



# 電池及電化學工



## 增訂版附言

本書總輯原名“最新化學工業大全”，是我館於1935年冬，根據日本新光社1933年版“最新化學工業大系 全書”，約國內專家譯出，在一年半內陸續出版的。全書共十五冊，凡五十八篇，約六百萬字，包括化學工業應有的各部門，材料豐富，論述精審，在當時是一部介紹化工新技術的較大出版物，成為國內化學工業界的重要參考書。全書出齊以後，初版不久售完，其後曾重印四次，銷行很廣。但本書自從出版迄今，已歷十五六年，這一期間，化工方面不絕有新的發明和進步，所以必須加以增訂。查日文原書曾於1938年改訂一次，復於1943至44年間徹底修訂，加入了不少新材料。全書除第六、第十、第十五三冊，未見修訂外，其餘十二冊，都用“三訂增補版”的名稱發行。這“三訂增補版”自從出書以來，也有了六七年之久，未及將第二次世界大戰期間以及戰後的新材料列入，在今天看來，仍不能稱為最新，然供作我國工業家及化工技術人員參考，實際上有其相當的價值。茲因我館舊譯本早已全部售缺，國內還有不少讀者需求這書，為配合國家經濟建設高潮的來到，實有再出增訂版的必要。故自本年初起，即根據日文原書“三訂增補版”各冊及1938年改訂版第六、第十、第十五三冊，重行補譯修訂，稱為“增訂化學工業大全”；並為便利讀者購買起見，特將全書所含各篇，按照化學工業一般分類方法，另作適宜的配合，分成三十四冊，各冊均以主要內容的篇名為書名，陸續出版，以便選購。全書計畫編訂，由鄒尚熊先生主持，補譯校修，由張聲、呂克明兩先生擔任，閱稿整理，由舒重則先生負責。

商務印書館 1951年12月

## 增訂化學工業大全分冊總目

1. 化學工業概論 (附工廠測定及操作自動化)
2. 化學工程學
3. 無機酸工業
4. 食鹽及鹼工業
5. 化學工業原料
6. 氮固定工業及肥料工業
7. 氣體工業及冷凍冷藏工業
8. 電池及電化學工業
9. 煤及煤氣工業 (附燃料概論、煤之低溫乾餾工業、煤渣工業)
10. 石油及頁岩油工業 (附土瀝青工業)
11. 人造液體燃料工業 (附木材乾餾工業、酸性白土及活性炭)
12. 金屬冶煉及合金工業
13. 陶瓷及耐火物料工業
14. 玻璃及搪瓷工業
15. 水泥工業
16. 炸藥工業
17. 染料及染色工業
18. 油脂工業 (附硬化油工業)
19. 肥皂及甘油工業 (附脂肪酸及蠟燭工業)
20. 顏料及塗料工業 (附樹脂及漆、油氈及油布)
21. 糖及澱粉工業
22. 釀造工業 (附清涼飲料工業)
23. 食物滋養品及調味品工業
24. 橡膠工業
25. 皮革工業
26. 天然纖維及人造纖維工業
27. 塑料工業 (附照相材料工業)
28. 造紙工業 (附墨水工業)
29. 香料及香粧品工業
30. 藥物工業
31. 化學熱力學
32. 應用膠體化學
33. 分光化學及應用X射線化學
34. 接觸反應

# 目 次

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 第一章 電池總說                  | 1  |
| 第一節 電池之用途                 | 1  |
| 第二節 電池之構造                 | 2  |
| 1. 陽極及陰極之性質               | 2  |
| 2. 起電變化之本質                | 2  |
| 3. 電池之機構                  | 3  |
| 第三節 可利用於構成電池時之各種物理的及化學的變化 | 4  |
| 1. 氣體壓力之平均或兩種氣體之混合        | 4  |
| 2. 濃度之平均                  | 5  |
| 3. 不穩定狀態之穩定化              | 5  |
| 4. 兩種金屬之離子化傾向之差異          | 6  |
| 5. 兩種物質之化合                | 6  |
| 6. 各種化學變化                 | 6  |
| 第四節 電勢與自由能之關係             | 7  |
| 第五節 電勢與化學反應熱之關係           | 10 |
| 1. 湯姆遜氏式                  | 10 |
| 2. 吉布赫爾姆霍斯氏式及電勢之溫度係數      | 11 |
| 3. 電池內之吸熱及發熱              | 12 |
| 第六節 各種活性物質之電位及容量          | 13 |
| 1. 陽極活性物質之電位              | 13 |
| 2. 陰極活性物質之電位              | 15 |
| 3. 容量之限度                  | 16 |
| 第七節 實用電池之各重要條件及實用電池之種類    | 17 |
| 1. 陽極陰極之配合                | 17 |

