

化學電池基礎概念

鄭華生

清華大學化學研究所

近年來國內國中理化和高中化學，以及部分國外初級化學的教材都以「鋅銅電池」代表化學電池，介紹化學能轉變為電能的機構，但是對化學電池的操作功能說明，却與電化學專門書籍有很大的差異。本文將很簡單的介紹有關化學電池的基礎概念供讀者們做參考。

一、電化學電池

各種型態的能都會互相轉變，例如化學反應會產生熱，而加熱物質會產生化學反應，此乃化學能和熱能互相轉變的現象。化學能和電能也會互相轉變，但只限於氧化還原反應，而且需要一種很特殊的裝置叫做電化學電池（electrochemical cell）才能夠進行。電化學電池是電能和化學能互相轉變的裝置，由兩支固態導體插入一電解質溶液所組成如圖1。假若氧化還原反應屬於自發反應，則將負載（load）連結於電化學電池，電化學電池會驅動氧化還原反應（化學能），而在負載得到電能。此種電化學電池稱為賈法尼電池（galvanic cell），亦稱伏打電池（voltaic cell）。但請注意，伏打發明的是電堆

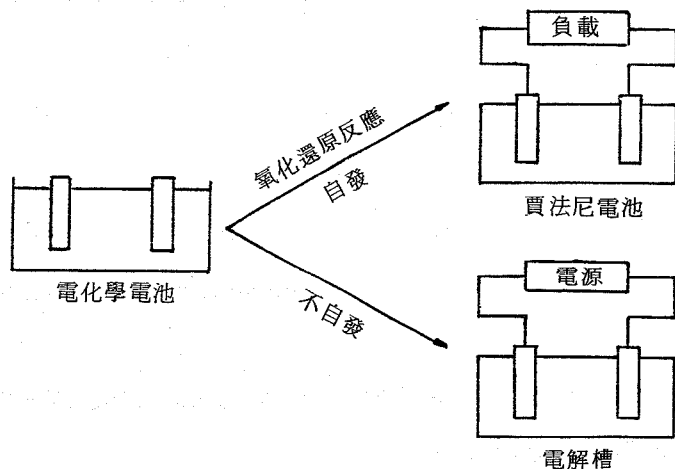
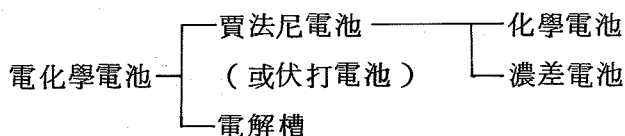


圖 1 電化學槽

(electric pile)，如國中理化課本圖 22-18 所示者，而其課文及實驗 22-3 所提及的「伏打電池」是“賈法尼（或伏打）電池”中的“化學電池”。假若氧化還原反應不會自發，則可將電源連結於電化學電池，使電能在電化學電池驅動氧化還原反應。此種電化學電池稱為電解槽(electrolytic cell)。

由上得知，同一電化學電池可以當做賈法尼（或伏打）電池，使化學能轉變為電能，也可以當做電解槽，使電能轉變為化學能。一燒杯中盛裝 10~15% 硫酸溶液，並插入兩支石墨棒，得一電化學電池。連結直流電源電解一段時間後，取走電源，改連結迷你玩具電動車，可以發現馬達會短暫的轉動。由本實驗可以具體的了解電化學槽的意義。

雖然賈法尼（伏打）電池名為「電池」，但是它並不能當做電源使用。在日常生活裏面，我們說的電池，指的是實用電池，專門用來提供電源。賈法尼電池是以熱力學的學術研究為目的，可再分為化學電池(chemical cell)和濃差電池(concentration cell)兩種。整理電化學電池的分類如下：



為方便起見，僅就化學電池簡介於下。

二、簡單電極

化學電池是以學術研究為目的，所以它的設計有不少限制，以便接近學術研究所要求的理想狀態，例如電極必須是一種簡單電極(simple electrode)。所謂的簡單電極就是在電極和溶液的界面僅產生一種半反應的電極，而產生兩種或兩種以上半反應的電極則稱為複電極(multiple electrode)。

銅放置於硫酸銅溶液的半電池，記號 $\text{Cu} / \text{CuSO}_4(\text{aq})$ ，其所牽涉到的半反應只有一種，而且是可逆的，



所以這電極或半電池是簡單電極。同理， $\text{Zn} / \text{ZnSO}_4(\text{aq})$ 也是一種簡單電極，因為它只有一種可逆的半反應：



