

臺灣二〇〇七年國際科學展覽會

科 別：化學

作 品 名 稱：溫差電池的熱力學研究與應用

得 獎 獎 項：第三名

學 校 / 作 者：臺北縣立福和國民中學 林宇璨

作者簡介：

我是林宇璨，就讀於福和國中三年級的美術班，美術創作當然是我的專長，尤其水彩和創意表現更是我的最愛，曾經在全國學生美展拿過漫畫類第二名呢！我也喜歡閱讀課外書，特別是歷史故事及偉人傳記常令我陶醉其中。我平時的休閒就是運動，課餘時間常在球場上廝殺，或是泡在水中享受游泳的樂趣。另外，我也喜歡需要自己動手的研究或競賽，去年臺北縣舉辦的「智慧鐵人創意競賽」，我們的團隊便拿下全縣第二名的殊榮。

能夠完成並參加這次的科學展覽，必須要感謝許名智老師的指導及魏忠誠老師和林惠儀老師的協助，也要歸功於當初的實驗伙伴們——映萱、曉惠、銘隆。



溫差電池的熱力學研究與應用

摘要：

溫差電池中若僅進行 $M_{(s,低溫)} + M^{n+}_{(aq,高溫)} \rightleftharpoons M_{(s,高溫)} + M^{n+}_{(aq,低溫)}$ 的反應，則其電池電壓與溫差成正比，且純粹是利用化學反應將熱能轉換成電能，我們稱之為「典型溫差電池」，由熱力學公式可推導出典型溫差電池的電動勢 $\varepsilon = \Delta T \cdot \Delta S / nF$ ($\Delta S = S_{(s)} - S_{(aq)}$ ， S 為絕對熵， n 為得失電子數， $1F = 96487 \text{ C}$)，且得到下列三項推論來說明溫差電池的特殊現象。

- (1) 同一溫差電池，其電動勢與溫差成正比 ($\varepsilon \propto \Delta T$)。
- (2) 不同的溫差電池，當溫差一定時，電壓 ε 與 ΔS 成正比，與得失電子數 n 成反比。
典型溫差電池中，電解液濃度越小，金屬離子濃度也愈小，會使得 $\Delta S = (S_{(s)} - S_{(aq)})$ 的絕對值變大，因此溫差電池的電壓也就愈大。
- (3) ΔS 值的正負決定電壓 ε 的正負。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 及 ZnSO_4 溫差電池的 ΔS 為正值，所以高溫杯為正極； AgNO_3 溫差電池的 ΔS 為負值，所以高溫杯為負極。

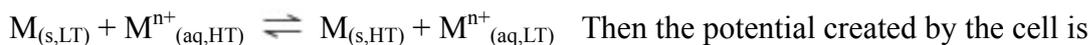
因水溶液中陰、陽離子不能單獨存在，所以單一離子水溶液的絕對熵無法求得，但科學家把氫離子水溶液的標準絕對熵定為零，藉以求出其它離子的絕對熵，然而我們測得在一定溫差時典型溫差電池的電動勢 ε ，再查得金屬的標準絕對熵 $S_{(s)}$ ，代入 $S_{(aq)} = S_{(s)} - nF \varepsilon / \Delta T$ ，便可得到離子水溶液的絕對熵。

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溫差電池的電解液中若含有 1M 或 0.5M 的 KNO_3 ，電池電壓仍然與溫差成正比，但卻可獲得較大的電流，我們稱此類溫差電池為「改良型溫差電池」。我們利用改良型溫差電池的原理，自製環保、節約能源、可重複使用的實用溫差電池，以 PVC 水管當容器，上、下兩端開口用銅片封住當電極，管內裝海棉及 0.125M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 與 1M KNO_3 溶液，熱源加熱上層銅片形成溫差，當溫差維持在 70°C ，電壓約為 70 mV，若串聯 30 個實用溫差電池，電壓可達 2 V 以上，就可以對鉛蓄電池充電。實用溫差電池的熱源可由回收冷氣機、工廠的廢熱，或直接利用太陽能來當熱源。

Thermodynamic study and application of the temperature difference cells

Abstract:

If the temperature difference cell only goes through the following reaction



Then the potential created by the cell is proportional to the temperature difference, and such a reaction purely changes the thermal energy into electrical energy through chemical reaction, which we often name it "typical temperature difference cells".

We can come to the following formula for the typical temperature difference cells through a series of thermodynamic formula: $\varepsilon = \Delta T \cdot \Delta S / nF$ ($\Delta S = S_{(s)} - S_{(aq)}$, where S is the standard

entropy, and n is the number of electrons gained or lost, and $1F = 96487 \text{ C}$). We also provide the following three inferences to demonstrate the special phenomenon for the temperature difference cells:

1. Within the same temperature cell, the electromotive force (EMF) is proportional to the temperature difference.

2. When the temperature difference keeps constant, the electromotive force is proportional to the ΔS in different temperature cells, and is inversely proportional to the number of electrons gained or lost. Within the typical temperature difference cells, when the concentration of the electrolyte becomes more diluted, the concentration of the metal ions also proportionally become lower, which will make the absolute value of the following equation bigger, as a result, will make the electric potential of the temperature difference cells bigger: $\Delta S = (S_{(s)} - S_{(aq)})$

3. The value of ΔS decides the value of the electromotive force. The ΔS of the following temperature difference cells is positive value: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and ZnSO_4 . As a result, within the copper and zinc temperature difference cells, the higher temperature glass is the anode. On the other hand, the ΔS of the AgNO_3 temperature difference cell is negative, which means that within the silver temperature difference cell, the higher temperature glass is the cathode.

