

реакции, которые заставляли бы электроны перемещаться в каком-либо одном направлении. Например, стрелка вольтметра не отклоняется, если вольтметр приключен к двум платиновым электродам, погруженным в раствор серной кислоты. Но если через эту систему пропускать некоторое время ток из постороннего источника тока, а затем, выключив источник тока, вновь включить вольтметр, то между электродами обнаружится напряжение порядка 1—2 в, как и в ранее рассмотренных гальванических элементах.

Это напряжение называют *поляризационным напряжением*. Оно направлено противоположно прилагавшемуся извне напряжению. Нетрудно понять причину его возникновения. При электролизе на платиновых электродах выделяются водород и кислород, образующие на них тонкие газовые пленки. Если прервать электролиз, выключив ток, то насыщающие один из электродов атомы водорода в силу высокой упругости растворения водорода будут снова переходить в раствор в виде ионов, заряжая раствор положительно, электрод же получит при этом отрицательный заряд.

Точно так же осевшие на другом электроде атомы кислорода будут стремиться вступить в раствор в виде отрицательных ионов. Таким образом, мы имеем дело с гальваническим элементом, в котором источником электрической энергии является реакция образования воды путем соединения водорода с кислородом, т.е. процесс, обратный тому, который фактически осуществляется при электролизе водного раствора серной кислоты. Подобного рода *электрохимическая поляризация*, т.е. возникновение встречного гальванического элемента, имеет место почти при любом случае электролиза. Очевидно, что *при электролизе ток будет проходить через электролит лишь в том случае, если приложенное извне напряжение больше встречного напряжения гальванического элемента, образованного выделяющимися на электродах продуктами электролиза*.

Отсюда становится очевидным физический смысл потенциалов разложения, о которых шла речь в § 37.

§ 42. Аккумуляторы

Сопоставляя гальванический элемент с электролитической ванной, в которой производится электролиз, мы видим, что они тождественны по конструкции, но все явления в том и в другом происходят в обратном порядке. На рис. 148 показана схема действия элемента Даниэля как гальванического элемента и как электроли-

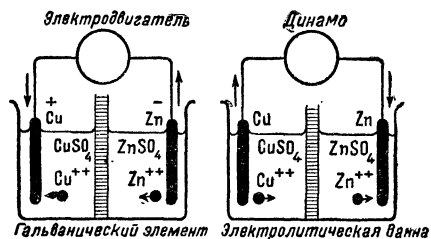


Рис. 148. Элемент Даниэля как аккумулятор. Стрелки сверху указывают направления движений электронов.

тической ванны. Все процессы в гальванической ванне и в гальваническом элементе имеют обратное направление; в частности, электрод-мотор — поглотитель энергии — обратился в динамомашину — источник электроэнергии (рис. 148).

Отсюда следует, что, пропуская через полуизрасходованный элемент ток, обратный тому току, который производится элементом, можно зарядить элемент, т. е. вызвать в нем образование нового запаса тех химических веществ, расходование которых обусловливается действием элемента.

На этом основано изготовление *аккумуляторов*. Аккумуляторы — те же гальванические элементы, но материалы для электродов и электролиты в них подобраны с таким расчетом, чтобы обратимость достигалась наиболее легко. Аккумуляторы по частичном израсходовании можно вновь заряжать (восстанавливать) током.

Отметим, что мы здесь говорим только об обратном протекании процессов, а не об их полной термодинамической обратимости. В какой мере процессы в гальваническом элементе и в аккумуляторе термодинамически необратимы, т. е. в какой мере они будут сопровождаться рассеянием энергии тока в тепло, это зависит от режима работы гальванического элемента и аккумулятора. Чем меньше ток, тем в большей мере прямые и обратные процессы в элементе и в аккумуляторе приближаются к ходу равновесных, термодинамически обратимых процессов.

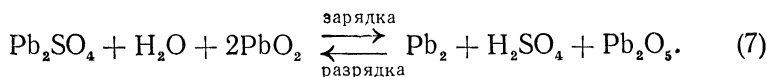
Трудность в подыскании химического процесса, на основе которого может быть построен аккумулятор, заключается в том, чтобы исключить побочные физические процессы, которые в условиях работы аккумулятора не были бы обратимы. Вполне очевидно, например, что обычный тип гальванического элемента с двумя разделенными пористой перегородкой жидкостями и с растворяющимися металлическими электродами нужным условиям не удовлетворяет, так как происходящие в нем диффузионные процессы не могут быть обращены.