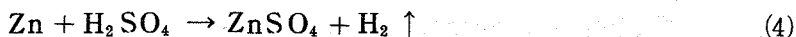
假若在某些條件下，銅極上析出銅，同時有氫氣產生，即是銅極上有兩個半反應發生：





這時的銅極就是多元電極。

假若將鋅放置於稀硫酸中，即是 $\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (dil.)，鋅會溶解，反應式表示如下：



上式又可分成兩種半反應：



由此可見 $\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (dil.) 是一種多元電極，因此不能用它來製造化學電池。

三、可逆電池

由兩種可逆的簡單電極可以製造一個可逆電池，而化學電池必須是可逆電池。可逆電池的電流方向被改變時，電極反應或電池反應會改變方向，但必須維持原來的平衡狀態。爲了要試驗化學電池的可逆性，只需在很短的時間內通過極微弱的電流，然後改變電流方向，假若兩次實驗的電極反應方向相反，則爲可逆電池。在本實驗中，電量 $it \rightarrow 0$ ，所以平衡物質的濃度變化幾乎等於零，實質上平衡狀態並沒有受到影響。

四、電化學電池的電流移動模式

電學定義電極的極性：電位較高的電極爲正極，電位較低的電極相對的爲負極。化學依照電極反應可分爲陽極和陰極：產生氧化反應的電極稱爲陽極；產生還原反應的電極稱爲陰極。在電極反應的學習當中，電極的電化學分類遠比電學分類來的重要。

假設將一個化學電池連接一負載使其放電，即是使電流流通。電流是電荷移動的結果，而電荷載體有電子和離子兩種。電子沿著金屬、石墨等的電極和導線，從負極移動至正極，電流則由正極沿著導線移動至負極，此種由電子的移動所產生的電流稱爲電子電流。電解質溶液中的導電由離子的移動所引起，帶正電荷的陽離子往陰極移動，帶負電荷的陰離子往陽極移動，而且兩種離子必須同時移動，此種由離子的移動所產生的電流稱爲離子電流。離子電流的移動方向與帶正電荷的陽離子的移動方向相同，在電解質溶液中由陽極往陰極的方向移動。

電子電流和離子電流的連接是在電極和溶液的界面產生電極反應，是電子和離子的電荷載體之間電荷轉移的結果。化學電池反應只在兩個電極 - 溶液界面產生，其他溶液部分並不產生反應，而且兩電極反應必同時產生，這是一大特色。電子僅在導體表面移

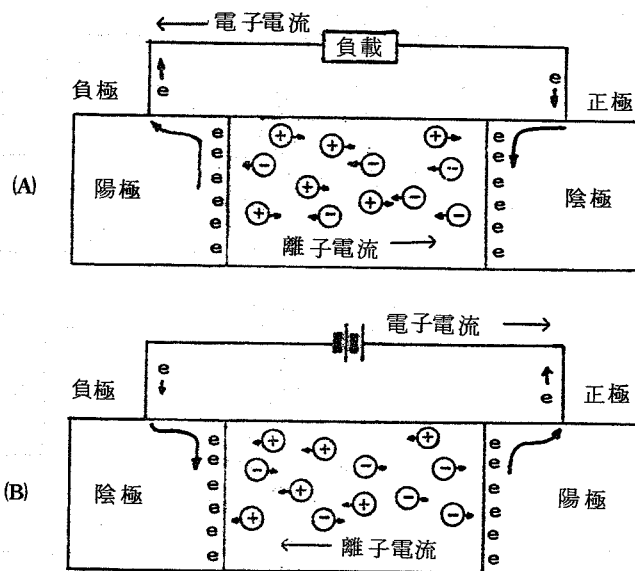


圖 2 賈法尼電池(A)和電解槽(B)的電流移動模式

動如圖 2 (A)所示，而電極反應是電極 - 溶液界面的電子和離子接觸並產生電荷轉移的結果：在陽極，化學物種被氧化，釋放出來的電子沿着導線移至陰極，使化學物種被還原。電解槽的導電方式類推，如圖 2 (B)。

