

電 化 學 (簡介電池)

鄭華生

國立清華大學化學系

國立清華大學自從兩年前開始辦理科學資優學生的充實學習活動。本文為鄭華生教授為這些學生所準備的教材，鄭教授在短時間內很生動的介紹有關電化學的概念。值得推薦的是鄭教授在上課後對整個教學過程做自我評鑑外，並以問卷方式做客觀的評鑑，相信可供各位教師教學時極好的範例。

編輯室

一、化學能和電能

自然界裏除了物質以外，還有能——做功的能力，有電能、機械能、位能、光能、熱能、核能、化學能……等等各種型態的能。這些能可以互變，但是它們的總量是一定不變的。電化學是學習電能和化學能互變的一化學部門，是學習利用電能產生出來的化學反應以及學習產生電能的化學反應的部門。

化學能是為結合各種原子（得物質分子）而儲存在物質裏面的一種能，隨化學反應可變換為熱能、光能、電能等等。這些能又會變換為化學能。燒煤得高溫（化學能變為熱能），加熱水得蒸汽推動輪機（熱能變為機械能），再推動發電機發電（機械能變為電能），就是火力發電的過程。〔發電的方法還有那些？它們的能變換狀況如何？〕電解水得氫和氧是電能變為化學能的一例。

二、電池的發明

電學的起步比光學、力學、化學等較遲——大約在 130 年前才開始有了系統研究，最大原因是缺乏適當的電源（或發電的方法）。

C.F Dufay (1733) 歸納摩擦不同物質所得的摩擦電（靜電）有兩種。避雷針的

發明者 B. Franklin 把它們叫做正電和負電。符號相同的電互相排斥，符號相異的電互相吸引。J.C. Wilcke (1756) 歸納得電壓系列：

(+) 玻璃 棉 木材 漆 金屬 樹脂 絹 硫 (-) (1)

摩擦系列前面物質和後面物質，前者會帶正電，後者會帶負電。

L. Galvani (1770) 發現放置於發電器旁邊的解剖過的青蛙會抽筋，繼續研究發現連結各插在脊髓和腳的兩根不同金屬時，青蛙也會抽筋。當時還不知道抽筋的原因是生物電或是不同金屬所引起的。

A. Volta 經過各種實驗說明這現象是電流通兩根不同金屬的結果。Volta (1797) 利用檢電器做接觸電實驗(圖1)得電壓系列：

(+) Zn Pb Sn Fe Cu Ag Au C (-) (2)

當系列前面的物質和後面的物質接觸，前者帶正電，後者帶負電，同時歸納得 Volta 定律：金屬 A 和 D 之間的電壓，在中間夾住任何物質都是一樣(不管 B, C, ……等的種類)，A 和另一 A 間夾住任何金屬都不會有電流的流通(圖2)。電流從正電壓的金屬跑到負電壓的金屬。



圖1 檢電器

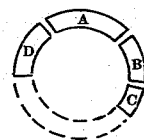


圖2 Volta 環

Volta 定律只對乾燥金屬才成立，假若有水分存在，Volta 定律不成立。譬如把金屬片和濕紙或木塊接觸後分開可得電壓，但這電壓並不是從 Volta 定律所預測的。這種事實導致電池的發明。〔古人常用舌頭嚐金條或硬幣的味道來判斷真假，為什麼？參考第四節。〕

於是 Volta (1800) 發明電堆 (pile ; 串聯的多數電池) , 把數十塊銀片和錫片交互排列, 中間放置鹽水或用鹼溶液潤濕的布片, 兩手同時碰觸最上面和最下面兩片金屬便感覺到電, 同樣把銀片和錫片交互連結放滿鹽水的盆, 同樣檢驗得出電的產生。Ritter (1805) 用鐵線直接把電堆兩極連結, 終於很成功地把鐵線赤熱。

三、實用電池

圖 3 是 Volta 所製造的電池——把鋅和銅浸入稀酸溶液所得——是在 19. 世紀前半期唯一的電流源。壽命短是它的缺點。電流通過電池時, 從溶液析出在電極上面的金屬又會溶解進入溶液, 或電解質溶液濃度改變, 使之產生相反方向的電壓 (極化作用) 而縮短壽命。為要延長壽命必得加入滅極劑 (消滅極化作用的試劑) 。

滅極劑有氣、液、固三態。Daniel (1836) 發明使用硫酸銅溶液當做滅極劑的電池, 把鋅和銅各浸入硫酸鋅 (負極) 和硫酸銅 (正極) , 二極用適當的隔膜隔開二液以免混合 (但容許電流通過) , 用記號



