrotem na $ZnSO_4$,
łącząc się z grupą SO_4 , pochodzącą
z rozkładu $CuSO_4$

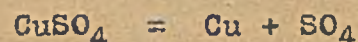
SO_4 pochodzące z rozkładu $ZnSO_4$ na-
gryza cynk



W ten sposób zużywa się w ogniwie cynk i $CuSO_4$, a koncentracja $ZnSO_4$ pozostaje
niezmieniona.

Ogniwo Meidingera nie posiada diafragmy. Elektrolity mimo to nie mieszają się
dlatego, że na dole znajduje się nasycony, ciężki roztwór $CuSO_4$ a nad nim lekki
roztwór $ZnSO_4$ z dodatkiem (dla lekkości) siarczanu magnezu. Dyfuzja elektrolitów
nie zachodzi jednak tylko w czasie pracy ogniwa. Gdy ogniwo stoi beczynnym, elek-
trolity doznają częściowego zmieszania (przez dyfuzję), wskutek czego ~~SEM~~ ogniwa
maleje. Z tego powodu ogniwa Meidingera nadają się do użytku tylko tam, gdzie

Przy elektrodzie ujemnej *dodatniej*



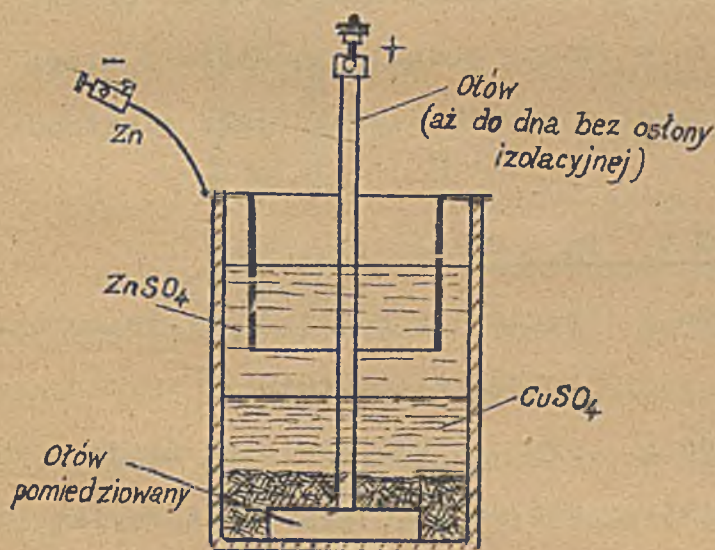
Cu osadza się na elektrodzie dodatniej
 SO_4 wędruje ku elektrodzie ujemnej,
gdzie wiąże Zn pochodzący z rozkładu
 $ZnSO_4$

stale pracują, czyli, gdzie przerwy prądu nie są zbyt długie (Telegrafy na prąd ciągły lub częste prace w systemie o prądzie roboczym, kolejowe, stale działające urządzenia sygnałowe i t.p.).

Zalety ogniw Meidingera: Dzięki dużemu zapasowi kryształów CuSO_4 , ogniwa te pracują bardzo długo (3 - 6 miesięcy) bez obsługi.

Wady ogniw Meidingera: Nie mogą stać beczynnie, nie znoszą transportu, wykazują dość duże zużycie cynku na Ah w stosunku do wartości teoretycznej. (Patrz dalej "Ekonomja ogniw galwanicznych"). Przed użyciem ogniwa, spina się je na krótko i pozostawia w tym stanie przez kilka godzin, celem uzyskania na elektrodzie + powłoki Cu i wytworzenia potrzebnej koncentracji ZnSO_4 , szczególnie, gdy dla lekkości zastosowano zamiast ZnSO_4 siarczan magnezu Mg_2SO_4 , który zachowuje się analogicznie jak ZnSO_4 , to znaczy nie ulega zużyciu.

Ogniwo Krügera (1861), $E \approx 0,9 \text{ V}$, $R_w = 3\Omega$, (rys.222).



Elektroda + : ołów pomiedziany (na dnie naczynia).

Elektroda - : cynk (ulega rozpuszczeniu).

Elektrolit: ZnSO_4 (w górnej części naczynia).

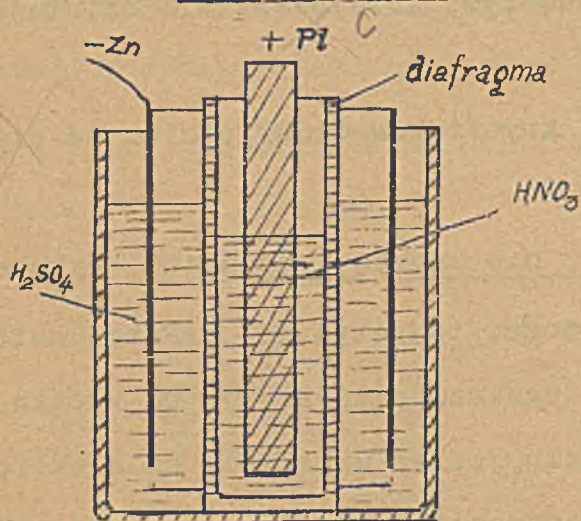
Depolaryzator: CuSO_4 (utrzymywany w stężonej koncentracji przez dodanie kryształów CuSO_4 - na dno).

Ogniwo Krügera składa się z takich samych części, jak ogniwo Meidingera, różni się od niego tylko prostszą budową i mniejszym

Rys 222. Ogniwo Krügera.
oporem wewnętrznym. Ogniwo Krügera jest rzadziej stosowane niż Meidingera, zawiera bowiem za mały zapas kryształów CuSO_4 , wskutek czego wymaga częstszej obsługi. Ponadto w ogniwie tym łatwiej nastąpić może zmieszanie elektrolitów, czy to przez wstrząśnienia, czy też przez dyfuzję. Oczywiście i ogniwa Krügera nadają się tylko dla urządzeń, wymagających stałego przepływu prądu (krótkie przerwy postoju) (Używane są do telegrafów w Niemczech).

Ogniwo Grove'go (1839), $E \cong 1,9 V$, $R_w \cong 0,2 \Omega$ (rys.223).

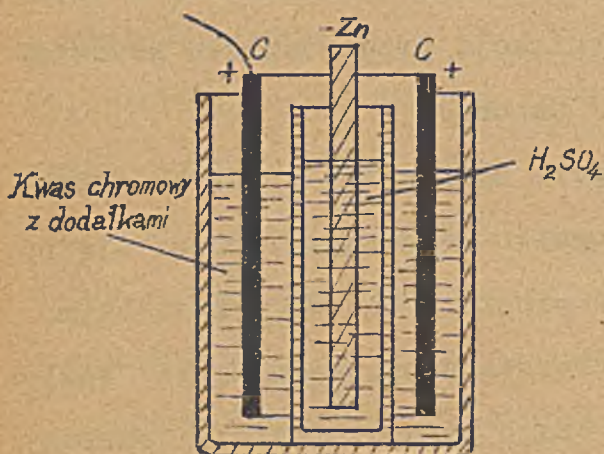
względnie Ogniwo Bunsena (1840)



Rys.223. Ogniwo Grove'go.
względnie: Ogniwo Bunsena

Ogniwo Grove'go dziś nie używa się wcale, nie tylko ze względu na koszt (platyna), lecz także z tego powodu, że wydzielają tlenek azotu NO , który z tlenem powietrza tworzy dwutlenek azotu NO_2 , gaz brunatny, bardzo szkodliwy dla zdrowia. Ogniwo Grove'go ma jednak znaczenie historyczne, bo w drodze rozwoju powstało z niego ogniwo Bunsena, w którym po raz pierwszy wszedł w użycie węgiel, jako elektroda dodatnia i ogniwo chromowe.

Ogniwo chromowe Bunsena (1841), $E = 2 V$, $R_w = 0,15 \Omega$ (rys.224)



Rys.224. Ogniwo chromowe Bunsena

Względnie: Ogniwo Bunsena

Elektroda + : węgiel (w mieszaninie kwasu chromowego z dodatkami).

Elektroda - : cynk (w H_2SO_4) w diafragmie.

Elektrolit : H_2SO_4 (10 %)

Depolaryzator : HNO_3 (70 %) w diafragmie.

Reakcje chemiczne:

$$3 Zn + 3 H_2SO_4 = 3 ZnSO_4 + 3 H_2$$

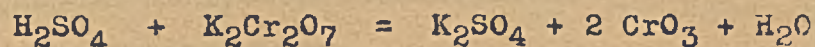
$$3 H_2 + 2 HNO_3 = 4 H_2O + 2 NO$$

Jak widać, zużyciu ulega cynk, a pozatem kwas azotowy i siarkowy. Platyna zachowuje się pasywnie, to znaczy nie ulega rozpuszczeniu.

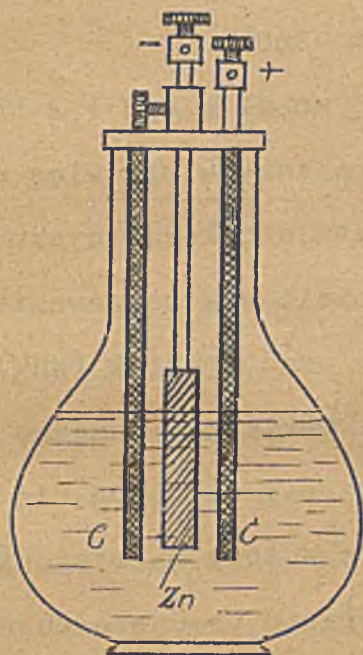
Elektrolit, w którym zanurzony jest węgiel, stanowi mieszanina kwasu siarkowego i dwuchromianu sodowego $Na_2Cr_2O_7$, lub potasowego $K_2Cr_2O_7$ z wodą. Mieszanina ta wchodzi w działanie z cynkiem, a równocześnie, dzięki zawartości kwasu chromowego H_2CrO_4 czyli $CrO_3 + H_2O$ działa depolaryzująco t.j. zapobiega wydzielaniu się wodoru, pochodzącego z rozkładu H_2SO_4 , w którym zanurzony jest cynk. Cynk stanowi materiał zużywający się (przechodzi na $ZnSO_4$). Oczywiście zużywa się także elektrolit. Ponieważ cynk nawet amalgamowany atakowany jest także w czasie postoju ogniwa,

zastosował Bunsen urządzenie do wyciągania cynku ponad elektrolit. Ogniwa chromowe Bunsena były długi czas używane w formie mniejszych i większych bateryj z cynkami przymocowanymi do wspólnej dźwigni, umożliwiającej wyciąganie ich nad powierzchnię elektrolitu, celem ochrony przed rozтворzeniem w czasie postoju ogniwa

Reakcje chemiczne w ogniwie chromowym Bunsena.



Ogniwo chromowe Greneta (1842), $E = 1,9 \text{ V}$, $R_w = 0,1 \Omega$, (rys.225)



Elektroda + : węgiel.

Elektroda - : cynk

Elektrolit: Mięszanina 130 gr wody, 50 gr kwasu siarkowego, oraz 20 gr dwuchromianu potasowego ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) lub sodowego ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Ogniwo chromowe nie posiada diafragmy. Mimo to działa analogicznie jak ogniwo chromowe Bunsena. Także i to ogniwo długi czas używane w laboratoriach fizycznych i chemicznych posiada urządzenie do podnoszenia cynku. Reakcje jak w ogniwie

Rys.225 Ogniwo chromowe Greneta. chromowem Bunsena. SEM-czne ogniwa Greneta jest jednak nieco mniejsza niż ogniwa Bunsena, zato opór wewnętrzny (przy jednakowych wielkościach ogniw) wypada mniejszy w ogniwie Greneta, bo brak tu diafragmy. W miarę zużywania się CrO_3 i tworzenia się Cr_2O_3 , elektrolit początkowo pomarańczowy przybiera z czasem barwę zielonawą.

Ogniwa chromowe, wyróżniające się z pośród innych ogniw dużą SEM, małym oporem są zdolne wskutek tego do wytwarzania silnych prądów, stanowiły dlatego długi czas bardzo ważną grupę ogniw, używanych nawet do zasilania lamp żukowych. Dziś ogniwa te zostały w zupełności wyparte przez akumulatory.

Ogniwo Leclanche'a (1868), $E = 1,5 \text{ V}$, $R_w = 0,5 \Omega$, (rys.226).

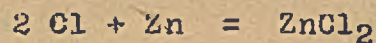
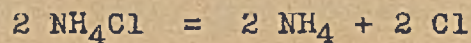
Elektroda + : węgiel.

Elektroda - : cynk (amalgamowany)

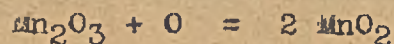
Elektrolit: roztwór wodny salmiaku (NH_4Cl).

Depolaryzator: dwutlenek manganu (MnO_2)
(braunstein).

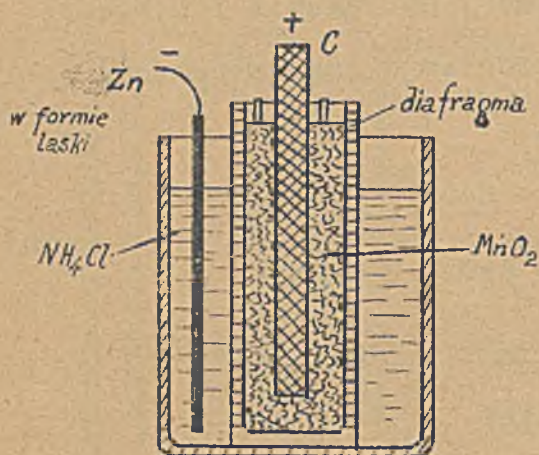
Reakcje przy pracy ogniwa:



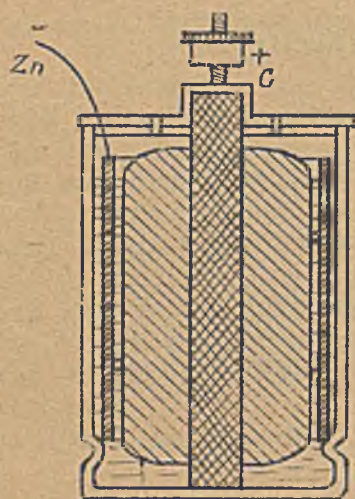
W ogniwie Leclanche'a zużywa się więc cynk i elektrolit, a powstaje chlorek cynku (ZnCl_2) który częściowo wydziela się na zewnątrz w postaci białego osadu, oraz amoniak (NH_3), który uchodzi z ogniwa. Dwutlenek manganu MnO_2 (braunstein) redukuje się na Mn_2O_3 nie dopuszczając do wydzielenia wodoru na biegunie dodatnim (węglu). Działanie braunsteinu nie jest jednak zbyt intensywne i przy większych, lub dłużej trwających prądach, nie depolaryzuje w wystarczającej mierze, wskutek czego ogniwo Leclanche'a nie nadaje się do długotrwałych prądów. Wyczerpany braunstein (zredukowany na Mn_2O_3) można regenerować przez wygotowanie (1/2 godziny) w gorącej wodzie i wystawienie (na kilka dni) na działanie powietrza; wtedy Mn_2O_3 przechodzi z powrotem na MnO_2



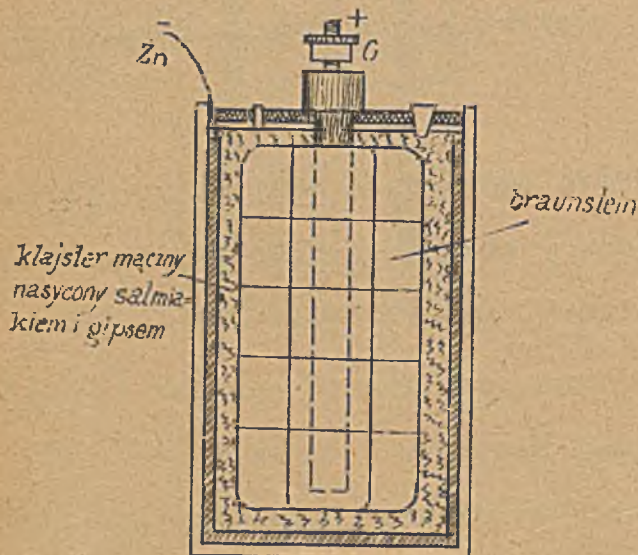
Ogniwa Leclanche'a należą do najbardziej rozpowszechnionych elektrochemicznych źródeł prądu stałego. Używane są zarówno w formie mokrej



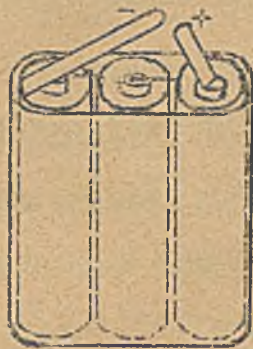
Rys. 226. Ogniwo Leclanche'a stary typ z diafragmą



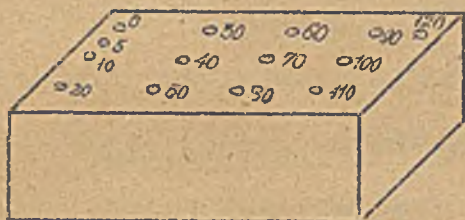
Rys 227 Ogniwo Leclanche'a nowy typ (woreczkowe)



Rys 228 Ogniwo Leclanche'a (suche)

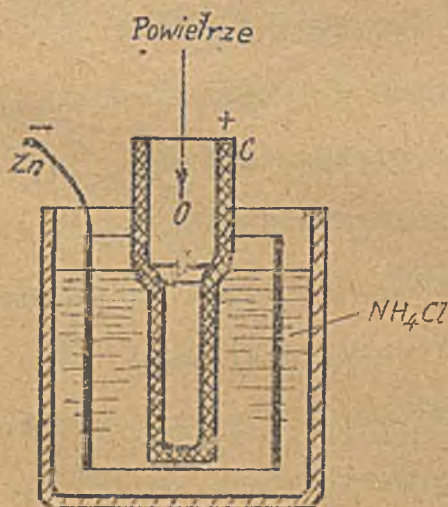


Rys. 229 Bateria kieszonkowa Leclanche'a.



Rys. 230 Baterje anodowe Leclanche'a.

W czasie Wielkiej wojny (1914 - 1918) wprowadzono (dla celów wojskowych) ogniwa Zn - C nie posiadające braunsteinu. (Ogniwa AD, Le Carbone, Fery'ego)^{x)}. W ogniwach tych o specjalnie ukształtowanym węglu, (rys. 231) depolaryzację uskutecznia tlen z powietrza atmosferycznego. SEM ogniwa Fery'ego $E = 1,45V$, $R_w = 0,5 \Omega$ Noszą one



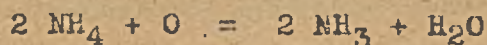
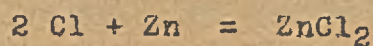
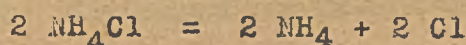
Rys. 231 Ogniwo Fery'ego z depolaryzacją powietrzną.

(rys. 227), półsuchej (do napełniania) do zasilania telefonów polowych i t.p. i w formie zw. ogniw suchych (rys. 228). Małych, suchych baterij (złożonych z 3 ogniw, połączonych szeregowo, rys. 229) używa się do latarek kieszonkowych. Wielkie bloki małych ogniw suchych Leclanche'a, o napięciu do 120 V znajdują zastosowanie jako t.zw. baterje anodowe do aparatów radiowych (rys. 230).

Zaletą ogniw Leclanche'a jest duża SEM i małe zużycie cynku. W formie półsuchej lub suchej ogniwa te nadają się dobrze do transportu. (Ogniwa dla wojska).

oczywiście, mniejsze prądy i polaryzują się łatwiej, jak ogniwa Leclanche'a. Używano ich jednak z konieczności, z powodu braku i wysokiej ceny braunsteinu.

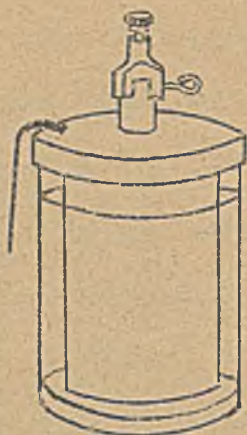
Reakcje chemiczne w ogniwie Fery'ego:



Tlen O czerpie ogniwo z powietrza, dostając się do wnętrza ogniwa, przez wydrążenie w węglu (rys. 231).

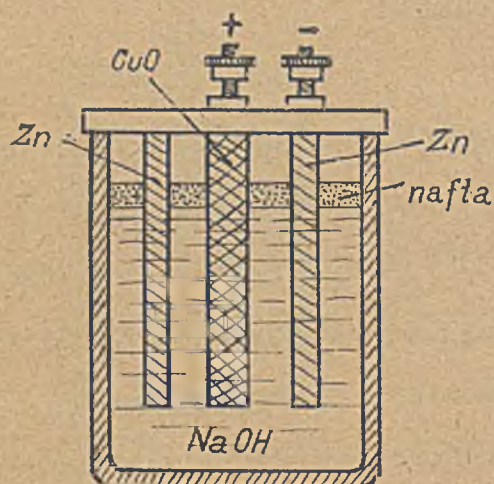
Dla dużych prądów 10, 20, 50 A, budowane są ogniwa Leclanche'a t. zw. "Goliat"

(rys. 232). Ogniwa takie używane są w formie bateryj do specjalnych celów, a mianowicie tam, gdzie jest chwilowe zapotrzebowanie dużych prądów (Maksymalne wyłączniki z zasilaniem prądem stałym i t.p.).



Rys. 232 Ogniwo Leclanche'a (Goliat)

Ogniwo Lalande'a (Cupron) (1881). $E = 0,8 \text{ V}$, $R_w = 0,1$ (rys. 233).



Elektroda + . Tlenek miedzi CuO

Elektroda - . cynk

Elektrolit: wodorotlenek sodowy NaOH lub potasowy KOH, roztworzony wodą (20 %), czyli soda żrąca, względnie ług żrący.

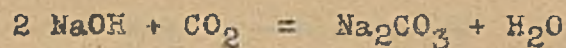
Reakcje chemiczne przy pracy ogniwa:



Ogniwo Lalande'a (Cupron lub Kupro) jest szczególnie ciekawe dlatego, że depolaryzację osiąga się w nim przez zastosowanie, jako elektrody dodatniej, tlenku miedzi CuO, który wiąże wodór (pochodzący z rozkładu NaOH), przechodząc na miedź, a

poza to ze względu na regenerację. W ogniwie mamy więc zużycie cynku, przetworzonego na cynkan sodowy $\text{Zn}(\text{ONa})_2$, elektrolitu oraz CuO. Cynk i elektrolit trzeba co pewien czas odnawiać. Elektrody dodatnie, po przejściu całego zapasu CuO na Cu regeneruje się, wystawiając je na działanie powietrza i ciepła słonecznego (regeneracja kilkudniowa), lub szybciej (w kilku godzinach) układając je na gorącej blasze pieca kuchennego. Miedź w formie masy gąbczastej, przechodzi mianowicie

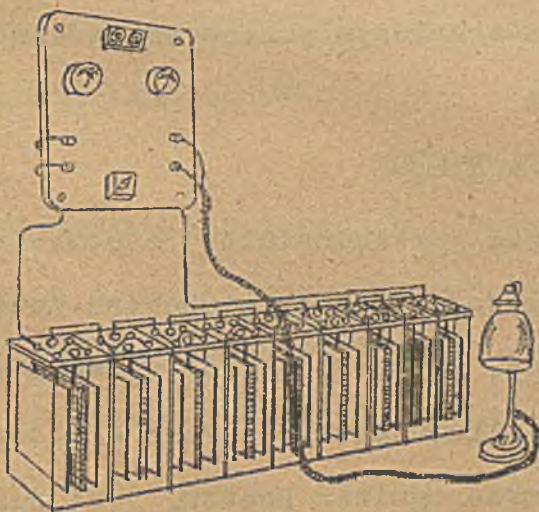
łatwo z powietrzem na CuO pod działaniem ciepła i tlenu powietrza. Ogniwa Cupro posiadają zazwyczaj tyle elektrolitu, że wystarcza go aż do zupełnej przemiany CuO na Cu (gąbczasty). Cynki (amalgamowane) starczą bez zmiany do kilku regeneracji. - Opór wewnętrzny ogniwa Cupro jest bardzo mały (zwykle, małe ogniwa około 0,1Ω, duże 0,01Ω i mniej), wskutek czego, nadają się one w przypadkach, gdzie potrzeba silnych prądów (oświetlenie małych obiektów baterjami Cupro o 14 V napięcia użytkowego). Zaletą ogniwa Cupro jest małe (prawie teoretyczne) zużycie cynku, mały opór wewnętrzny, oraz możliwość regeneracji. Wadą samoczynne wyładowanie i zużywanie cynku w postoju, oraz szkodliwy wpływ bezwodnika węglowego (CO₂) z powietrza na elektrolit, który z nim przechodzi częściowo na węglan sodowy (względnie potasowy), ulegając w ten sposób "zepsuciu"



Celem ochrony elektrolitu od dostępu powietrza względnie CO₂, nalewa się w ogniwach na powierzchnię elektrolitu warstwę nafty.

Elektrody dodatnie sporządza się, mierzając sproszkowany CuO z 5 do 10 % chlorku magnezu MgCl celem uzyskania porowatości. Masę taką nakłada się na siatki z drutu miedzianego i prasuje w gorących formach żelaznych.

Ogniwa Cupro mają dużą "pojemność" i mogą dostarczać prądu kilkadziesiąt godzin bez przerwy, dzięki bardzo skutecznej depolaryzacji CuO. Pojemność (w Ah) oznacza wydajność ogniwa w ampergodzinach aż do wyczerpania CuO i zużycia elektrolitu. Po



Rys. 234. Baterja ogniwa Cupro.

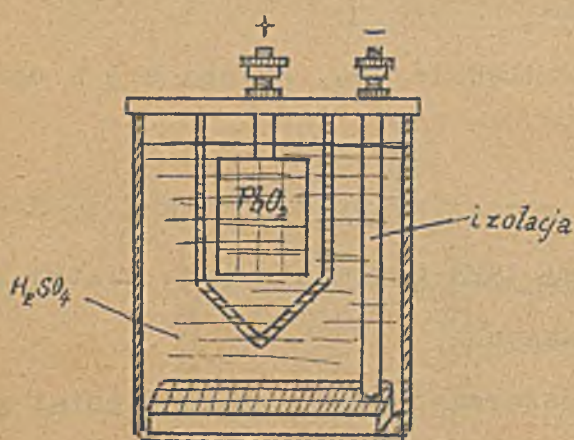
takiem wyczerpaniu, trzeba przedsięwziąć regenerację. Ogniwa Cupro zastosowano w ostatnich latach w Polsce, do oświetlenia elektr., a pozatem czynione są próby zastąpienia nimi ogniwa Meidingera, na poczcie i kolei. Buduje się ogniwa Cupro, zdolne wytwarzać prądy do 100 A o pojemności do 5000 Ah. Zastosowanie baterji Cupro do oświetlenia okazuje rys. 234. Po zmontowaniu i napełnieniu baterji roztworem sody żrącej, SEM ogniwa wynosi 1,1 V.

Po załączeniu na prąd, napięcie ogniwa spada szybko na 0,8 V, utrzymując się w tej wysokości przez kilkadziesiąt godzin, poczem szybko spada do 0. Początkowe wyższe napięcie ogniwa pochodzi od tlenu okludowanego w porach płyt dodatnich.

Ogniwa Cupro winne posiadać szczególnie dobrze amalgamowane cynki, inaczej cynk ulega szybko rozтворzeniu, nawet w stanie jałowym ogniwa.

Świeże, lub świeżo regenerowane ogniwa, spina się na krótko i pozostawia tak przez kilka minut, celem pozbycia się w nich nadtlenków Cu (na płycie dodatniej), przeszkadzających normalnej pracy ogniwa.

Ogniwo ołowiowo-cynkowe De la Rive'a (1843), $E = 2,5 \text{ V}$, $R_w = 1 \Omega$, (rys.235).



Elektroda + : ołów

Elektroda - : Cynk

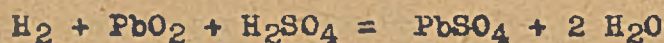
Elektrolit: Rozcieńczony H₂SO₄.

Depolaryzator: PbO₂.

Ogniwo cynk - ołów (a właściwie Zn - PbO₂) charakteryzuje się nader wysoką SEM-czną, $E=2,5\text{V}$ najwyższą ze wszystkich znanych ogniw i wyższą nawet od SEM akumulatora ołowiowego. Podobnie jak w ogniwie Lalande'a, depolaryzacja osiąga się przez utlenianie wodoru przy elektrodzie dodatniej ($\text{H}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$). Materia-

Rys.235. Ogniwo De la Rive'a nowoczesnej konstrukcji.

łem zużywającym się, jest cynk, który z kwasem siarkowym przechodzi w siarczan cynku



Ogniwo Zn - PbO₂ można regenerować (analogicznie jak akumulator) z pomocą prądu (z innego źródła). Ma ono wybitne cechy akumulatora i nawet próbowano zastąpić nim akumulatory ołowiowe, jakkolwiek bez powodzenia, z powodu spieć, ujawniających się wewnątrz między obu elektrodami. (Patrz dalej, Akumulatory cynkowo - ołowiowe).