|                        |           |
|------------------------|-----------|
| 2. 實用上各重要條件            | 18        |
| 3. 電壓之維持               | 19        |
| 4. 自己放電                | 20        |
| 5. 內電阻                 | 20        |
| 6. 各種實用電池              | 21        |
| <b>第二章 各種溼式電池</b>      | <b>23</b> |
| <b>第一節 硫酸銅電池</b>       | <b>23</b> |
| <b>第二節 氧化銅鹼性電池</b>     | <b>21</b> |
| <b>第三節 鎳標準電池</b>       | <b>28</b> |
| <b>第三章 乾電池</b>         | <b>31</b> |
| <b>第一節 概說</b>          | <b>31</b> |
| <b>第二節 乾電池所用之二氧化錳</b>  | <b>32</b> |
| 1. 必需之性質               | 32        |
| 2. 天然產二氧化錳之種類          | 33        |
| 3. 二氧化錳之電位             | 34        |
| 4. 人造及加工之二氧化錳          | 36        |
| 5. 他種之陽極劑              | 37        |
| <b>第三節 乾電池之構造及所用材料</b> | <b>37</b> |
| 1. 構造                  | 37        |
| 2. 錳                   | 38        |
| 3. 石墨粉及石墨二氧化錳粒配合物      | 39        |
| 4. 電解液之成分              | 42        |
| <b>第四節 乾電池之放電特性</b>    | <b>43</b> |
| 1. 放電時之變化概要            | 43        |
| 2. 乾電池之壽命與配合劑之量之基礎的關係  | 45        |
| 3. 無線電用之 B 電池          | 46        |
| 4. 無線電用之 A 電池          | 47        |
| 5. 一般定電流連續放電時          | 48        |
| 6. 一定電流間歇的放電時          | 49        |

|                     |    |
|---------------------|----|
| 7. 間歇的放電時其休憩時間之分配   | 51 |
| 第四章 燃料電池及利用氣體之電池    | 53 |
| 第一節 利用空氣中之氧之電池      | 53 |
| 第二節 燃料電池            | 55 |
| 第五章 鉛極蓄電池           | 60 |
| 第一節 概論              | 60 |
| 第二節 電極板之構造及其製造      | 62 |
| 1. 普郎特式陽極板          | 62 |
| 2. 充填式極板之基板         | 64 |
| 3. 糊料之成分塗布及化成       | 66 |
| 第三節 蓄電池之構造          | 68 |
| 1. 鉛極蓄電池之構造概略       | 68 |
| 2. 不純物之影響           | 68 |
| 3. 電解液              | 69 |
| 4. 隔離板              | 69 |
| 第四節 放電特性容量及效率       | 71 |
| 1. 電路開放時之電勢         | 71 |
| 2. 充電放電時之變化         | 73 |
| 3. 容積               | 75 |
| 4. 效率及重量            | 78 |
| 第五節 用途              | 79 |
| 第六章 鹼性蓄電池           | 82 |
| 第一節 愛迪生蓄電池之構造       | 82 |
| 第二節 愛迪生式以外之鹼性蓄電池之構造 | 84 |
| 第三節 鹼性蓄電池之性能及用途     | 86 |
| 1. 基礎起電反應式          | 86 |

---

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 2. 愛迪生電池之充電放電特性 ..... | 87 |
| 3. 容格那式蓄電池之特性 .....   | 89 |
| 4. 鹼性蓄電池之用途 .....     | 90 |
| 第七章 製造蓄電池之主要條件 .....  | 92 |