表之, 其模式圖見圖 4 。

最常見的實用電池是乾電池 (Gassner ; 1888) 和鉛蓄電池 (我國俗稱電瓶 ; Plante ; 1882) 。〔其他還有什麼樣的小型實用電池? 你認為那些條件是實用電池必備的? 〕

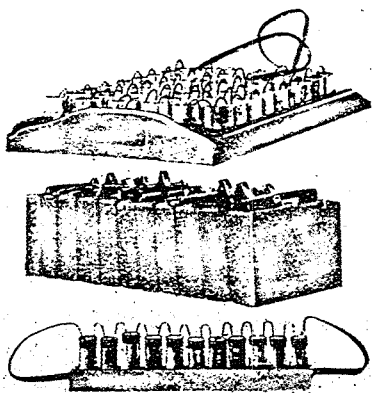


圖 3 Volta 電池

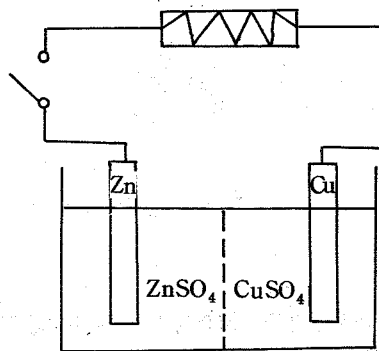


圖 4 Daniel 電池

四、電化學系列及電池電壓

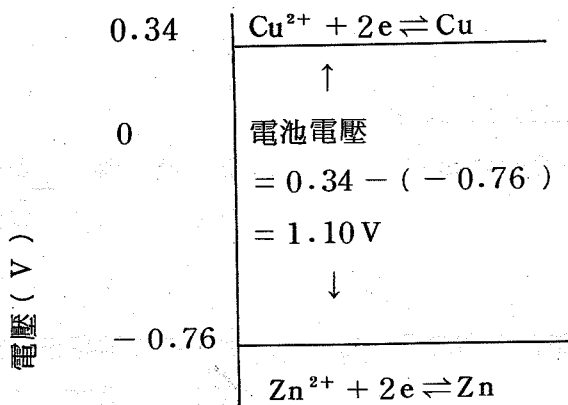
各種金屬有各自的電位，同樣溶液也有電位，把金屬浸入溶液，在界面有電位差，就是電極（或半電池）電位（或電壓）；

$$E_{\text{電極}} = E_{\text{金屬}} - E_{\text{溶液}} \quad (4)$$

電池記號(3)中，斜線“/”表示固體和液體的界面，有界面電壓。依照電極電位大小順序排列得電化學系列（或標準電極（或還原）電位表），如表1。

溶液和溶液之間也有界面電位差（記號(3)中雙斜線“//”表示隔膜，二液在此接觸），但是都設法把它減少到可以忽略的程度。

於是電池電壓是二電極電壓之差。Daniel電池的電壓（不連結二極時的開路電壓； $i = 0$ ）是1.10V：



如果用導線把二電極接在負荷（圖4，閉路； $i > 0$ ），自發電化學反應開始。自發反應的方向是：在電化系列上面的 Cu^{2+} 比在下面的 Zn^{2+} 較容易向對方奪取電子，即是 Cu^{2+} 比 Zn^{2+} 較容易被還原。還原 Cu^{2+} 所需的電子必由 Zn 供給，Zn 被氧化，依照定義，產生氧化反應（ $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ ）的電極和產生還原反應（ $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ ）的電極各稱陽極和陰極。