Zaletą ogniwa De la Rive'a, nazywanego także ogniwnem Beetzla, jest duża SEM, wadą duży opór wewnętrzny przy umieszczeniu elektrody cynkowej na dnie, i spieć powstające między płytą cynkową i płytą ołowiową (PbO₂) w pionowym równoległym

układzie obu elektrod. (Dlatego też stosuje się obecnie układ poziomy elektrod, jak na rys. 235). Zwiększająca się przy pracy ogniwa koncentracja $ZnSO_4$ powoduje wydzielanie tego związku na zewnątrz ogniwa w postaci białego osadu, zanieczyszczającego górną część naczynia i przykrywkę. Ponadto elektroda dodatnia traci z czasem pojemność wskutek sulfatowania (tworzenie się krystalicznego siarczanu $PbSO_4$, trudno rozpuszczalnego w wodzie). Wysoka SEM w pojedynczym ogniwie jest jednak tak wielką zaletą, że mimo powyższych wad, ogniwo cynkowo-ołowiowe znajduje i dziś zastosowanie (n.p. na baterje anodowe do radioaparatów i t.p.). Ostatnio fabrykuje się je w Niemczech pod nazwą "Eltralampe" (z wbudowaną żarówką). De la Rive pierwszy wpadł na pomysł ogniwa, złożonego z PbO_2 i Zn. Dzisiejsze ogniwa tego rodzaju są zupełnie odmiennej konstrukcji od pierwowzoru wynalazcy, który stosował diafragmę. Pierwszego ważnego udoskonalenia dokonał Oster (1881), odrzucając diafragmę ogniwa De la Rive'a, w której tenże umieścił masę PbO_2 i wprowadzając elektrodę ołowianą, pokrytą PbO_2 . Dalsze ulepszenia podał Donati (1889) i Laurent Cely (1893). Początkowo przegradzano elektrody ołowiową i cynkową azbestem. Pomysł umieszczenia elektrody cynkowej na dnie pochodzi, zdaje się, od Beetz'a. Porowatą osłonę elektrody dodatniej z forniru, celem zapobieżenia wypadania masy PbO_2 na cynk, wprowadzono w Polsce (1920). Osłona taka jest konieczną, gdyż masa PbO_2 tworzy z cynkiem ogniwa lokalne, powodujące dodatkowe zużycie cynku. Umieszczenie elektrody Zn na dnie, zwiększa znacznie opór omowy ogniwa. Polskie ogniwa cynkowo-ołowiowe nie zdołały też zdobyć sobie rynku zbytu, podobnie zresztą jak zagraniczne odmiany tego ogniwa.

Ogniwa żelazo - cynkowe

We wszystkich poprzednio opisanych ogniwach z platynową lub węglową elektrodą, drugą ujemną elektrodą jest cynk. Nie brakło dawniej usiłowań, aby bardzo drogą platynę lub drogi początkowo węgiel, zastąpić tanim żelazem. Żelazo, zanurzone w stężonym kwasie azotowym (HNO_3) nabiera t.zw. stanu pasywnego, to znaczy, nie ulega rozpuszczeniu. Usiłowano więc platynę w ogniwie Grove'go a później węgiel, zastąpić żelazem. Ogniwa takie, o nader małej SEM-owej ($E \sim 0,5$ V) nie znalazły większego zastosowania także i z tego powodu, że przy obniżeniu się koncentracji HNO_3 następowało nagie rozpuszczenie żelaza, przy równoczesnym wydzielaniu wiel-

kiej ilości szkodliwych gazów. Poza to daleko lepsze rezultaty osiągnął Bunsen, przez zastąpienie platyny węglem (Ogniwo Bunsena).

Ogniwa żelazo - węglowe.

Daleko większe nadzieje przywiązywano do myśli, aby z żelaza sporządzić elektrodę, rozpuszczającą się, a temsamem zdolną zastąpić cynk. Ogniwo takie sporządził Rowbosham. Składało się ono z dodatniej elektrody węglowej, zanurzonej w mieszaninie stężonego H_2SO_4 z 7 % dodatkiem HNO_3 , która utrzymywana była w ciągłym ruchu i z ujemnej elektrody żelaznej (blachy), zanurzonej w rozcieńczonym H_2SO_4 . SEM takiego ogniwa miało wynosić około 1,35 V; w dużym wykonaniu ogniwa te mogły dostarczać bardzo silnych prądów (kilkadziesiąt A).

Ogniwa żelazo - węglowe nie utrzymały się, mimo kilkakrotnych prób, zmierzających do osiągnięcia ulepszeń, wydzielają bowiem szkodliwe dla zdrowia gazy, poza to wymagają stałej obsługi.

Ogniwa ziemne i ogniwa morskie.

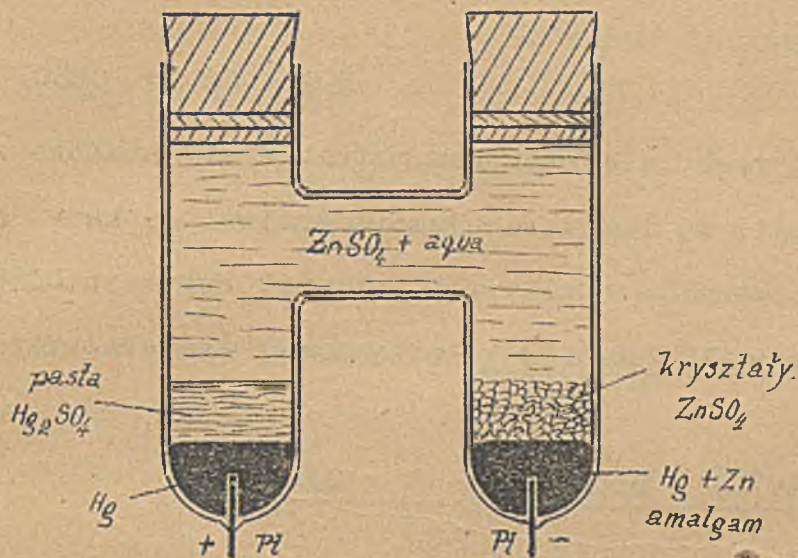
Ziemia (wilgotna) jest elektrolitem, zatem, po zakopaniu w ziemi dwu płyt z różnych metali, otrzymamy ogniwo. Ogniwo takie nie przedstawia oczywiście żadnej wartości praktycznej (bardzo duży opór), lecz należy o niem pamiętać, przy wykonywaniu pomiarów oporów uziemienia z pomocą metalowych sond ziemnych.

Powyższe odnosi się także do działań elektromotorycznych, ujawniających się między dwiema płytami (z różnych metali) wstawionych w wodę morską. (Ogniwa morskie).

7. Ogniwa normalne.

Do dokładnych pomiarów SEM-owych, napięć, przy metodach kompensacyjnych i do innych celów, potrzebne są ogniwa o stałej SEM-owej, dokładnie znanej. Z początku używano do tego celu ogniwa Daniella, o ściśle określonym składzie elektrolitów, później także ogniwa innych konstrukcyj. Dziś używane są jedynie ogniwa normalne Clarka i Westona. Na kongresie w roku 1909 przyjęto (22 państw) jako etalon SEM-owej ogniwo normalne Westona.

Ogniwo normalne Clarka, E = 1,4328 V przy 15° C, (rys.236).



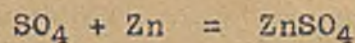
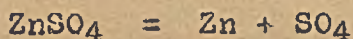
Rys. 236. Ogniwo normalne Clarka.

Przebieg reakcji podczas wydawania prądu przez ogniwo jest następujący:

Biegun +

Elektrolit

Biegun -

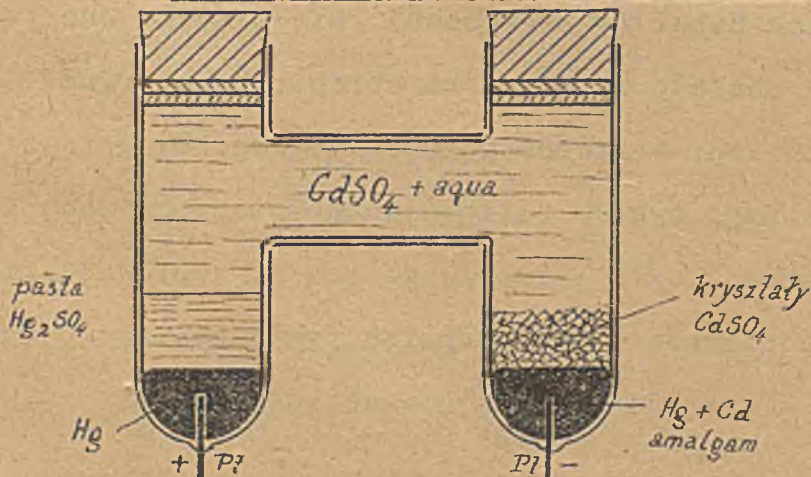


Na biegunie dodatnim powiększa się więc zapas rtęci i niema polaryzacji, na biegunie ujemnym zużywa się cynk. Aby koncentracja roztworu ZnSO_4 nie uległa zmianie służy krysztalki ZnSO_4 . SEM-czna ogniwa Clarka wynosi przy 15° C 1,4328 V. Przy innej temperaturze (aż do 39° C) określona jest wzorem:

$$E = 1,4328 - 0,00119 (t - 15^\circ\text{C}) - 0,000007 (t - 15^\circ\text{C})^2 \text{ wolt } x)$$

Obciążenie prądem ogniwa normalnego nie powinno przekraczać 10 mikroamperów (10^{-5} A)

Ogniwo normalne Westona, E = 1,0183 V przy 20° C (rys.237)



Rys. 237. Ogniwo normalne Westona.

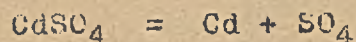
Zbudowane jest podobnie jak ogniwo Clarka, tylko zamiast siarczanu cynku zawiera siarczan kadmu CdSO_4 . Jako depolaryzator służy siarczan rtęci Hg_2SO_4 . Reakcje chemiczne mają analogiczny przebieg jak w ogniwie Clarka

x) Zeitschrift für Elektrochemie 8,493,1902.

Biegun +

Elektrolit

Biegun -



Na biegunie dodatnim wydziela się rtęć, więc ten sam metal, który stanowi elektrodę, wskutek czego niema polaryzacji. Na biegunie ujemnym zużywa się kadm. Kryształki siarczanu kadmu służą do utrzymania stałej koncentracji roztworu CdSO_4 .

SEM czna ogniwa Westona wynosi przy 20°C 1,0183 V, przy innej temperaturze określona jest wzorem:

$$E = 1,0183 - 0,0000406 (t - 20^\circ\text{C}) - 0,00000095 (t - 20^\circ\text{C})^2 + \\ + 0,0000001 (t - 20^\circ\text{C})^3 \text{ wolt } x)$$

Dopuszczalne obciążenie 10 mikroamperów.

Zarówno ogniwo Clarka jak i Westona należy więc załączać z oporem przynajmniej 100 000 Ω !

Ogniwa normalne stanowią nader ważną część składową urządzenia laboratorium fizycznego i elektrotechnicznego i są dość kosztowne, ze względu na konieczne pomiary, sprawdzające ich SEM.

8. Ogniwa przyszłości.

Możliwość wyzyskania do produkcji energii elektr. chemicznej energii reakcji zachodzących między gazami (Ogniwo gazowe Grove'go rys.223) nasunęła już dawno myśl zrealizowania ogniwa, w którym zużywałyby się tanie gazy n.p. CO.

Ogniwo oksydujące tlenek węgla CO na bezwodnik węglowy CO_2 przy pomocy tlenku, skonstruował w ostatnich latach Haber (w Niemczech). Nie ziściło ono jednak pokładanych w niem nadzieji i nie zdołało wyjść poza obręb laboratorium.

Jaques próbował sprządzić ogniwo, w którym zużyciu podlegałby wprost węgiel. Ogniwo takie, składało się z żelaznego tygla, zawierającego stopioną sodę żrącą (NaOH) o temp. $350 \text{ } \div \text{ } 400^\circ\text{C}$, w której tkwiła sztaba węglowa. Po doprowadzeniu prądu do wewnętrznej ściany tygla, dostarczało takie ogniwo prądu stałego o napięciu 1 V, przy czem węgiel, stanowiący elektrodę ujemną, ulegał zużyciu.

x) International Conference on electrical units and standards 1908.
Sprawozdanie w E T Z 1909, Zeszyt 30, Str.344.

Także Bauer i Treadwell próbowali skonstruować ogniwo z podlegającą zużyciu elektrodą węglową. Wszystkie te próby nie doprowadziły na razie jeszcze do zadowalniających rezultatów. Nie jest wykluczonem, że jednak problem produkowania energii elektr. "wprost z węgla", bez uciekania się do niekorzystnego pośrednictwa pary, da się w przyszłości rozwiązać. Byłby to znaczny postęp, należy bowiem uwzględnić że przy obecnym procesie (spalanie węgla - produkcja pary - popęd generatorów elektr. maszynami lub turbinami parowymi) marnuje się około 80 % energii kalorycznej węgla. W tym znaczeniu, ogniwa zużywające węgiel wprost w działaniach elektrochemicznych, wyzwalających energję elektr., stanowią ogniwa przyszłości.

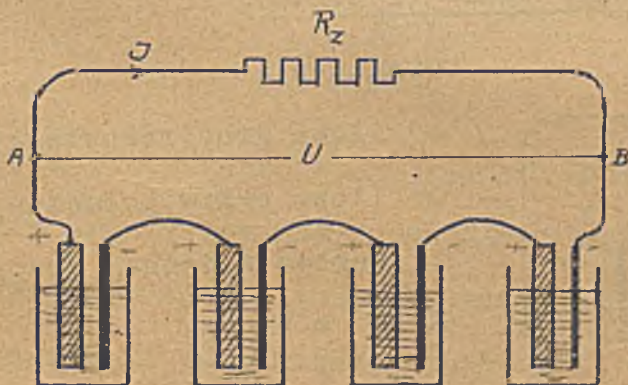
9. Łączenie ogniw w baterje

Ogniwa możemy łączyć, stosownie do potrzeby, w szereg, równolegle i w grupy szeregowo-równoległe.

Oznaczenie:

e	SEM-czna jednego ogniwa,	E	SEM-czna całej baterji
r	opór wewnętrzny jednego ogniwa	R_w	opór wewnętrzny całej baterji
i	prąd jednego ogniwa	J	prąd całej baterji
u	napięcie jednego ogniwa	U	napięcie całej baterji
	n		ilość ogniw
	R_z		opór zewnętrzny (odbiornik).

a) Szeregowy układ baterji ogniw (rys.238).



$$E = n \cdot e$$

$$R_w = n \cdot r$$

$$J = \frac{E}{R_w + R_z} = \frac{E}{n \cdot r + R_z}$$

$$U = E - J \cdot R_w = J \cdot R_z$$

$$i = J$$

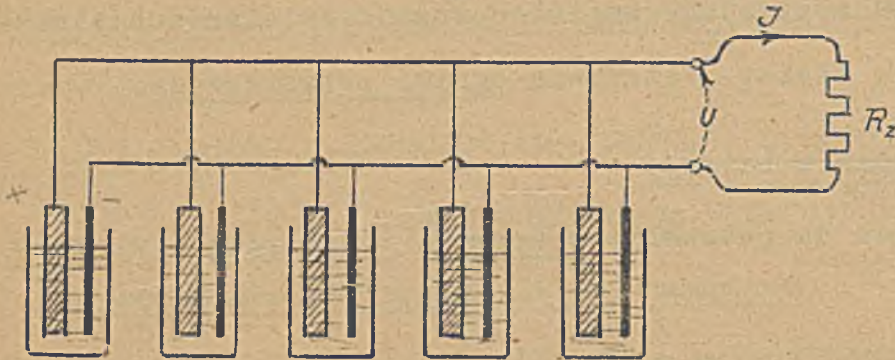
$$u = e - i \cdot r$$

Rys.238. Baterja ogniw w układzie szeregowym.

Łączenie szeregowe stosujemy dla osiągnięcia napięć wyższych od napięcia jednego ogniwa.

Dopuszczalny prąd J baterji nie może tu przekraczać dopuszczalnego prądu jednego ogniwa (i). - Przy bardzo dużej ilości ogniw (kilkaset), należy dbać o dobrą izolację ogniw względem ziemi ! - Szeregowo należy łączyć zasadniczo tylko ogniwa jednakowej wielkości, lub dopuszczać prąd, który wytrzymuje bez szkody, najmniejsze ogniwo.

b) Równoległy układ baterji ogniw (rys.239).



$$E = e$$

$$R_w = \frac{r}{n}$$

$$J = \frac{E}{R_w + R_z} = \frac{E}{\frac{r}{n} + R_z}$$

$$U = E - J \cdot R_w = J \cdot R_z$$

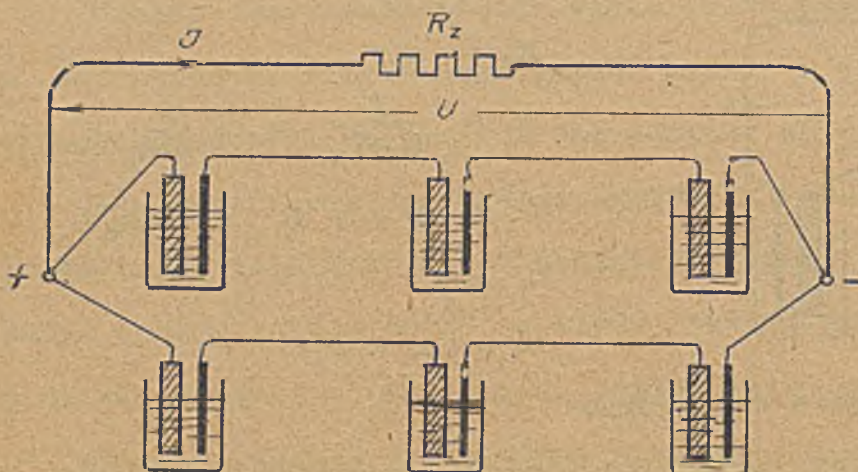
$$i = \frac{J}{n}, \quad J = i \cdot n$$

$$U = u$$

Rys.239. Baterja ogniw w układzie równoległym.

Równoległy układ połączeń ogniw stosujemy tam, gdzie chodzi o zasilanie odbiornika większym prądem, niż go może dostarczyć jedno ogniwo. Równoległe można łączyć tylko ogniwa jednakowe, tak co do SEM-cznych jak i oporów wewnętrznych, inaczej powstają prądy wyrównawcze w układzie. Całkowity prąd J nie może przekraczać wartości $i \cdot n$, gdzie "i" oznacza dopuszczalny prąd jednego ogniwa, a "n" ilość ogniw (połączonych równoległe).

c) Szeregowo - równoległy układ baterji ogniw (rys.240).



Oznaczenia:

a ilość grup równoległych
b ilość ogniw połączonych szeregowo w jednej grupie

$$E = e \cdot b$$

$$R_w = \frac{r}{a} \cdot b$$

$$J = \frac{E}{R_w + R_z} = \frac{E}{\frac{r}{a} \cdot b + R_z}$$

$$U = E - J \cdot R_w = J \cdot R_z$$

$$i = \frac{J}{a}, \quad J = i \cdot a$$

Rys.240. Baterja ogniw w układzie szeregowo - równoległym.

Łączenie szeregowe - równoległe należy uskutecznić zasadniczo jednakowymi ogniwami, celem uniknięcia prądów wyrównawczych w układzie. W praktyce układ szeregowo-równoległy stosuje się rzadko, gdyż przy zapotrzebowaniu większego prądu lepiej jest użyć ogniw większego typu.

10. Maximum mocy baterji ogniw.

Moc oddawana przez baterję ogniw o napięciu U i oporze wewnętrznym R_w , gdy baterja ta zasila odbiornik o oporze R_z , jest

$$P = U \cdot J = J^2 \cdot R_z$$

Uwzględniając, że

$$J = \frac{E}{R_w + R_z}$$

napiszemy

$$P = \frac{E^2 \cdot R_z}{(R_w + R_z)^2}$$

Przy zmiennym oporze R_z , moc odbiornika $P = 0$, gdy $R_z = \infty$ (stan jałowy) i gdy $R_z = 0$ (stan zwarcia) baterji. Maximum mocy daje baterja, gdy opór odbiornika (R_z) równy jest oporowi wewnętrznemu baterji (R_w)

$$\underline{R_z = R_w} \dots \dots \dots (42)$$

Dowiedziemy tego, różniczkując funkcję P według R_z i przyrównując pochodną dP/dR_z do zera

$$\frac{dP}{dR_z} = \frac{(R_w + R_z)^2 \cdot E^2 - 2E^2 R_z (R_w + R_z)}{(R_w + R_z)^4} = 0$$

$$(R_w + R_z)^2 \cdot E^2 = 2E^2 \cdot R_z (R_w + R_z)$$

$$R_w + R_z = 2R_z$$

$$R_w = R_z$$

Powyższy wynik oznacza praktycznie, że maximum mocy otrzymamy z ogniwa, gdy czerpiemy zeń prąd równy SEM podzielonej przez $2R_w$. Warunek ten może być spełniony tylko przy ogniwach o dużym oporze wewnętrznym (kilkadziesiąt Ω). W ogniwach o małym oporze wewnętrznym, nie można dopuszczać $J = E/2R_w$, gdyż spowodowałoby to zbyt znaczne obniżenie SEM wskutek polaryzacji, a przy dużych ogniwach (Kupro) nawet szkodliwe zgrzanie ogniwa. Do wyniku powyżej otrzymanego, nie trzeba więc przywiązywać większej wagi, gdyż ma on znaczenie raczej teoretyczne. Praktycznie, łączenie

ogniw skuteczniejsza się odpowiednio do wielkości potrzebnego napięcia i prądu, a wielkość ogniw dobiera się odpowiednio, do przeznaczenia tychże (Ogniwa Goliat, wielkie ogniwa Kupro dla natężeń kilkudziesięciu lub nawet kilkuset A i t.p.).

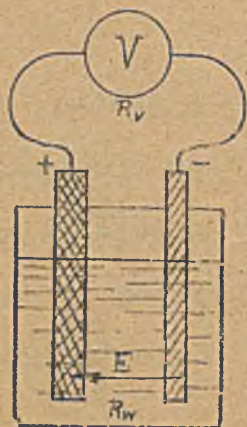
11. Badanie ogniw i pomiary na ogniwach.

Ogniwo cechują elektrotechnicznie SEM-ne (E) ujawniające się w stanie jałowym i przy obciążeniach. natężenie prądu (J) d o p u s z c z a l n e bez szkody dla ogniwa, opór wewnętrzny (R_w), pojemność (elektrochemiczna Q) określająca ilość elektryczności Q w An, którą ogniwo zdolne jest przepędzić aż do osiągnięcia granicznego minimum wartości swego napięcia i wreszcie zdolność depolaryzacyjna.

Przy porównywaniu ogniw, trzeba uwzględnić nietylko te charakterystyczne cechy elektrotechniczne, lecz jeszcze: budowę, obsługę, wymiary, ciężar, zdolność do transportowania i magazynowania, produkty wydzielane przy pracy i cenę.

D o b r e o g n i w o powinno rozwijać dużą SEM-czną przy małych wymiarach, znosić bez szkody duże prądy i posiadać dużą pojemność przy małym ciężarze, wykazywać mały opór i stałą SEM-czną, a co za tem idzie, małe zmiany napięcia przy zmianach obciążenia. Budowa ogniwa winna być możliwie prosta, łatwa w obsłudze i uzupełnieniach części zużytych lub uszkodzonych, wreszcie dobre ogniwo winno być trwałe, tanie i nie wydzielając szkodliwych gazów. Sposobami badania i ustalenia tych cech zajmuje się specjalny dział elektrotechniki stosowanej ("Pomiary Elektrotechniczne"). Tu wystarczyć muszą podane poniżej wiadomości:

a) Pomiar SEM-cznej ogniwa metodą techniczną (rys.241).



Woltomierz o dużym oporze wewnętrznym łączymy na końcówki ogniwa w stanie jałowym, t.j. nie pracującego (rys 241). Woltomierz tak załączony mierzy napięcie równe praktycznie SEM-cznej

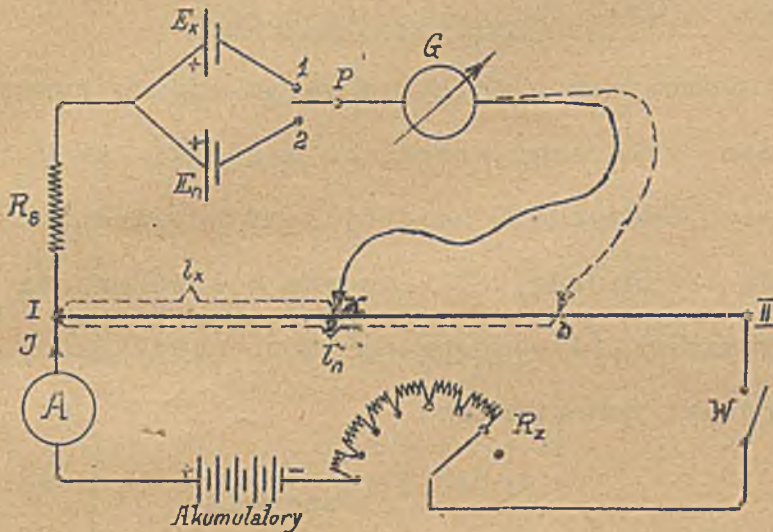
$$U = E - J \cdot R_w = E - \frac{E}{R_v + R_w} \cdot R_w = \frac{ER_v + ER_w - ER_w}{R_v + R_w} = E \frac{R_v}{R_v + R_w} \quad (43)$$

(Przy dużym oporze woltomierza R_v , będzie $\frac{R_v}{R_v + R_w} \cong 1$, czyli $U \cong E$).

Rys.241 Pomiar techniczny SEM-nej ogniwa

b) Dokładny pomiar SEM-owej ogniwa metodą kompensacyjną (rys. 242).

Ogniwo o nieznannej SEM-owej E_x , ogniwo normalne o znanej (dokładnie) SEM-owej E_n łączymy z przełącznikiem P, galwanometrem G, wyłącznikiem W i oporem (stałym) R_B



oraz z drutem oporowym kalibrowanym, opatrzonym podziałką, po którym się ślizga kontakt stykowy K, w układ kompensacyjny. Do końcówek drutu ślizgowego I-II przyłączona jest mała (kilkuwoltowa) bateria akumulatorów, która pędzi przez drut oporowy prąd (J), regulowany na odpowiednie natężenie, przy pomocy opornicy R_z , według wskazania amperomierza (A).

Rys. 242 Kompensacyjny pomiar SEM ogniwa.

Łącząc przełącznik P na "1" i zamykając wyłącznik W, przesuwamy kontakt K na drucie oporowym w takie położenie (a), w którym galwanomierz wskazuje zero. Wtedy jest

$$E_x = J \frac{l_x}{q} \rho,$$

gdzie l_x oznacza długość IK, q przekrój drutu oporowego a ρ jego opór właściwy. Uskuteczniwszy analogiczną manipulację z ogniwnem normalnem (przełącznik P postawiony na "2", kontakt K w b), mamy

$$E_n = J \frac{l_n}{q} \rho,$$

przyczem należy uważać, aby J w obu pomiarach było jednakowe.

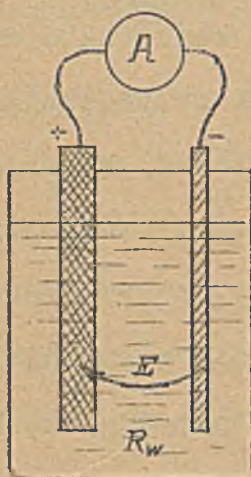
Z porównania obu wartości wypada

$$E_x = E_n \frac{l_x}{l_n} \dots \dots \dots (44)$$

Długości l_x i l_n mogą być wyrażone w dowolnej skali (n.p. w milimetrach). Należy dbać o to, aby pomiar wykonać przy dopuszczalnym prądzie ogniwa normalnego ($10 \mu A$) i Do ograniczenia tego prądu służy opór R_B . - Pomiar powyższy polega na kompensowaniu SEM-owej obu ogniw napięciem ($J \frac{l_x}{q} \rho$ względnie $J \frac{l_n}{q} \rho$), ujawniającem się między końcówkami I i K na drucie ślizgowym, wskutek przepływu przez

drut ten prądu J (z baterji akumulatorów). Oczywiście napięcie baterji akumulatorów winno być znacznie wyższe od E_x i E_n , bo przecież spadek napięcia na części drutu (od I do K) ma być równy E_x względnie E_n .

e) Pomiar oporu wewnętrznego ogniwa metodą techniczną (rys.243).



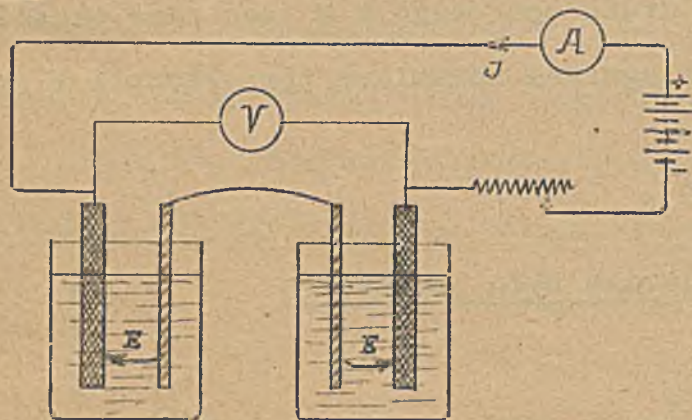
Rys.243. Pomiar techniczny oporu wewnętrznego ogniwa.

Amperomierz o możliwie małym oporze wewnętrznym, załączamy wprost na końcówki ogniwa, którego SEM-czną E zmierzylismy poprzednio (metodą techniczną). Iloraz SEM E i wskazania amperomierza (J) odpowiada (dość niedokładnie) oporowi wewnętrznemu

$$R_w \cong \frac{E}{J_{\text{zwarcia}}} \dots \dots (45)$$

Opisany pomiar zawiera dwa błędy, a mianowicie nie uwzględnia oporu amperomierza a pozatem, co ważniejsze, zmniejszenia SEM, występującego zawsze, gdy ogniwo wydaje zbyt duży prąd.