Meanwhile, because the cations and anions can not exist alone, therefore, it is not possible to find the standard entropy of the single ion solution. However, scientists define the standard entropy of the solution containing hydrogen ion to be zero, as a result, we only have to determine the electromotive force for a typical temperature difference cell, while keeping the temperature difference constant, followed by finding the standard entropy for the said metal $S_{(s)}$. Inserting it into the following equation to find the standard entropy for the ion solution. $S_{(aq)} = S_{(s)} - nF\varepsilon/\Delta T$

If the electrolytes for the $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ temperature difference cell contains 1M or 0.5M KNO_3 , the electromotive force is still proportional to the temperature difference, and we can obtain bigger electric current. We call this kind of temperature difference cells “improved version of the typical temperature difference cells”. We try to make more environmental, energy saving, and recyclable temperature difference cell by applying the theory of the improved version of the typical temperature difference cells. We use PVC water pipe as the containers, both edges of the pipe sealed with copper metals, also work as the electrodes. Within the pipe filled with sponge and 0.125M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and 1M KNO_3 solution. The heat source keeps heating the upper copper metal to keep constant temperature difference. When the temperature difference is kept around 70°C , the electric potential is 70 mV. If we can connect 30 practical temperature difference cells in a series, the electric potential will reach 2V, which can then charge the lead rechargeable battery. The heat sources of the practical temperature difference cells can be supplied by the recycled air conditioners, heat waste from a factory, or directly comes from the solar power.

溫差電池的熱力學研究與應用

壹、研究動機

從文獻探討中發現有關溫差電池與濃差電池的研究，濃差電池的原理已有「能士特方程式」可以解釋，但關於溫差電池的研究非常少且無適合的式子或定律可完整的說明，所以我們想對溫差電池做進一步的研究，以化學熱力學原理做合理的解釋，而在研究中我們創新導出數學式子，並且利用溫差電池的實驗數據求得單一離子溶液的絕對熵。

近年來油價頻頻創新高，使得新能源的開發與能源利用效率的提高成爲目前人們最重視的課題，因爲我們使用的能源最後大部分都浪費成散亂的熱能，所以我們想利用對溫差電池研究的結果，自製可利用回收廢熱或利用太陽能來產生電能的實用溫差電池。

貳、研究目的

- 一、研究溫差電池中，兩極溫差、電極與電解液的種類對電池電壓及電流的影響。
- 二、研究典型溫差電池中，電解液的濃度對電池電壓及電流的影響。
- 三、利用熱力學定律解釋典型溫差電池中的特殊現象。
- 四、研究典型溫差電池中，添加其它不參與反應的電解液對電池電壓及電流的影響。
- 五、利用溫差電池的原理，自製利用回收廢熱或太陽能當熱源的實用溫差電池。

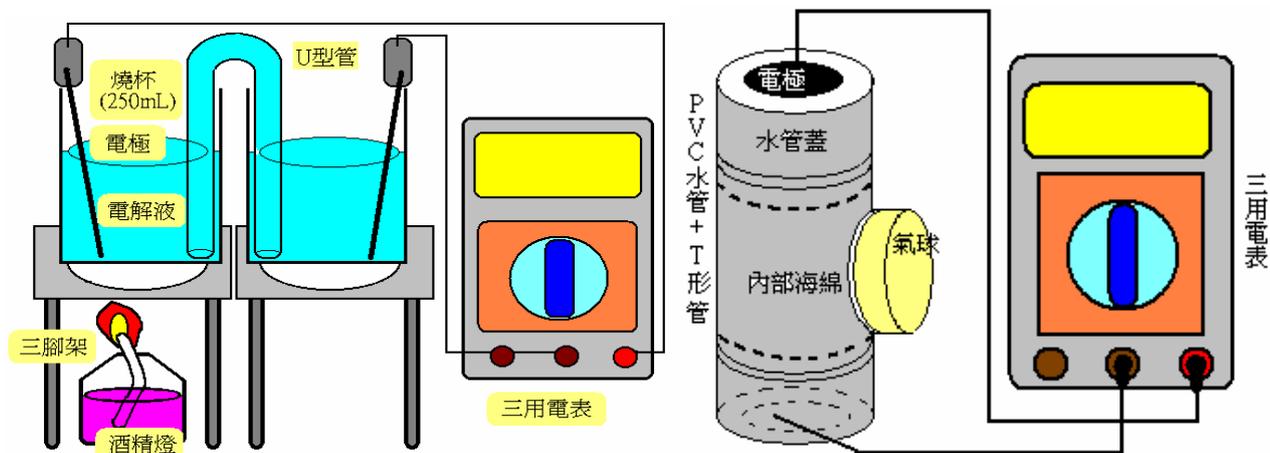
參、研究設備及器材

PVC 水管、水管蓋、橡皮圈、防水膠布、水管專用黏膠、海綿、250mL 燒杯、U 型管、三腳架、陶瓷纖維網、酒精燈、酒精溫度計、熱電偶溫度計、三用電表、附鱷魚夾的導線、250 瓦燈泡、銀片、銅片、鋅片、鋁片、鐵片、硫酸鋁、硫酸鋅、醋酸鋅、硫酸鐵、醋酸銀、硝酸銀、硫酸銅、醋酸銅、硝酸銅、硝酸鉀、硝酸鈉。