# 電池及蓄電池

## 第一章 電池總說

### 第一節 電池之用途

在昔發電機未發明時，電池殆為唯一之電源。凡電化學之實驗及電鍍、電鍍等，皆賴電池。然電池不適於發生巨大電流及大電力，故其當時，電化學學理之研究，雖屬盛行，而足稱為工業之電化學事業，則尙無之。自發電機為所發明及經改良，其送電、配電方法進步之後，於是視為電源之電池，遂失卻其獨佔之勢力，而其地位亦生搖動。惟事有出人意外者，即電池決不至廢而不用，其新用途陸續開拓，需要之量反日益增加。

現今電池之用途約略如次：即所需用者為弱小電流，或間斷的使用，或須移動而使用（例如車中所用）之時。此等需要，對於發電機之設備或送電設備，乃認為不便或不利者。又或需要完全獨立而能得確實之電源時等是也。例如攜帶用之電燈（多用於雙輪腳踏車）及某種之電報機、傳達信號機及無線電機等，皆多用之。其次研究及測定所用之標準電池，能生一定之電勢（electromotive force），於科學上極為重要。

電池之中，其需要最多者為乾電池，各國皆然。鋅、二氧化錳、氯化銨及碳等，為乾電池所不可缺之材料。

日本在 1938 年度之乾電池生產額為 10,435 萬個，計日金 1,700 萬圓，鉛極蓄電池計日金 2,051 萬圓，鹼性蓄電池之製造數量則極少。



美國在 1929 年度之乾電池產額約為美金 3,400 萬圓云。

## 第二節 電池之構造

陰陽兩電極及電解液，為電池必不可缺之物。陽極周圍有陽極活性物質之存在，陰極周圍有陰極活性物質之存在；而陽極、陰極或電解液之本身，為活性物質者，亦屢有之。此等物質之作用，茲說明如下：

1. 陽極及陰極之性質 電極之中，因電池之起電化學變化，常保持高電位者，稱為陽極。其與此相反，因起電化學變化，常保持低電位之電極，稱為陰極。故當電池作用，送電流於外部時，電流（即陽電流）由陽極出發，通過電池外之電路，而入於電池之陰極。<sup>①</sup>今以實在之電子（電子為陰電之單位質點乃衆所共知）言之，則電子由陰極而出，通過電池外之電路而入於陽極。即比較其對於電子之親和力（即電子親和力）時，陽極物質較大於陰極物質，故電子離開陰極物質，而趨附於陽極物質。電池外之電路，則為其電子之通行道路。當電子通過電路，而達安定之處（即陽極）時，即可作功。適如高處之水向低處落下之時，能使其途中之水車轉動是也。

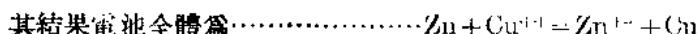
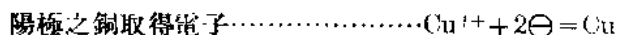
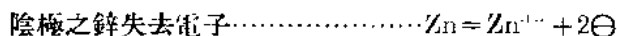
2. 起電變化之本質 如上所述，故知電池陰極之起電化學變化，即為電子脫離之變化。司此起電化學變化之物質，稱為陰極活性物質，其電子親和力微小。電子親和力愈小者，則用為電池之陰極愈為有效（即電位愈低）。反之，陽極活性物質，乃為電子親和力巨大之物；電子親和力愈大者，則用為陽極，其力愈強（即電位愈高）。

① 電池之電極往往用 cathode 及 anode 之名。然此種稱謂，極易生錯誤，故本書不用此語，cathode 之意義為電流之出口。電池之本身為電源，故其 cathode 即為陽極（高電位之電極）。至於電解池，則由他電源而供給電流，故其 cathode 即電流之出口，乃為陰極。anode 之意義為電流之入口，於電池則為陰極。於電解池則為陽極。