Lepsze wyniki daje pomiar oporu wewnętrznego na dwu ogniwach, połączonych przeciw sobie (tak, aby ich SEM-czne znosiły się wzajemnie) i przy przepuszczeniu prądu



Rys.244. Pomiar techniczny oporu wewnętrznego 2 jednakowych ogniw.

przez oba z obcego źródła (rys.244). Gdy oba ogniwa są jednakowe, opór wewnętrznym R_w jednego ogniwa, odpowiada ilorazowi

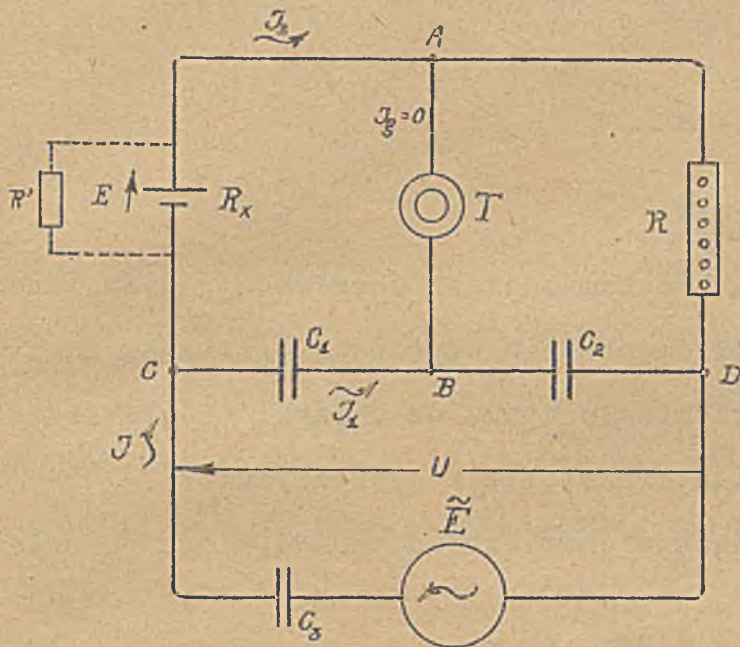
$$R_w = \frac{1}{2} \frac{U}{J} \dots \dots (46)$$

gdzie U oznacza napięcie, mierzone woltomierzem (V), a J natężenie prądu, mierzone amperomierzem (A).

Dokładny pomiar oporu wewnętrznego ogniwa można uskutecznić z pomocą różnych metod, tu podajemy jedynie metodę Nernsta, ciekawą dlatego, że odbywa się bez przepuszczania prądu stałego przez ogniwo, którego opór wewnętrznym mierzymy, (przez ogniwo przepływa jednakże prąd zmienny)

d) Pomiar wewnętrznego oporu ogniwa metodą Nernsta (rys. 245).^{x)}

Układ połączeń zawiera 3 kondensatory C_1, C_2, C_3 , z tego dwa o znanych pojemnościach C_1 i C_2 (normalnie czyli etalony pojemnościowe), opornicę zatyczkową R , źródło prądu sinusoidalnego \tilde{E} , oraz słuchawkę telefoniczną T . Gdy w słuchawce umilknie charakterystyczne dla przepływu prądu zmiennego brzęczenie, znaczy to, że w gałęzi AB jest $J_g = 0$. W przypadku takim, potencjały punktów A i B są jednakowe, czyli



$V_A = V_B$

Rys. 245. Pomiar wewnętrznego oporu ogniwa. a przez kondensatory C_1 i C_2 przepływa jednakowy prąd sinusoidalny, o wartości skutecznej

$$J_1 = \frac{U}{\frac{1}{C_1 \omega} + \frac{1}{C_2 \omega}}$$

a przez mierzone ogniwo i opór zatyczkowy R , jednakowy prąd

$$J_2 = \frac{U}{R_x + R}$$

Ponieważ $J_g = 0$, przeto musi być

$$J_2 R_x = \frac{1}{C_1 \omega} J_1 \quad \text{i} \quad J_2 R = \frac{1}{C_2 \omega} J_1$$

czyli

$$\frac{J_1}{J_2} = R_x C_1 \omega, \quad \frac{J_1}{J_2} = R C_2 \omega$$

$$R_x C_1 \omega = R C_2 \omega$$

$$R_x = \frac{C_2}{C_1} R \dots \dots \dots (47)$$

Metoda Nernsta daje dobre wyniki, gdy SEM-czna źródła prądu zmiennego \tilde{E} przewyższa (w swej wartości skutecznej) znacznie SEM źródła prądu stałego. Teoretycznie niemożliwe jest dokładne uzyskanie warunku $V_A = V_B$, ponieważ gałąź z mierzonym ogniwem zawiera SEM. Znaczy to, że można osiągnąć tylko minimum brzęczenia w słuchawce

x) Zrozumienie wywodu wymaga znajomości podstaw teorii prądów zmiennych.

co jednak nie przeszkadza dość dokładnemu pomiarowi wewnętrznego oporu ogniwa R_x . Metoda Nernsta dopuszcza również pomiar R_x przy pracy ogniwa na opór R' (kreskowane połączenie na rys. 245). Wtedy jest

$$W_x = \frac{C_2}{C_1} R$$

gdzie

$$W_x = \frac{R_x \cdot R'}{R_x + R'}$$

12. Ekonomia ogniw.

Ogniwa wytwarzają energię elektryczną kosztem energii chemicznej, wyzwalanej w reakcjach podczas pracy ogniwa. We wszystkich obecnie używanych ogniwach, reakcje te polegają na "roztwarzaniu", czyli przemianie cynku na związki (z elektrolitem), przyczem oczywiście doznaje także zmian elektrolit i depolaryzator.

Teoretyczne zużycie cynku oraz innych składników chemicznych ogniwa winno odpowiadać prawu Faradaya

$$M = k \cdot Q = k \int_0^t J \cdot dt$$

(k równoważnik elektrochemiczny dla poszczególnych składników z uwzględnieniem reakcji, wyrażonych w równaniach reakcji chemicznych). Równoważnik k dla Zn wynosi okragło 1,22 g na Ah (ampergodzinę). Zatem przepędzeniu 1 Ah przez ogniwo (w kierunku SEM) towarzyszyć musi roztworzenie przynajmniej 1,22 g cynku, czyli zużycie

$$\underline{1,22 \text{ kg Zn na } 1 \text{ kAh (kiloampergodzinę)}}$$

Przyjmując średnią wartość napięcia ogniwa na 1 V, możemy powiedzieć, że wytworzenie 1 kWh (kilowatgodziny) połączone być musi z rozpuszczeniem conajmniej 1,22 kg cynku. Gdy napięcie ogniwa jest U, teoretyczne zużycie cynku na 1 kWh wynosi

$$M_{Zn} = \frac{1,22}{U} \text{ kg} \dots\dots\dots (48)$$

Przy obecnej cenie cynku handlowego (~ 2,50 zł za kg), koszt 1 kWh, obliczony jedynie według teoretycznego zużycia cynku, wypada na kwotę

$$1,22 \times 2,50 = 3,05 \text{ zł}$$

czyli okragło 3 zł, a więc okragło 5 razy drożej od średniej ceny kWh w elektrowniach (1 kWh - średnio 60 groszy). Jeżeli do tego dodamy koszt zużytego elektrolitu, oraz depolaryzatora, teoretyczny koszt 1 kWh wytworzonej w ogniwie, osiągnie 4 zł. Praktycznie koszt ten będzie znacznie wyższy, praktyczne zużycie cynku

i elektrolitów jest bowiem z reguły większe, od obliczonego teoretycznie, a to z powodu zanieczyszczeń, wytwarzających reakcje uboczne (ogniwa lokalne i t.p.). W ogniwach Meidingera stwierdzono n.p. w pewnych wypadkach, zużycie cynku kilkannaście razy większe od teoretycznego i Szczególnie duże zużycie cynku (a tem samym elektrolitu) zachodzi, gdy nie stosujemy amalgamowania co obecnie, (po wojnie) dość często ma miejsce. x)

Jakkolwiek koszt 1 kWh, produkowanej z pomocą ogniw, jest z reguły kilkakrotnie wyższy od kosztu 1 kWh produkowanej w elektrowni, to jednak nie przesądza to jeszcze sprawy. Naprzód bowiem nie wszędzie są elektrownie, a następnie nie zawsze cena jest decydująca. Obecnie instaluje się sporadycznie nawet duże baterje Kupro do oświetlenia odosobnionych dworów, willi położonych daleko od linii elektryczn. i chociaż koszt takiego oświetlenia znacznie przewyższa koszt oświetlenia n.p.naftowego, stosuje się je dla wygody xx) (napięcie 12 + 16 V, pojemność ogniw do 2500 ampergodzin).

13. Zastosowanie ogniw.

Przy wyborze ogniw do zasilania pewnych odbiorników, trzeba uwzględnić właściwości tychże, oraz cele, jakie mają one spełniać. Gdy n.p. chodzi o zasilanie telegrafu lub urządzenia sygnalizującego, pracujących dużo godzin na dobę, nie można do tego celu użyć ogniw Leclanche'a, które mimo depolaryzatora (braunstein) polaryzują się już po krótkim przeciągu czasu (po kilku lub kilkunastu minutach) i muszą odpoczywać, celem "przyjścia do siebie" (powrót E do pierwotnej wartości). Należy tu więc uwzględnić, że depolaryzacyjne działanie braunsteinu jest powolne i przy znaczniejszych prądach "pozostaje w tyle" za działaniami powodującymi polaryzację. Stosujemy też do telegrafu i sygnalizacji kolejowej ogniwa Meidingera (Polska, Austria), Krügera (Niemcy), zastępując je w pewnych wypadkach akumulatorami. - Do zasilania dzwonek (domowych) nie nadają się znów ogniwa Meidingera i Krügera, z powodu długich przerw w krążeniu prądu. Podczas postoju ogniw tego

x) Cynki handlowe są z reguły nieamalgamowane, bo i tak rtęć wyparowałaby z nich w czasie leżenia na składzie. To samo dotyczy ogniw trzymanych w handlu na składzie.

xx) Koszt baterji 12 V, 1200 Ah polskiej wytwórni "Kupro" wynosi około 3000 zł. Jedno napełnienie NaOH ~ 130 zł. Z baterji takiej można zasilac około 1000 świec (w żarówkach różnych wielkości).

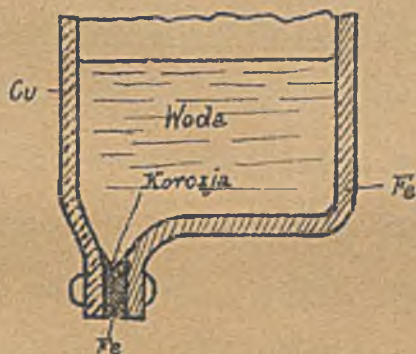
typu następuje bowiem wymieszanie się jego elektrolitów. Do dzwonek, telefonów i t.p. urządzeń o krótkotrwałych prądach, nadają się doskonale ogniwa Leclanche'a. Do baterij anodowych, wymagających możliwie dużych SEM-cznych, stosuje się ogniwa Leclanche'a (a także ogniwa cynkowo-ołowiowe $Zn-PbO_2$). Do zarzęcia lamp katodowych nadają się jednak lepiej innego typu ogniwa (Lalande'a lub akumulatory).

W odbiornikach transportowych (latarki kieszonkowe, telefony i telegrafy polowe i t.p.) nie można stosować ogniwa nie znoszących ruchu, więc ogniwa Meidingera, Krügera, Lalande'a, Grenetta. Szczególnie ogniwo Lalande'a (Kupro) nie nadaje się wcale do transportu. w ogniwach tych bowiem elektrolit (soda żrąca) musi być chroniony przed dostępem powietrza (warstwa nafty), a w transporcie ochrona ta staje się oczywiście iluzoryczna. (Próbowano budować szczelnie zamknięte ogniwa Kupro dla celów transportowych, ale bez powodzenia). Również ogniwa Meidingera i Krügera nie nadają się wcale do transportu. bo w ruchu mieszają się z sobą elektrolity. Do celów transportowych (ogniwa dla wojska) stosujemy głównie t. zw. suche ogniwa Leclanche'a oraz akumulatory (szczególnie żelazo-niklowe)

14. Szkodliwe działania galwaniczne.

Do szkodliwych działań galwanicznych zaliczamy przedewszystkiem nagryzanie metali, spowodowane elektrolizą. Działania te omówiliśmy już poprzednio (str. 240) lecz jedynie z elektrolitycznego punktu widzenia. Tu zajmiemy się korozją metali, przy uwzględnieniu działań elektromotorycznych. Elektrochemiczne nagryzanie metali powstaje w miejscach, w których prąd elektr. wychodzi z metalu (do elektrolitu). Prąd powodujący korozję może pochodzić albo z zewnątrz układu (n.p. prądy błądzące w ziemi), lub też może być wytworzony przez lokalne działania elektromotoryczne (n.p. prądy lokalne w ogniwach, niszczące elektrody cynkowe). Pierwszą kategorię korozji elektrochemicznych załatwiliśmy już poprzednio (ustęp 24, str. 240). Do drugiej kategorii korozji przynależą zjawiska nagryzania metali przez prądy wytworzone w układach złożonych z wielu różnych metali, zanurzonych w elektrolicie (n.p. w wodzie zawierającej sole, ślady zasad lub kwasów), a także elektrochemiczne sposoby przeciwdziałania korozjom czysto chemicznym.

Już dawno zauważono, że w kotłach, zawierających blachy żelazne znitowane z miedzianami (n.p. kotły lokomotyw parowych), ulegają silnym korozjom części blach żelaznych sąsiadujące i stykające się z miedzią. W kondensatorach wodnych o rurkach mosiężnych, ulegają korozjom wewnętrzne ściany żelazne, sąsiadujące z rurkami. Korozje te są natury elektrochemicznej i powstają wskutek tego, że miedź i żelazo tworzą w wodzie ogniwa krótko spięte. W ogniwach takich miedź stanowi elektrodę dodatnią, a żelazo ujemną. (Szereg napięć Volty). Gdy więc miedź jest metalicznie spojona z żelazem, płynie przez elektrolit (wodę) prąd od żelaza ku miedzi (bo w spojeniu od miedzi ku żelazu). Zatem żelazo zostaje nagryzane (bo prąd wchodzi z niego do elektrolitu), zaś na miedzi wydziela się wodór. Analogicz-



Rys. 246.

ne zjawisko przedstawione schematycznie na rys 246 mamy w kondensatorach wodnych (szczególnie okrętowych), gdzie do skraplania pary używa się wody morskiej, więc dobrego elektrolitu, jako czynnika chłodzącego.

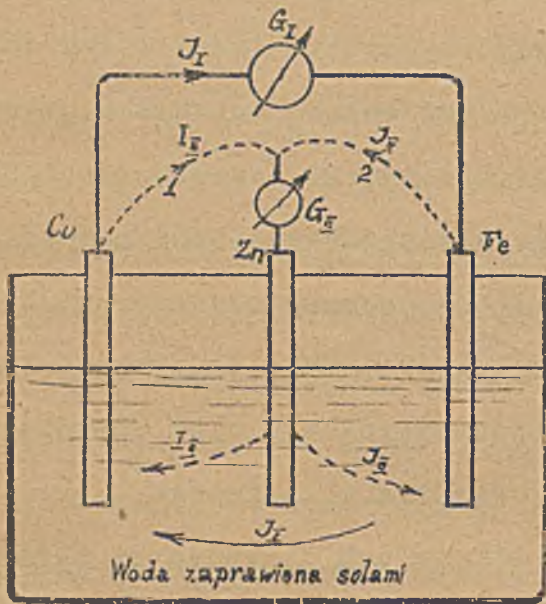
Miedziane obicie dna drewnianych okrętów, lub żelazne części dna parowców, ulegają korozjom chemicznym a częściowo także elektrochemicznym

(żelazne części w pobliżu śruby okrętowej, która jest z brązu). Mosiądz ulega w zwykłej wodzie korozji tego rodzaju, że z biegiem czasu woda "wypłukuje" z niego elektrochemicznie cynk, wskutek czego pozostaje porowata miedź. (Działanie lokalnych ogniw Cu - Zn). - Heyn i Bauer wykazali, że różne rodzaje żelaza mogą się zachowywać względem siebie analogicznie jak różne metale. Żelazo przegrzane zachowuje się wobec nieprzegrzanego, jak metal elektrochemicznie szlachetniejszy, t.j. w kotłach mogą ulec korozji blachy żelazne, znajdujące się w bliskości blach silnie ogrzewanych. x)

W przypadkach powyższych i tym podobnych, rozpuszczeniu ulega zawsze ten metal, który w danym układzie jest elektrochemicznie mniej szlachetny, czyli, którego potencjał względem elektrolitu jest niższy. Gdy układ stanowią metale żelazo i miedź, nagryzaniu ulega żelazo, w układzie żelazo i cynk, nagryzaniu ulega cynk.

x) Mitteilungen des Materialprüfungsamtes in Berlin - Lichterfelde 1918, Str 114

ponieważ cynk należy do metali elektrochemicznie najmniej szlachetnych, (jak to wiemy z szeregu Volty), przeto można go użyć celem ochrony innych metali (n.p. żelaza lub miedzi) przed korozją elektrochemiczną, a nawet przed korozją czysto chemiczną. Należy w tym celu zanurzyć w elektrolicie jedną lub kilka płyt cynkowych i połączyć je metalicznie z metalem, który ma być chroniony przed korozją. Wystarczy do



Rys. 247.

tego oczywiście przytwierdzenie płyt cynkowych do żelaznych ścian (kotła zbiornika). W układzie złożonym z wielu różnych metali (żelazo, miedź, mosiądz, bronz i t.p.) i cynku, blisko nich ustawionego, i metalicznie z niemi połączonego, ulega rozpuszczeniu jedynie cynk. Eksperymentalnie stwierdzić można chroniące działanie cynku w układzie, przedstawionym na rys. 247. Przez galwanometr G_I , łączący elektrodę Cu i Fe, płynie prąd (od Cu do Fe), zatem przez elektrolit, w kierunku strzałki J_I (czyli od Fe do Cu). Gdy do elektrolitu wstawimy trzecią elektrodę z cynku (Zn) i połączymy ją (za pośrednictwem galwanometru) z Cu lub Fe, J_I spada do zera a przez galwanometr G_{II} płynie suma prądów I_C i J_F . Czyli przed wstawieniem cynku, Cu stanowiło biegun dodatni a Fe ujemny, zaś po wstawieniu cynku, ten stanowi biegun ujemny a Cu i Fe razem (bo są spięte) biegun dodatni. - Chroniące działanie płyt cynkowych przed czysto chemiczną korozją innych metali polega na tem, że cynk, zetknięty metalicznie z owymi metalami (zanurzonemi w elektrolicie) tworzy ogniwo, wytwarzające prąd płynący w elektrolicie w kierunku od cynku ku owemu metalowi. Wskutek elektrolizy wytwarza się wodór, który pokrywając metal (żelazo, miedź, bronz) chroni go od chemicznego działania elektrolitu (wody morskiej i t.p.)

Skuteczna ochrona cynkiem przed korozją wymaga wielu płyt cynkowych i odpowiedniego ich rozmieszczenia wewnątrz elektrolitu, co ze względów konstrukcyjnych nie zawsze da się uskutecznić. Z tego powodu też urządzenia ochronne tego rodzaju

zawdzą. Cohen ^{x)} zaproponował skuteczniejszą ochronę (żelaza przed korozją) przez podłączenie ścian chronionych z ujemnym biegunem źródła prądu stałego, a dodatnic=
po biegunu z anodami zanurzonemi w wodzie (elektrolicie). Anodą w kotle stanowi
 rura żelazna, przeprowadzona przez blachę kotła do wnętrza tegoż. przyczem oczy=
 wiście rura musi być odizolowana od blachy kotła, co stanowi główną trudność i nie
 dogodność systemu. Próby wykazały, że do skutecznej ochrony przed korozją żelaza
 w kotle wystarczy $0,02 \text{ A/m}^2$ powierzchni blach chronionych. Napięcie źródła prądu
 stałego może być niskie, 10 i 20 V i zależy od przewodności wody w kotle. Przew=
 wodność ta nie może być zbyt mała. Podobno opisane urządzenie chroni nietylko
przed korozją (żelaza), lecz także przed tworzeniem się kamienia kotłowego. To
 dodatkowe działanie ma polegać na tem, że sole zawarte w wodzie ulegają na ścian=
 nie kotła, która jest katodą, elektrochemicznemu rozkładowi ^{xx)}.

x) Zeitschrift des Vereines deutsch Ingen 1902 Str. 1167 (Cohen).
 xx) Zeitschrift des Vereines deutsch Ingen 1917 Str. 140 (Janzen)
 Siemens-Zeitschrift 1921 (tom I. Str. 274) (Philippi)

III AKUMULATORY.

Wstęp.

Akumulatorem elektrycznym nazywamy zespół elektrochemiczny umożliwiający przemianę energii elektrycznej na chemiczną i przechowanie jej w tej formie przez pewien czas. Przemiana taka zachodzi przy ładowaniu akumulatora w ten sposób, że powstają w nim związki bogate w energję chemiczną. Przy wyładowaniu związki te przechodzą na pierwotne, uboższe w energję chemiczną, przy czem równocześnie wydzielają się na zewnątrz energja elektryczna. Akumulator (poprzednio naładowany) zdolny jest przez pewien czas t dostarczać prądu o natężeniu J przy napięciu na końcówkach U .

Iloczyn

$$Q = J \cdot t$$

przy $J = \text{const}$ w amp. i t w godzinach nazywamy pojemnością akumulatora i wyrażamy ją w amperogodzinach (Ah). Przy zmiennem natężeniu J pojemność akumulatora określa

całka

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} J dt$$

a wykonaną przez niego pracę elektryczną, całka

$$A = \int_{t_1}^{t_2} U \cdot J \cdot dt$$

W zasadzie swej akumulator jest ogniwem regeneracyjnem t.j. ogniwem, które po wyczerpaniu można z pomocą prądu przywracać znów do stanu pierwotnego. Jakkolwiek znany wiele ogniw, które można regenerować, to jednak nie uważamy ich za akumulatory bądź dlatego, że procesy odwrotne w tych ogniwach są niezupełne i powodują duże straty energii elektr., bądź też z tego powodu, że regeneracja następuje z dużymi trudnościami. Należy przeto odróżniać akumulatory od ogniw regeneracyjnych, gdyż stanowią one swoistą grupę urządzeń elektro-chemicznych. Typowe ogniwo regeneracyjne "Cupro" nie jest akumulatorem już choćby dlatego, że regenerację tego ogniwa uskuteczniamy na drodze termicznej (płyty CuO) a nie elektrycznej.

Rozróżniamy kilka typów akumulatorów, a mianowicie:

- 1 Akumulatory ołowiowe (Planté, Faure, Tudor, Pollak).
- 2 Akumulatory żelazo - nikłowe (Edison).
- 3 Akumulatory kadmowo - nikłowe (Jungnera).

Pozatem czynione były próby z akumulatorami cynkowo - ołowiowymi i cynkowo - niklowymi. Akumulatory te mają jednakże tylko znaczenie historyczne (Zn - Pb) względnie naukowe (Zn - Ni). Najbardziej rozpowszechnione są akumulatory ołowiowe. Akumulatory żelazo - nikłowe (Edisona) używane są głównie jako transportowe. Większemu ich rozpowszechnieniu stoi na przeszkodzie wysoka cena (W Polsce są one przeszło 2 razy droższe od akumulatorów ołowiowych, jednakże w dużej mierze z powodu wysokiego cła, wprowadzonego celem ochrony rodzimej produkcji akumulatorów ołowiowych).

A. Akumulatory ołowiowe.

1. Zarys rozwoju akumulatora ołowiowego

(Planté, Faure, Tudor, Pollak).

Pierwszy zdalny do użytku akumulator skonstruował Planté (1860). Akumulator Planté go stanowiły dwie u f o r m o w a n e elektrody ołowiane zanurzone w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Elektrody te, początkowo w kształcie rulona dwu blach nałożonych na siebie i odizolowanych wzajemnie, później w formie płyt, poddawał Planté długotrwałemu formowaniu elektrochemicznemu (ładowaniu, wyładowaniu), które przeprowadzone było tak, że te same blachy stanowiły naprzemian anody i katody, przyczem każde następne ładowanie trwało dłużej jak poprzednie.

Rezultatem takiego f o r m o w a n i a "surowych" płyt ołowianych było utworzenie na ich powierzchni dwu warstw, a mianowicie warstwy dwutlenku ołowiu PbO_2 na płycie dodatniej i warstwy t.z. ołowiu gąbczastego (Pb) na płycie ujemnej. Grubość tych warstw zależała od czasu formowania i ona decydowała o t.zw. pojemności akumulatora, czyli o zdolności wydawania przez niego prądu przez określoną liczbę godzin. Przy wyładowaniu akumulatora przechodzą mianowicie związki PbO_2 i Pb gąbczasty na siarczan bezkształtne $PbSO_4$ (na obu płytach), te zaś przy następnym ładowaniu przetwarzają się znów na PbO_2 i Pb, przyczem jednakże przy każdym następnym ładowaniu atakowane są coraz głębsze warstwy rdzenia ołowianego. Planté formował płyty tak długo aż uzyskana została pożądana pojemność akumulatora. Konieczność zmiany kierunku prądu przy każdym następnym ładowaniu wynikała stąd, że podczas ładowania ulega wydatnemu nagryzaniu (formowaniu) jedynie płyta dodatnia.

III AKUMULATORY.

Wstęp.

Akumulatorem elektrycznym nazywamy zespół elektrochemiczny, umożliwiający przemianę energii elektrycznej na chemiczną i przechowanie jej w tej formie przez pewien czas. Przemiana taka zachodzi przy ładowaniu akumulatora w ten sposób, że powstają w nim związki bogate w energję chemiczną. Przy wyładowaniu związki te przechodzą na pierwotne, uboższe w energję chemiczną, przyczem równocześnie wydzielają na zewnątrz energję elektryczną. Akumulator (poprzednio naładowany) zdolny jest przez pewien czas t dostarczać prądu o natężeniu J przy napięciu na końcówkach U .

Iloczyn

$$q = J \cdot t$$

przy $J = \text{const}$ w amp. i t w godzinach nazywamy pojemnością akumulatora i wyrażamy ją w amperogodzinach (Ah). Przy zmiennem natężeniu J pojemność akumulatora określa całka

$$q = \int_{t_1}^{t_2} J \cdot dt$$

a wykonaną przez niego pracę elektryczną całka

$$A = \int_{t_1}^{t_2} U \cdot J \cdot dt$$

W zasadzie swej akumulator jest ogniwem regeneracyjnym t.j. ogniwem, które po wyczerpaniu można z pomocą prądu przywracać znów do stanu pierwotnego. Jakkolwiek znany wiele ogniw, które można regenerować, to jednak nie uważamy ich za akumulatory bądź dlatego, że procesy odwrotne w tych ogniwach są niezupełne i powodują duże straty energii elektr., bądź też z tego powodu, że regeneracja następuje z dużymi trudnościami. Należy przeto odróżniać akumulatory od ogniw regeneracyjnych, gdyż stanowią one swoistą grupę urządzeń elektro-chemicznych. Typowe ogniwo regeneracyjne "Cupro" nie jest akumulatorem już choćby dlatego, że regenerację tego ogniwa uskuteczniamy na drodze termicznej (płyty CuO) a nie elektrycznej.

Rozróżniamy kilka typów akumulatorów, a mianowicie:

- 1 Akumulatory ołowiowe (Planté, Faure, Tudcr, Pollak).
- 2 Akumulatory żelazo - nikłowe (Edison).
- 3 Akumulatory kadmowo - nikłowe (Jungnera).

Pozatem czynione były próby z akumulatorami cynkowo - ołowiowymi i cynkowo - niklowymi. Akumulatory te mają jednakże tylko znaczenie historyczne (Zn - Pb) względnie naukowe (Zn - Ni). Najbardziej rozpowszechnione są akumulatory ołowiowe. Akumulatory żelazo - nikłowe (Edisona) używane są głównie jako transportowe. Wiek- szemu ich rozpowszechnieniu stoi na przeszkodzie wysoka cena (W Polsce są one prze- szło 2 razy droższe od akumulatorów ołowiowych, jednakże w dużej mierze z powodu wysokiego cła, wprowadzonego celem ochrony rodzimej produkcji akumulatorow ołowio- wych).

A. Akumulatory ołowiowe.

1. Zarys rozwoju akumulatora ołowiowego

(Planté, Faure, Tudor, Pollak).

Pierwszy zdalny do użytku akumulator skonstruował Planté (1860) Akumulator Plantégo stanowiły dwie u f o r m o w a n e elektrody ołowiane zanurzone w roz- cieńczonym kwasie siarkowym. Elektrody te, początkowo w kształcie rulona dwu blach nałożonych na siebie i odizolowanych wzajemnie, później w formie płyt, poddawał Planté długotrwałemu formowaniu elektrochemicznemu (ładowaniu, wyładowaniu), któ- re przeprowadzone było tak, że te same blachy stanowiły naprzemian anody i katody, przyczem każde następne ładowanie trwało dłużej jak poprzednie.