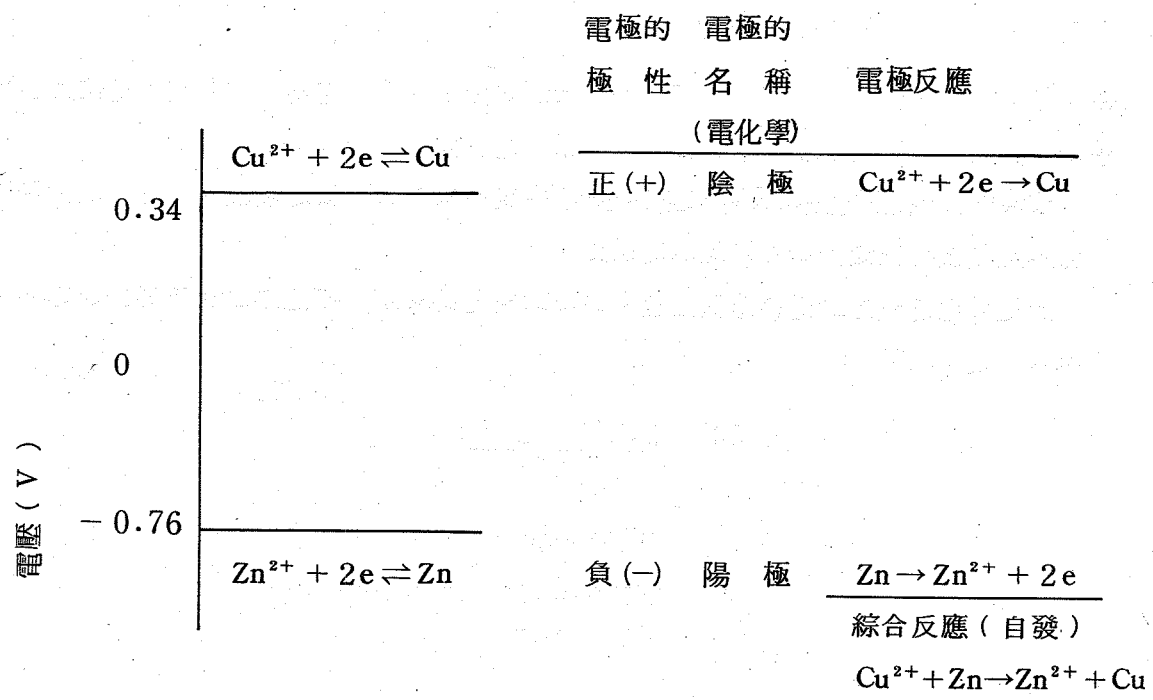
陰極反應（還原）： $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$

陽極反應（氧化）： $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$

綜合反應（自發）： $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

五、電極的極性和陽、陰極的關係

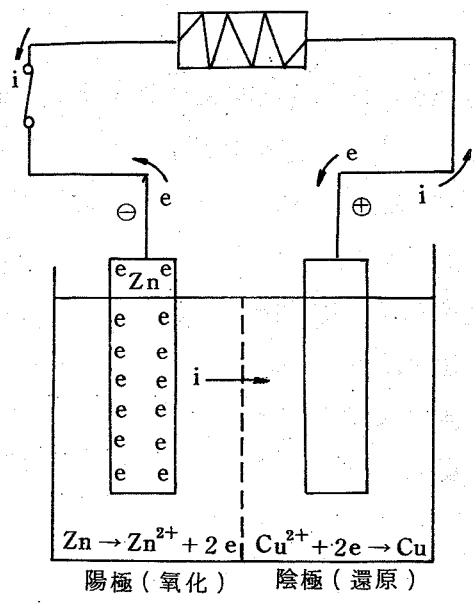
銅極電位比鋅極電位高，故銅極是正極，鋅極是負極，但是依定義，它們各是陰極和陽極。



初學電化學應重視陽極（氧化）和陰極（還原）之別，不必拘泥正負極性。

六、電池的導電方式

- 電流：從正極⊕往負極⊖移動，過過溶液往正極⊕移動
- 電子：從負極⊖往正極⊕移動（註：電子在正極表面和 Cu^{2+} 產生還原反應而不通過溶液）



七、放 電

從實用電池取出電加以使用的操作稱放電。當電流通，因為消耗滅極劑（濃度改變），電池電壓逐漸降低，最後不能再供應電流。這就是電池有一定壽命的原因。〔為什麼不能用電線直接連結電池的正負極？〕實用電池的絕緣不良導致自然放電，縮短壽命。〔有時新買的電池用不多久就沒有電，為什麼？〕

八、參考資料(1)

十八世紀摩擦發電器在富裕的貴族賈商間非常流行，發電器也愈來愈見規模。他們在玩樂之間也發現了很多重要的現象，用發電器發出火花點燃蠟燭、酒精、乙醚，甚至火藥等等。圖5是1744年波蘭第一港市Danzig（Gdańsk）的市長用發電器（非常大！）燃燒酒精的情況。摩擦裝置仍然用手，所得的電收集在用絹絲（綁在C，D）絕緣的金屬管A B，人物站在瀝青絕緣體上。從拿在右手的軍刀尖端發出火花點燃女傭手捧著的柄杓內酒精。