今舉丹尼爾(Daniell)氏電池之例觀之。此電池之構造如次。// 爲表示防止兩液相混之隔膜。



即硫酸銅水溶液中安置銅板而爲陽極，硫酸鋅水溶液中安置鋅板而爲陰極。銅之電子親和力較鋅爲強，故下記作用因之發生。



凡易失電子之物質，是爲還原劑，故陰極活性物質皆爲還原劑；反之，陽極活性物質皆爲氧化劑。因之，陽極活性物質氧化陰極活性物質之反應（丹尼爾氏電池爲  $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} = \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$ ），即爲起電化學變化。當其氧化還原之時，其電子之授受，乃經過電池外之電路而行之，是爲電池之特徵。此等變化，若不依電池而直接行之，則僅有反應熱之發生，而不能獲得電功。例如硫酸銅溶液中，直接投以鋅片時，雖亦如電池，鋅溶解而銅沈澱（ $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} = \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$ ），然其電子之授受，則直接行之，此時不能得任何可用之功。

3. 電池之機構 是故，電池者乃一種機械，而其機構則爲電子親和力大之氧化劑由電子親和力小之還原劑奪取其電子時，其電子須由外部電路而通過者是也。此處所指之氧化劑及還原劑，乃比較其性質而言，雖屬同一物質，然依其狀態，而其氧化力或還原力亦復不同，此不可不注意者也。例如同一量之氫，於高壓（或濃厚）時，其還原力較低壓（或稀薄）時爲大，而電子親和力較小。濃厚之氯較稀薄之氯，其氧化力較大，電子親和力亦較大。故分壓不同之氯或氫，在兩電極間亦生電位差；若採用適當之電解液，即可組成電池（參考次節）。

故用不同之兩種物質，固無待言；即屬同一物質，苟其狀態不同，其兩者間亦有電子親和力之差存焉；故可以之構成電池。因之，利用此種性質，可構成電池之反應甚多。

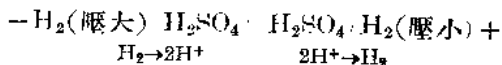
凡能自起之變化（即自由能降低之變化參考第四節），苟能發見適宜之方法，則皆可利用之以為電池。雖其電池適於實用與否，尚須研究，然其可以構成電池則無疑義。

不能自起之變化，則無論如何，亦終不能使成電池；苟勉力為之，亦屬徒勞。例如水於常溫，自然分解而為氫及氧之變化，決不發生；故欲利用此等反應而為電池，必不可得。

### 第三節 可利用於構成電池時之各種物理的及化學的變化

能自起之變化，可利用之以構成電池，前已述之。茲就實例說明於下，惟所舉之例，則務求其由簡淺而及於複雜；所用之溶液則皆為水溶液。

1. 氣體壓力之平均或兩種氣體之混合 使鉑吸收氫，則氫能呈電極之作用，故可構成如下述之電池。為防止溶液因壓力之差異由左方移於右方之隔膜。

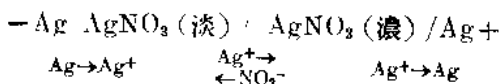


大壓力之氫電極為陰極。電池送電流於外部，則陰極之氫成為氫離子（ $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ ），而於陽極則發生與此等量之氫（ $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ）。故陰極之氫減少，而陽極之氫增加，其他部分則無變化。是乃此電池之所利用者，為兩氫氣壓欲達相等之自然趨勢也。

同樣之電池，其一方之電極置壓力  $p_1$  之純氫，他方之電極置壓力  $p_2$  之純氮，則純氫電極是為陰極。電池作用之時，陰極之氫減少，而再

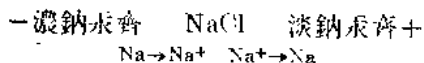
現於陽極，與彼處之氮混合。此乃氫與氮兩種不同之氣體欲互相混合之自然趨勢，構成電池是也。同樣，一方用壓力  $p_1$  之氫，他方用壓力  $p_2$  之氮及壓力  $p_3$  之氫之混合氣體，則每當  $p_1 > p_3$  ( $p_1$  之純氫電極為陰極) 時，即有電勢發生。即壓力  $p_1$  之氫克服分壓小之壓力  $p_3$  之氫而進與氮混合。此種趨勢，當  $p_1 = p_3$  之時，即行停止。即此時電池之電勢成零，而氣體不再繼續進行混合矣。