Rezultatem takiego f o r m o w a n i a "surowych" płyt ołowianych było utwo- rzenie na ich powierzchni dwu warstw, a mianowicie warstwy dwutlenku ołowiu PbO_2 na płycie dodatniej i warstwy t.z. ołowiu gąbczastego (Pb) na płycie ujemnej. Gru- bość tych warstw zależała od czasu formowania i ona decydowała o t.zw pojemności akumulatora, czyli o zdolności wydawania przez niego prądu przez określoną liczbę godzin. Przy wyładowaniu akumulatora przechodzą mianowicie związki PbO_2 i Pb gąb- czasty na siarczany bezkształtne $PbSO_4$ (na obu płytach), te zaś przy następnym ła- dowaniu przetwarzają się znów na PbO_2 i Pb, przyczem jednakże przy każdym nastę- pnym ładowaniu atakowane są coraz głębsze warstwy rdzenia ołowianego. Planté for- mował płyty tak długo, aż uzyskana została pożądana pojemność akumulatora. Koniecz- ność zmiany kierunku prądu przy każdym następnym ładowaniu wynikała stąd, że pod- czas ładowania ulega wydatnemu nagryzaniu (formowaniu) jedynie płyta dodatnia.

Nagryzanie to rdzenia płyt dodatnich trwa dalej także przy każdym ładowaniu w czasie używania akumulatora i ono to jest powodem, że w końcu płyty dodatnie rozsypują się zupełnie, co stanowi kres akumulatora. - Formowanie systemem Planté było nader uciążliwe i kosztowne, bo trwało kilka miesięcy z rzędu. Za to jednak otrzymane w tym systemie warstwy PbO_2 i Pb (gąbczastego) przylegały silnie do metalicznego rdzenia ołowianego, wskutek czego płyty uformowane systemem Planté były bardzo trwałe. W trakcie używania akumulatora płyty dodatnie powiększały pojemność, a płyty ujemne zmniejszały ją wskutek "zbijania się" ołowiu gąbczastego, czyli rozdrobnionego w ołów metaliczny (lity).

Faure (1881) ulepszył metodę formowania płyt surowych w ten sposób, że pokrywał płyty ołowiane warstwą tlenków ołowiu, które przy pierwszym ładowaniu przechodziły na PbO_2 i Pb gąbczasty. Początkowo używano do tego celu minji Pb_3O_4 lub glejty PbO . Dziś "p a s t u j e s i ę" płyty dodatnie minją, ujemne glejta lub obie płyty mieszaniną obu tych tlenków Pb, z różnymi dodatkami. Spreparowane w ten sposób płyty wymagały zaledwie kilkudziesięciu godzin formowania (40 - 60) poczem były gotowe do użytku. Wykazywały jednak różne wady: Masa nie trzymała się dobrze rdzenia i wypadała. Zaradzono temu wprowadzając przez różnego rodzaju konstrukcje płyt (lane płyty kratowe, płyty o powierzchni ząbkowanej i t.p.), jednakże i to nie usunęło wszystkich wad. Masa, chociaż nie wypadała, to jednak odstawała od ołowianych żeber płyty, wskutek czego traciła z nią kontakt elektryczny, a tem samem nie brała udziału w reakcjach. Starano się oczywiście i temu zaradzić przez dodatek związków, powodujących pęcznienie masy. Środki te skutkowały jednak tylko częściowo i na pewien okres czasu. Płyty fabrykowane systemem Faure'a nie dorównywały w dobroci płytom formowanym systemem Planté (szczególnie płyty dodatnie). Czynnikiem zatem poszukiwania za innym sposobem fabrykacji, który łączyłby zalety systemu Planté (dobroć) z korzyściami systemu Faure'a (krótki czas formowania).

Tudor (1889) wrócił, odnośnie do płyt dodatnich, do metody Planté'go, ulepszając ją jednak przez skrócenie czasu formowania. Płyty ujemne fabrykuje się dalej sposobem Faure'a. Ponadto wprowadził Tudor nową konstrukcją płyty dodatniej o dużej powierzchni (płyty żeberkowe). Skrócenie czasu formowania uzyskał Tudor, podając surowe płyty dodatnie żeberkowe nagryzaniu powierzchniowemu (w kwasie azoto-

wym z dodatkami)^{x)}. Płyty ujemne pastuje Tudor glejta z dodatkami, zapobiegającymi kurczeniu się masy, odstawaniu jej od żeber. Dodatki te stanowią węgiel drzewny, szkło wodne, żojek, pumex, drobno sproszkowane i zaprawione z tlenkami ołowiu. Nadają one masie porowatość i powodują jej pęcznienie. Spreparowane w ten sposób płyty Tudora wymagają około 40 godzin formowania i ładowane i wyładowane raz na dobę trwają (przy dobrej obsłudze) 6 do 8 lat. Po tym przeciągu czasu płyty dodatkowo rozsypują się a płyty ujemne tracą pojemność, wskutek stwardnienia masy i częściowego wypłukania tejże.

Zupełnie odmienny sposób fabrykowania płyt podał Pollak (1887). Zarówno płyty dodatnie jak i ujemne fabrykuje Pollak z blach ołowianych, które są walcowane w ten sposób, że na powierzchni blach o grubości kilku m/m powstają drobne zadry, nadające płytom surowym wygląd szczotki o grubym a krótkim włosiu. Płyty tak spreparowane otrzymują powłokę z masy, której głównym składnikiem jest węglan ołowiu $PbCO_3$ w postaci bieli ołowianej $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ zarobionej roztworem sody żrącej $NaOH$. Po wyschnięciu i stwardnieniu masy wstawia się płyty do naczyń z elektrolitem alkalicznym pomiędzy płyty ołowiane jako katody i poddaje działaniu prądu stałego, otrzymując z $PbCO_3$ (przez redukcję) ołów gąbczasty, dobrze przylegający do rdzenia litego ołowiu blach. Płyty tak zredukowane i wymyte przechodzą przez walce, celem zmniejszenia porowatości ołowiu gąbczastego, utworzonego na powierzchni. poczem (po wypłukaniu) są gotowe do użytku, jako płyty ujemne akumulatora. Dodatkowo płyty poddaje się jeszcze formowaniu pod prądem w kwasie siarkowym - analogicznie jak płyty innych systemów (formowanie przez 40 godzin). Spreparowane w powyższy sposób płyty Pollaka mają posiadać dużą trwałość (nie wypada z nich masa) a akumulatory nie tylko nie tracą z biegiem czasu pojemności, lecz ją nawet zwiększają wydatnie ^{xx)}.

Pojawienie się na widowni akumulatorów Edisona (1905), dużo lżejszych przy tej samej pojemności, od akumulatorów ołowiowych, zniewoliło fabrykantów akumula-

x) Skuteczniejsze nagryzanie płyt dodatnich uskutecznia się metodą Lucas'a w kwasie nadchlorowym $HClO_4$, lub według Beckmanna w kwasie siarkowym H_2SO_3 . Poza tem nagryzanie ołowiu można uskutecznić wielu innymi sposobami (kwasem fosforowym, kwasem octowym, i t.d.).

xx) Pollak "Technika budowy akumulatorów" P.K. 1926 Nr.5.

torow ołowiowych do "wyścigu o lekkość". Dużą pojemność przy małej wadze można osiągnąć jedynie na koszt ciężkiego rdzenia ołowiowego. Zaczęto więc fabrykować t.zw. płyty masowe t.j. zawierające dużo masy a mało ołowiu i w ten sposób wprawdzie dotrzymano kroku akumulatorom Edisona co do lekkości, lecz zmniejszo no wydatnie wytrzymałość mechaniczną na wstrząśnienia, tudzież czas trwania akumulatora. Gdy normalnie stacyjny akumulator Tudora wytrzymuje przy jednorazowym ładowaniu i wyładowaniu na dobę około 6 + 8 lat, to lekkie transportowe akumulatory masowe ulegają zniszczeniu już po 1 + 2 latach.

W Polsce istnieją dwie fabryki akumulatorów:

Polskie Towarzystwo Akumulatorowe S.A. w Białej, która wyrabia płyty podane go powyżej systemu Pollaka i

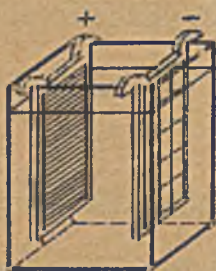
Zakłady Akumulatorowe "Tudor" w Warszawie, wyrabiające płyty systemu Tudora (wielkopowierzchniowe) oraz płyty masowe.

Duży rozwój zapewnia obu fabrykom na razie zbyt akumulatorów dla urządzeń radiowych (baterje żarzenia, baterje anodowe), jakkolwiek w ostatnim czasie baterje anodowe wypiera t.zw. aparat anodowy, a baterje żarzenia nowe lampy z włóknem żarzonem zewnątrz.

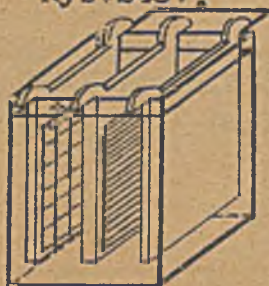
Zastosowanie akumulatorów w elektrowniach doznało wydatnego ograniczenia z tego powodu, że obecnie buduje się przeważnie elektrownie prądu zmiennego (3-fazowego).

2. Ogólny opis akumulatora ołowiowego.

Akumulator ołowiowy składa się z płyt ołowianych, pokrytych na powierzchni związ-



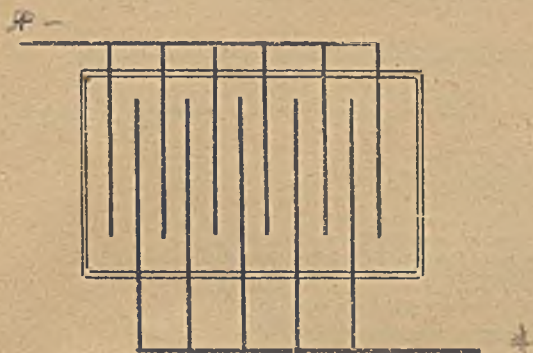
Rys. 248.



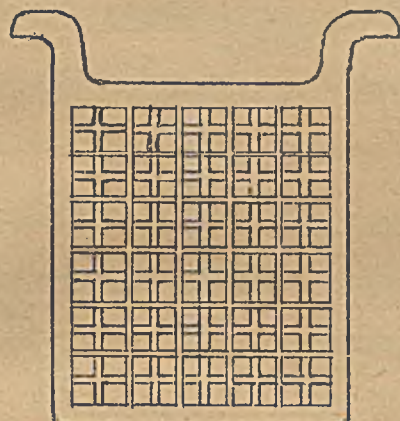
Rys. 249.

kami ołowiu (które tworzą się przy formowaniu), i zanurzonych w roztworze (około 25 %) kwasu siarkowego. Małe akumulatorki, używane w pracowniach fizycznych, mają dwie takie płyty - jedną dodatnią i jedną ujemną (rys. 248). Nieco większe akumulatory zaopatruje się z reguły w trzy płyty: jedną dodatnią, ustawioną w środku pomiędzy dwiema płytami ujemnymi (rys. 249). Ma to na celu wyzyskanie obu stron płyty dodatniej, co jest korzystne ze względu na dopuszczalną gęstość

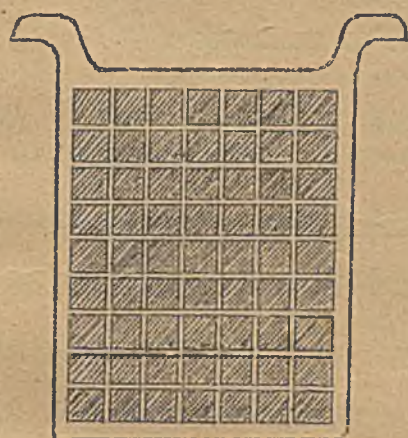
prądu a pozatem konieczne przy większych akumulatorach aby płyty dodatnie się



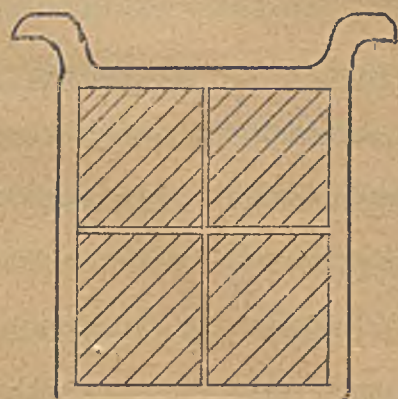
Rys. 250.



Rys 251 Płyta kratowa pusta



Rys 252 Płyta kratowa pastowana.



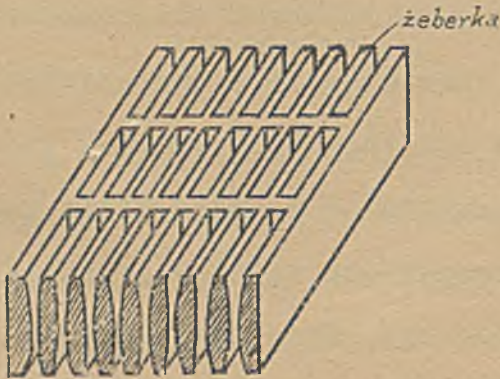
Rys. 253. Płyta masowa.

niewyginały. Celem uzyskania większej pojemności, umieszcza się w jednym naczyniu po kilka płyt dodatnich i większą o jeden liczbę płyt ujemnych. Wszystkie płyty dodatnie są przylutowane (ołowiem) do jednej wspólnej listwy ołowianej, wszystkie ujemne do drugiej wspólnej listwy ołowianej (rys 250).

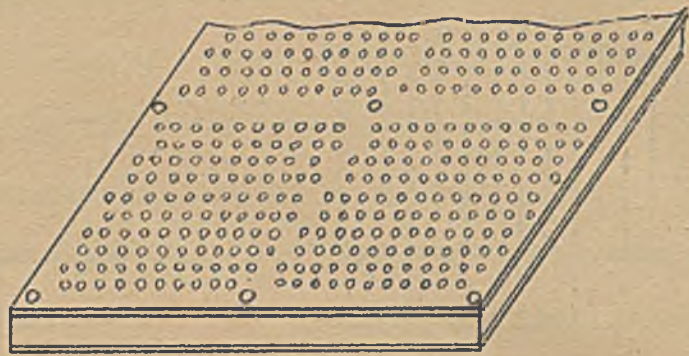
Listwy te stanowią bieguny akumulatora. Płyty wiszą na górnych brzegach naczynia na tzw. chorągiewkach i nie powinny dotykać brzegów ścian ani dna naczynia. W czasie bowiem używania akumulatora, płyty dodatnie rozszerzają się, co może spowodować rozsądzenie naczynia lub zwichrowanie płyt. Odstęp zaś od dna jest konieczny ze względu na tworzenie się osadu z odpadającej masy. Odstęp między płytami wynosi kilka milimetrów a płyty oddzielone są od siebie albo rurkami szklanymi lub impregnowanymi deseczkami drewnianymi (Tudor), celem zapobieżenia zwarciom. Małe akumulatory otrzymują z reguły płyty kratowe pastowane (rys. 251 i 252).

Akumulatory do celów transportowych posiadają t.zw. płyty masowe o małej ilości krutek (rys. 253) a dużej ilości masy (tlenków ołowiu), celem uzyskania lekkości.

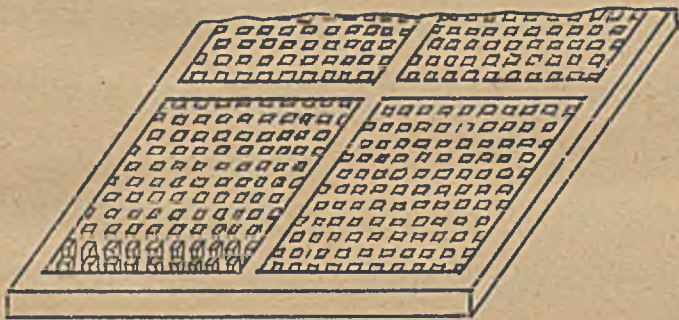
Większe akumulatory Tudora otrzymują płyty dodatnie wielkopowierzchniowe o grubym rdzeniu (rys. 254), a płyty ujemne swoistej budowy klatkowej (rys. 255).



Rys 254 Część dodatniej płyty wielkopowierzchniowej Tudora



Rys. 255. Część ujemnej płyty klatkowej Tudora



Rys 256 Część surowej płyty Pollaka



Rys 257. Część płyty Pollaka z nałożoną masą po przewalcowaniu

Płyty małych akumulatorów zabudowane są w naczyniach szklanych lub ebonitowych

(transportowe) Duże akumulatory stacyjne posiadają naczynia szklane ustawione na izolatorach

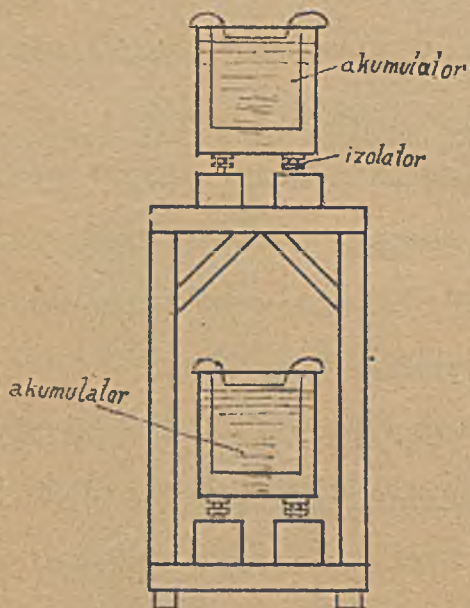
celem odizolowania od rusztowania drewnianego które z czasem przewodzi wskutek wypryskiwania

kwasu (przy ładowaniu) Bardzo wielkie akumulatory montuje się w naczyniach drewnianych (terowanych)

wyłożonych wewnątrz blachą ołowianą lutowaną na szwach Akumulatory przenosne umieszcza się w skrzynkach drewnianych

Baterje stacyjne ustawia się na rusztowaniach drewnianych jedno- lub dwu-etażowych (rys 258) Rusztowania te należy terować

celem ochrony od zniszczenia wyprys-

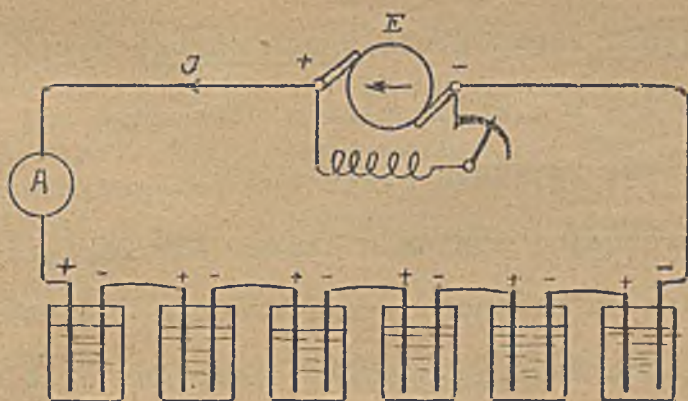


Rys 258 Rusztowanie dwu-etażowe

kującym z naczyń kwasem siarkowym. Baterje na wysokie napięcie (kilkaset lub kilka tysięcy woltów) muszą być specjalnie izolowane od ziemi z pomocą odpowiednich izolatorów.

3. Formowanie akumulatora ołowiowego.

Akumulator zdolny do pierwszego wyładowania musi posiadać na płycie dodatniej warstwę PbO_2 , a na płycie ujemnej Pb gąbczasty. Do związków tych dochodzi się przez formowanie surowych płyt akumulatora, dostarczonego z fabryki. Formowaniem nazywamy pierwsze ładowanie akumulatora, które trwa zazwyczaj 40 - 60 godzin bez przerwy. Niektóre fabryki dostarczają małych akumulatorów już uformowanych, lecz bez kwasu. Większe baterje otrzymują z reguły płyty surowe t.zn. płyty dodatnie, jedynie nagryzione i utlenione (Tudor), a płyty ujemne pokryte masą (glejtą), względnie jedne i drugie płyty powleczone tlenkami ołowiu (płyty pastowane). - Celem formowania, załącza się baterję na źródło prądu stałego (plusem



Rys.259

źródła na plus baterji, minusem źródła na minus baterji) (rys.259). Napięcie generatora prądu stałego reguluje się tak, aby prąd formowania (pierwszego ładowania) nie przekroczył przepisanej granicy. Formowanie musi trwać tak długo, aż cały zapas tlenków na płytach przejdzie na PbO_2 na płycie dodatniej i na Pb gąbczasty na płycie ujemnej, poczem baterja jest zdolna do użytku, t.j. może być wyładowywana i z powrotem ładowana. Należy pamiętać, że każde następne ładowanie akumulatora jest po części także dalszym etapem formowania, bo atakuje lity ołów rdzenia (zeber) płyt dodatnich, przemieniając Pb na związki ołowiu. Atakowane są jednak tylko płyty dodatnie i te z czasem rozsypują się zupełnie. Płyty ujemne nie rozsypują się, lecz stają się niezdatne do użytku, wskutek utrąty pojemności (utrata porowatości, wypłukanie masy podczas ładowań).

źródła na plus baterji, minusem źródła na minus baterji) (rys.259). Napięcie generatora prądu stałego reguluje się tak, aby prąd formowania (pierwszego ładowania) nie przekroczył przepisanej granicy. Formowanie musi trwać tak długo, aż cały zapas tlenków na płytach przejdzie na

4 Wyładowanie i ładowanie akumulatora.

Akumulator (elektrochemicznie) uformowany ma SEM-czną $E \approx 2$ V. Wielkość tej SEM-cznej zależy od koncentracji kwasu siarkowego i temperatury, o czym dalej. Przy wyładowaniu i ładowaniu ulega zmianie zarówno SEM-czna (E), jak i gęstość kwasu akumulatora (krzywe wyładowania i ładowania). Tem samym zmienia się także napięcie akumulatora podczas wyładowania i ładowania

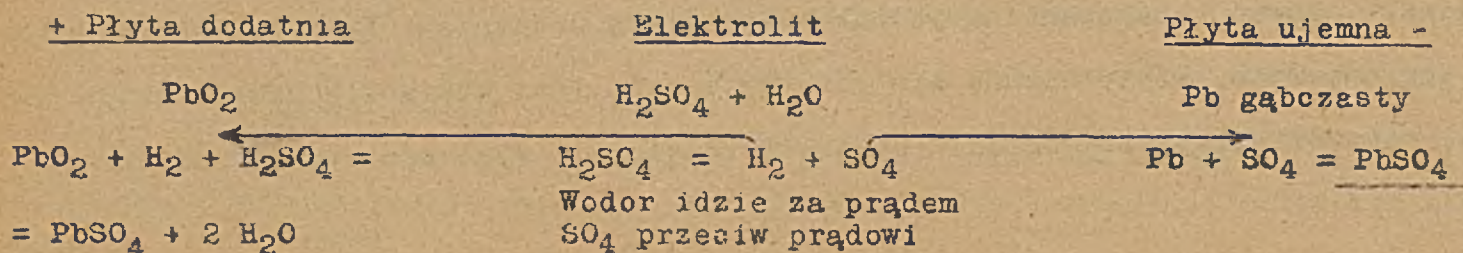
Wyładowanie można doprowadzić aż do napięcia na końcówkach równego zera. Normalnie jednak przerywa się wyładowanie po osiągnięciu 1,8 V na końcówkach akumulatora, gdyż dalsze wyładowanie (do zera) daje już bardzo niewiele ampergodzin, a naraża akumulator na niebezpieczeństwo sulfatowania. Przy ładowaniu, napięcie dochodzi do wartości około 2,75 V i nie podnosi się wyżej, bez względu na dalszy czas trwania ładowania. (Dalsze przepuszczanie prądu powoduje tylko elektrolizę wody na H_2 i O bez akumulowania energii, jest więc bezcelowe, a poza tym szkodliwe, bo powoduje wypłukiwanie masy z płyt ujemnych i atakowanie (nagryzanie) płyt dodatnich.

Po wyłączeniu prądu ładowania, napięcie akumulatora spada szybko (przy otwartych końcówkach, stan jałowy) na około 2,1 V i w tym stanie utrzymuje się bez prądu długi czas, jakkolwiek akumulator traci dziennie około 1 % zamagazynowanej w nim (podczas ładowania) energii chemicznej i obniża z czasem swe napięcie (samoczynne wyładowanie), Równocześnie masa na płytach sulfatuje t.j. związki ołowiu (PbO_2 i Pb) przechodzą w płytach na krystaliczne siarczany ołowiu $PbSO_4$. Następnym tego jest utrata zdolności akumulowania.

Dłuższa bezczynność działa więc na akumulator szkodliwie (sulfat $PbSO_4$ krystaliczny 1). Dlatego też akumulator nie nadaje się do zasilania prądem takich urządzeń, gdzie wyładowanie trwa bardzo długo (n.p. do dzwonek elektrycznych).

Reakcje chemiczne przy wyładowaniu.

Kierunek prądu wewnątrz akumulatora

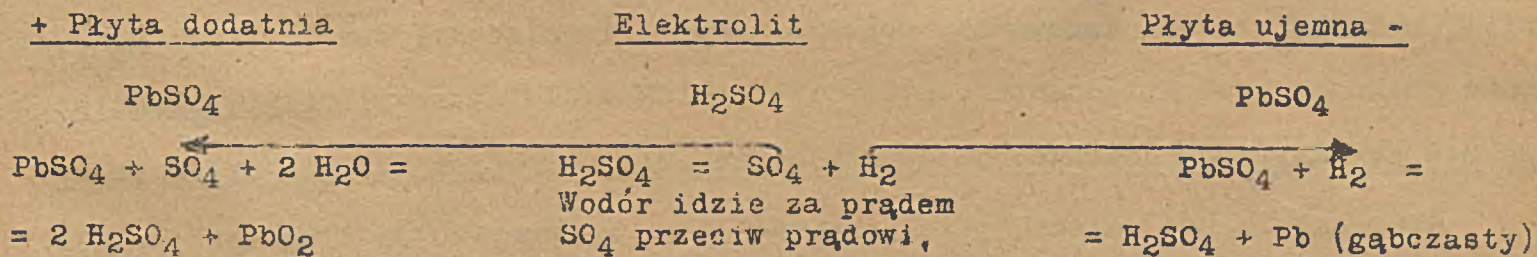


Przy wyładowaniu tworzy się więc na obu płytach bezkształtny siarczan ołowiu $PbSO_4$, na co zostaje zużyta część rozpuszczonego w wodzie H_2SO_4 . Wskutek tego roztwór zmniejsza koncentrację, a pozatem przy płycie dodatniej powstaje woda, powodując dalsze rozcieńczenie elektrolitu.

Podczas wyładowania kwas w akumulatorze rzednie Można to sprawdzić z pomocą areometru i pomiar taki służy w praktyce do oceny stopnia wyładowania (patrz dalej Obsługa akumulatora). Ponieważ do wytworzenia $PbSO_4$ trzeba pewnej ilości kwasu siarkowego (około 3,7 g stężonego H_2SO_4 na ampergodzinę), przeto elektrolit musi go zawierać w dostatecznej ilości. - Akumulatory dla dużej pojemności (dużo ampergodzin wyładowania) muszą mieć nie tylko duże płyty, lecz także dużo elektrolitu (duże naczynia). Akumulatorowe latarki kieszonkowe z kilkoma kroplami kwasu w wacie szklanej świecą krótko. Zaprojektowane w większą ilość kwasu świecą (po naładowaniu) dłużej, ale zachodzi niebezpieczeństwo wylania kwasu. Zmiana koncentracji kwasu podczas wyładowania powoduje także zmianę (wzrost) oporu wewnętrznego akumulatora. Przy wyładowaniu napięcie akumulatora spada z początku bardzo szybko później wolniej, aż do 1,8 V, skąd spadek do zera odbywa się już bardzo szybko (patrz wykresy). Wyładowany akumulator należy natychmiast z powrotem ładować, albowiem stojąc w stanie wyładowanym, szybko sulfatuje. Sulfatowanie jest to tworzenie się krystalicznego $PbSO_4$, który trudno rozpuszcza się w wodzie i wskutek tego przy ładowaniu nie przechodzi z powrotem na PbO_2 i Pb gąbczasty.

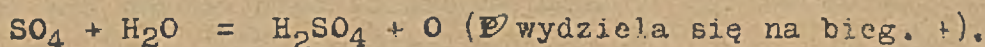
Reakcje chemiczne przy ładowaniu

Kierunek prądu wewnątrz akumulatora \rightarrow



Podczas ładowania akumulator się regeneruje, t.zn. wraca do stanu, w jakim był przed wyładowaniem. Na płycie dodatniej powstaje więc znów PbO_2 , na płycie ujemnej Pb gąbczasty. Przytem woda z elektrolitu zostaje związana na wytworzenie kwasu siarkowego przy płycie dodatniej i ujemnej.