五、丹尼爾電池

圖 2 (A)是單液型的化學電池，由於只有一種電解質溶液，所以應用較有限。常見的化學電池是雙液型，由兩個半電池組成，典型一例是丹尼爾 (J. F. Daniell) 於 1836 年發明的電池，由多孔性的陶器或隔膜隔開硫酸鋅和硫酸銅兩溶液，以防止混合，但必須能使電流通暢，各溶液中再插入鋅電極和銅電極，如圖 3。雖然丹尼爾電池，因自我放電而缺乏實用價值，但在電化學教學上的價值却很高，經常引用它做為教學工具，進行思考實驗，讓學生了解基礎原理。

當電路中的電鍵未連結 (即 OFF 狀態) 時為開路 (open circuit)，電流不流通，即是 $i = 0$ ，丹尼爾電池在平衡狀態：



假若電路中的電鍵放在 ON 的狀態時為閉路 (closed circuit)，氧化還原反應立即自發，



電流會流通，平衡被打破。兩個電極反應是：

- (1) 在陽極鋅被氧化，

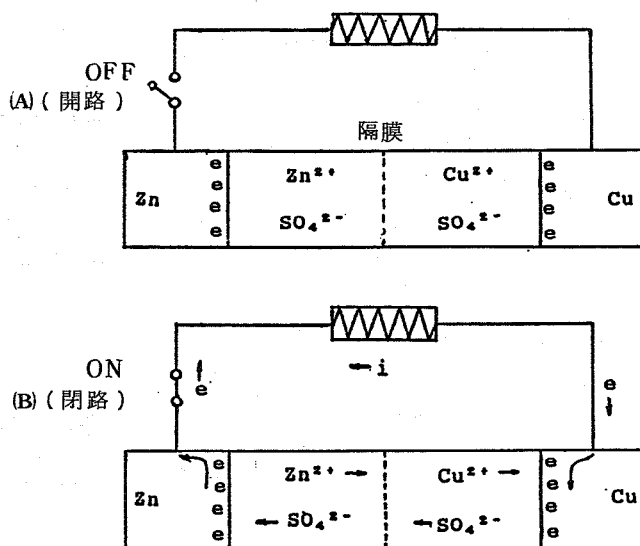


圖 3 丹尼爾電池



Zn^{2+} 離子進入溶液中往陰極方向移動，而電子沿著電子導體到達陰極。

(2) 在陰極 Cu^{2+} 被還原，



由於陽極氧化反應和陰極還原反應是同時進行的，鋅被氧化時，必有當量的銅離子被還原，而硫酸根離子很安定，不參與反應。

陽極有帶負電荷的電子而為負極；相對的，陰極的極性為正極。在電子導體中，電子和電流的移動方向相反，電子由負極往正極移動，電流則由正極往負極移動。在離子導體，即是在溶液中，陽離子由陽極往陰極的方向移動，陰離子由陰極往陽極的方向移動，電流的方向和陽離子的移動方向相同。

六、鹽 橋

化學電池的電壓是在保持平衡狀態的條件之下測得的，故稱平衡電壓，亦稱可逆電壓，其大小表示電路中各種電位差的代數和，而電位差是在不同相的接合部分產生的，所以這些電位差稱為接合電位 (junction potential)。電路中，固體 - 固體接觸部分、液體 - 液體界面和固體 - 液體界面都會產生接合電位，其中固 - 固接合電位不受電極反應的影響，不必深入研討，有興趣者請參考電磁學書籍。另外，化學電池有電阻，但是 $i \approx 0$ ，所以 iR 降也不必考慮。

爲要了解鹽橋的功能或目的，我們必須再強調：化學電池是在保持平衡狀態之下操作的，即是電流不流通，離子不移動。（按：學術研究時，實際測量化學電池電壓所通的電流很微弱，只不過 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ 安培的程度，而每次通電的時間 $t < 0.1$ 秒，可說近似開路狀態。）假設(1) A^+ 的移動速率 (mobility; 在 1 伏特 / 公分電場的離子之速度) 比 B^- 大，(2) 用無限薄的隔膜隔開濃度各爲 C_1 和 C_2 ($C_1 > C_2$) 的兩個 AB 溶液，(3) 隔膜被取走時，兩溶液保持原狀，不產生混合攪亂的現象。現在我們要討論的是直接和隔膜表面接觸的 A^+ 和 B^- ，其他地方的 A^+ 和 B^- 對接合電位沒有影響，因此不必考慮。當隔膜被取走時，兩溶液互相接觸形成一界面， C_1 的 A^+ 和 B^- 有向往低濃度溶液 C_2 擴散的趨勢，由於兩離子的移動速率不相同，所以移動速率較大的 A^+ 越過界面進入 C_2 時， B^- 還落後在 C_1 ，由於二者會立即到達平衡，其結果是 A^+ 和 B^- 在界面的兩側對立，形成電雙層 (electric double layer)，如圖 4，界面的低濃度 (C_2) 一側的電位高於高濃度 (C_1) 的一側。這就是液 - 液接合電位的原因。