2. 濃度之平均 今有同一溶質(例如硝酸銀)而濃度不同之兩水溶液於此，依自然之趨勢，則濃溶液之溶質趨入淡溶液中，而使其濃度平均。利用此作用者，為濃淡電池。前述之利用氣體壓力趨於平均之電池，亦為濃淡電池之一。茲舉屬於水溶液類之濃淡電池之例如次。// 為防止兩液混合之隔膜。



兩電極皆為銀製，雖無差別，惟溶液中  $\text{Ag}^+$  之濃度大者，其滲透壓大， $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  之電位高(參看電化學工業第一篇第二章第一節)，故此處之電極為陽極。電池作用之時，濃溶液中之硝酸銀減少；而於淡溶液中則增加與此等量之硝酸銀。此蓋依平均濃度之自然趨勢，而電池因之構成也。

更有一例，為濃淡電池而關於電極中活性物質  $\text{Na}$  之濃度者，此與前述之氫電極之例相同。



3. 不穩定狀態之穩定化 物質種類雖屬同一，其狀態不穩定者，常有變成穩定狀態之傾向。惟此變化，其速度甚小，故不穩定狀態之物，仍得存於世間。此種傾向，亦得利用之而起電，例如次式所示電池是

也。

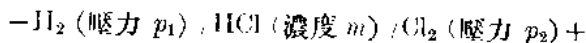


不穩定狀態之銅，其化為離子之傾向較大，是為陰極。電池作用之時，不穩定狀態之銅減少，而穩定狀態之銅增加。

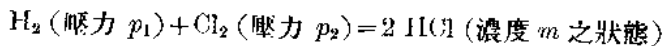
雖同一塊之金屬，苟其機械的處理或熱的處理偶不均匀時，則其各部性質各不相同。故將之浸漬於電解液時，則構成上述之捷路電池，其金屬塊之不穩定部分為所侵蝕。若其溶液為侵蝕性之物質，則金屬全部將為所侵蝕，其不穩定之部分被侵更速。

**4. 兩種金屬之離子化傾向之差異** 丹尼爾氏電池(參看第二節及第四節)，即為適例。硫酸銅溶液中插入鋅板，則離子化傾向較大(電子親和力小)之鋅，將離子化傾向較小之銅，由其離子狀態逐出( $Zn + Cu^{++} = Zn^{++} + Cu$ )。此種能自起之反應，即利用而作為電池者也。欲知詳細，可參看第二篇第一章第四節。

**5. 兩種物質之化合** 使鉑吸收氫，可視之為氫之電極，前已述之。以氯飽和之鉑(且浸於氯化物溶液中)，則可視為氯之電極。此各電極，其所示電位，各相當於飽和氫或氯之氣壓。依此兩種電極而構成電池，則為：

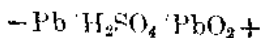


是乃利用下面所示化學反應之電池也。



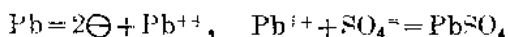
**6. 各種化學變化** 其利用較上列諸例更為複雜之化學變化者，茲舉一二例示之。

當鉛極蓄電池已充電時，則其構造為：

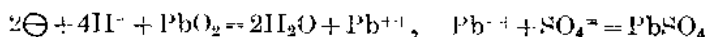


及其放電，則鉛、二氧化鉛，皆成硫酸鉛。是乃：

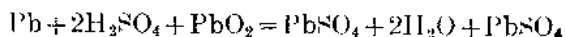
於陰極則爲：



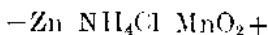
於陽極則爲：



其結果，電池全體之變化有如下式：



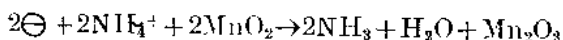
普通所用之乾電池則其構造如次：



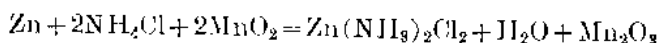
陽極之二氧化錳將陰極之鋅氧化，如次式所示：



於陽極爲：



$Zn^{++}$  與  $NH_3$  化合而成  $Zn(NH_3)_2^{++}$  錯離子。故其結果，電池全體之變化乃如次式所示：



其他複雜之例甚多。

#### 第四節 電勢與自由能之關係

如上所述，故所謂電池，實爲用以起自然反應，即自由能 (free energy) 自然降低反應之適當的機械。其所發生之電能，即爲其所降低自由能之變形。茲稍詳述於次。