Podczas ładowania kwas w akumulatorze gęstnieje Można to sprawdzić znów przy pomocy areometru i stosuje się w praktyce do oceny stopnia naładowania. Nader ważnym jest, że podane powyżej działania zachodzą tylko wtedy, gdy na płytach wyładowanego akumulatora znajduje się siarczan ołowiu $PbSO_4$ w stanie b e z k e z t a ł t n y m a nie krystalicznym. Krystaliczny $PbSO_4$ (barwy żółto-białej) przechodzi pod prądem (ładowania) tylko częściowo na PbO_2 i Pb gąbczasty, co powoduje, że zesulfatowany akumulator regeneruje się tylko częściowo, a temsamem traci zdolność akumulowania. Akumulowanie bowiem to zdolność przetwarzania pod prądem związków $PbSO_4$ na PbO_2 i Pb gąbczasty, które następnie (przy wyładowaniu) przechodzą znów na $PbSO_4$ (na obu płytach). Z tego powodu sulfatowanie akumulatora uważać musimy za nader szkodliwe dla akumulatora. • Przy ładowaniu, napięcie akumulatora podnosi się naprzód szybko na 2,3 V, potem wolno wzrasta do 2,5 V, osiągając przy końcu ładowania dość szybko 2,75 V. (Patrz krzywa ładowania). Dalsze przepuszczanie prądu nie podwyższa napięcia akumulator dalej "ładowany" nie akumuluje już żadnej energii, a cała dostarczana do niego energia elektryczna, zużywa się na elektrolizę wody:



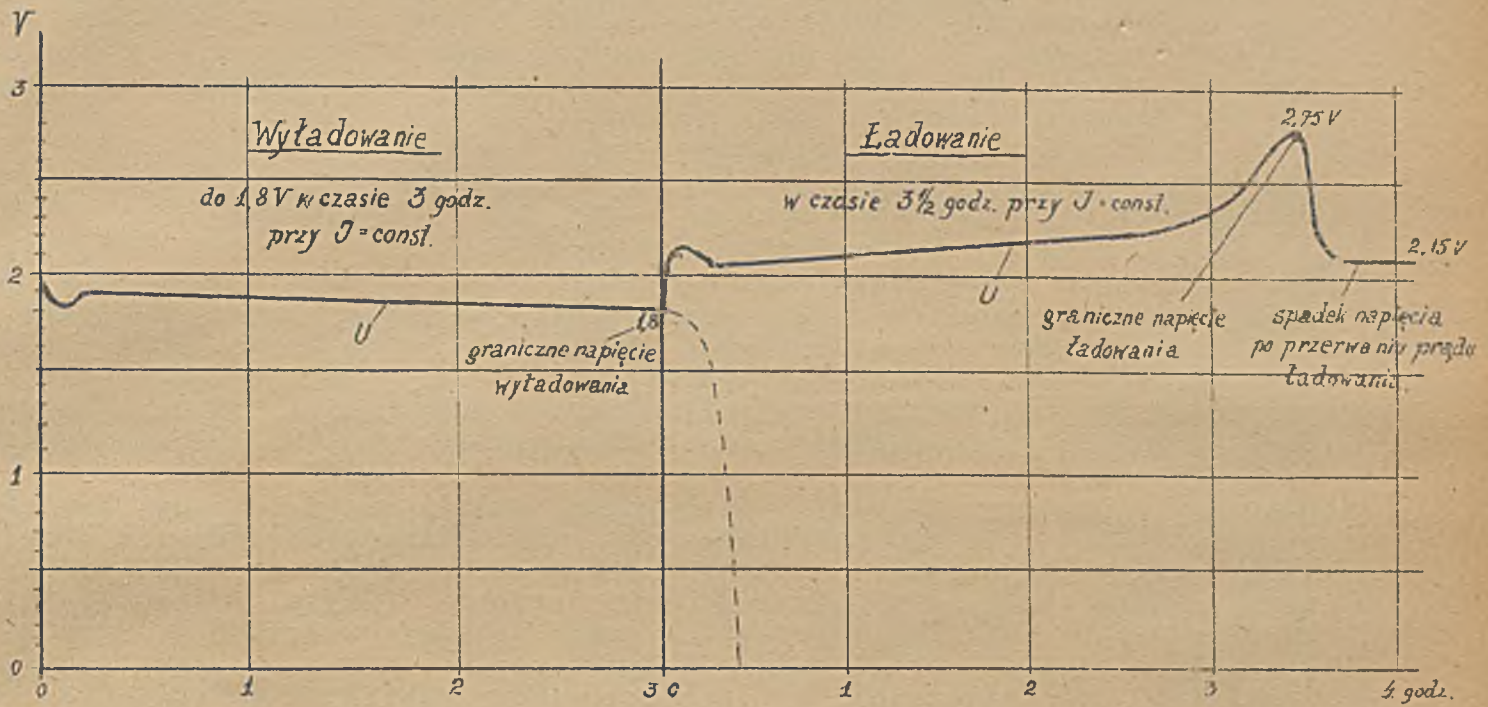
Akumulator przy końcu ładowania (połączony jeszcze z akumulowaniem energii) silnie gazuje, wydzielając mieszaninę piorunującą. Cały elektrolit ma przytem wygląd jakby gotującego się płynu i nabiera (z powodu dużej zawartości banieczek gazu) mlecznego wyglądu. Nie należy wchodzić do akumulatorni z ogniem, bo może to spowodować wybuch.

Dalsze "gotowanie" akumulatora powoduje uszkodzenie masy, która odrywana od płyt, wskutek silnego gazowania, opada na dno, zbierając się tam z czasem na wysokość kilku a nawet kilkunastu centymetrów (szlam akumulatorowy). Płyty akumulatora nie powinny więc dostawać do dna naczynia, ulegną bowiem spięciu przez szlam

Akumulatora nie należy "przeładowywać" t.j. utrzymywać za długo pod prądem, chyba, że jest to konieczne z powodu zesulfatowania płyt (patrz dalej "Obsługa"), albowiem powoduje to dalsze formowanie płyt dodatnich (atakowanie rdzenia ołowianego) wskutek czego zmniejsza się czas trwania akumulatora.

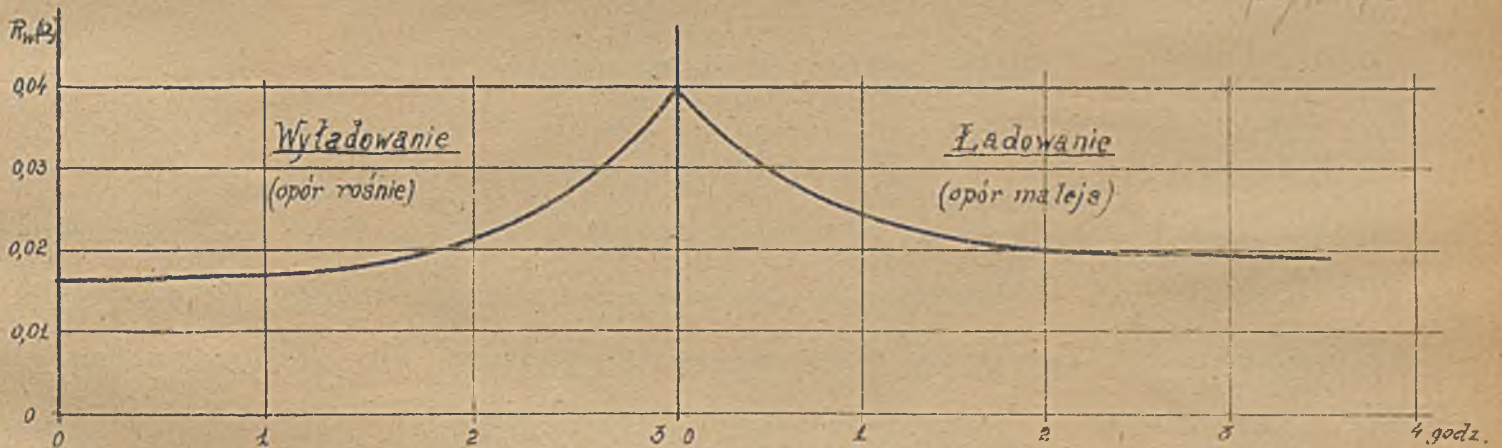
Wykresy wyładowania i ładowania akumulatora stacyjnego.

Zmiany napięcia na końcówkach (U).

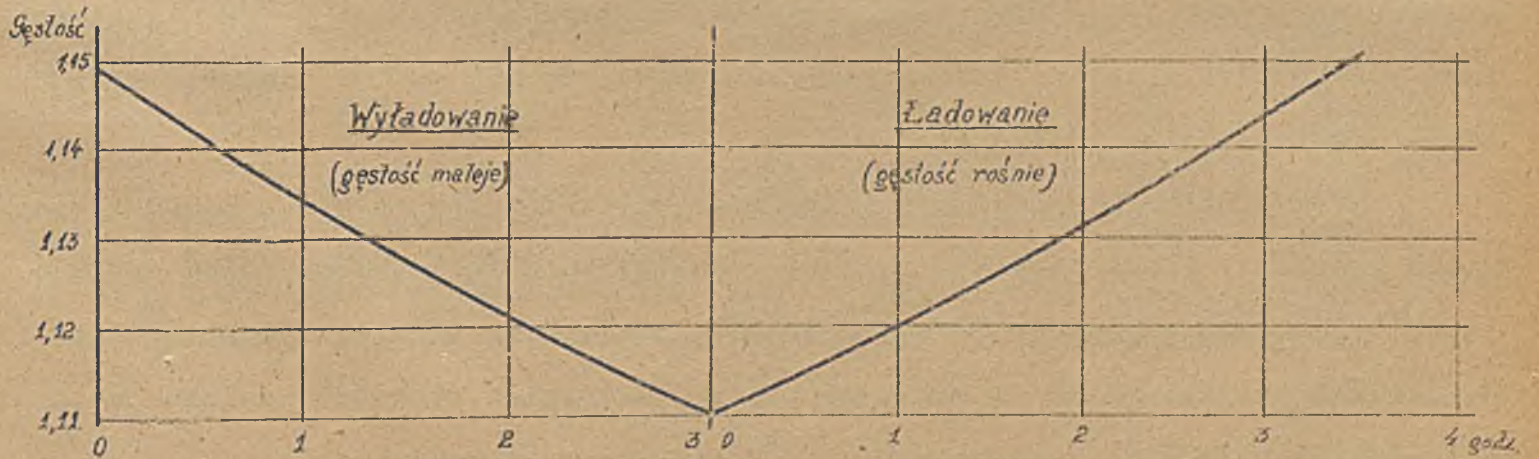


Zmiany oporu akumulatora

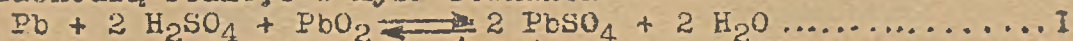
Rybn. 10



Zmiany gęstości elektrolitu



Uwaga: Podane powyżej przebiegi reakcyj chemicznych przy wyładowaniu i ładowaniu akumulatora zostały w ostatnich latach zakwestjonowane przez Fery'ego i Cheneveaux (Revue Générale d'Electricité 1926, Nr.8.). Posiłkując się wagą hydrostatyczną, która przy obciążeniu równem mniejwięcej wadze akumulatora, wykazywała czułość do 0 05 g i wykonując z pomocą niej cały szereg pomiarów Fery i Cheneveaux dochodzą do wniosku że w akumulatorze ołowio-
wym nie zachodzą reakcje w myśl równania



(uproszczona forma poprzednich równań łącznie dla wyładowania i ładowania Według Fery i Cheneveaux przebieg reakcyj jest następujący



Przy ładowaniu tworzyć się mają nadtlenki Pb_2O_5 na płycie dodatniej i ołów gąbczasty na ujemnej. W czasie wyładowania nadtlenek ołowiu na płycie dodatniej ma przechodzić w dwutlenek ołowiu PbO_2 , a ołów gąbczasty w siarczan ołowiu Pb_2SO_4 . Reakcji powyższej mają według Fery i Cheneveaux towarzyszyć jeszcze reakcje lokalne na płycie dodatniej i ujemnej, spowodowane jonami Pb pochodzącego z rozkładu siarczanu ołowiu, rozpuszczonego w elektrolicie

Odnosnie do stanowiska Fery i Cheneveaux, należy mojem zdaniem, wyczekać dalszych badań. W ciągu rozwoju budowy i badań akumulatorów, nie brakło badań eksperymentalnych i teoretycznych, zmierzających z jednej strony do ugruntowania równania I, jak i do jego obalenia. (Czytaj Dolezalek "Die Theorie des Bleiakumulators" Str.1, 12 równania Darrius a Elbs'a itd) Równanie I zostało ugruntowane w całym szeregu badań eksperymentalnych (analizy) i teoretycznych w i e l u badaczy. Należy więc odczekać również dalszych badań odnosnie także do nowej teorii Fery'ego i Cheneveaux, by może bowiem że okażą się one równie nietrwałą efemerydą, jak wiele przedtem ogłoszonych "teoryj" działań chemicznych w akumulatorze.

5 Kwas siarkowy w akumulatorze

W akumulatorach ołowiowych stacyjnych stosuje się zwykle kwas siarkowy w rozcieńczeniu około 27 %, co odpowiada gęstości 1,2 względnie 24 ° Be (Baumé) Cyfry te odnoszą się do akumulatora naładowanego. Przy wyładowaniu kwas rzadnie. Zawartość kwasu w akumulatorze powinna być tak dobrana, aby przy wyładowaniu akumulatora (stacyjnego) koncentracja H_2SO_4 nie spadła poniżej 19.6 % t.j. poniżej gęstości 1,142 czyli 18°Be. W małych akumulatorach przenośnych dopuszcza się większe koncentracje (w stanie naładowanym) a mianowicie aż do 26°Be (gęstość 1,22 ; 29.6 %) i mniejsze koncentracje w stanie wyładowanym a mianowicie aż do 16°Be (gęstość 1,125 ; 17.3 %).

W ostatnich latach podają fabryki akumulatorów koncentracje H_2SO_4 w stopniach gęstości. (Woda przy 4°C gęstość równa 1). Często jednakże można spotkać jeszcze oznaczenie gęstości w skali Baumé. Podaję więc tablicę, umożliwiającą przeliczenie skali Baumé na skalę gęstości, jakkolwiek osobiście uważam że skalę Baumé należy rugować, jako bezsensową, bo zależy od temperatury

Tablica

roztworów kwasu siarkowego H_2SO_4

przy $+15^{\circ}C$ (wedł. Kolb'a).

stop nie Bé	gęstość	% SO_3	% H_2SO_4	1 litr zawiera kilogr. H_2SO_4	stop nie Bé	gęstość	% SO_3	% H_2SO_4	1 litr zawiera kilogr. H_2SO_4
0	1,000	0,7	0,9	0,009	34	1,308	32,8	40,2	0,526
1	1,007	1,5	1,9	0,019	35	1,320	33,8	41,6	0,549
2	1,014	2,3	2,8	0,028					
3	1,022	3,1	3,8	0,039	36	1,332	35,1	43,0	0,573
4	1,029	3,9	4,8	0,049	37	1,345	36,2	44,4	0,597
5	1,037	4,7	5,8	0,060	38	1,357	37,2	45,5	0,617
					39	1,370	38,3	46,9	0,642
6	1,045	5,6	6,8	0,071	40	1,383	39,5	48,3	0,668
7	1,052	6,4	7,8	0,082					
8	1,060	7,2	8,8	0,093	41	1,397	40,7	49,8	0,696
9	1,067	8,0	9,8	0,105	42	1,410	41,8	51,2	0,722
10	1,075	8,8	10,8	0,116	43	1,424	42,9	52,2	0,749
					44	1,438	44,1	54,0	0,777
11	1,083	9,7	11,9	0,129	45	1,453	45,2	55,4	0,805
12	1,091	10,6	13,0	0,142					
13	1,100	11,5	14,1	0,155	46	1,468	46,4	56,9	0,835
14	1,108	12,4	15,2	0,168	47	1,483	47,6	58,3	0,864
15	1,116	13,2	16,2	0,181	48	1,498	48,7	59,6	0,893
					49	1,514	49,8	61,0	0,923
16	1,125	14,1	17,3	0,195	50	1,530	51,0	62,5	0,956
17	1,134	15,1	18,5	0,210					
18	1,142	16,0	19,6	0,224	51	1,540	52,2	64,0	0,990
19	1,152	17,0	20,8	0,239	52	1,563	53,5	65,5	1,024
20	1,162	18,0	22,2	0,258	53	1,580	54,9	67,0	1,059
					54	1,597	56,0	68,6	1,095
21	1,171	19,0	23,3	0,273	55	1,615	57,1	70,0	1,131
22	1,180	20,0	24,5	0,289					
23	1,190	21,1	25,8	0,307	56	1,634	58,4	71,6	1,170
24	1,200	22,1	27,1	0,325	57	1,652	59,7	73,2	1,210
25	1,210	23,2	28,4	0,344	58	1,671	61,0	74,7	1,248
					59	1,691	62,4	76,4	1,292
26	1,220	24,2	29,6	0,361	60	1,711	63,8	78,1	1,336
27	1,231	25,3	31,0	0,382					
28	1,241	26,3	32,2	0,400	61	1,732	65,2	79,0	1,384
29	1,252	27,3	33,4	0,418	62	1,753	66,7	81,7	1,423
30	1,263	28,3	34,7	0,438	63	1,774	68,7	84,1	1,492
					64	1,796	70,6	86,5	1,554
31	1,274	29,4	36,0	0,459	65	1,819	73,2	89,7	1,623
32	1,285	30,5	37,4	0,481					
33	1,297	31,7	38,8	0,503	66	1,842	81,6	100,0	1,842

Areometr Baumé posiada skalę wyznaczoną w następujący sposób: Zero Bé odpowiada gęstości wody destylowanej przy 15°C. Jako 15-sty stopień Bé markuje się miejsce zanurzenia w 15% roztworze soli kuchennej (NaCl) o temperaturze 15°C. Odstęp od 0 do 15-tego ° Bé dzieli się na 15 równych części i takie same części odmierza się na dalszej części rurki areometru (rys.260). Znajdujące się w handlu areometry są niedokładne z powodu użycia do cechowania różnych gatunków soli kuchennej a pozatem dlatego, że różni fabrykanci przyjmują różne temperatury odniesienia (Najczęściej 15°C lub 4°C).



Rys.260.
Areometr Baumé.

Oznaczając przez g gęstość a przez B° stopnie według Baumé, przeliczymy jedną skalę na drugą z pomocą wzorów:

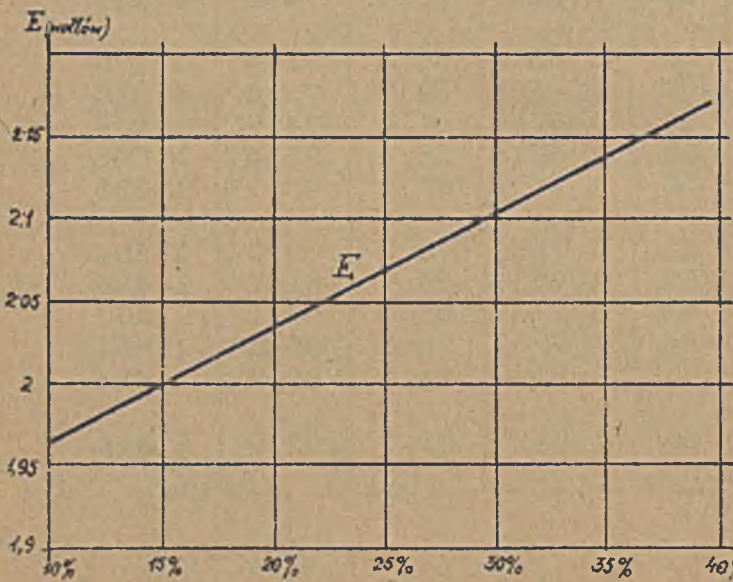
$$g = \frac{144,30}{144,30 - B^\circ} \dots\dots\dots (49)$$

$$B^\circ = \frac{144,30(g-1)}{g} \dots\dots\dots (50)$$

W zamieszczonej poprzednio tablicy podane są dane dotyczące roztworów kwasu siarkowego od 0,9% do 100% H_2SO_4 w odniesieniu do 15°C (według Kolb'a).

6.Siła elektromotoryczna akumulatora ołowiowego.

SEM-czna naładowanego akumulatora wynosi około 2 V i zależy od koncentracji

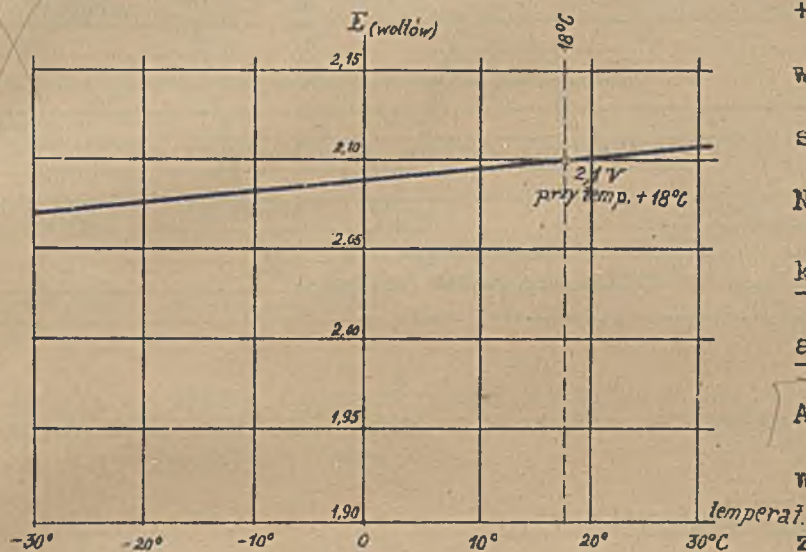


roztworu H_2SO_4 oraz od temperatury. Ze wzrostem koncentracji H_2SO_4 rośnie także E . Odnośny wykres uwidacznia rys.261. Należy jednak uwzględnić, że przy 30% owej koncentracji kwasu siarkowego akumulator wykazuje największą pojemność. Nie należy przeto stosować do akumulatorów kwaś=

su gęstszego jak 30°.

Rys.261. Zależność SEM akumulatora ołowiowego od gęstości kwasu.

SEM-czna akumulatora ołowiowego rośnie ze wzrostem temperatury, a więc maleje przy obniżeniu temperatury. Zależność E od temperatury jest nieznaczna, jak to widać z obok umieszczonego wykresu (rys. 262). W rejonie temperatur od -20°C do



Rys. 262. Zależność SEM akumulatora ołowiowego od temperatur.

+ 30°C podwyżka E akumulatora ołowiowego wynosi średnio około 0,03% na stopień, czyli 0,6 mV na stopień. Należy jednak uwzględnić duży stosunkowo wpływ temperatury na pojemność akumulatora (1% na stopień C).

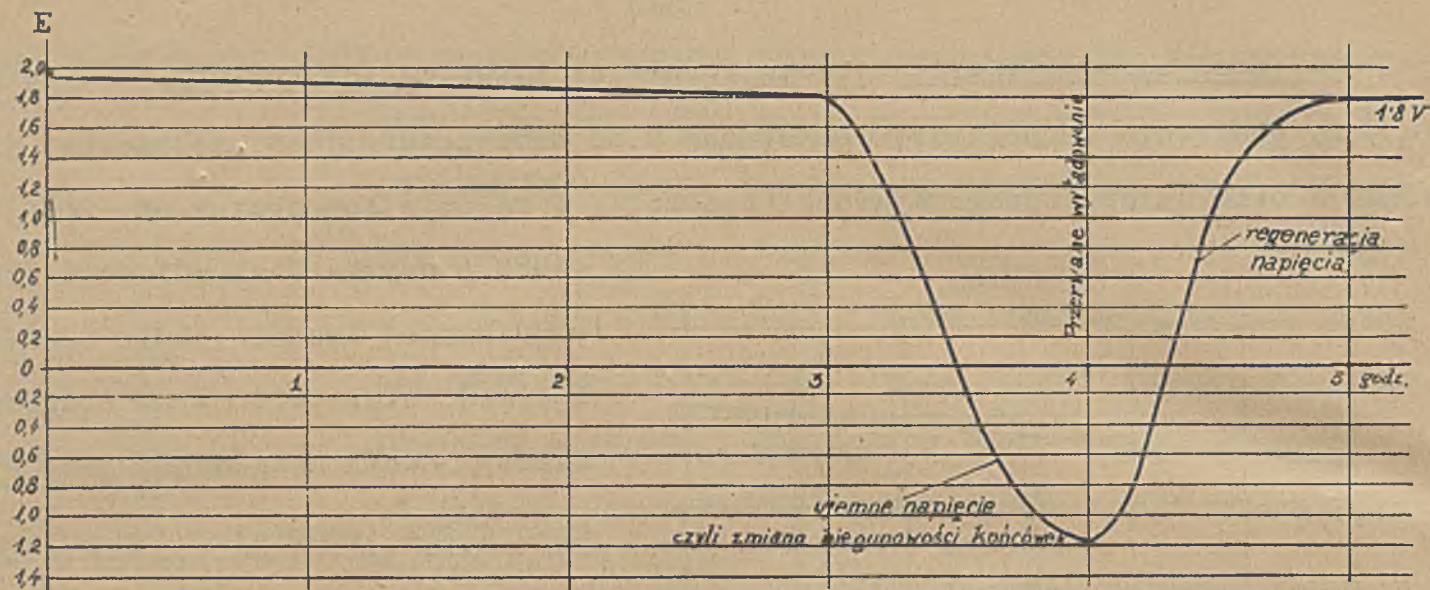
Akumulator naładowany i pozostawiony w stanie nieczynnym, wyładowuje się zwolna i obniża odpowiednio swą SEM-czną.

Szczególne zachowanie się akumulatora przy wyładowaniu. x)

Akumulator wyładowany do wartości napięcia (na zaciskach) równego zera i pozostawiony samemu sobie, regeneruje swe napięcie samoczynnie do wartości około 1,8 V. Znow wyładowany do zera i odstawiony, odzyskuje drugi raz swe napięcie (około 1,8 V). Tak można go wyładowywać wielokrotnie, aż do osiągnięcia napięcia $U = 0$ i zupełnego zaniku zdolności regeneracyjnej.

Gdy akumulator o małej pojemności wyładowuje się w szeregu z akumulatorami o dużej pojemności, napięcie akumulatora o mniejszej pojemności spada po pewnym czasie do zera, a dalsze wyładowanie całego szeregu spowoduje w nim odwrócenie biegunowości końcówek. Gdy jednak przepolaryzowany tak akumulator odłączymy z szeregu i pozostawimy samemu sobie, regeneruje on w kilku minutach swe napięcie i właściwą biegunowość końcówek. Przebieg zmian SEM-cznej przy takiej regeneracji napięcia, należy się liczyć przy próbach pojemności baterij złożonych z wielu akumulatorów.

x) Fryze, Przegląd Elektrotechniczny 1931.



Rys. 263. Samoczynne regenerowanie napięcia w akumulatorze ołowiowym.

7. Pojemność akumulatora.

Pod pojemnością akumulatora rozumiemy ilość ampergodzin (Ah), jaką akumulator (poprzednio naładowany) zdolny jest wydać w ciągu przepisanego czasu wyładowania (t) i przy obniżeniu się napięcia na zaciskach akumulatora pod prądem do przepisanej granicy (zwykle 1,8 V). Pojemność wyrażamy w Ah. Czas wyładowania wynosi: 1 godz. dla akumulatorów ołowiowych s p e c j a l n y c h o krótkim czasie wyładowania (akumulatory trakcyjne).

3 godz. dla akumulatorów stacyjnych (normalnych).

10 godz. dla akumulatorów masowych (o długim czasie wyładowania).

Czas wyładowania (t) musi być podany dlatego, że pojemność tego samego i w ten sposób naładowanego akumulatora zależy w wysokim stopniu od czasu wyładowania, o czym dalej.

Zastrzeżenie, że minimalne napięcie wyładowania (1,8 V) ma być mierzone pod prądem, jest konieczne z tego względu, że uwzględnia spadek napięcia w akumulatorze, a pozatem chroni od błędnych wniosków, do jakich prowadzić może pomiar napięcia, przy $J = 0$ (Samoczynna regeneracja napięcia po zupełnym wyładowaniu).

Oznacza J stały prąd wyładowania, t czas trwania tego wyładowania (w godzinach), to pojemność akumulatora wyrażamy w amperogodzinach, obliczonych według

wzoru

$$Q = J \cdot t \dots\dots\dots (51)$$

$$Ah = A \cdot \text{godziny}$$

Mnożąc obustronnie przez 3600, wyrazimy pojemność w amperosekundach, czyli kulombach. W technice nie używa się jednak takiego oznaczania pojemności akumulatora. -Pojemność akumulatora wyrażamy zawsze w amperogodzinach (Ah).

Gdy prąd wyładowania ulega zmianom w czasie trwania wyładowania, należy obliczać pojemność według wzoru

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} J \cdot dt \dots\dots\dots (52)$$

$$Ah \quad \text{amp. godz.}$$

Uskuteczniamy to najwygodniej wykreślnie, planimetrując krzywą $J = f(t)$ rys. 264. Powierzchnia splanimetrowana (s) w cm^2 razy współczynnik k zależny od doboru skali

J i t daje pojemność.

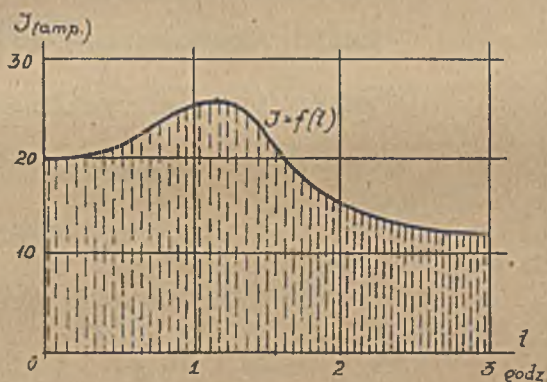
$$Q = s \cdot k$$

Wartość k obliczamy z relacji:

$$1 \text{ cm} = x \text{ amperów}$$

$$1 \text{ cm} = y \text{ godzin}$$

$$k = a \cdot y \text{ amperogodzin.}$$



Rys. 264.

Pojemność baterji akumulatorów, w której jednakowe ogniwa połączone są w szereg, jest równa pojemności jednego ogniwa (każde ogniwo ma tę samą pojemność, równą Q amperogodzin).

Pojemność baterji akumulatorów, w której jednakowe ogniwa połączone są równolegle jest równa iloczynowi pojemności jednego ogniwa i ilości ogniw.