肆、研究方法及步驟

一、研究方法：

- (一) **鹽橋式溫差電池裝置：**如左下圖裝置，將甲、乙兩燒杯(250mL)及 U 形管置入電解液(200ml)，將 U 形管倒插入兩燒杯中，兩燒杯中分別插入電極，電極盡量貼近杯壁，再用導線連接電極至三用電表，加熱其中一燒杯，並用溫度計測量兩溶液的溫度。



(二) 實用溫差電池的製作：如右上圖裝置

- 1、電極裝置：先將甲、乙兩 PVC 水管裁至適當大小；然後再將兩個水管蓋挖洞，再將銅片黏至水管蓋內當電極，黏上橡膠圈和防水膠布，分別組裝至甲、乙 PVC 管上。
- 2、電池裝置：將甲、乙兩電極裝置組裝至 T 形管兩端，置入電解液，並將裁切好的海綿裝入 PVC 管中，再用橡皮筋將汽球橡皮套在 T 形管的側管上。
- 3、測量裝置：用導線分別連接兩銅片至三用電表，並用熱電偶溫度計測量兩銅片溫度。

二、研究步驟:

一、實驗甲：溫差電池的理論研究

(一) 使用鹽橋式(U形管)溫差電池的裝置，電解液為該電極的金屬鹽類溶液：

- 1、甲、乙兩燒杯中均置入銅片當電極，電解液為 0.0625M的硫酸銅。
 - 2、固定甲杯溶液溫度為室溫，並用酒精燈加熱乙杯溶液，當兩杯溶液的溫差每增加10 °C時，記錄三用電表的電壓及電流讀數。
 - 3、同上，但硫酸銅的濃度分別改為 0.125 M、0.25M、0.5M 及 1M。
 - 4、同上，但電解液分別改為硝酸銅及醋酸銅。
- (二) 同步驟(一)，但將電極改為鋅片，電解液分別為硫酸鋅、醋酸鋅。
- (三) 同步驟(一)，將電極改為銀片，電解液改為硝酸銀。
- (四) 同步驟(一)，將電極改為鐵片，電解液改為 0.0625M硫酸鐵。
- (五) 同步驟(一)，將電極改為鋁片，電解液改為 0.0625M硫酸鋁。

二、實驗乙：改良型溫差電池

- (一) 同實驗甲的方法，但電解液除了1M硝酸銅之外，內含1M硝酸鉀。
同上，但硝酸銅的濃度分別改為 0.5 M、0.25M、0.125M 及 0.0625 M。
- (二) 同步驟(一)，但電解液改為各種濃度的硝酸銅及內含0.5M硝酸鉀。
- (三) 同步驟(一)，但電解液改為 0.5M 硝酸銅及內含 1M 或 0.5 M硝酸鈉。

三、實驗丙：自製實用溫差電池

- (一) 如研究方法(二)的裝置，金屬片為銅片，電解液為濃度 1M硝酸銅溶液，PVC管口徑 2 吋，兩金屬片距離 20公分，容器中以海綿塞滿，兩極以導線連至三用電表，將PVC管直立放置，以 250W燈泡照射上層金屬片，
- 1、當上、下兩金屬片溫差達 40°C時，紀錄電池的電壓及電流。
 - 2、同步驟 1，但容器中不塞海綿。
 - 3、同步驟 1，但兩金屬片距離分別改為 30公分、40公分、50公分。
 - 4、同步驟 1，但PVC管口徑改為 2.5、3、3.5吋。
- (二) 改良實用 PVC 管溫差電池
- 1、裝置同上，電解液為濃度 0.125 M 硝酸銅溶液，當上層金屬片溫度達90°C以上時，再照光約30分鐘後停止照光，當上、下兩金屬片溫差降至 70°C 及 60°C時，分別紀錄電池的電壓及電流。
 - 2、同步驟 1，但電解液為 0.125M硝酸銅與 1M硝酸鉀溶液。
 - 3、再製作步驟 2 的溫差電池4個，串聯2至5個溫差電池，其餘同步驟(一)。

伍、研究結果

一、實驗甲：溫差電池理論研究（鹽橋式溫差電池裝置）

表 1-a：6 種不同的溫差電池，電解液濃度 0.0625M，電壓與溫差的關係。

電壓 組合 \ 溫差 (mV)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
Cu—CuSO ₄	9.7	17.6	27.4	41.2	54.3	65.9
Zn—ZnSO ₄	10	20.3	28.2	36.8	40.6	50
Fe—Fe ₂ (SO ₄) ₃	-9.7	-21.5	-34.4	-57.2	-77.8	-109.9
Al—Al ₂ (SO ₄) ₃	43.1	18.6	-4.8	-23.8	-31.8	-5.9
Ag—AgNO ₃	-4.7	-9.4	-14.5	-18.3	-22.9	-26.6
Ag—AgCH ₃ COO	-6.3	-10.4	-14.2	-16.8	-18.2	-21.2