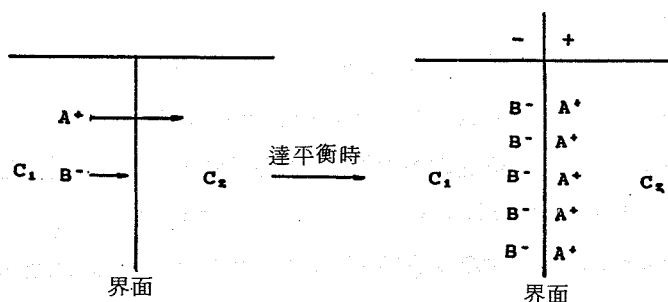


圖 4 液 - 液接合電位

液 - 液接合電位可達數十毫伏特，超出精密實驗的誤差範圍 (± 1 毫伏特) 甚多，故必須設法減低。最好的方法是使用單液型的化學電池，但由於太多的化學電池都採用雙液型，所以電化學家就設計數種方法來減低接合電位至誤差範圍以內，而鹽橋便是其中之一。鹽橋的目的是要減少液 - 液接合電位，而液 - 液接合電位是因陽離子和陰離子的移動速率相異所導致，所以應該選擇陽離子和陰離子的移動速率相同的電解質來做鹽橋並連絡兩個半電池。符合這一種條件的電解質有 KCl 、 KNO_3 、 NH_4NO_3 、 K_2SO_4 、 NH_4Cl 等，其中最常用的是 KCl 。

另外一個問題是：化學電池必須是一種可逆電池，那麼圖 3 使用隔膜的丹尼爾電池是否符合這一條件？可由圖 5 來解釋：當電流的方向改變時，越過隔膜的離子不相同，所以它並不是可逆電池。爲要保持化學電池的可逆性，通常將鹽橋電解質的濃度提高至

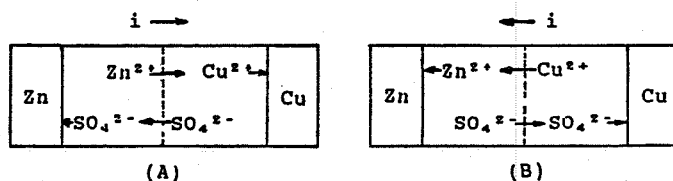


圖 5 不可逆電池

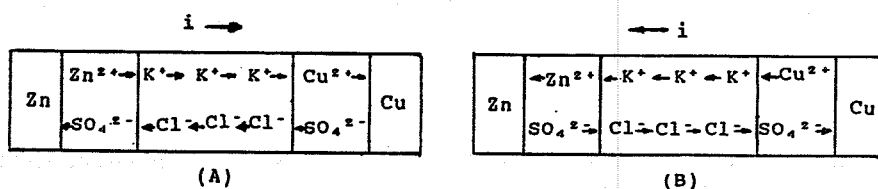


圖 6 鹽橋維持化學電池的可逆性

半電池溶液的十倍以上，其原理如下：假設一溶液含有 AB 和 CD 兩種電解質，濃度比例 30:1，當通 i 安培電流時，AB 帶 $0.97i$ 安培（97% 的電流），CD 只帶 $0.03i$ 安培（3%）的電流，即是高濃度的電解質帶大部分的電流。同理，在丹尼爾電池的兩個半電池中，Zn²⁺ 和 SO₄²⁻ 以及 Cu²⁺ 和 SO₄²⁻ 的移動帶全部電流，但鹽橋中則由高濃度的電解質，如 K⁺ 和 Cl⁻ 帶絕大部分的電流，所以進入鹽橋的目標離子的數目微乎其微，可以忽視，因而保持可逆性，如圖 6 所示。鹽橋的製作方法：先配製飽和溶液（例如 KCl），添加約 3% 重量的洋菜，加熱溶解，裝入 U 字型管，冷卻得膠凍體，即可應用。