На практике наибольшее распространение имеют *свинцовые* аккумуляторы, которые называются также *кислотными* аккумуляторами, и так называемые *щелочные* аккумуляторы. Свинцовые аккумуляторы были изобретены в 60-х годах XIX в. французским физиком Плантэ и усовершенствованы в 1881 г. Фором. Первые варианты щелочных аккумуляторов были созданы Эдисоном в 1903 г.

Свинцовый аккумулятор в незаряженном виде с электродами, еще не подвергнутыми «формовке током», состоит из двух и более свинцовых пластин, отлитых в виде решеток; отверстия их замазывают тестом из окиси свинца (порошка свинцового глета PbO ярко-красного цвета) и воды. Для «формовки» электродов их погружают в раствор серной кислоты, подвергая действию тока, превращающего окись свинца в недоокисную соль серной кислоты Pb_2SO_4 (являю-

щуюся неустойчивым соединением). Чтобы зарядить аккумулятор, пластины присоединяют к противоположным полюсам источника тока. Происходит электролиз, причем Pb_2SO_4 на катоде восстанавливается водородом в губчатый (с сильно развитой поверхностью) металлический свинец, а на аноде кислородом превращается в пористый слой перекиси свинца Pb_2O_3 . После достаточно долгого пропускания тока мы будем иметь одну пластину чистого свинца, другую — покрытую перекисью свинца, а концентрацию серной кислоты в растворе — увеличившейся. При разрядке аккумулятора все процессы происходят в обратном направлении, возвращая в виде электрического тока энергию, затраченную при зарядке.

В основном эти процессы могут быть выражены следующей формулой:



При разрядке аккумулятора концентрация серной кислоты понижается в несколько раз. В связи с этим о степени разрядки нормально заправленного аккумулятора можно судить по удельному весу раствора серной кислоты в аккумуляторе. После зарядки (формовки током) отрицательные пластины, состоящие в основном из губчатого свинца, имеют светло-серый цвет, а положительные, насыщенные перекисью свинца, имеют темно-красный цвет.

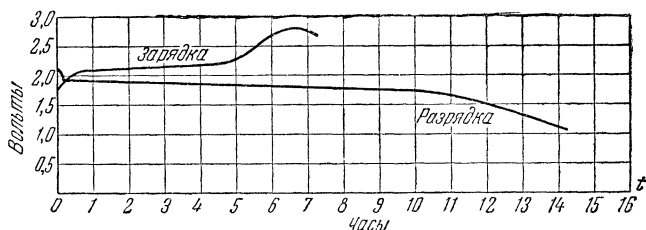


Рис. 149. Напряжение свинцового аккумулятора при разрядке и зарядке.

На рис. 149 приведены кривые, показывающие, как изменяется со временем напряжение, даваемое свинцовым аккумулятором при разрядке, и какое напряжение приходится подводить при его зарядке (зарядка ведется так, чтобы температура электролита не поднималась выше $40^{\circ}C$). К концу зарядки выделение на электродах пузырьков водорода и кислорода создает высокое поляризационное напряжение. Зарядку считают законченной, когда напряжение достигает приблизительно $2,6-2,7$ в. Разрядку следует производить, не превышая установленного для данного аккумулятора предельного тока (в несколько ампер), и следует прекращать, когда напряжение падает до $1,8$ в. Из рис. 149 можно заключить, что свин-

цовый аккумулятор отдает около 80% подведенной к нему электро-энергии.

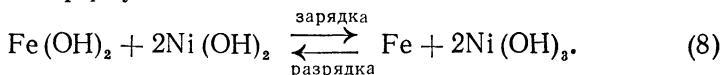
Внутреннее сопротивление заряженного, хорошо сформованного аккумулятора незначительно — сотые, даже тысячные доли ома. Но при разрядке, по мере образования на пластинах сернокислого свинца, имеющего плохую проводимость, внутреннее сопротивление аккумулятора возрастает.

Свинцовые аккумуляторы дают примерно 20 а-ч на каждый килограмм веса аккумулятора, что соответствует запасу электро-энергии на каждый килограмм веса аккумулятора около 35—40 вт-ч. Это означает, что аккумулятор отдает около 70 000 кулонов на каждый килограмм своего веса.