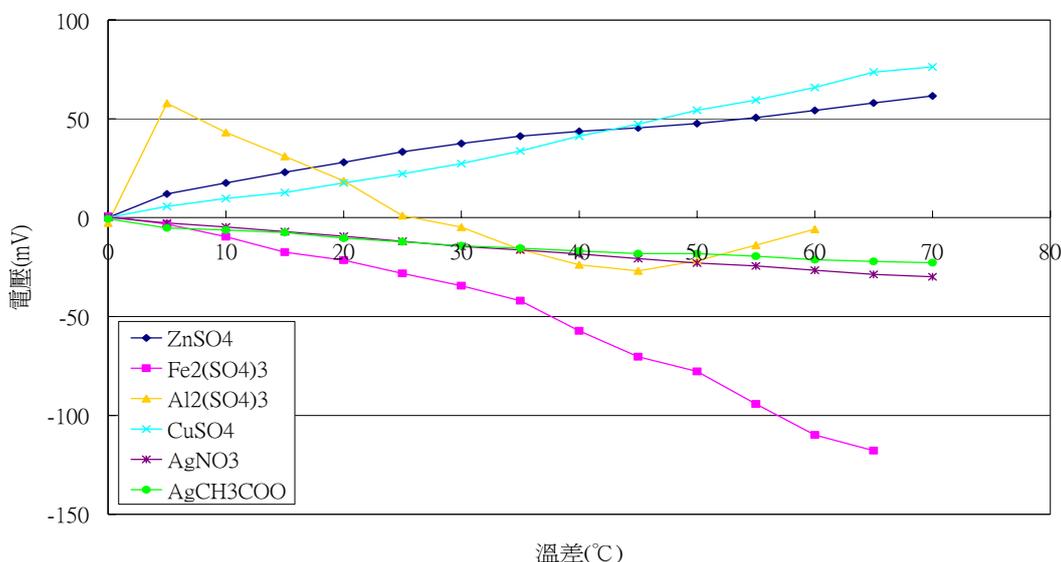


圖 1-a：由表 1-a 數據所得，6 種溫差電池電壓與溫差的關係圖。

表 1-b：6 種不同的溫差電池，電解液濃度 0.0625M，電流與溫差的關係。

電流 濃度 \ 溫差 (mA)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
Zn—ZnSO ₄	0.004	0.008	0.011	0.013	0.015	0.018
Fe—Fe ₂ (SO ₄) ₃	-0.006	-0.012	-0.021	-0.037	-0.051	-0.074
Al—Al ₂ (SO ₄) ₃	0.01	0.004	-0.001	-0.007	-0.006	-0.001
Cu—CuSO ₄	0.002	0.005	0.009	0.015	0.020	0.026
Ag—AgNO ₃	-0.001	-0.002	-0.004	-0.006	-0.008	-0.010
Ag—AgCH ₃ COO	-0.001	-0.002	-0.003	-0.004	-0.004	-0.005

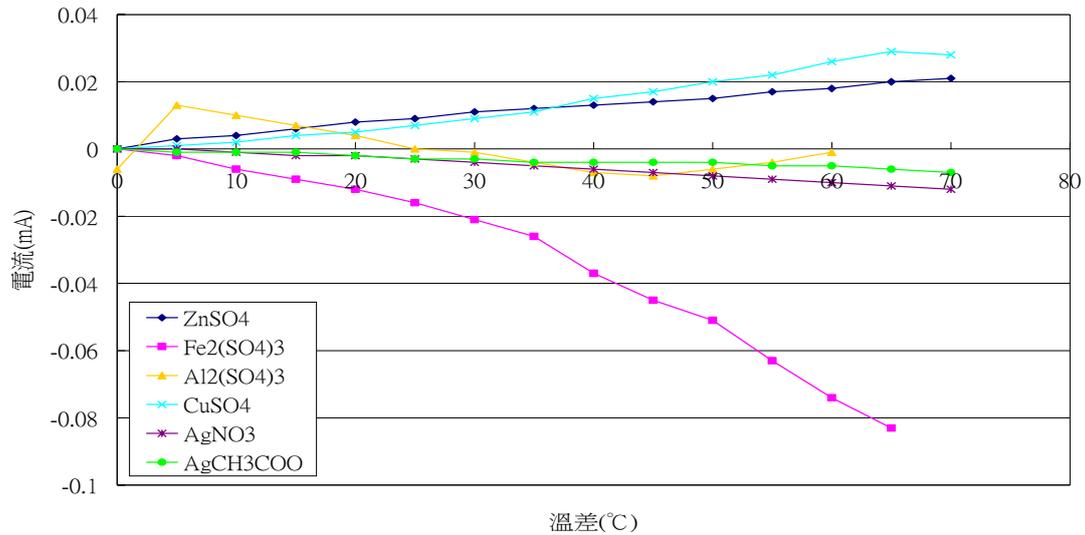


圖 1-b：由表 1-b 數據所得，6 種溫差電池電流與溫差的關係圖。

表 2-1-a：CuSO₄ 溫差電池中，各種 CuSO₄ 濃度，電壓與溫差的關係。

電壓 濃度 \ 溫差 (mV)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
1M	8.9	19.4	24.1	35.0	39.0	49.0	56.9
0.5M	9.0	17.2	24.8	34.5	46.5	58.8	65
0.25M	5.7	14.8	20.9	27.8	49.3	57.6	63.3
0.125M	8.3	13	20.3	35.7	53.6	67.4	83.1
0.0625M	9.7	17.6	27.4	41.2	54.3	65.9	76.2