假如今有電池，送某量之電於外部。因此之故，陽極活性物質 P，由  $P_1$  之狀態變爲  $P_2$  之狀態。同時，陰極活性物質 N，由  $N_1$  之狀態變爲  $N_2$  之狀態； $N_2$  之電子較  $N_1$  爲少。由 N 脫走之電子，被 P 吸引，而生  $P_1 \rightarrow P_2$  之變化，故就電池全體變化而觀之，則：

未送電前之狀態為  $P_1 + N_1$

既送電後之狀態為  $P_2 + N_2$

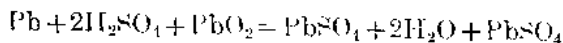
欲電池能發生作用，則必須  $P_1 + N_1$  之狀態能自然變為  $P_2 + N_2$  之狀態。例如高處之水移於低處，又或如高壓之氫膨脹而為低壓之氫，必須其能自起變化者是也。即  $(P_1 + N_1) \rightarrow (P_2 + N_2)$  之變化，必須伴有自由能之減少。存於  $P_2 + N_2$  狀態之自由能  $F_2$ ，較存於  $P_1 + N_1$  狀態之自由能  $F_1$  為小，其減少之量為  $F_1 - F_2 (= -\Delta F)$ 。此自由能之減少，即成為電的功 (work) 而出現。

今以  $-\Delta F$  表隨起電化學變化而減少之自由能； $E$  表電池之電勢。 $nF$  表送出外部之電量，為  $n$  法拉第 (faraday)，則苟電池之構造完善，而其作用圓滿之時， $-\Delta F$  之能可完全變為電的功。故下面所記關係得以成立；但此時係在一定之溫度  $T$ 。又  $F$  為 96,494 庫侖 (coulomb)。

$$\left. \begin{aligned} E \times nF &= -\Delta F, \\ E &= \frac{-\Delta F}{nF}, \text{ 或 } E \text{ (伏特)} = \frac{-\Delta F \text{ (卡路里)}}{n \times 23,074} \end{aligned} \right\} \dots\dots (1)$$

此乃屬理想之變化。若其變化有不可逆者時，其不可逆部分之自由能即屬於徒然消費。因之  $E$  之數值較依 (1) 式而計算者為略小。即依 (1) 式而計算所得之  $E$  之數值乃為理論的最大值是也。

茲舉實例觀之。鉛極蓄電池之反應



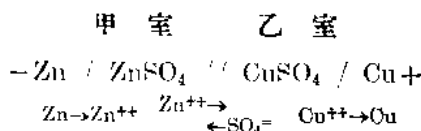
於 25°C. 之時， $-\Delta F$  之值為 93,536 cal. (卡)。但此時硫酸之濃度為 3M (M 為每公升中之克分子)。因之依 (1) 式而計算，則  $n=2$ ，故得

$$\frac{93,536}{2 \times 23,074} = 2.027 \text{ v. (伏)}$$

此與實驗所得之值，極為一致。

欲知  $-\Delta F$  之值，則必須確實明白反應前後之電池活性物質之狀態(但往往其狀態雖稍有不同而  $-\Delta F$  之值並無大差者)。例如於前述之鉛極蓄電池，必須確實明示其反應前之  $Pb$ ， $PbO_2$  為微粉狀固體， $H_2SO_4$  為 3M 水溶液中之硫酸之狀態。及反應後之  $PbSO_4$  為微粉狀固體， $H_2O$  為硫酸 3M 水溶液中之水之狀態。若硫酸濃度不同或  $H_2O$  為純水狀態，則  $-\Delta F$  之值當稍異於上述之 93,536 cal。