總之，化學電池使用鹽橋的目的是：(1) 連絡兩個半電池溶液，(2) 減低液 - 液接合電位，(3) 保持可逆性。鹽橋抑制氧化還原反應的進行，以配合學術研究實驗的高精度而設計的，因此化學電池並不是實用電池。假若實驗精度較差，如國高中的實驗就不必那麼講究，只要能夠「連絡兩個半電池溶液」即可，例如：用一張紙盛裝一半電池，然後置入於另一半電池，氧化還原反應不受影響，能提供較大的電流，而屬於一種「電池」。國內的國高中課本和不少國外的初級化學書籍都介紹「鹽橋的目的是要溶液的電中性」，是多餘的，因為電解質溶液的正電荷濃度和負電荷濃度必相同，即是本來就是電中性的。通電流時，陽離子和陰離子必同時往相反方向移動；只有陽離子移動，陰離子不移動的情形是不可能的，反之亦然。以 KCl 鹽橋為例，其情況如圖 7（為簡單起見只

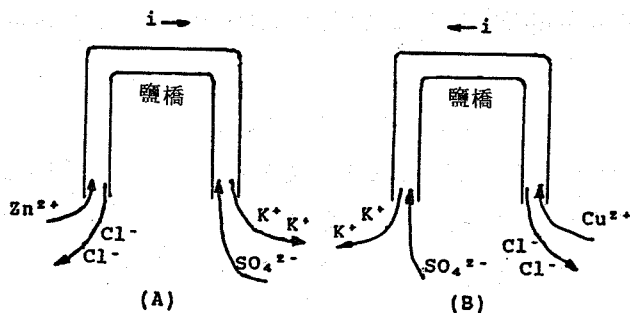


圖 7 鹽橋 - 半電池界面離子移動模式

畫鹽橋部分)，當 Cl^- 從陽極室的鹽橋跑出來時，必有當量的 Zn^{2+} 進入鹽橋內，同時在陰極室有當量的 K^+ 出來，並有當量的 SO_4^{2-} 進入（圖 7 (A)），電流方向改變時的情況類推，如圖 7 (B)。這一種情況是必然性的，所以鹽橋的目的並不是要保持電中性。

從圖 7 得知，鹽橋有某些程度的不可逆性，但由於鹽橋內的電流是由高濃度的 K^+ 和 Cl^- 負擔，所以溶液和鹽橋端口界面的離子的進出可以忽視，因而實質上可以保持可逆性。（註：國高中教材將丹尼爾電池稱為鋅銅電池，會不會使人聯想到參與氧化還原反應的離子本身帶電流的實用電池？值得商榷。）

七、標準還原電位

固 - 液接合電位就是電極電位，以標準氫電極為基準測得各種半電池的電極電位。依照 1953 年國際純粹及應用化學聯盟（IUPAC）的規定，所有的半反應式都必須統一使用還原方向，如：



假若不按照規定，將半反應式寫成氧化方向，如 $\text{M} \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + ne$ 就是錯誤的，情況好比說不按照規則進行球賽就是犯規一樣。

由於所有的半反應都統一寫成還原方向，因此，電極電位又稱還原電位，可用能士特公式（Nernst equation）求得。例如式(11)的還原電位 E ：

$$E = E^\circ - \frac{0.05916}{n} \log \frac{1}{(\text{M}^{n+})} \quad (12)$$

上式中， (M^{n+}) 表示金屬離子 M^{n+} 的活性 (activity)，其與莫耳濃度 $[M^{n+}]$ 的關係是

$$(M^{n+}) = [M^{n+}] \gamma \quad (13)$$

γ 表示活性係數 (activity coefficient)。由公式(12)得知， E 和 $\log (M^{n+})$ 之間有直線關係，其能士特斜率為 $0.05916/n$ ，而 E° 是 M^{n+} 和其他共存電解質的活性皆為1時的電位，稱為標準電極電位或標準還原電位。