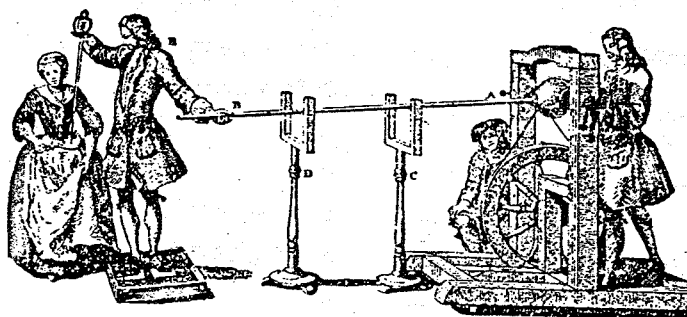


圖 5

九、參考資料(2)——電化學工業概況

電解工業

電 池

金屬腐蝕，防腐

水溶液電解

陰極現象 電鍍，電鑄，精製，提煉

陽極現象 陽極氧化，電解研磨，電解腐蝕

電解製造 電解鹼，水電解，化合物製造

有機電解

界面電解

熔鹽電解

電泳（塗裝），電滲透，電解透析，離子交換，交換膜電解

輕金屬，氟

電熱工業

無機製造

電子工業

放電化學

光化學，螢光現象

半導體，電容器，整流現象

表 1 電化學系列

Half-Reaction	E°, V	Half-Reaction	E°, V
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.776	$I_2(aq) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.620°
$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} Cl_2(g) + H_2O$	1.63	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu(s)$	0.521
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu(s)$	0.337
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2} Cl_2(g) + 3H_2O$	1.47	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.154
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.455	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0.153
$Cl_2(g) + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.359	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2(g)$	0.000
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb(s)$	- 0.126
$O_2(g) + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn(s)$	- 0.136
$Br_2(aq) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.087	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni(s)$	- 0.250
$Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd(s)$	0.987	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co(s)$	- 0.277
$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0.94	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd(s)$	- 0.403
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.920	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	- 0.41
$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg(l)$	0.854	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe(s)$	- 0.440
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag(s)$	0.799	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr(s)$	- 0.74
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg(l)$	0.789	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn(s)$	- 0.763
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.771	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al(s)$	- 1.66
$O_2(g) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0.682	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg(s)$	- 2.37
		$Na^+ + e \rightleftharpoons Na(s)$	- 2.714
		$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca(s)$	- 2.87
		$K^+ + e \rightleftharpoons K(s)$	- 2.925
		$Li^+ + e \rightleftharpoons Li(s)$	- 3.045

「電化學」課後自評

鄭華生

- 目的：①介紹電池發展史並建立電極電位的概念（明的）
②（暗的）問題的發現→現象的解釋→理論處理→廣範應用的過程。

效果：很差（如附問卷統計表…… $\frac{45}{82}$ 的同學表示不太清楚。

$\frac{37}{82}$ 的同學表示“可以完全瞭解”……可能高估了一點。

課後質疑：集中在溶液中的導電方式……節外生枝又誤導方向。

感想：電化學本身範圍很廣（分成 ionics and electrodictics），在 80 分鐘沒辦法簡介概況（對初學者而言），對高中生，內容、對象必有選擇，大概實用電池和電解是較適當的。電極電位（電位學系列）很難懂（如問卷統計），還是避免不提為妙。

回卷（化學）統計 [1/13 電化學部分]

☒ 1. 你今天上課以前

- ① 已經把講義詳細看過
② 大略讀過
③ 知道要講什麼，但沒看
④ 還沒翻過講義
⑤ 其他

人 數	
正正正正丁	22
正正正正正正正正正下	48
正丁	9
下	3
	0
計 82	

☒ 2. 對於今天上課的內容，你

- ① 可以完全了解
② 還有一些不太清楚
③ 聽不太懂，疑問多
④ 幾乎完全聽不懂
⑤ 其他

正正正正正正正丁	37
正正正正正正正正	40
下	3
	0
丁	2
計 82	

☒ 1. 2 細節狀況

1	2	人 數	範 例
①	①	正正下 13	⇒上課前已經把講義詳細看過，上課內容可以完全了解
①	②	正下 8	
①	⑤	— 1	
②	①	正正正正 19	
②	②	正正正正正— 26	
②	③	下 2	
②	⑤	— 1	
③	①	下 2	
③	②	正— 6	
③	③	— 1	
④	①	— 1	
④	②	下 2	
計 82			

◎ 詞語淺釋 ◎

軟 體

什麼是軟體、硬體，許多人仍只有模糊的概念。

電腦硬體，是我們看得見的電腦的機械、電子部分，包括主機（又叫中央處理機）週邊設備和記憶體。

週邊設備又包括有顯像機、列表機、磁碟機、磁帶機等。這些都屬於硬體。

負責控制硬體，下達命令，執行你所需要的功能的「工具」或「媒介」，就是軟體。

電腦的軟體事實上是「程式」，由一大堆「敘述」所組成。這些敘述只有電腦或受過程式訓練的人看得懂。電腦公司在生產電腦的同時，也生產操縱這型電腦的基本程式，稱「系統軟體」；以系統軟體為基礎，使用的人或程式專家可以根據各自的需要，再設計特別的程式，稱「應用軟體」。

編 輯 室