其次舉丹尼爾電池觀之。此電池之構造為



當此電池供給電流於外部時，除鋅溶解而銅析出之變化外， $Zn^{++}$  及  $SO_4^{--}$  兩離子必須通過中央之隔膜。因此之故，遂有遷移數(參看電化學工業第二篇第一章第三節)之問題發生。今以  $n_{SO_4^{--}}$  為  $SO_4^{--}$  之遷移數，而假定此遷移數之對於硫酸銅溶液或硫酸鋅溶液時，皆為相等(但事實上殆為一致)。

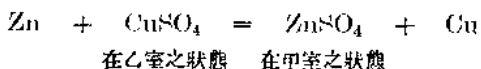
假如由此電池送  $2F$  之電於外部回路。則此時之變化如次。

| 甲室                  |                        | 乙室                 |                               |
|---------------------|------------------------|--------------------|-------------------------------|
| $Zn^{++}$ 由陰極溶解而生者  | +1 克分子                 | $Cu^{++}$ 析出於陽極者   | -1 克分子                        |
| $Zn^{++}$ 通過隔膜而入乙室者 | $-(1 - n_{SO_4^{--}})$ | $Zn^{++}$ 由甲室而入來者  | $+(1 - n_{SO_4^{--}})$        |
| 結果 $Zn^{++}$ 增加     | $n_{SO_4^{--}}$        | $SO_4^{--}$ 向甲室而去者 | $-n_{SO_4^{--}}$              |
| $SO_4^{--}$ 由乙室而入來者 | $n_{SO_4^{--}}$        |                    | $(= (1 - n_{SO_4^{--}}) - 1)$ |
| 合計 $ZnSO_4$ 之增加     | $n_{SO_4^{--}}$        | 合計 $Zn^{++}$ 之增加   | $1 - n_{SO_4^{--}}$           |
|                     |                        | $Cu^{++}$ 之減少      | 1                             |
| 合 計                 |                        |                    |                               |
| $ZnSO_4$ 之增加        |                        | 1 克分子              |                               |
| $CuSO_4$ 之減少        |                        | 1 克分子              |                               |

此等結果可視為下述之 A, B 二種變化所結合而成。



A. 陰極之鋅溶解，而生成甲室內濃度之硫酸鋅。乙室內濃度之硫酸銅則消滅，而於陽極析出金屬之銅。此等物質變化之量皆為 1 克分子。即



B.  $(1-n_{\text{SO}_4})$  克分子之  $\text{ZnSO}_4$  由甲室移入乙室（即  $\text{CuSO}_4$  溶液中）。

此二變化之內，B 之變化因其自由能之變化甚少，故其貢獻於電勢之發生者少。丹尼爾氏電池之電勢幾全賴 A 之變化。至於 A 之變化，則硫酸銅愈濃厚硫酸鋅愈稀薄時效力愈大。故假如硫酸銅溶液為飽和溶液（於  $25^\circ$  為 1.44 M），硫酸鋅溶液之濃度為 0.1 M，則於  $25^\circ\text{C}$ . 時其電勢如次（龜山氏之計算）：

$$-\Delta F = 51,500 \text{ cal.}, \quad E = 1.116 \text{ v.}$$

實際上，丹尼爾電池之溶液濃度雖與此假定不符。然其電勢為 1.09 ~ 1.10 v.，與前者約略一致。

如是，若知其  $-\Delta F$  即可計算而知其電池之電勢。

### 第五節 電勢與化學反應熱之關係

1. 湯姆遜 (Thomson) 氏式 如上所述，電池之電能乃其所減少之自由能 ( $-\Delta F$ ) 之變形，而決非反應熱 ( $Q$ ) 之變形。昔人對於此點皆有誤會。即在今日，亦仍往往有誤認之者，特說明之如次。但  $-\Delta F$  與  $Q$  之差往往極小，採用其任何一方，於計算上固毫無妨礙，關於理論方面，則切不宜混同。

若  $Q$  為電能，則  $nEF = Q$  ( $E$  為電池之電勢)，而次式之關係應當成立。