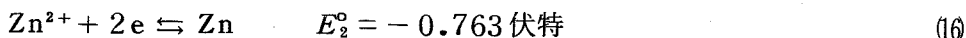
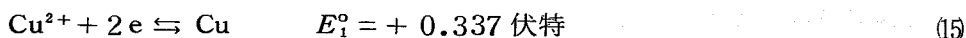
電極電位 E 和濃度對數 $\log [M^{n+}]$ 之間並沒有直線關係，此乃因活性隨濃度改變之故，如公式(13)。因此， E° 並不是濃度1 M時的電極電位。 M^{n+} 以及其他共存電解質的濃度皆為1 M時的電位稱為式電位 (formal potential)，這是 Swift 於1939年建議使用者，可以避免將濃度換算活性的繁瑣過程。但是各種電解質的活性都不相同，使得式電位因電解質之不同而有不同值：例如 $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ 的 $E^\circ = 0.771$ 伏特為一定值，但在1 M的鹽酸、過氯酸、硫酸中的式電位各為0.700、0.732、0.68伏特，並非定值，所以式電位的應用極有限。

八、化學電池電壓之計算

在液-液接合電位和 iR 降都可以忽視不計的條件之下，化學電池電壓 E_{cell} 代表陰極電位 E_c 和陽極電位 E_a 的差值，乃因 $E_c > E_a$ 之故：

$$E_{cell} = E_c - E_a \quad (14)$$

例如，丹尼爾電池的兩個半電池的標準還原電位，



銅離子的還原電位比鋅離子的還原電位高表示：

(1) 銅極是正極，相對的鋅極是負極，

(2) 銅離子比鋅離子較容易被還原為金屬，所以自發反應是銅離子被還原，鋅被氧化；銅極是陰極，鋅極是陽極 (參見式7、8、9)。

丹尼爾電池的電壓 E_{cell}° ：

$$\begin{aligned} E_{cell}^\circ &= E_c - E_a \\ &= E_1^\circ - E_2^\circ \\ &= 0.337 - (-0.763) \\ &= 1.100 \text{ 伏特} \end{aligned} \quad (17)$$

按照還原電位的大小畫圖（如圖 8）來計算化學電池電壓就不會有錯誤。

化學電池電壓的計算方法很簡單，如上述。但，國內外常見的計算方法如，



$$E_{\text{cell}}^\circ = E_1^\circ + E_{\text{ox}}^\circ = 1.100 \text{ 伏特}$$

雖然其結果與式(17)一致，但是計算或思考過程並不正確，只能說是一種巧合而已。這一種計算過程的錯誤如下：①鋅的半反應寫成氧化方向，違反規則，② E_{ox}° 稱為標準氧化電位，與標準還原電位 E° 有 $E^\circ = -E_{\text{ox}}^\circ$ 的關係，但這不能代表它是正確的，因為它沒有按照規定統一使用標準還原電位之故，③同一個計算過程中，採用兩種不同的標準，即是還原電位和氧化電位，就無法直接從電極電位的數值來判斷兩電極的相對大小和極性，④將由不同標準所得的電極電位相加為電池電壓，不合理。

科學家談論的絕大多數的物理量大小都是相對值（例如原子量），所以物理量，包括電極電位的測量或計算都必須遵守規則進行，不可任意改變。至於為什麼不統一採用氧化電位呢？這一個問題超過本文的目的，有興趣者可參考電化學方面的專門書籍。

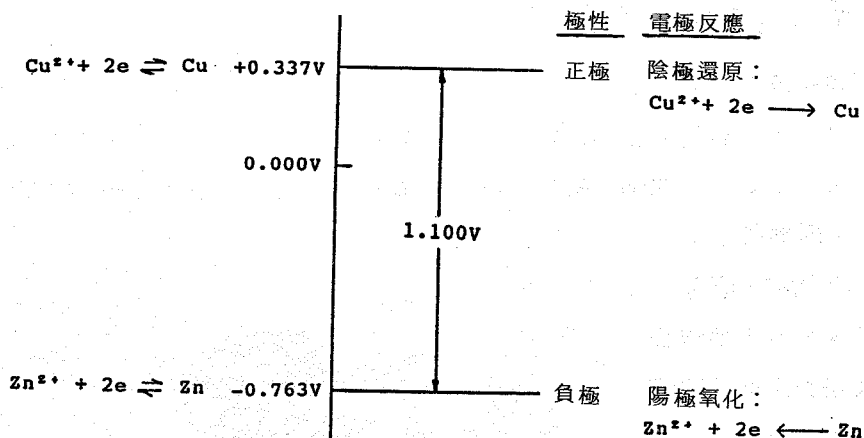


圖 8 化學電池電壓計算方法