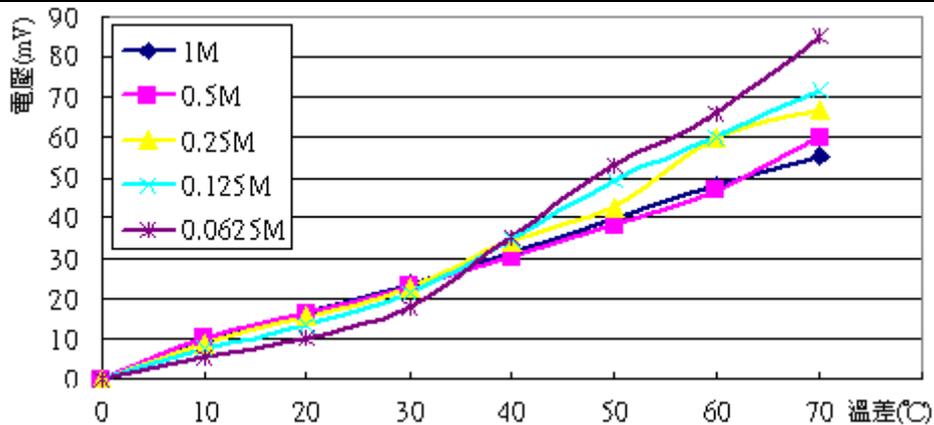


圖 2-1-a：由表 2-1-a 數據所得，各種 CuSO₄ 濃度，電壓與溫差的關係圖。

表 2-1-b：CuSO₄ 溫差電池中，各種 CuSO₄ 濃度，電流與溫差的關係。

電流 濃度 \ 溫差 (mA)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
1M	0.017	0.030	0.047	0.063	0.082	0.106	0.126
0.5M	0.011	0.022	0.032	0.039	0.057	0.075	0.09
0.25M	0.005	0.015	0.022	0.034	0.056	0.071	0.077
0.125M	0.004	0.007	0.012	0.022	0.034	0.044	0.054
0.0625M	0.002	0.005	0.009	0.015	0.020	0.026	0.028

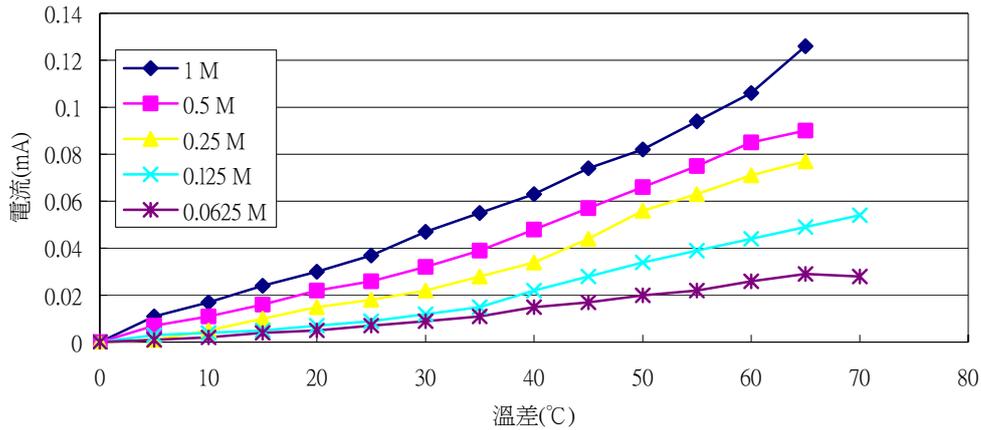


圖 2-1-b：由表 2-1-b 數據所得，各種 CuSO_4 濃度，電流與溫差的關係圖。
 表 2-2-a： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溫差電池中，各種 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 濃度，電壓與溫差的關係。

電壓 濃度 \ 溫差 (mV)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
1M	9.5	16.5	23.7	31.3	39.8	48.2	55.4
0.5M	10.1	16.3	23.2	30.1	38.2	46.9	60.0
0.25M	8.7	15.4	22.7	34.4	42.9	60.0	67.0
0.125M	7.4	13.4	21.5	34.9	49.3	60.0	71.8
0.0625M	5.5	10.2	17.8	35.3	53.1	66.0	84.9

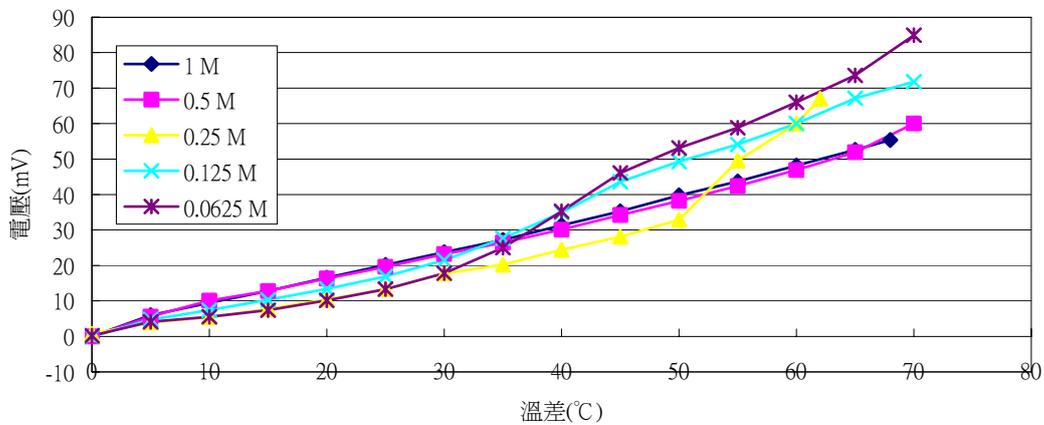


圖 2-2-a：由表 2-1-a 數據所得，各種 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 濃度，電壓與溫差的關係圖。