Przykład: Akumulator zdolny (aż do osiągnięcia 1,8 V) pędzić prąd $J = 10 \text{ A}$ przez 3 godziny, posiada pojemność $Q = 30 \text{ Ah}$. Baterja z 63 takich ogniw połączonych szeregowo, posiada także tylko pojemność 30 Ah. Jednakże baterja złożona z 63 takich ogniw połączonych równolegle, posiada pojemność

$$63 \times 30 = 1890 \text{ Ah.}$$

Gdy bowiem każde ogniwo dostarcza 10 A przez 3 godziny, to natężenie prądu baterji w układzie równoległym wynosi $63 \times 10 = 630$ amperów.

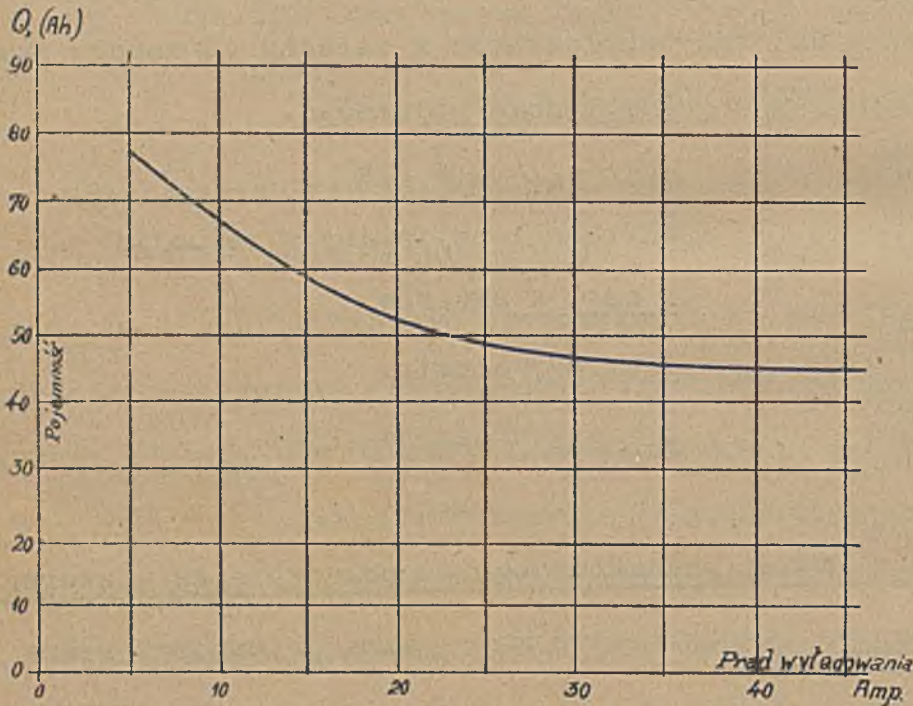
Moc obu bateryj jest, przy jednakowym prądzie wyładowania $J = 10 \text{ A}$, jednakowa i wynosi przy końcu wyładowania (do $1,8 \text{ V}$ na ogniwo)

$$P = 63 \cdot 1,8 \cdot 10 = 1134 \text{ W (dla szeregowego układu)}$$

$$= 1 \cdot 1,8 \cdot 630 = 1134 \text{ W (dla równoległego układu)}$$

Pojemność akumulatora zależy od czasu wyładowania, od temperatury, a pozatem od gęstości kwasu. -

Wpływ prądu wyładowania na pojemność akumulatora ołowiowego, okazuje wykres na rys.265. Widać tu, że przy małym natężeniu prądu wyładowania, osiąga się po-



jemność blisko dwa razy większą, od uzyskanej przy maksymalnym prądzie wyładowania. Akumulator, którego wykres podaje rys.265 ma n.p. przy wyładowaniu prądem 10 A , pojemność 65 Ah , a przy wyładowaniu prądem 40 A tylko 45 Ah , czyli 69% poprzedniej pojemności. Oznacza Q_1 pojemność przy prądzie wyładowania J_1 , a Q_2 pojemność przy prądzie wyładowania J_2 , to według

Rys.265. Wpływ prądu wyładowania na pojemność.

Peukerta ^{x)} jest:

$$J_1^n \cdot t_1 = J_2^n \cdot t_2 = \text{constans} \dots\dots\dots (53)$$

albo

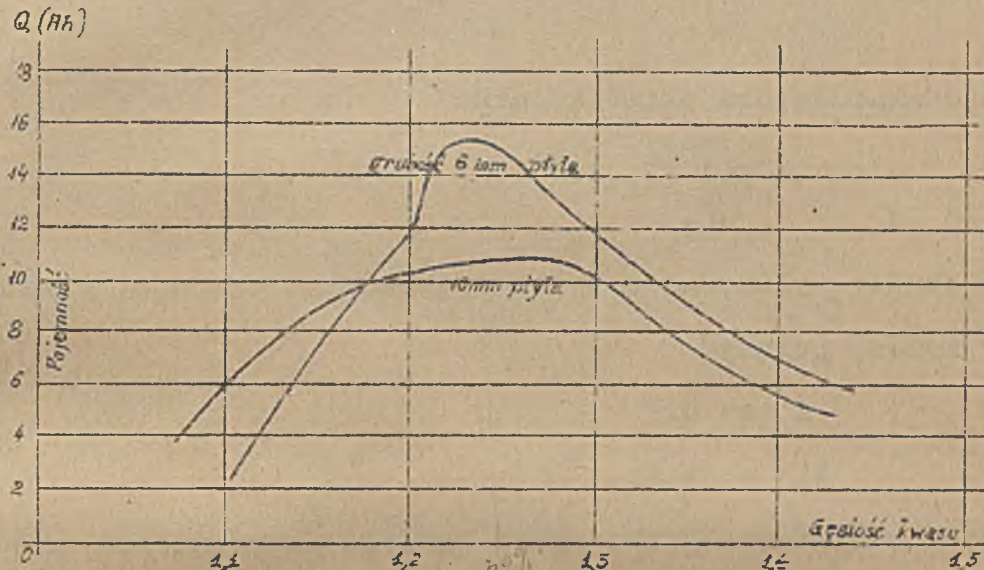
$$J_1^{n-1} \cdot Q_1 = J_2^{n-1} \cdot Q_2 = \text{constans} \dots\dots\dots (54)$$

[Wzór eksperymentalny, w którym n dla akumulatorów Tudora wynosi $1,35$, dla akumulatorów Pollaka $1,36$).

x) E T Z 1897 Str.287.

Wpływ gęstości elektrolitu na pojemność akumulatora ołowiowego.

Przy danym prądzie wyładowania pojemność zależy jeszcze od koncentracji H_2SO_4 . Maximum pojemności przypada mniejwięcej przy gęstości 1,22 (~30%). Powyżej i poniżej tej koncentracji akumulator wykazuje mniejszą pojemność, jak to ilustruje poniżej zamieszczony wykres. (Rys.266).



Rys.266. Wpływ gęstości elektrolitu na pojemność.

Fabryki przepisują zazwyczaj kwas o gęstości do 25% dla naładowanego akumulatora. a więc w przybliżeniu dla maximum pojemności.

Wpływ temperatury na pojemność akumulatora ołowiowego.

Pojemność akumulatora rośnie z temperaturą. Zmiana pojemności wynosi średnio 1% na stopień. Należy zatem w warunkach gwarancyjnych żądać ustalenia temperatury do której odnoszą się dane, dotyczące pojemności.

Samoczynne wyładowanie akumulatora ołowiowego.

Akumulator naładowany i pozostawiony bezczynnie, wyładowuje się samoczynnie. Wyładowanie to wynosi około 1% pełnej pojemności na dobę. Wypadałoby stąd, że po czasie około 3 miesięcy, akumulator traci cały zapas zaakumulowanej energii. Akumulatory nieczynne należy przynajmniej raz w miesiącu ładować, inaczej sulfatują.

8.Moc, energia i praca akumulatora.

Iloczyn napięcia U i prądu wyładowania J odpowiada mocy akumulatora

$$P = U \cdot J \dots\dots\dots(55)$$

Dla określenia mocy akumulatora przyjmujemy zwykle minimalne napięcia na zaciskach $U = 1,8 \text{ V}$ i maksymalny dopuszczalny prąd wyładowania (dla baterij stacyjnych $J = Q/3$).

Pracę elektryczną wykonaną przez akumulator w czasie wyładowania określa wzór

$$A = \int_{t_1}^{t_2} U_t J_t \cdot dt$$

Ponieważ pojemność akumulatora określa całka

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} J_t \cdot dt$$

a napięcie U ulega w czasie wyładowania tylko nieznacznym zmianom, przeto zakładając $U_{\text{minim}} \approx 1,8 \text{ V}$ możemy położyć

$$A = U \cdot Q \dots\dots\dots (56)$$

$$Wh = V \cdot Ah$$

Obliczenie potrzebnej ilości i wielkości ogniw baterji akumulatorów uskuteczniamy jak następuje

Ilość ogniw

$$n = \frac{U_{\text{zasilania}}}{1,8} \dots\dots\dots (57)$$

Pojemność

$$Q = J_{\text{zasilania}} \times t \text{ godz.} \dots\dots\dots (58)$$

Przykład: Do zasilania 100 żarówek 110 V, 25-świecowych, wolframowych próżniowych (1,1 W/Świecę) przez 6 godzin potrzeba baterji złożonej z

$$n = \frac{110}{1,8} = 63 \text{ ogniw}$$

połączonych szeregowo.

Żarówki te wymagają prądu zasilania

$$J = \frac{1,1 \times 25 \times 100}{110} = 25 \text{ A}$$

Zatem baterja musi mieć pojemność

$$Q = 25 \times 6 = 150 \text{ Ah}$$

przy 6-cio godzinnym czasie wyładowania i musi znosić maksymalny prąd wyładowania 25 A. Zdawałoby się, że do powyższego celu nadawała by się baterja Tudora J 3 o maksym. prądzie wyładowania $J_{\text{max}} = 27 \text{ A}$. Baterja taka posiada jednakże za małą pojemność, a mianowicie przy 3 godz. czasie wyładowania

$$Q = 27 \times 3 = 81 \text{ Ah}$$

a przy 7,5 godz. czasie wyładowania 99 Ah (Porównaj tablice). Należy przeto wybrać baterję większą, a mianowicie typu J 5, o pojemności $Q = 166$ Ah przy 7,5 godz. czasie wyładowania. Maksymalny prąd takiej baterji wynosi 45 A, to znaczy baterja ta mogłaby zasilać naraz większą ilość żarówek niż tego wymagamy, niemniej jednak musimy ten typ baterji zastosować ze względu na pojemność.

9. Sprawność akumulatora ołowiowego.

Rozróżniamy sprawność akumulatora odniesioną do pojemności (Q)

$$\eta_a = \frac{Q \text{ wyładowania (Ah)}}{Q \text{ ładowania (Ah)}} \dots\dots\dots (59)$$

i sprawność odniesioną do energii akumulatora (W)

$$\eta_w = \frac{W \text{ wyładowania (Wh)}}{W \text{ ładowania (Wh)}} \dots\dots\dots (60)$$

η_a wynosi średnio $0,8 \pm 0,9$

η_w " " $0,7 \pm 0,8$

Znaczy to, że odnośnie do pojemności mamy średnio od 10 - 20 % strat (w Ah), a odnośnie do akumulowanej energii 20 - 30 % strat (w Wh).

Przykład: Akumulator ładowano prądem 10 A przez 3,5 godz. przy napięciu średnim 2,3 V i wyładowano prądem 10 A przez 3 godz. przy napięciu średnim 1,9V

$$Q_{\text{wyt}} = 10 \cdot 3 = 30 \text{ Ah,}$$

$$Q_{\text{ład}} = 10 \cdot 3,5 = 35 \text{ Ah}$$

$$W_{\text{wyt}} = 10 \cdot 1,9 \cdot 3 \cong 57 \text{ Wh,}$$

$$W_{\text{ład}} = 10 \cdot 2,3 \cdot 3,5 \cong 80 \text{ Wh}$$

$$\eta_a = \frac{30}{35} = 0,857$$

$$\eta_w = \frac{57}{80} = 0,713$$

Wyładowanie doprowadza się (przy wyznaczeniu η) do 1,8 V.

Ładowanie do 2,7 - 2,75 V (początek silnego gazowania).

Większe akumulatory mają $\eta_a \sim 0,9$ do $\eta_w \sim 0,8$

Mniejsze akumulatory wykazują $\eta_a \sim 0,8$ do $\eta_w \sim 0,7$

Akumulatory zesulfatowane wykazują oczywiście znacznie mniejsze sprawności η .

10. Szkodliwe działania w akumulatorze ołowiowym.

Szkodliwe działanie prądu:

Akumulator wyładowywany zbyt małym prądem a temsamem zbyt długo, sulfatuje^{x)}

x) Z tego powodu akumulatory nie nadają się do zasilania dzwonek^o elektrycznych i telefonów.

Dla określenia mocy akumulatora przyjmujemy zwykle minimalne napięcia na zaciskach $U = 1,8 \text{ V}$ i maksymalny dopuszczalny prąd wyładowania (dla baterji stacyjnych $J = Q/3$).

Pracę elektryczną wykonaną przez akumulator w czasie wyładowania określa wzór

$$A = \int_{t_1}^{t_2} U_t J_t \cdot dt$$

Ponieważ pojemność akumulatora określa całka

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} J_t \cdot dt$$

a napięcie U ulega w czasie wyładowania tylko nieznacznym zmianom, przeto zakładając $U_{\text{minim}} \approx 1,8 \text{ V}$ możemy położyć

$$A = U \cdot Q \dots\dots\dots (56)$$

$$Wh = V \cdot Ah$$

Obliczenie potrzebnej ilości i wielkości ogniw baterji akumulatorów uskuteczniamy jak następuje

Ilość ogniw

$$n = \frac{U_{\text{zasilania}}}{1,8} \dots\dots\dots (57)$$

Pojemność

$$Q = J_{\text{zasilania}} \times t \text{ godz.} \dots\dots\dots (58)$$

Przykład: Do zasilania 100 żarówek 110 V, 25-świecowych, wolframowych próżniowych (1,1 W/Świecę) przez 6 godzin potrzeba baterji złożonej z

$$n = \frac{110}{1,8} = 63 \text{ ogniw}$$

połączonych szeregowo.

Żarówki te wymagają prądu zasilania

$$J = \frac{1,1 \times 25 \times 100}{110} = 25 \text{ A}$$

Zatem baterja musi mieć pojemność

$$Q = 25 \times 6 = 150 \text{ Ah}$$

przy 6-cio godzinnym czasie wyładowania i musi znosić maksymalny prąd wyładowania 25 A. Zdawałoby się, że do powyższego celu nadawała by się baterja Tudora J 3 o maksym. prądzie wyładowania $J_{\text{max}} = 27 \text{ A}$. Baterja taka posiada jednakże za małą pojemność, a mianowicie przy 3 godz. czasie wyładowania

$$Q = 27 \times 3 = 81 \text{ Ah}$$

a przy 7,5 godz. czasie wyładowania 99 Ah (Porównaj tablice). Należy przeto wybrać baterję większą, a mianowicie typu J 5, o pojemności $Q = 166$ Ah przy 7,5 godz. czasie wyładowania. Maksymalny prąd takiej baterji wynosi 45 A, to znaczy baterja ta mogłaby zasilać naraz większą ilość żarówek niż tego wymagamy, niemniej jednak musimy ten typ baterji zastosować ze względu na pojemność.

9. Sprawność akumulatora ołowiowego.

Rozróżniamy sprawność akumulatora odniesioną do pojemności (Q)

$$\eta_a = \frac{Q \text{ wyładowania (Ah)}}{Q \text{ ładowania (Ah)}} \dots\dots\dots (59)$$

i sprawność odniesioną do energii akumulatora (W)

$$\eta_w = \frac{W \text{ wyładowania (Wh)}}{W \text{ ładowania (Wh)}} \dots\dots\dots (60)$$

η_a wynosi średnio $0,8 + 0,9$

η_w " " $0,7 + 0,8$

Znaczy to, że odnośnie do pojemności mamy średnio od 10 - 20 % strat (w Ah), a odnośnie do akumulowanej energii 20 - 30 % strat (w Wh).

Przykład: Akumulator ładowano prądem 10 A przez 3,5 godz. przy napięciu średnim 2,3 V i wyładowano prądem 10 A przez 3 godz. przy napięciu średnim 1,9V

$$Q_{wyr} = 10 \cdot 3 = 30 \text{ Ah.}$$

$$Q_{lad} = 10 \cdot 3,5 = 35 \text{ Ah}$$

$$W_{wyr} = 10 \cdot 1,9 \cdot 3 \cong 57 \text{ Wh.}$$

$$W_{lad} = 10 \cdot 2,3 \cdot 3,5 \cong 80 \text{ Wh}$$

$$\eta_a = \frac{30}{35} = 0,857$$

$$\eta_w = \frac{57}{80} = 0,713$$

Wyładowanie doprowadza się (przy wyznaczeniu η) do 1,8 V.

Ładowanie do 2,7 - 2,75 V (początek silnego gazowania).

Większe akumulatory mają $\eta_a \sim 0,9$ do $\eta_w \sim 0,8$

Mniejsze akumulatory wykazują $\eta_a \sim 0,8$ do $\eta_w \sim 0,7$

Akumulatory zesulfatowane wykazują oczywiście znacznie mniejsze sprawności η .

10. Szkodliwe działania w akumulatorze ołowiowym.

Szkodliwe działanie prądu:

Akumulator wyładowywany zbyt małym prądem a temsamem zbyt długo, sulfatuje^{x)}

x) Z tego powodu akumulatory nie nadają się do zasilania dzwonekó elektrycznych i telefonów.

Płyty akumulatora wyładowywanego zbyt wielkim prądem deformują się i doznają mechanicznych uszkodzeń (deformacyj) płyt. Akumulatory należy więc ładować i wyładowywać - o ile możliwości - prądem normalnym, a w każdym razie nie wyższym od przepisanej przez fabrykę.

Szkodliwe działania zanieczyszczeń:

Mała zawartość chloru (Cl) powoduje zupełne zniszczenie płyt dodatnich. (W płytach wypadają dziury, a po paru miesiącach płyty te się rozsypują.) Chlor uważany jest też za największego szkodnika akumulatorów. Woda studzienna i wodociągowa zawiera małe ilości chloru. Akumulator należy więc zalewać wodą destylowaną. W prochu ulicznym znajduje się również chlor, a pozatem różne inne zanieczyszczenia (n.p. żelazo z podków). Okna akumulatorni wychodzące na ulicę należy więc stale trzymać zamknięte. (Wentylację akumulatorni najlepiej uskutecznić specjalnym kominem odpowiednich rozmiarów).

Zanieczyszczenia metalami (Fe, Cu) powodują samoczynne wyładowanie się akumulatora widoczne przez t.zw. „musowanie” elektrolitu (na podobieństwo wody sodowej) i prowadzą do sulfatowania akumulatora.

Z zanieczyszczeń związkami organicznymi niebezpieczne są: melasa cukrowa (w cukrowniach), pary spirytusowe (w rafinerjach), mocznik (złóżliwe zanieczyszczenia). Zanieczyszczenia te działają podobnie jak chlor (melasa go zresztą zawiera), t.j. niszczą płyty dodatnie. Należy chronić akumulator od tych zanieczyszczeń.

Lutowanie płyt winno być uskutecznione tylko ołowiem (palnikiem wodorowym), a to celem uniknięcia zanieczyszczeń lutem i ewentualnie innymi ciałami. Ogniwa trzeba ustawiać w oddaleniu od ścian, z których odpada tynk. Kwas należy badać na zanieczyszczenia. Szczególnie szkodliwa jest przymieszka kwasu solnego HCl (Chlor I) używanego przy fabrykacji H_2SO_4 , oraz do czyszczenia butli na kwas siarkowy. (Butle takie należy kilkakrotnie napełniać wodą i gruntownie płukać. Za dopuszczalną uważa się 0,03 %-ową zawartość chloru (Tudor) i taka zawartość - jak wykazuje doświadczenie jeszcze nie szkodzi. Wodę bada się na zawartość chloru z pomocą azotanu srebra $AgNO_3$ (zmątnienie wody po zadaniu kroplą kilkuprocentowego $AgNO_3$).

Sulfatowanie płyt akumulatora.

Przy wyładowaniu akumulatora tworzą się na obu płytach bezkształtne siarczany ołowiu ($PbSO_4$). Gdy akumulator stoi beczynnie (szczególnie w stanie wyładowanym), lub gdy koncentracja kwasu (H_2SO_4) jest zbyt wielka, a pozatem z innych przyczyn, siarczany bezkształtne przechodzą na krystaliczne $PbSO_4$. Proces ten nazywany sulfatowaniem akumulatora. Sulfatowanie jest nader szkodliwe dla akumulatora, bo zmniejsza jego pojemność i zdolność do regeneracji. Pochodzi to stąd, że krystaliczny siarczan $PbSO_4$ rozpuszcza się trudno w wodzie i z tego powodu nie przechodzi podczas ładowania na PbO_2 i Pb gąbczasty.

Sulfat usuwa się przez wielokrotne przeładowanie (ładowanie nad miarę) akumulatora. Daleko posunięty sulfat da się usunąć tylko częściowo.

Przeformowanie płyt dodatnich.

Wielokrotne przedłużanie czasu ładowania akumulatora ponad miarę powoduje przemianę metalicznego ołowiu żeber płyt dodatnich na PbO_2 i prowadzi do rozsypania się tych płyt.

Długotrwałe ładowanie akumulatora, szczególnie prądem o dużym natężeniu, powoduje wypłukiwanie masy z płyt ujemnych, jest więc szkodliwe także i dla tych płyt, jakkolwiek płyty ujemne nie ulegają dodatkowemu formowaniu rdzenia.

Twardnienie masy na płytach ujemnych.

Z czasem aktywna masa na płytach ujemnych (Pb gąbczasty) twardnieje, zbija się i traci zdolność regeneracji na $PbSO_4$, wskutek czego akumulator zmniejsza pojemność. Z tego powodu, po rozsypaniu się płyt dodatnich w okresie normalnego zużycia, (6 + 8 lat) trzeba zwykle wymienić także płyty ujemne, jakkolwiek „na oko” nie wykazują one żadnych większych zmian. W pewnych wypadkach jednak, płyty ujemne trwają do 15 lat bez wymiany, czyli wytrzymują czas trwania dwu nowych płyt dodatnich.

Pęknięcie naczyń szklanych i ebonitowych.

Z czasem płyty dodatnie (szczególnie Tudora) pęcznieją, zwiększając swoje wymiary w kierunku poziomym i pionowym. Powoduje to rozsądzenie naczyń, gdy płyty są zbyt ciasno w nich pomieszczone. (Pęcznienie płyt uwidocznia się szczególnie w ich dolnych częściach).

Zwarcie płyt.

Odpadająca z płyt masa tworzy szlam, który powoduje zwarcia między płytami. To samo spowodować mogą także deformacje płyt (zwichrzenia) powstające przy zbyt wielkich prądach ładowania i wyładowania. Zwichrzone płyty dają się tylko z trudnością prostować (pękają i wysypuje się z nich masa).

Z powyższego przeglądu widać, że akumulator wymaga fachowej, troskliwej obsługi.

11. Czas trwania akumulatora ołowiowego.

Czas trwania akumulatora zależy od częstości ładowań, obsługi i dobrej fabrykatu. Dobrze wykonane akumulatory stacyjne, ładowane i wyładowane raz na dobę, wytrzymują przy starannej i fachowej obsłudze, około 6 + 8 lat. Po tym przeciągu czasu ulegają zniszczeniu wskutek zupełnego przeformowania metalicznego rdzenia płyt dodatnich, a częściowej utraty zdolności regeneracyjnej płyt ujemnych.

Akumulatory stacyjne, ładowane i wyładowane rzadziej niż raz na dobę, wytrzymują dłuższy czas (nawet do 20 lat), jakkolwiek tracą częściowo pojemność.

Akumulatory do celów transportowych (masowe) trwają nierównie krócej, około 1 + 2 lat, głównie z powodu zanieczyszczeń (w samochodach, wagonach motorowych), złej obsługi i wstrząśnięć mechanicznych.

Akumulatory używane jako baterje anodowe, tracą rychło pojemność wskutek sulfatowania, wywołanego zbyt długim czasem wyładowania. (Stoją zwykle w stanie niezupełnie naładowanym, co bardzo sprzyja tworzeniu się krystalicznych siarczanów $PbSO_4$).

Z powyższego wynika, że duże baterje akumulatorów większych zakładów elektrycznych stanowią poważną rubrykę wydatków, powtarzających się co kilka lat, z czym należy się liczyć przy projektowaniu urządzeń elektrycznych.

Zamieszczona dalej tablica służyć ma do orjentacji odnośnie do pojemności, prądu ładowania i wyładowania, ciężaru i wymiarów.

Uwaga: Sulfat z płyt akumulatorowych łatwiej usunąć z płyt ujemnych jak z dodatnich. Celem usunięcia sulfatu z płyt dodatnich należy kilkakrotnie ładować odwrotnie t.j. formując płyty + na ujemne, a płyty - na dodatnie. Przeformowanie takie szkodzi jednak akumulatorowi (przeformowanie płyt ujemnych).

Akumulatory systemu Tudor w naczyniach szklanych.^{x)}

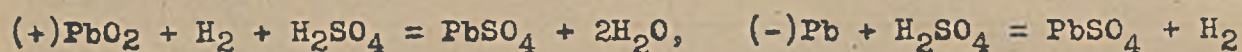
Typ	Wyładowanie godzin	Pojemność w Ah	Największe natęż. prądu w Amp przy wyładowaniu		Ciężar ogniwa			Wym. zewn. dług. szer. wys. mm	Ciężar akum. na		Cena w 1930r Zł.
			wyładowa- waniu	ładowa- waniu	bez kwasu kg	kwas kg	Razem kg		Ah kg	Wh kg	
J1	3	27	9						0,482	0,253	24
	5	30	6				80				
	7,5	33	4,5	9	8,5	4,5	13,0	215			
	10	36	3,5					295	0,360	0,189	
J2	3	54	18						0,398	0,209	37
	5	60	12					130			
	7,5	66	9	18	14,0	7,5	21,5	215			
	10	73	7,5					295	0,295	0,155	
J3	3	81	27						0,358	0,188	51
	5	90	18					180			
	7,5	99	13,5	27	18,5	10,5	29,0	215			
	10	109	11					295	0,268	0,141	
J4	3	108	36						0,343	0,181	65
	5	120	24					215			
	7,5	133	17,5	36	24	13	37	230			
	10	145	14,5					295	0,255	0,134	
J5	3	135	45						0,300	0,158	80
	5	150	30					215			
	7,5	166	22	45	28	12,5	40,5	230			
	10	181	18					295	0,224	0,118	
J6	3	162	54						0,300	0,158	95
	5	180	36					215			
	7,5	199	26,5	54	32	16,5	48,5	165			
	10	218	22					530	0,223	0,117	
J8	3	216	72						0,285	0,150	117
	5	240	48					215			
	7,5	265	35,5	72	42	19,5	61,5	200			
	10	290	29					530	0,212	0,112	
J10	3	270	90						0,271	0,143	143
	5	300	60					215			
	7,5	331	44	90	50	23	73	240			
	10	363	36,5					530	0,201	0,106	
J12	3	324	108						0,267	0,141	172
	5	360	72					215			
	7,5	398	53	108	60	26,5	86,5	280			
	10	435	43,5					545	0,199	0,105	
J14	3	378	126						0,256	0,135	198
	5	420	84					215			
	7,5	464	62	126	68	29	97	315			
	10	508	51					545	0,191	0,101	
J16	3	432	144						0,285	0,150	236
	5	480	96					215			
	7,5	530	71	144	84	39	123	420			
	10	580	58					530	0,212	0,112	
J18	3	486	162						0,275	0,145	261
	5	540	108					215			
	7,5	596	80	162	92	42,5	134,5	460			
	10	653	65					530	0,204	0,107	

x) Zakłady Akumulatorowe syst. "Tudor" Warszawa, Al. Jerozolimskie 45,
Fabryka w Utracie pod Warszawą.

12. Ciężar, wymiary i koszt akumulatorów ołowiowych.

Akumulator ołowiowy składa się z litego ołowiu (rdzenie płyt) i gąbczastego (masa płyt ujemnych), dwutlenku ołowiu PbO_2 (masa płyt dodatnich), oraz H_2SO_4 i wody (elektrolit). Do ciężaru tych składników dochodzi jeszcze ciężar naczyń, listewek, przegród między płytami i t.d. Teoretycznie obliczamy konieczne ilości składników, jak następuje:

Wyładowanie odbywa się według wzorów:



Na 2 atomy wodoru przypada zatem 1 drobina PbO_2 , 2 drobin H_2SO_4 i 1 drobina ołowiu gąbczastego. Ciężar drobinowy dwutlenku ołowiu PbO_2 wynosi

$$207,2 + 2 \times 16 = 239,2$$

Ciężar drobinowy kwasu siarkowego H_2SO_4 wynosi

$$2 \times 1 + 32,07 + 4 \times 16 \approx 98,07$$

Na jeden gram wodoru przypada zatem teoretycznie

$$\frac{239,2}{2} = \underline{119,6 \text{ g } PbO_2}, \quad \underline{98,07 \text{ g czystego } H_2SO_4}$$

i

$$\frac{207,2}{2} = \underline{103,6 \text{ g ołowiu gąbczastego}}$$

Równoważnik gramowy wodoru jest równy $1,008^x$, czyli z jednym gramem wodoru związanych jest (w formie jonów) 96 500 kulombów (Stała Faradaya).

