

電化學電池

于淑君

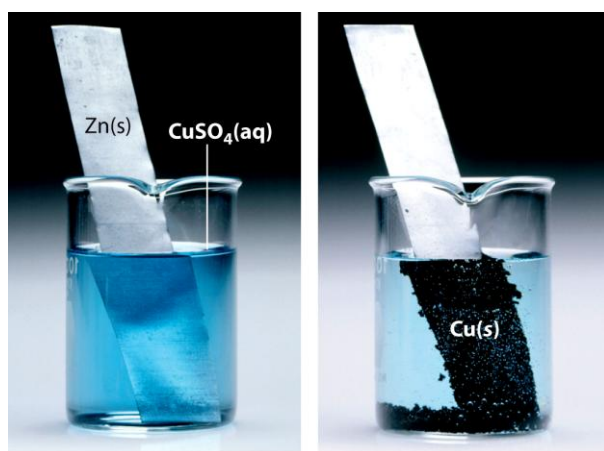
國立中正大學化學暨生物化學系

2017.08.28 修訂

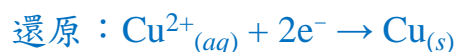
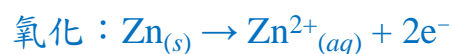
一、原理

1. 氧化還原反應 (Redox Reaction)

將鋅片放置於硫酸銅溶液中，可觀察到鋅片逐漸溶解而銅金屬析出於鋅片上(少部份沉澱於燒杯底部)，但因為鋅片直接浸泡在銅離子溶液中，電子直接由鋅原子轉移至銅離子，無法對外產生電流。此反應僅為伴隨著放熱現象的氧化還原反應，倘若能使電子由鋅原子經過導線，藉由外電路流回到銅離子，便是化學電池將化學能轉換為電能，可產生電流。



半反應



全反應



2. 化學電池 (Galvanic Cell or Voltaic Cell) :

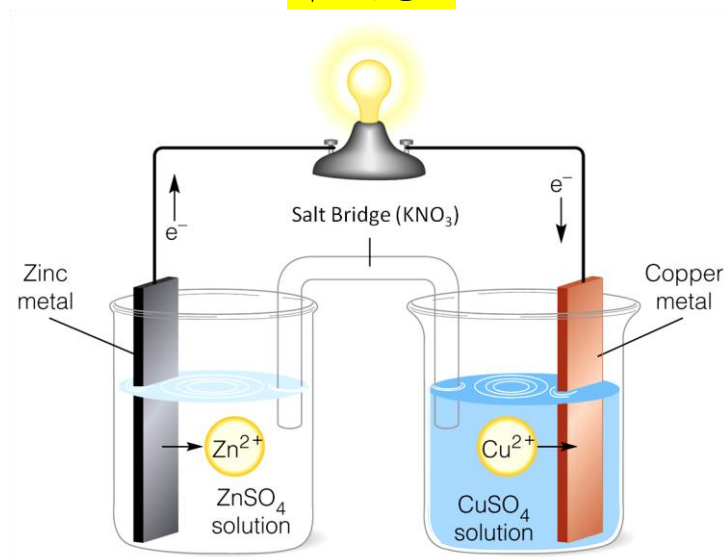
利用氧化還原化學反應將化學能轉變為電能的裝置稱之為化學電池。屬自發反應 ($\Delta E^{\circ} > 0$)

陽極 (anode)： 電子流出，發生氧化(oxidation)半反應，為負極。

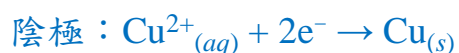
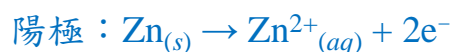
陰極 (cathode)： 電子流入，發生還原(reduction)半反應，為正極。

將氧化劑與還原劑分別放置於兩個獨立燒杯中，以導線和鹽橋 (salt bridge) 連接，此時陽極流出電子經由導線流入陰極，通過外電路之電流可以安培計測得。例如，鋅-銅電池，電子由陽極 (Zn) 流出經導線流入陰極 (Cu)，電流量隨放電時間增長而減少，其電動勢高低除了受控於所選用的金屬之外(不同金屬具有其特定氧化還原電位)，兩電解質溶液的濃度也是影響因素。