表 2-2-b： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溫差電池中，各種 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 濃度，電流與溫差的關係。

電流 濃度 \ 溫差 (mA)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
1M	0.030	0.054	0.078	0.104	0.148	0.188	0.217
0.5M	0.019	0.032	0.049	0.068	0.091	0.112	0.154
0.25M	0.008	0.017	0.03	0.044	0.063	0.117	0.135
0.125M	0.006	0.012	0.021	0.038	0.056	0.071	0.086
0.0625M	0.002	0.005	0.01	0.022	0.033	0.044	0.059

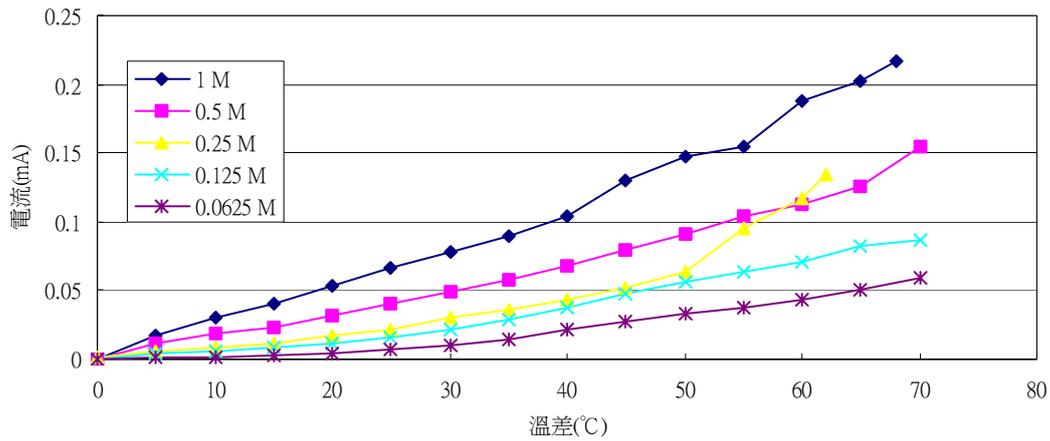


圖 2-2-b：由表 2-2-b 數據所得，各種 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 濃度，電流與溫差的關係圖。

表 2-3-a： $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溫差電池中，各種 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 濃度，電壓與溫差的關係。

電壓 濃度 \ 溫差 (mV)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
0.25M	20.0	33.9	48.0	60.0	70.2	78.5	83.4
0.125M	16.0	28.9	42.0	54.9	65.0	74.0	77.4
0.0625M	22.7	37.6	46.5	57.1	67.7	78.0	76.9

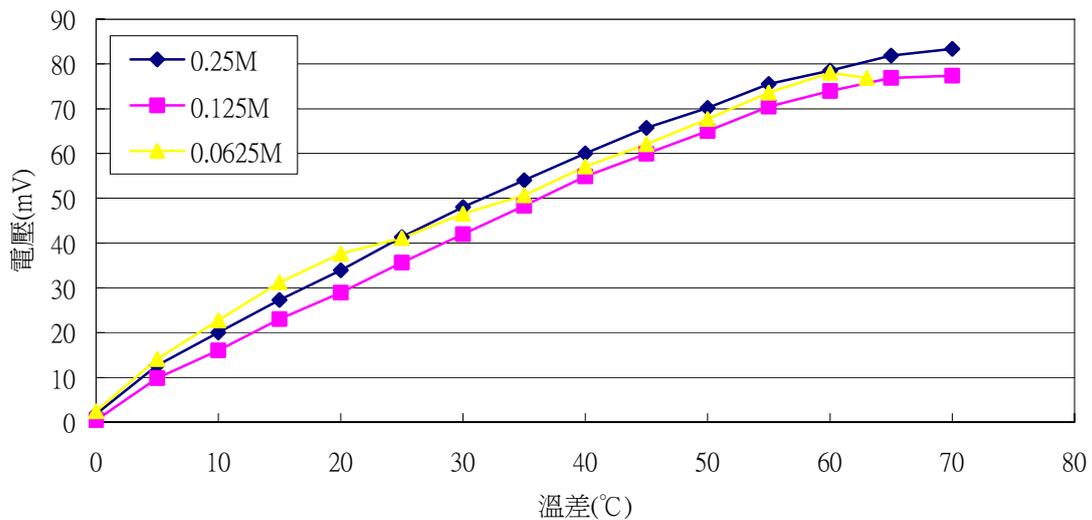


圖 2-3-a：由表 2-3-a 數據所得，各種 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 濃度，電壓與溫差的關係圖。

表 2-3-b： $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溫差電池中，各種 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 濃度，電流與溫差的關係。

電流 濃度 \ 溫差 (mA)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
0.25M	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.028	0.031
0.125M	0.003	0.006	0.009	0.013	0.017	0.020	0.020
0.0625M	0.003	0.005	0.007	0.009	0.012	0.014	