Jedna ampergodzina wydziela $1,008 \cdot \frac{3 \cdot 600}{96 \cdot 500} = \underline{0,0376 \text{ g wodoru}}$.

Na jedną ampergodzinę przypada zatem podczas wyładowania teoretycznie:

$$119,5 \times 0,0376 \approx \underline{4,497 \text{ g } PbO_2}$$

$$98,07 \times 0,0376 \approx \underline{3,687 \text{ g } H_2SO_4 \text{ (100\%-owego)}}$$

$$103,6 \times 0,0376 \approx \underline{3,895 \text{ g Pb gąbczastego }^x)}$$

Ciężar teoretyczny ciał aktywnych w akumulatorze ołowiowym wynosi zatem na ampergodzinę (Ah):

$$4,497 + 3,687 + 3,895 = 12,079 \text{ g; } \underline{\text{okragło 12 gramów.}}$$

x) Inne liczby w starszych podręcznikach odnoszą się do dawnej stałej Faradaya i dawnych ciężarów atomowych. Tu wzięto za podstawę obliczenia ciężar atomowy $H = 1,008$ (czyli $O = 16$), $F = 96 \cdot 500$.

Przyjmując średnie napięcie wyładowania na 1,9 V, otrzymamy ciężar na Wato-
godzinę (Wh):

$$12,079 : 1,9 \approx 6,35 \text{ g na Wh wszystkich aktywnych ciał}$$

w tem $3,687 : 1,9 \approx 1,94 \text{ g na Wh (100\%-owego) H}_2\text{SO}_4$

Ilości te trzeba znacznie przekroczyć. Naprzód bowiem trzeba H_2SO_4 rozpuścić woda, przyczem zawartość H_2SO_4 w wodzie musi być taka, aby przy wyładowaniu (do 1,8 V) koncentracja roztworu nie spadła poniżej 20%. Następnie trzeba kilkakrotnie powiększyć ilość PbO_2 i Pb w odniesieniu do normalnej pojemności, z uwagi na najdłuższy czas wyładowania, przy którym pojemność jest znacznie większa gdy jest poddostatkiem ciał aktywnych.

Praktycznie trzeba liczyć:

Materiał	na Ah gramów:	na Wh gramów:	na kWh kg
PbO_2	15	7,5	7,5
Pb	12	6	6
H_2SO_4 (25%)	10	5	5
R a z e m	37	18,5	18,5

Dodając do powyższego sumarycznego ciężaru, ciał aktywnych, ciężar rdzenia z metalicznego Pb , listew ołowianych, ciężar naczynia szklanego, razem minimum około 12 g na Wh czyli 24 g na Ah, otrzymamy jako minimum wagi akumulatora ołowowego

60 gramów na Ah,

30 gramów na Wh,

30 kg na kWh.

Powyższe minima są osiągnięte jedynie tylko w tak zwanych lekkich akumulatorach masowych, o bardzo cienkich płytach i bardzo słabo dymensjonowanych żebrach ołowianych. Zwykle akumulatory przenośne pastowane, posiadają ciężary od 2 do 3 razy większe od powyższych, a akumulatory stacyjne z płytami dodatnimi wielkopowierzchniowymi wykazują nawet średnio ciężary od 5 do 8 razy większe od powyższych

w stosunku do minimalnych (8) względnie maksymalnych (5) pojemności dla 3-względnie 10-godź. czasu wyładowania.

W poprzednio podanych tablicach uwidocznione są ciężary na Ah i Wh dla najmniejszej i największej pojemności. Daty te orjentują, że nawet dla małych mocy wyładowania, ciężar baterji na napięcia użytkowe (110, 220, 440 V) musi być bardzo znaczny. W baterjach stacyjnych ciężary wynosić mogą kilkadziesiąt ton (1), należy przeto zwrócić uwagę na wytrzymałość podestów w akumulatorniach i

W baterjach transportowych ograniczenie ciężaru ma bardzo ważne znaczenie. Stąd usiłowania wynalezienia lżejszego akumulatora. Zmniejszenie ciężaru akumulatora ołowiowego może być uskutecznione tylko na koszt rdzenia ołowiowego. Grubość (a więc i ciężar) tego rdzenia decyduje jednak o liczbie wyładowań, którą akumulator znosi aż do rozsypania się płyt dodatnich. Skierowano więc usiłowania do zastąpienia ciężkich akumulatorów ołowiowych (kwaśnych), lżejszemi akumulatorami cynkowo - ołowiowemi (z H_2SO_4), a następnie żelazo - niklowemi i kadmowo - niklowemi (z KOH).

II. Akumulatory żelazo - nikłowe (Edisona)

Wstęp.

Tak zwany lekki akumulator żelazo - nikłowy pojawił się w Ameryce około roku 1900-go (patent Edisona). Znalazł on zastosowanie głównie do celów trakcyjnych, ze względu na bardzo dużą wytrzymałość mechaniczną na wstrząśnienia, a pozatem do zasilania urządzeń o długim czasie wyładowania (telefony). W urządzeniach takich bowiem akumulator ołowiowy sulfatuje, a wykonywany do celów trakcyjnych w lekkiej konstrukcji ulega zniszczeniu w przeciągu nader krótkiego czasu (1 do 2 lat).

W Polsce akumulatory Edisona spotykamy głównie w formie baterji, zasilających stacje telefoniczne. Zastosowaniu tych akumulatorów do celów trakcyjnych stoi w Polsce na przeszkodzie bardzo wysoka cena, spowodowana ochronnem cłem, mającem chronić rodzimą produkcję akumulatorów ołowiowych. (Cena akumulatorów Edisona około 2 do 2 i pół razy wyższa od ołowiowych tej samej mocy). Niemniej należy się zapoznać z tym nader ciekawym systemem akumulatora, przynajmniej co do jego głównych właściwości, zalet i wad.

1. Opis akumulatora Edisona.

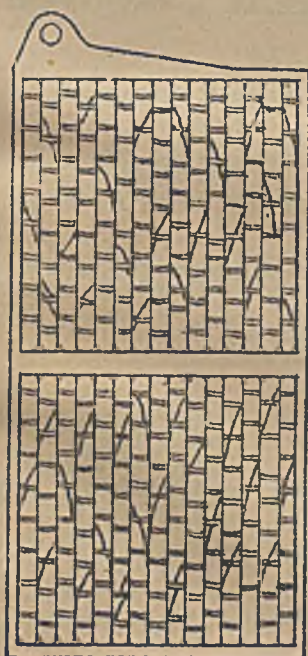
Akumulator żelazo-niklowy składa się z płyt dodatnich i ujemnych, zanurzonych w 21%-owym roztworze wodorotlenku potasowego KOH (żug żrący). Płyty i elektrolit pomieszczone są w zamkniętych naczyniach stalowych niklowanych, wyłożonych od wewnątrz (celem izolacji) cienkimi płytkami ebonitowymi (rys. 267). Płyty akumulatora składają się z ramki stalowej poniklowanej, w której osadzone są torebki z cienkiej perforowanej blachy stalowej niklowanej.



W walcowatych torebkach płyt dodatnich (rys. 268) znajduje się wodorotlenek niklu $Ni(OH)_2$ z domieszką drobnych płatków niklu. W płaskich torebkach płyt ujemnych (rys. 269) znajduje się drobno sproszkowane żelazo i tlenek żelaza z dodatkiem tlenku rtęci.

Rys. 267. Akumulator Edisona.

Żelazo i tlenek żelaza przechodzi po uformowaniu płyt na t.zw. żelazo



a $Ni(OH)_2$ na $Ni(OH)_3$ gąbczaste. Dodatki do wodorotlenków mają na celu uzyskanie lepszej przewodności i porowatości masy aktywnej. Naczynie żelazne (niklowane), w którym pomieszczone są płyty, przegrodzone między sobą sztabkami ebonitowymi, jest szczelnie zamknięte przy-szwajsonaną pokrywą. Pokrywa

Rys. 268. Płyta dodatnia. Rys. 269. Płyta ujemna.

ta posiada jedynie mały otwór

opatrzone wentylkami. Analogicznie bowiem do ogniwa Cupro, dostęp powietrza, względnie bezwodnika węglowego (CO_2), zawartego w powietrzu, powoduje dezaktywność elektrolitu w akumulatorze Edisona:



Akumulatory Edisona dawniejszej konstrukcji zawierały 18 płyt dodatnich i 9 ujemnych, gdyż dodatnie miały mniejszą pojemność. W najnowszych udało się zredukować liczbę płyt dodatnich do 6-ciu a ujemnych do 7-miu. Skrajne płyty są ujemne, jak w akumulatorze ołowiowym. Poszczególne płyty akumulatora żelazo-niklowego są zesrubowane razem przy pomocy śrub i odizolowane od naczynia i wzajemnie ebonitem



(rys. 270). Wogóle stal niklowana i ebonit stanowi materiał konstrukcyjny akumulatora Edisona, nadając mu twardszość, dla celów transportowych, cenny przymiot wysokiej wytrzymałości na wstrząśnienia. Końcówki, również żelazne i niklowane, wystają na zewnątrz pokrywy i są znaczone (+). Naczynie żelazne posiada potencjał (przez elektrolit) płyty dodatniej. Poszczególne naczynia baterji trzeba zatem izolować względem siebie (deseczkami), co stanowi pewną niedogodność.

Rys. 270. Blok z płyt dodatnich i ujemnych.

2. Ładowanie i wyładowanie akumulatora Edisona.

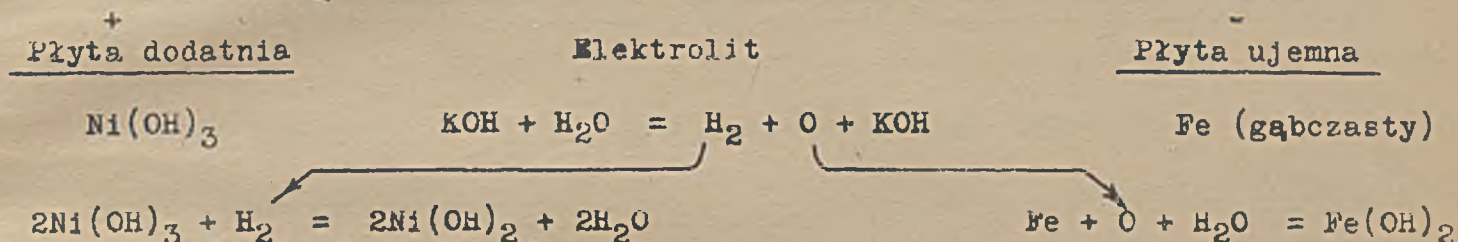
Po uformowaniu (pierwsze ładowanie) znajduje się na płytach dodatnich wodoro-
tlenek niklu $\text{Ni}(\text{OH})_2$, a na płytach ujemnych żelazo gąbczaste Fe.

SEM-czna akumulatora Edisona wynosi po uformowaniu (względnie naładowaniu i odstawi-
wieniu) $E \approx 1,4 \text{ V}$, czyli tylko 70 % w stosunku do akumulatora ołowiowego. Napię-
cie spada przy wyładowaniu dość prędko na 1,35 V, potem wolniej do 1,2 V i dalej
szybko do zera. Wyładowanie uważa się za ukończone, gdy akumulator osiągnie 1,1 V
pod prądem. W czasie ładowania napięcie podnosi się szybko do 1,6 V, poczem wol-
niej podchodzi aż do 1,8 V. Krzywe wyładowania i ładowania okazują wykresy na
rys 271 do 276.

Elektrolit (KOH + H₂O) nie zmienia praktycznie swej koncentracji, szczególnie przy wyładowaniu i ładowaniu przez dłuższy czas (7 godzin). Powód tego stanu rzeczy wyjaśniają równania reakcji chemicznej.

Reakcje chemiczne przy wyładowaniu:

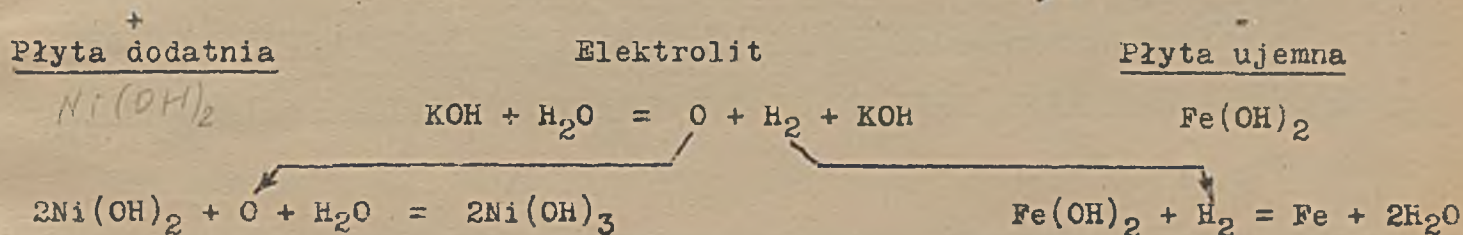
Kierunek prądu wewnątrz akumulatora



Rozłożona 1 drobina wody na wytworzenie H₂ i O oraz zużyta 1 drobina wody na utworzenie Fe(OH)₂ odzyskuje się z powrotem przy utworzeniu Ni(OH)₂. Po wyładowaniu mamy na płycie dodatniej wodorotlenek niklu, a na płycie ujemnej wodorotlenek żelaza.

Reakcje chemiczne przy ładowaniu:

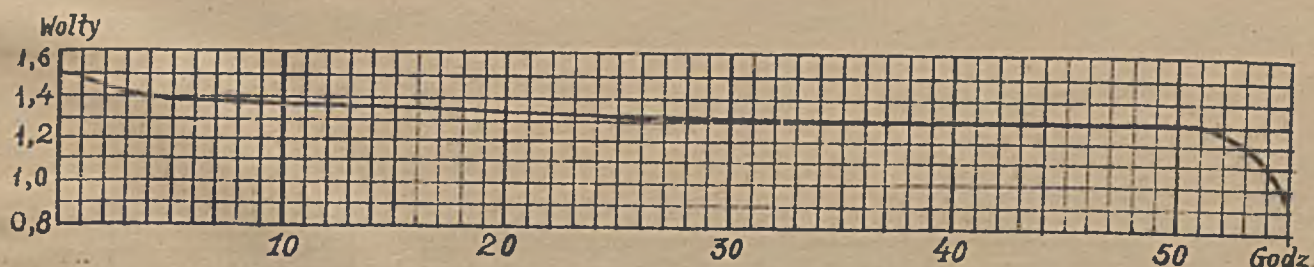
Kierunek prądu wewnątrz akumulatora



1 podczas ładowania więc 1 drobina wody zużyta na wytworzenie H₂ i O, oraz 1 drobina wody zużyta na wytworzenie Ni(OH)₃, są odzyskane przy płycie ujemnej.

Wykresy wyładowania akumulatora Edisona^{x)}

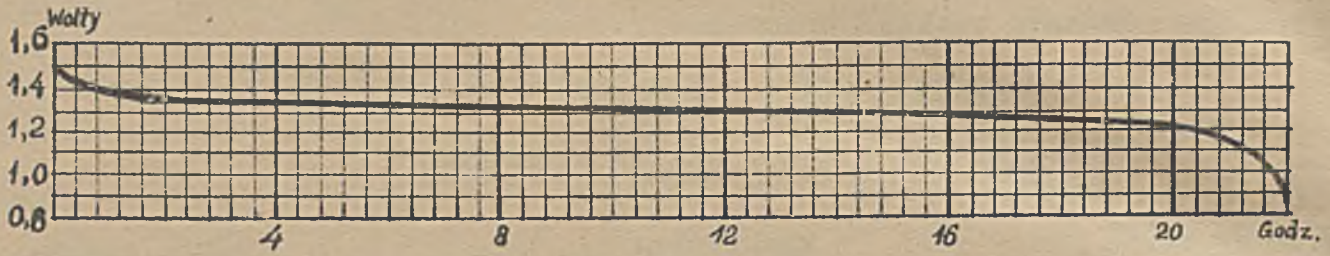
1. Wyładowanie w ciągu 50 godzin (rys. 271).



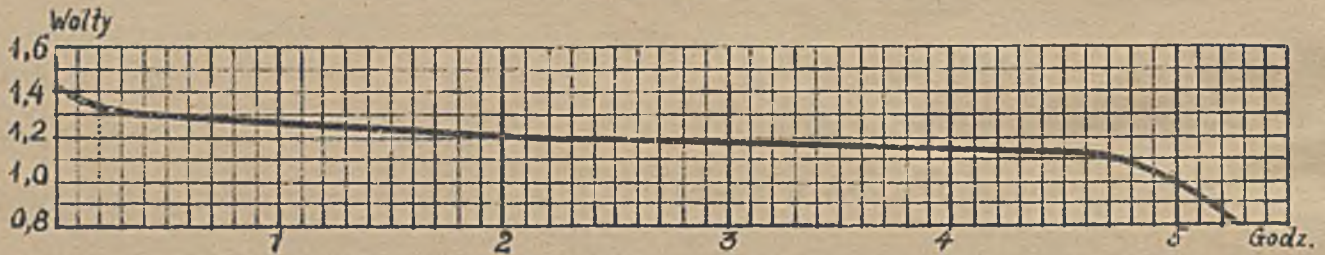
x) Według danych "Instytutu badań Technicznych Lotnictwa" przy Ministerstwie Spraw Wojskowych (Wydawnictwo Nr. 66 "Akumulatory żelazo-niklowe typu S.A.F.T." Warszawa 1927) pojemność 3 wzgl. 64 Ah., prąd ładowania 0,7 wzgl. 13,5 amp. (w ciągu 7 godzin), waga ogniwa 0,485 wzgl. 5,2 kg.

Wykresy wyładowania akumulatora Edisona (ć.d.)

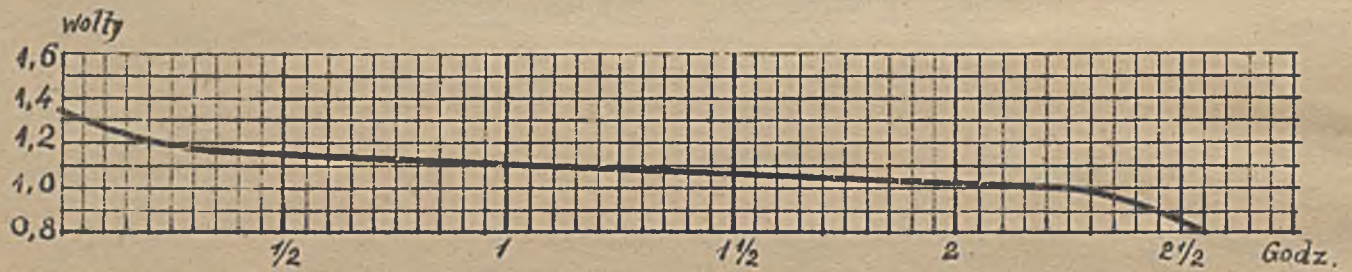
2. Wyładowanie w ciągu 20 godzin. (Rys.272).



3. Wyładowanie w ciągu 5 godzin. (Rys.273).

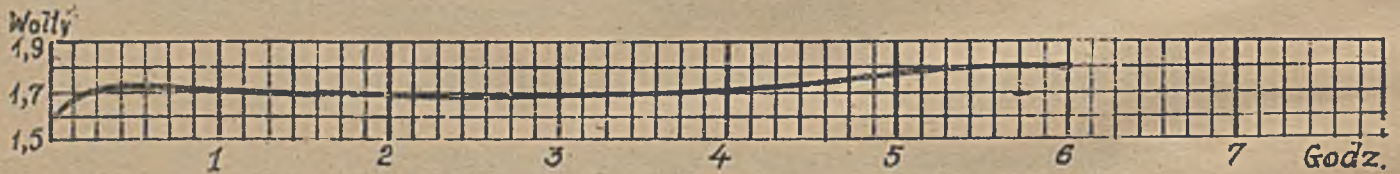


4. Wyładowanie w ciągu 2 i pół godzin (Rys.274).

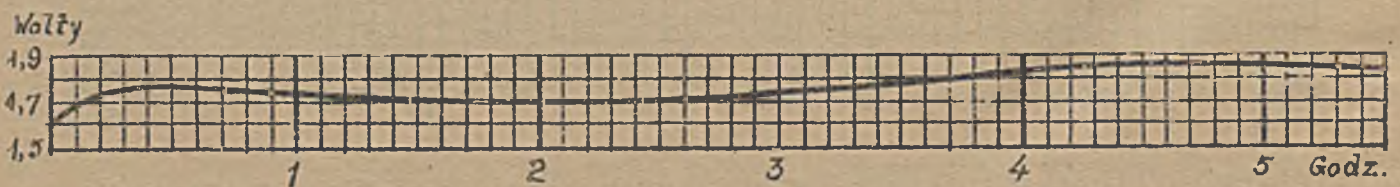


Wykresy ładowania akumulatora Edisona.

1. Ładowanie w ciągu 7 godzin. (Rys.275).



2. Ładowanie w ciągu 5 godzin. (Rys.276).



Podane powyżej wykresy wyładowania i ładowania pouczają, że napięcie nie ulega wielkim zmianom po uzyskaniu początkowych wartości. Średnie napięcie wyładowania wynosi (przy 7-mio godzinnym czasie wyładowania) 1,2 V, średnie napięcie ładowania 1,6 V. Wytwórcy akumulatorów ołowiowych zarzucają, że akumulator żelazo-niklowy nie wykazuje żadnych cech, umożliwiających rozpoznanie końca ładowania. Brak mianowicie zmiany gęstości elektrolitu, oraz brak wskaźnika, w postaci końcowej podwyżki napięcia, ujawniających się w akumulatorze ołowiowym. Zarzut ten jest jednak mało znaczący, gdyż zarówno w akumulatorze ołowiowym jak i żelazo-niklowym, koniec ładowania poznaje się po silnem wydzielaniu mieszaniny piorunującej ($H_2 + O$), pochodzącej z rozkładu wody (gazowanie). Poza to należy - moim zdaniem - w obwód dużych baterij włączać licznik amperogodzin, którego odczyt przed każdym ładowaniem i po ukończeniu ładowania umożliwia w łatwy sposób ocenę, ile Ah ma otrzymać bateria po poprzednim wyładowaniu. Przy małych ogniwach, ładowanych z sieci, dokładna ocena ukończenia ładowania jest mało znacząca.

3. Właściwości akumulatora Edisona.

Akumulatory żelazo-niklowe mają cały szereg cennych zalet, które tu kolejno omówimy: Pojemność w Ah i Wh na jednostkę ciężaru jest znacznie większa (średnio o ~50% w odniesieniu do Ah i ~40% w odniesieniu do Wh), jak to można stwierdzić, porównując akumulatory ołowiowe o średniej grubości płyt z akumulatorami żelazo-niklowymi. - Z dat podanych powyżej wynika, że normalny akumulator żelazo-niklowy jest na Ah przeciętnie o ~40% lżejszy od akumulatora ołowiowego, specjalnie lekkiej budowy, tej samej pojemności i czasu wyładowania. Ciężar na Wh akumulatora żelazo-niklowego normalnego i akumulatora ołowiowego specjalnie lekkiej budowy są prawie równe. Mała różnica w ciężarze na Wh pochodzi stąd, że średnie napięcie wyładowania akumulatorów Edisona wynosi około 1,2 V, a u akumulatorów ołowiowych 1,9 V. Dla danego napięcia użytkowego potrzeba więc więcej ogniów Edisona niż ołowiowych, a mianowicie:

$$\text{Liczba ogniów ołowiowych} = \frac{\text{Napięcie użytkowe}}{1,8}$$

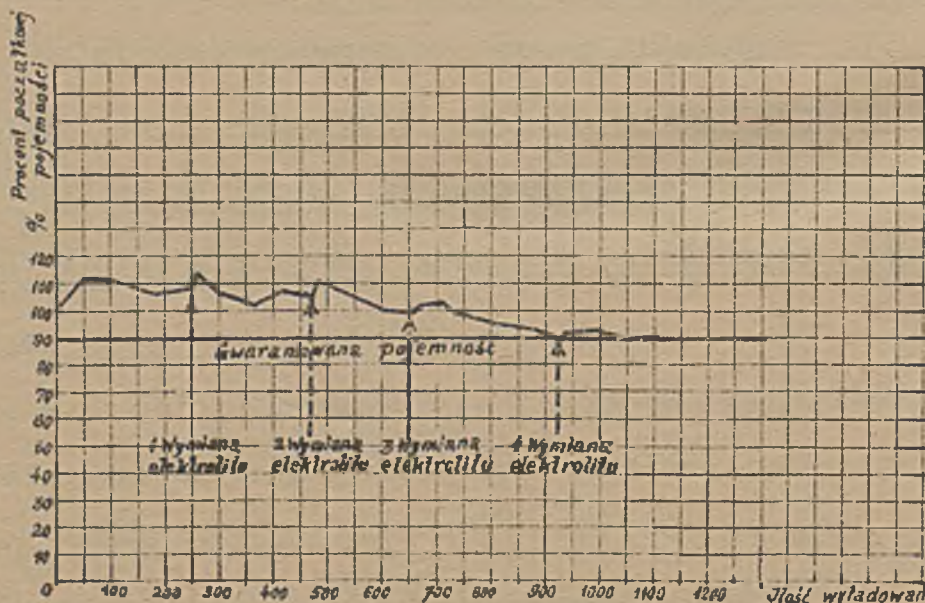
$$\text{Liczba ogniów żelazo-niklowych} = \frac{\text{Napięcie użytkowe}}{1,1}$$

Akumulatory systemu Edisona w naczyniach stalowych.^{x)}

Typ	Wyładowanie godz	Pojemność Ah	Prąd ładow. i wyładowan. Amp.	Prąd krótkotrwały Amp.	Ciężar ogniwa bez			Wymiary w mm			Ciężar akumul. na		Cena z cłem w roku 1931 Zł.
					elek trol kg	elek trol kg	Razem kg	dłu= gość	sze ro= kosc	wy= so= kosc	Ah kg	Wh kg	
B2	7	37	7,5	50	1,4	0,5	1,9	40	128	222	0,0515	0,0430	
B3	7	56	11,25	75	2,	0,7	2,7	54	128	222	0,0482	0,0402	
B4	7	75	15,	100	2,6	0,9	3,5	68	128	222	0,0467	0,0390	
B6	7	112	22,5	140	3,95	1,35	5,3	96	128	222	0,0474	0,0394	
A3	7	112	22,5	140	3,65	1,35	5	54	128	342	0,0446	0,0372	
A4	7	150	30	180	4,3	1,8	6,1	68	128	342	0,0406	0,0338	
A5	7	185	37,5	185	5,15	2,25	7,4	82	128	342	0,0400	0,0333	
A6	7	225	45	225	5,9	2,7	8,6	96	128	342	0,0382	0,0318	
A8	7	300	60	300	8,8	3,6	12,4	125	128	355	0,0413	0,0344	
A10	7	375	75	350	10,7	4,5	15,2	154	135	355	0,0405	0,0387	
A12	7	450	90	400	12,6	5,4	18,	185	135	355	0,0400	0,0333	

Zależność pojemności od ilości wyładowań (Rys.277)

z uwzględnieniem kilkakrotnej wymiany elektrolitu.



W czasie używania akumulatora, pojemność jego początkowa nieco wzrasta, poczem maleje, jak to wskazuje obok zamieszczony wykres. (Rys.277).

x) Wyrobu "Deutsche Edison-Akkumulatoren-Companie G.m.b.H.

Wytwórcy gwarantują pojemność o 10% niższą od rzeczywistej (patrz wykres), z uwagi na późniejsze obniżenie się pojemności. Z biegiem czasu masy płyt akumulatora Edisona tracą aktywność (zbijanie się masy), wskutek czego po kilku tysiącach wyładowań, akumulator staje się nieużyteczny. Elektrolit (KOH) trzeba odnawiać co 250 do 300 wyładowań, gdyż mimo wentylka, zamykającego dostęp do wnętrza akumulatora, aktywność tegoż maleje (elektrolit "psuje się" z biegiem czasu).

Akumulator Edisona znosi nietylko duże prądy bez szkody (dopuszczalne maxima wymienione w tablicy), ale nawet w poszczególnych ogniwach zwarcia końcówek. Akumulatory te można bez szkody przeładowywać (ładować za wiele), jak i niedoładowywać (ładować za mało). Nie wydzielają one szkodliwych par kwasu siarkowego, jak akumulatory ołowiowe, albowiem zawierają elektrolit zasadowy. Akumulatory Edisona nie niszczą więc części żelaznych i drewnianych swych pomieszczeń (ważne dla baterji trakcyjnych).

Sprawność (η) akumulatorów Edisona jest nieco mniejsza, niż akumulatorów ołowiowych, a mianowicie wynosi w odniesieniu do pojemności w Ah $\eta = 0,8$ (gdy dla Pb średnio $\eta = 0,9$) a w odniesieniu do pojemności Wh $\eta = 0,7$ (gdy dla Pb średnio $\eta = 0,8$) Nie należy jednak kuć z tych dat broni przeciwko akumulatorom Edisona, albowiem praktyczne η akumulatorów ołowiowych jest niższe od podawanych w podręcznikach, z powodu ciągłego przeładowywania akumulatorów ołowiowych w obawie przed sulfatowaniem.

Ważne wady akumulatora żelazo-niklowego to tylko jego niskie napięcie, konieczność wymiany elektrolitu co 250 wyładowań i utrata pojemności z biegiem czasu (poczynając od 1000-go wyładowania). Należy jednak zauważyć, że tak zwane lekkie akumulatory ołowiowe wytrzymują zaledwo 300 do 500 wyładowań, przy troskliwej obsłudze.