鋅-銅電池



半反應



全反應



我們可以透過能斯特方程式 (Nernst equation) 代入電池的全反應式，計算電解質濃度對於電池電動勢的影響。方程式如下：

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (\text{eq. 1})$$

E_{cell} ：電化電池量測的電壓值 (單位：V)

E_{cell}° ：標準電極電位，也就是陰極電位與陽極的標準電位差值，1 atm 且電解質溶液濃度為 1 M 下所測出之電位，稱之標準電位。

R ：理想氣體常數， $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

n ：金屬離子電荷數，或是半反應當中的電子轉移數量。

T ：實驗時的絕對溫度 K。

F ：法拉利常數為 $9.6485 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

Q ：二半電池離子濃度比或稱反應商數 (reaction quotient) $Q = \frac{C_x}{C_y}$

(C_x :低濃度， C_y :高濃度)，。

或將已知的常數全數代入得到：

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \ln Q \quad (\text{eq. 2})$$

例如，鋅銅電池的反應商數為： $Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ ， $n = 2$ 。也因此，當

電池放電時，鋅離子濃度上升，而銅離子濃度下降，便可以發現 Q 上升，此時則會造成電池電動勢 ε 的下降。最終當反應達平衡，電動勢下降到一定程度，無法再進行反應，電流則不再產生，最後指針降為 0。

3. 濃差電池 (Concentration Cell)

若一化學電池之兩個半反應的組成一樣(兩極的電極與溶液種類均相同，電極為電解液陽離子的金屬片)，但利用兩極不同濃度而產生電位差，濃度大的一端電位較高，此種電池稱之為濃差電池 (通常濃差電池所產生的電位差很小)，可利用 Nernst equation

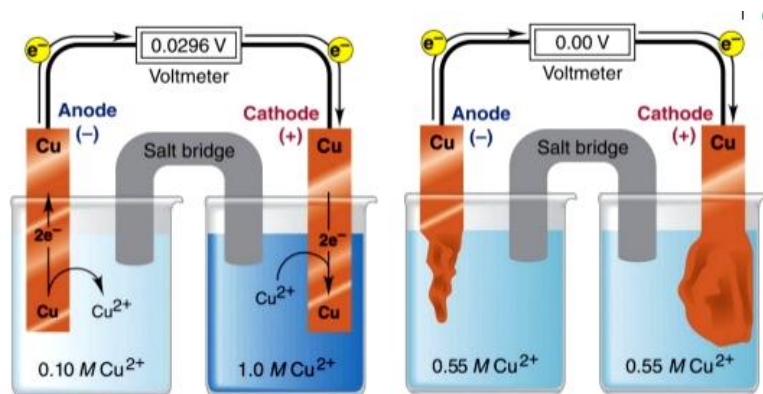
方程式 (eq. 1) 在兩電極之間量測電壓的變化。但當兩個半電池選用相同的電解質溶液與電極時，其標準電位差 $E_{cell}^{\circ} = 0$ ，此時 Nernst equation 可化簡成：

$$E_{cell} = -\frac{RT}{nF} \ln Q \quad (eq. 3)$$

當二半電池的電解質溶液濃度相等時 ($C_x = C_y$)， $Q = \frac{C_x}{C_y} = 1$ ，因

此 $\ln Q = 0$ ， $E_{cell} = 0$ 。但若兩半電池硫酸銅溶液濃度不同時 ($C_x < C_y$)，則 $Q < 1$ ， $\ln Q < 0$ ，濃度高的電極電位較高，會形成濃差電池而產生電位差 $E_{cell} > 0$ 。