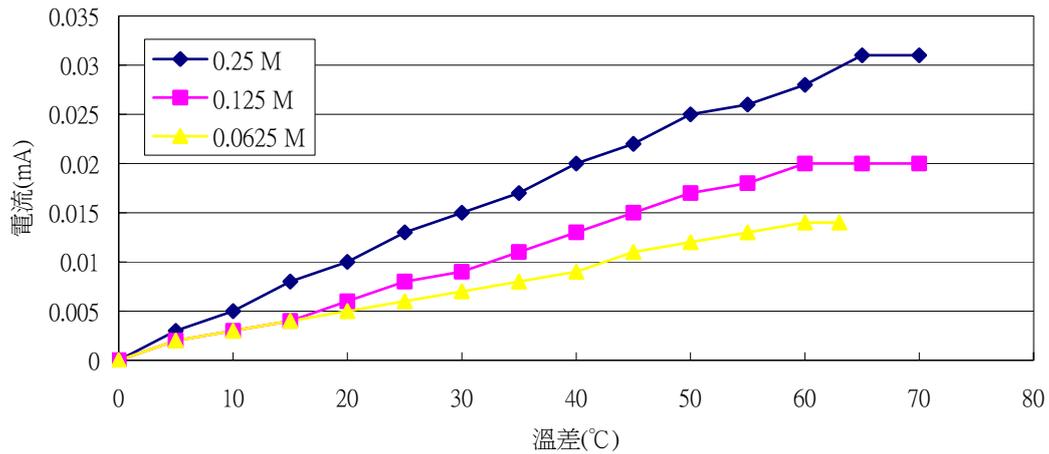


圖 2-3-b：由表 2-3-b 數據所得，各種 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 濃度，電流與溫差的關係圖。

表 2-4-a： $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溫差電池中，各種 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 濃度，電壓與溫差的關係。

電壓 濃度 \ 溫差 (mV)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
1M	9.8	18.9	25.2	27.4	29.4	32.4	33.3
0.5M	10.8	19.2	28.6	31.5	34.1	36.6	35.8
0.25M	9.1	15.7	22.6	29.4	36.9	42.6	45.3
0.125M	5.9	12.6	20.4	26.9	33.9	42.9	54.0
0.0625M	10.7	18.8	23.3	29.9	36.4	46.4	53.9

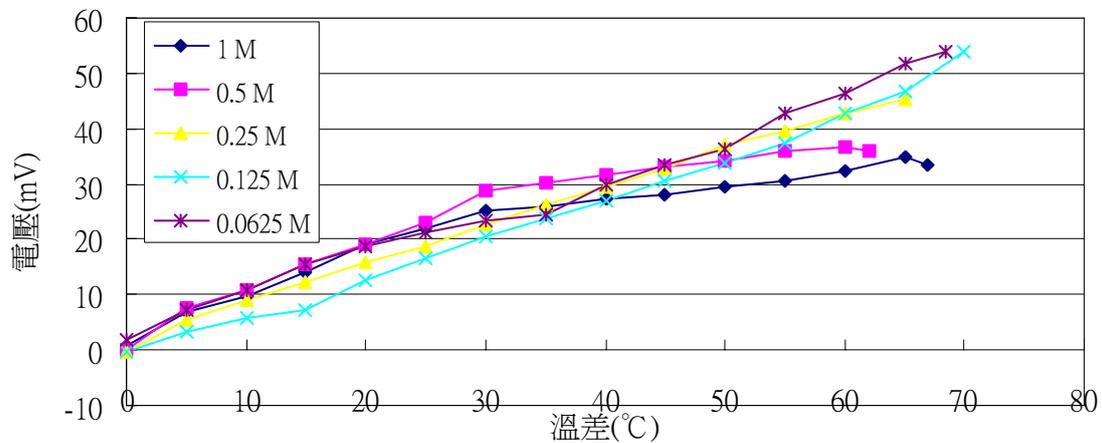


圖 2-4-a：由表 2-4-a 數據所得，各種 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 濃度，電壓與溫差的關係圖。

表 2-4-b： $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溫差電池中，各種 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 濃度，電流與溫差的關係。

電流 濃度 \ 溫差 (mA)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
1M	0.006	0.012	0.019	0.021	0.024	0.026	0.027
0.5M	0.008	0.015	0.022	0.026	0.028	0.033	0.030
0.25M	0.004	0.008	0.013	0.017	0.022	0.027	0.028
0.125M	0.002	0.004	0.008	0.01	0.014	0.018	0.023
0.0625M	0.003	0.005	0.007	0.009	0.011	0.014	0.016