Емкость аккумуляторов сильно зависит от величины разрядного тока: она наибольшая при малом разрядном токе, уменьшается до 65% при разрядном токе 10 а и почти наполовину при токе 20 а. Емкость свинцовых аккумуляторов возрастает с повышением концентрации кислоты до некоторого предела; при дальнейшем увеличении концентрации кислоты емкость аккумуляторов начинает уменьшаться. Максимум емкости соответствует приблизительно той концентрации кислоты (около 30% при удельном весе 1,224), когда раствор имеет наибольшую электропроводность.

Химические процессы, вызываемые кислородом воздуха, уменьшают емкость аккумуляторов — со временем происходит *саморазрядка* аккумулятора. Даже лучшие аккумуляторы теряют в течение месяцев до половины своего заряда; емкость аккумуляторов обычного типа снижается от саморазрядки примерно на 1% в сутки. Саморазрядка свинцовых аккумуляторов чрезвычайно ускоряется при наличии в веществах электродов или раствора ничтожного количества примесей некоторых благородных металлов, в особенности платины: одна десятичная доля процента платины в веществе электродов может вызвать саморазрядку аккумулятора в течение двух часов. Поэтому при изготовлении электродов для свинцовых аккумуляторов производится самая тщательная очистка свинца. Примеси железа и других посторонних металлов в растворе не должны превышать 0,02%.

В *щелочных аккумуляторах* Эдисона действующей массой катода являлось порошкообразное железо, а анода — гидроокись никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В качестве электролита был применен 21%-ный раствор едкого кали (KOH). В этом случае процессы зарядки и разрядки определяются формулой



При разрядке железо окисляется, а перекись никеля частично восстанавливается; при зарядке аккумулятора находящиеся в железе окислы восстанавливаются и образуется вновь перекись

никеля, тогда как электролит остается неизменным. Зарядка состоит, по существу, в переносе кислорода в одном направлении, от железа к никелю, а разрядка — в обратном.

В настоящее время в щелочных аккумуляторах в качестве действующей массы отрицательных пластин вместо мелкозернистого железа применяют металлический кадмий с примесью окислов железа; для положительных пластин по-прежнему используют гидроокись никеля, смешанную для увеличения проводимости с графитом; электролитом служит раствор едкого кали или едкого натра (удельный вес раствора 1,2). Электроды щелочных аккумуляторов изготовляют в виде пакетов из стальной ленты с большим числом отверстий для прохода электролита к действующей массе, закладываемой в этот стальной пакет. При сборке пластины изолируют одну от другой эбонитовыми стержнями.

Кривые напряжения разрядки и зарядки щелочных аккумуляторов приведены на рис. 150. Среднее рабочее напряжение

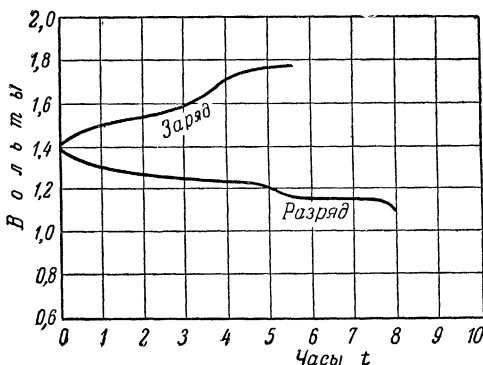


Рис. 150. Напряжение щелочного аккумулятора при разрядке и зарядке.

щелочных аккумуляторов значительно ниже, чем свинцовых, и составляет 1,2 в. Они дают около 15 а·ч на каждый килограмм веса аккумулятора. Коэффициент полезного действия у щелочных аккумуляторов меньше, чем у свинцовых. Преимуществом щелочных аккумуляторов являются их меньший вес, простота ухода за ними, а также то обстоятельство, что случайные непродолжительные замыкания не приносят им такого вреда, как свинцовым аккумуляторам. Саморазрядка нормально не превышает 15% в месяц.

§ 43. Свободная энергия гальванической цепи. Концентрационные элементы

Для выяснения энергетических соотношений, имеющих место в работающих гальванических элементах, рассмотрим еще раз элемент Даниэля. Теплота Q происходящей в нем реакции (§ 40)