硫酸銅濃差電池



半反應



全反應

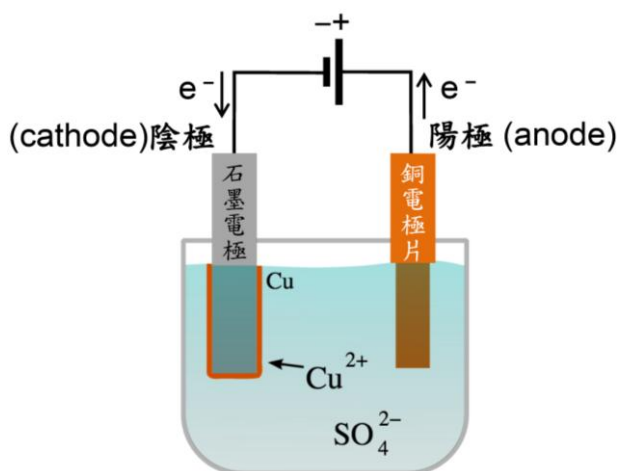


4. 電解電池 (Electrolytic Cell)：

電解電池是將外加電能轉換成化學能以產生非自發性氧化還原反應 ($\Delta E^{\circ} < 0$) 之裝置。電解時所發生之半反應可能有數種，以

半反應的電位來決定何者先發生。當外加電源提供足夠電壓，於陽極端會迫使各物質競相失去電子，而氧化電位較高之氧化半反應將先發生，同時陰極端各物質也會被迫競相接受電子，而還原電位較高之還原半反應將先發生。

硫酸銅電解電池



陽極：接於電源的正極，發生氧化反應， $\text{Cu}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$

陰極：接於電源的負極，發生還原反應， $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$

當陽極為活性電極，例如 Cu 時，因 Cu 比水更容易失去電子，故活性電極會溶解成金屬離子，反之，當陽極使用惰性電極，且水溶液中含有氧化電位大於 H_2O 之陰離子，例如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 時，則陽極會進行氧化反應： $\text{X}^-_{(aq)} \rightarrow \text{X}_2 + 2e^{-}$ ，析出 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 。倘若陽極為惰性電極，且水溶液中含有氧化電位小於 H_2O 之陰離子，例如 F^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 MnO_4^- 、 ClO_4^- 時，則水先被氧化產生氧氣 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^{-}$)。電解液中若含有還原電位大於 H_2O 之金屬陽離子，則會在陰極還原析出，若但電解液為還原電位小於 H_2O 之金屬離子，例如 IA^+ 、 IIA^{2+} 、 Al^{3+} 時，則僅有水會在陰極被還原產生氫氣 ($2\text{H}_2\text{O} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$)。

電鍍則是利用電解原理及其裝置，以外加直流電將溶液中之金屬離子還原，使其鍍於器皿表面，此為電解過程，屬於非自發性氧化還原反應，通常用於改變物體表面性質，如增加光澤以維持美觀，或加強物體機械性質，如增加硬度、韌性或抗蝕防鏽。

5. 電極與電池記號 (Electrodes and Cell Notation)

化學電池的電極種類可依材料活性分為「**活性電極**」與「**惰性電極**」。「**活性電極**」本身參與氧化還原反應，通常為伴電池溶液中陽離子的金屬，如鋅銅電池中陰極半電池中的銅電極，與陽極半電池中的鋅電極。「**惰性電極**」本身不參與氧化還原反應，通常使用鉑金屬(*Pt*)或是石墨棒。

化學電池可用以下簡單記號來表示：

陽極 | 陽極溶液 || 陰極溶液 | 陰極

其中，

| 符號：半電池中金屬與溶液的相界面

|| 符號：分隔陰、陽兩半電池的鹽橋

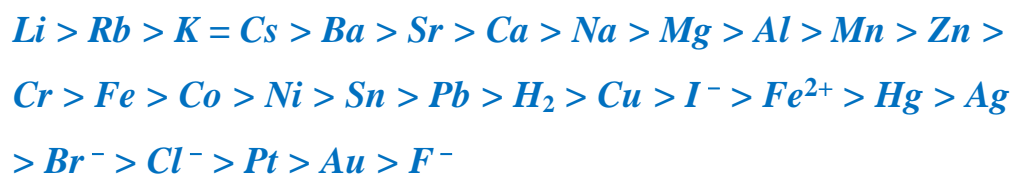
鋅銅電池： $Zn | ZnSO_{4(aq)} || CuSO_{4(aq)} | Cu$

陽極半電池： $Zn | Zn^{2+}$

陰極半電池： $Cu^{2+} | Cu$

電子由陽極 (anode) 經外部導線流至陰極 (cathode)， SO_4^{2-} 由陰極經由鹽橋流至陽極，陽離子則由陽極經由鹽橋流至陰極，陰、陽離子經由鹽橋以相反方向移動以維持兩半電池溶液的電中性。