Streszczając powyższe, możemy powiedzieć krótko:

Do celów trakcyjnych, oraz do zasilania urządzeń, wymagających długotrwałego wyładowania (telefony), nadaje się bezwzględnie lepiej akumulator żelazo-niklowy.
Na baterje stacyjne, przy których ciężar schodzi na plan drugi, a duże napięcie

i utrzymanie tego samego elektrolitu przez całe lata stanowi ważne zalety, należy stosować akumulatory ołowiowe. Oczywiście należy tu uwzględnić jeszcze ceny, te jednak zależą od stawek celnych, które w Polsce są tak wysokie, że prawie uniemożliwiają zastosowanie akumulatorów Edisona.

4. Obsługa akumulatorów Edisona.

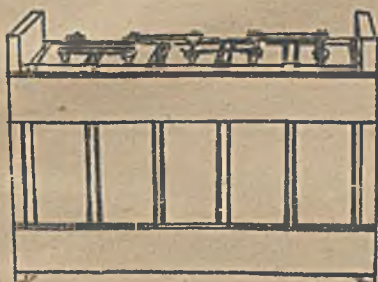
Obsługa akumulatora, po załadowaniu i wyładowaniu, sprowadza się jedynie do utrzymania w należytym stanie elektrolitu oraz zewnętrznych części akumulatora. Ponieważ przykrywa naczynia jest przyszwajsona do tegoż, wszelkie naprawy akumulatora Edisona mogą być wykonane jedynie w fabryce. - Akumulatory Edisona bywają dostarczane albo napełnione, lub bez elektrolitu. Elektrolitu dostarczają fabryki albo w roztworze, lub w stanie suchym. W razie otrzymania akumulatorów bez elektrolitu, należy je natychmiast napełnić, nawet wówczas, gdy nie będą natychmiast wzięte do użytku. Akumulatory Edisona należy umieszczać w miejscu suchym, z dala od akumulatorów zawierających kwasy. Unikać należy pomieszczeń, gdzie powietrze zawiera dużo CO_2 . Górne brzegi płyt powinny być pogrążone 15 mm pod powierzchnią elektrolitu.

Elektrolit w stanie suchym, dostarczany jest w żelaznych pudełkach, hermetycznie zamkniętych. Należy roztworzyć wodą całą zawartość pudełka, w wodzie destylowanej (suchy KOH na powietrzu staje się niezdatny do użytku). Roztworzenie KOH należy uskutecznić w naczyniu szklanym lub żelaznym, nie pobielanym. Przy rozpuszczaniu KOH roztwór staje się gorący, należy go wlać do akumulatora dopiero po ostygnięciu i opadnięciu na dno zawieszin. Czysty roztwór KOH powinien być bezbarwny, nie szkodzi jednak, gdy jest słabo zabarwiony. Podczas ostygnięcia należy elektrolit zabezpieczyć od dostępu powietrza. Do akumulatora można wlewać płyn o 35°C . Na zupełne ostudzenie elektrolitu nie należy czekać, ze względu na szkodliwy wpływ CO_2 z powietrza.

Akumulatory napełnia się przy pomocy odpowiedniego syfonu, dostarczanego przez fabrykę. Syfon łączy się z naczyniem, w którym znajduje się rozpuszczony KOH za pośrednictwem rurki gumowej, którą należy oczywiście dobrze wewnątrz oczyścić. Pozostałą część elektrolitu można przechować w naczyniach szklanych, które należy

jednak szczelnie zakorkować. Wszelkie czynności z elektrolitem należy wykonywać ostrożnie, gdyż KOH niszczy ubranie.

Szeregowo łączone ogniwa Edisona muszą być przedzielone od siebie deseczkami, inaczej powstaje, w razie styku naczyń, zwarcie (Rys.278). Akumulatory Edisona



tracą w postoju znacznie mniej energii jak akumulatory ołowiowe. Gdy jednak stoją bezczynnie kilka tygodni, lub gdy uskuteczniło wymianę elektrolitu, należy je przeładować czyli ładować nad miarę (normalnym prądem ładować przez 12 do 16 godzin). Następnie należy baterję wyładować do zera napięcia

Rys.278.

(końcowo spiąć), poczem ponownie ładować

przez 12 godzin. Przeładowywanie należy stosować po każdym 25-ciu normalnych ładowaniach. Dobrze jest przy każdym ładowaniu przeładowywać akumulator Edisona o jakie 10 %, wówczas perjodyczne przeładowywanie jest zbędne i trzeba je stosować jedynie po zbyt długim postoju ogniwa, a to celem uaktywnienia masy w płytach. Co 250 wyładowań należy elektrolit wylać z naczyń i zastąpić nowym, poczem uskutecznić poprzednio opisane przeładowanie. W żadnym wypadku nie należy opróżniać akumulatorów z elektrolitu i pozostawiać je próżne. Wylanie zużytego elektrolitu winno być uskutecznione bezpośrednio przed nalaniem świeżo przygotowanego, nowego elektrolitu. Przed przystąpieniem do wymiany elektrolitu należy akumulator zupełnie naładować. Dla uniknięcia osadzania się soli KOH na zewnątrz należy smarować zaciski, oraz zewnętrzne części akumulatora wazeliną.

C. Inne rodzaje akumulatorów.

1. Akumulator kadmowo - niklowy Jungner'a.

W krajach Skandynawskich rozpowszechniły się akumulatory zasadowe (alkaliczne) patentu Jungnera (1899). Akumulatory te różnią się od Edisonowskich tylko tem, że posiadają elektrodę ujemną kadmową, zamiast żelaznej. Dodatnia elektroda zawiera torebki z wodorotlenkiem niklu, ujemna torebki z kadmem gąbczastym. Elektrolit stanowi 30-%owy roztwór KOH, jak w akumulatorze Edisona. SEM-ozna akumulatora

kadmowo - niklowego Jungnera wynosi 1,35 V. Wyładowanie doprowadza się do napięcia 0,8 V. Reakcje przy wyładowaniu i ładowaniu są analogiczne jak w akumulatorze Edisona. Akumulator Jungnera ma posiadać tę zaletę, w przeciwstawieniu do akumulatora Edisona, że elektroda kadmowa zachowuje stale aktywność, podczas gdy u żelaznych elektrod ma rzekomo występować czasem nagła pasywność ^{x)}. Akumulatory Jungnera są jednak droższe od Edisonowskich. Akumulatory kadmowo - niklowe fabrykowane są także w Niemczech i podobno okazały się bardzo dobre w użyciu (szczególnie jako baterje do lamp górniczych). Bliższe szczegóły, dotyczące akumulatorów Jungnera znaleźć można w podanych na końcu podręczników, a pozatem w artykułach: E.T.Z. 1903 Str.619 "Der Jungner-Edison'sche Akkumulator (Schoop). E.T.Z. 1905 Str.311 i dalsze "Die letzten Neuerungen auf dem Gebiete transportabler Akkumulatoren, insbesondere alkalische Sammler (Jungner-Edison) (Dr.E.Sieg). "Zeitschrift für Elektrochemie" 1906 Str.463 "Ueber das chemische und physikalische Verhalten der Nickeloxylektrode im Jungner-Edison Akkumulator" (Zedner).

2. Akumulator cynkowo-ołowiowy.

Ze względu na wielką SEM-czną ogniwa cynkowo-ołowiowego ($E = 2,5V$ Str.282) nie brakło usiłowań, aby z niego sporządzić zdatny do użytku akumulator. Elektrode dodatnią akumulatorów cynkowo-ołowiowych stanowił dwutlenek ołowiu PbO_2 (z masy na płytach kratowych z litego ołowiu, jak w akumulatorach ołowiowych). Elektroda ujemną był cynk silnie amalgamowany. Jako elektrolit służył 25 %-owy H_2SO_4 . Po wyczerpaniu płyty dodatniej (przejście PbO_2 na $PbSO_4$) następowało ładowanie akumulatora, przyczem $PbSO_4$ regenerował się z powrotem na PbO_2 , a z siarczanu cynku powstałego z rozpuszczenia elektrody ujemnej wydzielal się cynk. Akumulatory cynkowo ołowiowe zarzucono, gdyż wydzielający się przy regeneracji (ładowaniu) cynk tworzył igielki spinające płyty ujemne z dodatnimi, a pozatem z powodu dużego oporu wewnętrznego, łatwego sulfatowania płyt dodatnich i malenia z biegiem czasu pojemności (zdolności regeneracyjnej). Początkowo stosowano oddzielne ładowanie płyt dodatnich (w innych naczyniach) i wymianę elektrolitu, co jednak było kłopotliwe.

W ostatnich latach akumulator cynkowo ołowiowy wszedł znów w użycie w konstrukcji podanej przez Prochaina ^{xx)}.

x) Czytaj "Szczególna pasywność" elektrod Str.199.

xx) Revue Générale d'Electricité 1930, Nr.3., Przegląd Elektrotechniczny 1931, Nr.2. Str.43.

3. Akumulator cynkowo-niklowy.

Analogicznie do konstrukcyj Edisona i Jungnera próbowano zastąpić żelazo (gąbczaste) innymi metalami (w formie gąbczastej), między innymi także cynkiem w formie gąbczastej masy, umieszczonej w torebkach. Akumulatory te nie znalazły jednak zastosowania.

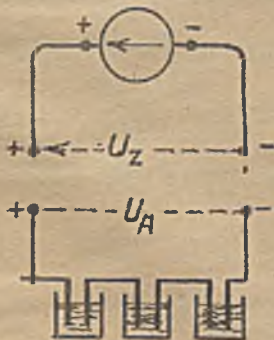
4. Akumulator Almeidy.

Dużo hałasu wywołał przed kilku laty akumulator zakonnika hiszpańskiego Almeidy. Akumulator ten miał być rzekomo 10 razy lżejszy od ołowiowego i posiadał płytę dodatnią z węgla, względnie z grafitu (z dodatkiem srebra), a ujemną z cynku. Elektrolit stanowił bromek cynku i chlorek cynku. Próby czynione z temi akumulatorami nie spełniły spodziewanych nadziei co do lekkości, wykazały natomiast wydzielanie szkodliwych dla zdrowia gazów (bromu i chloru). (Bliższe szczegóły E.T.Z. 1927 str.950 i w dziele "Les Accumulateurs Electriques, Juman, Paris 1927").

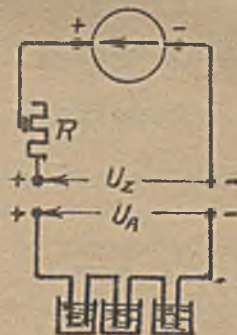
D.Sposoby ładowania akumulatorów.

1.Załączanie akumulatora na źródło prądu.

Zarówno ładowanie zwykłe jak i formowanie uskuteczniamy ze źródła prądu stałego, do którego należy przyłączyć akumulator zawsze biegunem dodatnim do dodatniej końcówki, a ujemnym do ujemnej końcówki. Przyłączenie takie winno być uskutecznione zasadniczo przy równych napięciach na biegunach i końcówkach (rys.279), a to celem uniknięcia przy załączaniu "uderzenia" prądu (zbyt silnego przepływu prądu przez akumulator). Załączanie akumulatora (baterji) na źródło prądu o napięciu wyższym, jest dopuszczalne



Rys. 279. Załączanie akumulatora przy $U_Z = U_A$



Rys. 280. Załączanie akumulatora przy $U_Z > U_A$.

jedynie przy zastosowaniu opornicy regulacyjnej (R) włączonej szeregowo w obwód (Rys.280). Opornik taki ma na celu ograniczenie natężenia prądu ładowania do wartości przepisanej przez fabrykę.

Prąd ładowania określa wzór:

$$J_{\text{ładowania}} = \frac{E_{\text{źródła}} - E_{\text{baterji}}}{R + R_{\text{źródła}} + R_{\text{baterji}} + R_{\text{przew.}}}$$

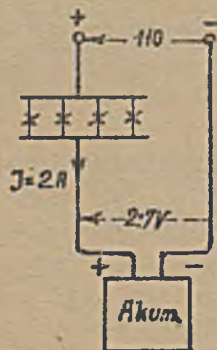
Gdy napięcie baterji jest większe od napięcia źródła, popłynie po załączeniu na źródło prąd odwrotny, t.j. w kierunku od akumulatora (+) ku źródłu (-). W wypadku takim mamy nie ładowanie lecz dalsze wyładowanie akumulatora (baterji). W praktyce zapobiega się takiemu odwróceniu prądu przez wstawienie w koło prądu samoczynnych wyłączników. Przyrządy takie przerywają koło prądu, gdy w nim prąd właściwy spadnie do 10 % nominalnego prądu samoczynnego wyłącznika minimalnego, lub gdy wsteczny prąd osiągnie kilku procentów nominalnego prądu samoczynnego wyłącznika wstecznego. Ten drugi typ wyłączników nadaje się lepiej, gdyż umożliwia załączenie przy $J = 0$. Wyłączniki minimalne wyłączają przy małym prądzie ładowania, a w czasie załączenia przy $J = 0$ muszą być przytrzymywane ręką, co jest niewygodne dla obsługi.

2. Systemy ładowania.

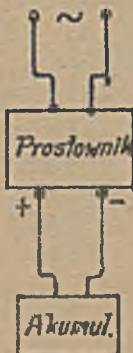
a) Ładowanie z sieci prądu stałego lub zmiennego, przy zastosowaniu

opornicy, względnie żarówek (rys.281 i 282).

system ten stosuje się (ze względu na duże straty) jedynie przy ładowaniu po-



Rys.281.



Rys.282.

jedynczych akumulatorów i małych baterji, z sieci o napięciu znacznie przewyższającym napięcie akumulatora.

Jako ogranicznik prądu służy opornica suwakowa lub żarówkowa (kilka żarówek połączonych między sobą równolegle).

Przy normalnym napięciu sieci (110, 220 V) płynie przez akumulator i połączone z nią w szereg żarówki prawie taki sam prąd, jak przez żarówki w przypadku za-

łączenia tychże wprost (bez akumulatora) na końcówki (110, 220 V). Ładowanie akumulatorów z sieci prądu

zmiennego uskutecznia się z pomocą prostowników (rys.282)

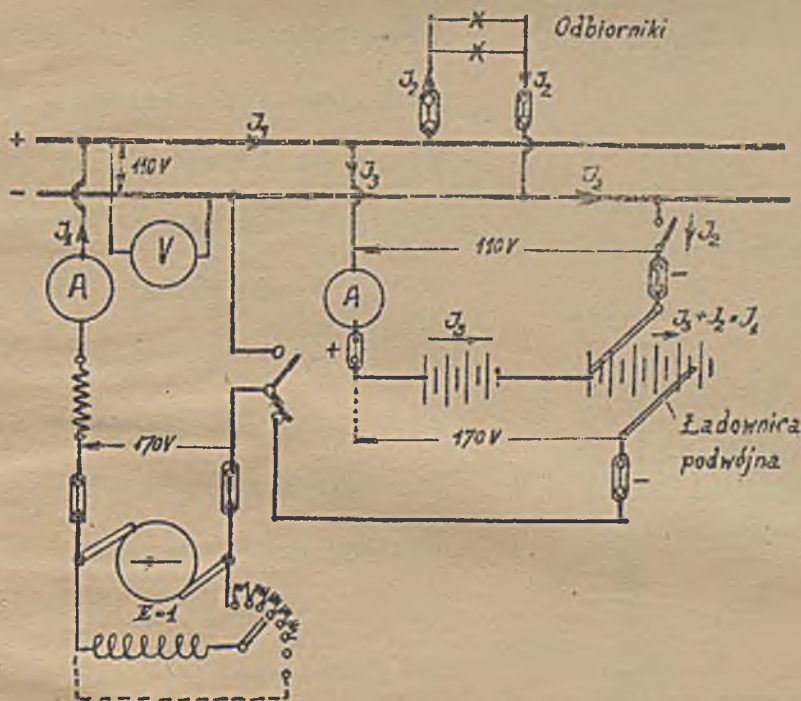
Omówieniem prostowników zajmiemy się w tomie III-cim. (Prądy zmienne). Większe baterje akumulatorów ładuje się bez opornic dodatkowych (powodujących duże straty),

wprost z generatorów prądu stałego. Przy zastosowaniu

do ładowania generatorów stosuje się trzy systemy t.zw. ładowanie z podwyższaniem napięcia generatora, ładowanie przy stałym napięciu generatora i zastosowaniu generatora dodatkowego, celem umożliwienia podwyższania napięcia ładowania; ładowanie akumulatorów w grupach przy stałym napięciu generatora (System Mięka).

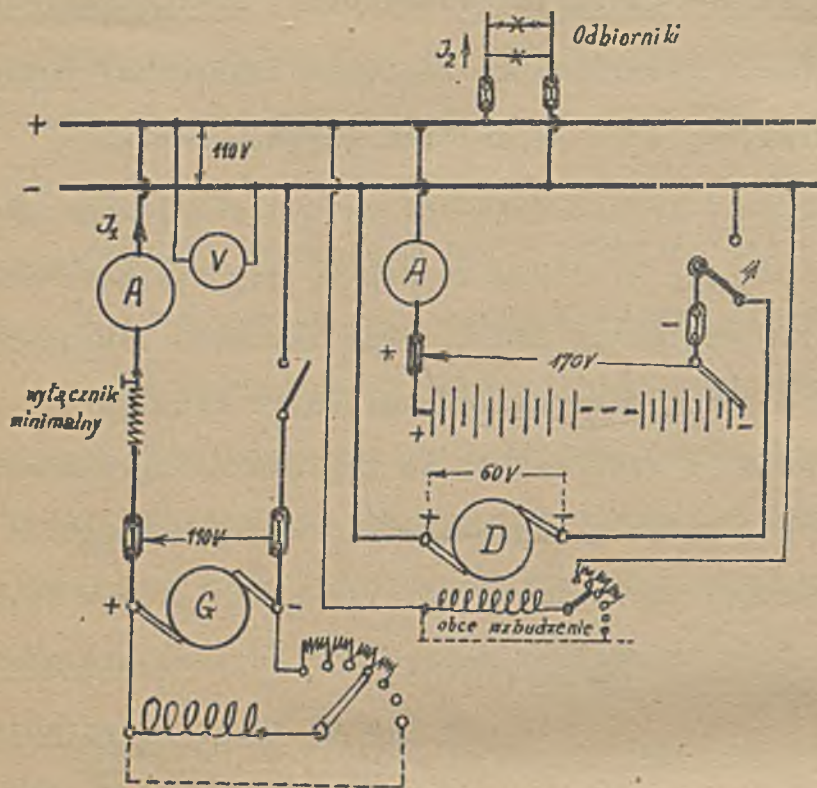
c) Ładowanie z podwyższaniem napięcia wymaga generatora umożliwiającego podwyższenie napięcia do 115 do 170 V, względnie od 230 do 340 V, gdy napięcie robocze maszyny lub baterji ma wynosić 110 względnie 220 V. Przy napięciu roboczym 2 x 220 V stosuje się już układ z dodatkową maszyną ładowniczą, o czym dalej. Ładowanie z podwyższaniem napięcia stosuje się rzadko, ze względu na ograniczoną możność zasilania prądem odbiorników o napięciu roboczym (110 względnie 220 V) przy równoczesnym ładowaniu. Prąd maszyny zasilającej baterję akumulatorów (przy podwyższonym napięciu) i odbiorniki (przy normalnym napięciu roboczym) nie może

w tym systemie przekraczać dopuszczalnego prądu ładowania baterji, jak to widać z układu na rys.283. Poza-
tem system ten wymaga stosowania anormalnych maszyn dynamo, a mianowicie o napięciu wyższym od normalnego o 50 %. Maszyny takie utrzymują labilne (skłonne do wahań) napięcie normalne (110 względnie 220 V), bo pracują z małym nasyceniem żelaza, a pozatem są droższe od normalnych (specjalne zamówienie !).

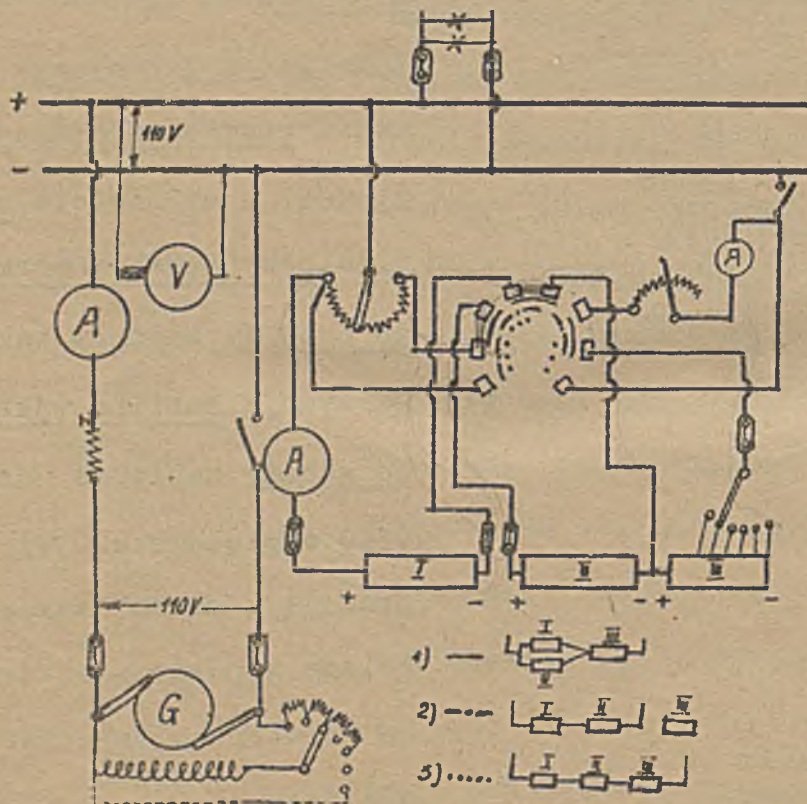


Rys.283. Układ dla ładowania z podwyższaniem napięcia.

c) Ładowanie z pomocą maszyny dodawczej; objaśnia układ połączeń na rys.284.



Rys.284. Układ dla ładowania z maszyną dodawczą.



Rys. 285. Układ dla ładowania w grupach (System Mička).

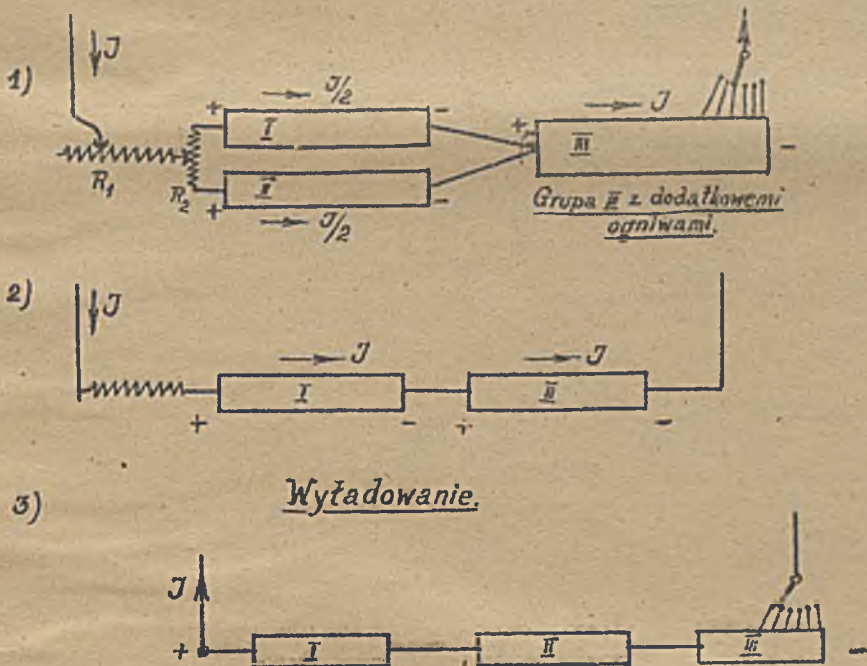
System ten umożliwia przy ładowaniu czerpanie prądu dla odbiorników o normalnym napięciu roboczym, aż do granicy określonej przez moc głównego generatora G. Ładowanie uskuteczniają 2 maszyny, połączone w szereg a to generator główny G i maszyna dodawcza D. Generator G utrzymuje napięcie normalne, maszyną dodawczą uzyskuje się podwyżkę napięcia, potrzebną przy ładowaniu. Maszyna dodawcza pędzona jest zwyczajnie osobnym motorem elektr. (rzadziej z transmisji) i posiada obce wzbudzenie (ważne!). Tylko bowiem przy obcym wzbudzeniu możliwe jest osiągnięcie pożądanej regulacji napięcia ładowania.

D) Ładowanie grupami w układzie Mička (Rys.285).

Zasadą w tym układzie jest podział całej baterji na trzy równe grupy (przy 110V 3 grupy po 21 akumulatorów

ołowiowych, przy 220 V, 3 grupy po 41 ogniów). Grupa z ogniwami do wyłączania (celem regulacji napięcia baterji-ładownica) stanowić winna część łączoną jedynie szeregowo (patrz rys.286, grupa III). Dwie pozostałe grupy I i II załączone najpierw równolegle, a potem szeregowo. Celem ładowania łączy się grupę III w szereg z grupami I i II, które są między sobą połączone równolegle. Napięcie na utworzonej w ten sposób całości nie dochodzi nawet przy końcu ładowania do wartości napięcia roboczego (110 lub 220 V). Po naładowaniu grupy III-ciej, która otrzymuje sumę prądów grup I-szej i II-giej, wyłącza się grupę III-cią, łączy grupę I-szą i II-gą w szereg i doładuje. I w tym układzie wystarcza normalne napięcie generatora do doładowania szeregowo połączonych grup I + II. Po naładowaniu wszyst-

2 Stadia ładowania:



Wyładowanie.

Rys.286.Łączenie grup w układzie Mička.

kich grup, łączy się je w szereg (I + II + III) i w ten sposób wyładowuje. Poszczególne połączenia w czasie ładowania (1, 2) i wyładowania (3) okazane są na rys.286. Wyregulowanie całego prądu ładowania na żadaną wartość wymaga dołączenia opornicy szeregowej R_1 . Konieczność utrzymania jednakowych prądów ładowania w grupach I i II, łączonych równolegle, zniwala do zastosowania opornicy równoległej R_2 . Przesuwając

korbę opornicy R_2 ku I zwiększamy prąd w grupie I a zmniejszamy w grupie II; przesunięcie korby tej opornicy ku II powoduje zwiększenie prądu w grupie II a zmniejszenie w grupie I. Do łączenia grup podczas ładowania i wyładowania służy specjalny przyrząd, t.zw. przełącznik Mička. Układ połączeń tego przełącznika z 3-ma grupami baterji okazuje rys.285.

Wszystkich grup, łączy się je w szereg (I + II + III) i w ten sposób wyładowuje. Poszczególne połączenia w czasie ładowania (1, 2) i wyładowania (3) okazane są na rys.286. Wyregulowanie całego prądu ładowania na żadaną wartość wymaga dołączenia opornicy szeregowej R_1 . Konieczność utrzymania jednakowych prądów ładowania w grupach I i II, łączonych równolegle, zniwala do zastosowania opornicy równoległej R_2 . Przesuwając

Literatura do „Działań Elektrochemicznych“.

I. Elektroliza i pokrewne.

- Smith, Podręcznik Chemji ogólnej, 1916
Nernst, Theoretische Chemie, 1926
Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen 1923
Grube, Grundzüge der angewandten Elektrochemie, 1922
Arnt, Elektrochemie und ihre Anwendungen
Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie, 1915
Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, 1920
Lüpke - Bose, Grundzüge der Elektrochemie, 1907
Müller, Elektrochemisches Praktikum, 1921
Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, 1896
Ostwald - Luther, Hand - und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, 1910.
Buchner, Angewandte Ionenlehre, 1912
Max Jakob, Aluminium - Elektrolit - Zellen, 1906

II. Galwanotechnika.

- Modelski, Podręcznik do powlekania metalami, 1914
Phanhauser, Galvanotechnik, 1928
Phanhauser, Das Verchromungs - Verfahren, 1926

III. Różne zastosowania.

- Ost, Technologja chemiczna, tłum. z niem. Harabaszewskiego i Zawadzkiego, 1922.

IV. Ogniwa galwaniczne.

- Szczęsny, Ogniwa galwaniczne, 1928
Hauck, Galvanische Batterien, 1883
Kollert, Die galvanischen und thermoelektrischen Stromquellen, 1900
Grimm, Die chemischen Stromquellen der Elektrizität, 1908
Günter - Schulze, Galvanische Elemente und Schwachstromakkumulatoren, 1921

V. Akumulatory.

- Krakowski, Akumulatory, 1920
Albrecht, Die Akkulatoren, 1918 (Sammlung Göschen)
Zacharias, Die Accumulatoren, 1892
Schoop, Die Sekunder - Elemente, 1895 (2 tomy)
Schoop, Handbuch der elektrischen Accumulatoren, 1898
Doleżalek, Die Theorie des Bleiakkulators, 1901
Hoppe, Die Akkulatoren für Elektrizität
Lucas, Die Akkulatoren und galvanische Elemente
Sieg, Die Akkulatoren
Heim, Die Accumulatoren 1906
Bernbach, Die Akkulatoren (Theorie, Herstellung), 1920
Kretschmar, Die Krankheiten des Blei - Akkulators, 1922
Beckmann, Gegenwärtiger Stand der Technik stationärer und transportabler Akkulatoren, 1911
Stanecki, Akkulator nowego systemu, 1906
Juman, Les accumulateurs electriques, Paris 1927
Kammerhoff, Der Edisonakkulator 1910
- - -
Schlomann, Technologisches Handbuch 1928
Chemiker - Kalender (2 tomy).