二、金屬氧化電位順序



三、標準還原電位表

Standard Reduction Potentials of Half-Cells

(Ionic concentrations are at 1M in water @ 25° C)

Oxidizing Agents	Reducing Agents	E° (Volts)
$F_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2F^-(aq)$	+2.87
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^-$	$\rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	+1.69
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^-$	$\rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1.51
$Au^{3+}(aq) + 3e^-$	$\rightarrow Au(s)$	+1.50
$ClO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 8e^-$	$\rightarrow Cl^-(aq) + 4H_2O(l)$	+1.39
$Cl_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^-$	$\rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1.33
$2HNO_2(aq) + 4H^+(aq) + 4e^-$	$\rightarrow N_2O(g) + 3H_2O(l)$	+1.30
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$	$\rightarrow 2H_2O(l)$	+1.23
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^-$	$\rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+1.22
$Br_2(aq) + 2e^-$	$\rightarrow 2Br^-(aq)$	+1.07
$Hg^{2+}(aq) + 2e^-$	$\rightarrow Hg(l)$	+0.85
$ClO^-(aq) + H_2O(l) + 2e^-$	$\rightarrow Cl^-(aq) + 2OH^-(aq)$	+0.84
$Ag^+(aq) + e^-$	$\rightarrow Ag(s)$	+0.80
$NO_3^-(aq) + 2H^+(aq) + e^-$	$\rightarrow NO_2(g) + H_2O(l)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^-$	$\rightarrow H_2O_2(l)$	+0.70
$I_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow 2I^-(aq)$	+0.54
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^-$	$\rightarrow 4OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	+0.34
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^-$	$\rightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$	+0.17
$Sn^{4+}(aq) + 2e^-$	$\rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.15
$S(s) + 2H^+(aq) + 2e^-$	$\rightarrow H_2S(aq)$	+0.14
$AgBr(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Br^-(aq)$	+0.07
$2H^+(aq) + 2e^-$	$\rightarrow H_{2(g)}$	0.00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s)$	-0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^-$	$\rightarrow Sn(s)$	-0.14

$\text{AgI(s)} + \text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Ag(s)} + \text{I}^-(\text{aq})$	-0.15
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Ni(s)	-0.26
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Co(s)	-0.28
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.36
$\text{Se(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{H}_2\text{Se(aq)}$	-0.40
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Cd(s)	-0.40
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	-0.41
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Fe(s)	-0.45
$\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{e}^-$	\rightarrow	$\text{NO(g)} + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.46
$\text{Ag}_2\text{S(s)} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$2\text{Ag(s)} + \text{S}^{2-}(\text{aq})$	-0.69
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Zn(s)	-0.76
$2\text{H}_2\text{O}(\ell) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Cr(s)	-0.91
$\text{Se(s)} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Se}^{2-}(\text{aq})$	-0.92
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.93
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	\rightarrow	Al(s)	-1.66
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Mg(s)	-2.37
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	\rightarrow	Na(s)	-2.71
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Ca(s)	-2.87
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Ba(s)	-2.91
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	\rightarrow	Li(s)	-3.04

四、參考資料

1. https://2.bp.blogspot.com/-1i4JkHpEPu4/VzV8Uhr2BSI/AAAAAAAAACZY/pTVEC1flzRMpoYzERz5Mdmc_MgwwVN4SQCLcB/s1600/tembaga.jpg
2. http://cdn1.askiitians.com/Images/201492-113913595-6204-FG17_11.JPG
3. <https://image.slidesharecdn.com/electrochemistry-121202081435-phpapp01/95/electrochemistry-51-638.jpg?cb=1354436149>
4. <http://figures.boundless-cdn.com/32445/full/vubi0xuwsxuwnkmlcejz.png>
5. <http://www.ed.gov.nl.ca/edu/k12/evaluation/chem3202/standardreductionpotentials.pdf>
6. http://www.mingdao.edu.tw/physics/pdf/optional_04.pdf
7. Steven S. Zumdahl and Susan A. Zumdahl, "Chemistry: An atom-first approach", 2nd edition, Chapter 17.