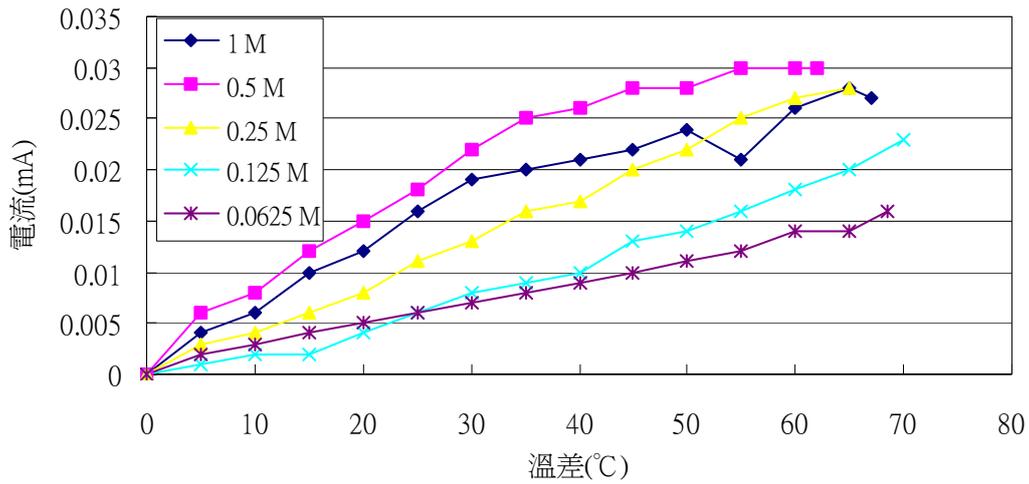


圖 2-4-b：由表 2-4-b 數據所得，各種 $Zn(CH_3COO)_2$ 濃度，電流與溫差的關係圖。

表 2-5-a：ZnSO₄ 溫差電池中，各種 ZnSO₄ 濃度，電壓與溫差的關係。

電壓 濃度 \ 溫差 (mV)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
1M	12.0	21.7	31.3	40	46.6	52.3	53.9
0.5M	12.6	21	29.9	37.4	44.3	57.2	59.5
0.25M	12.6	22.1	30.2	39.4	46.2	55.8	60.5
0.125M	13.4	21.4	28.7	36.6	45.3	55.2	63.0
0.0625M	17.6	28	37.5	43.6	47.6	54.2	61.6

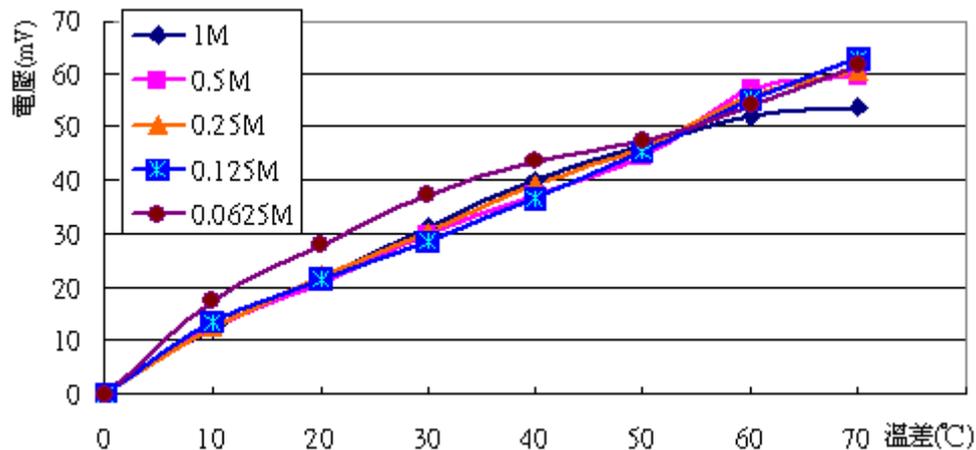


圖 2-5-a：由表 2-5-a 數據所得，各種 ZnSO₄ 濃度，電壓與溫差的關係圖。

表 2-5-b：ZnSO₄ 溫差電池中，各種 ZnSO₄ 濃度，電流與溫差的關係。

電流 濃度 \ 溫差 (mA)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
1M	0.020	0.040	0.057	0.081	0.092	0.104	0.116
0.5M	0.016	0.027	0.041	0.053	0.065	0.078	0.091
0.25M	0.008	0.014	0.020	0.025	0.030	0.037	0.040
0.125M	0.005	0.009	0.013	0.017	0.023	0.029	0.033
0.0625M	0.004	0.008	0.011	0.013	0.015	0.018	0.021

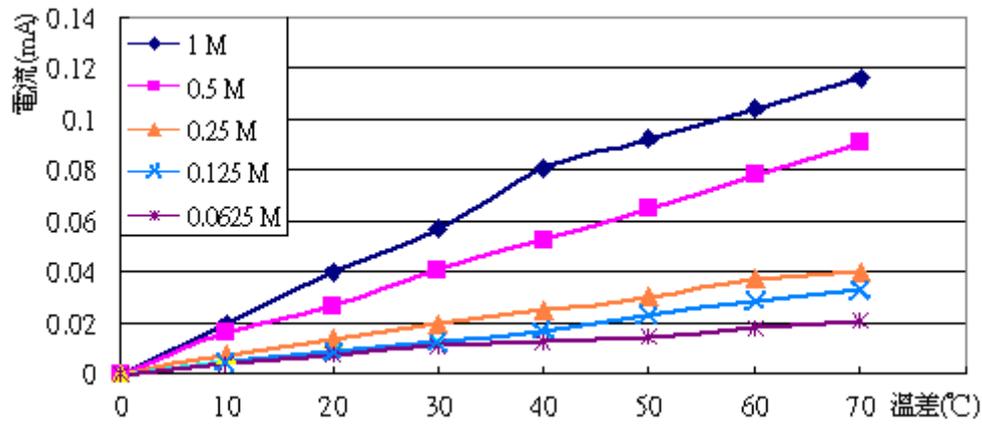


圖 2-5-b：由表 2-5-b 數據所得，各種 ZnSO₄ 濃度，電流與溫差的關係圖。

表 2-6-a：AgNO₃ 溫差電池中，各種 AgNO₃ 濃度，電壓與溫差的關係。

電壓 濃度 \ 溫差 (mV)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
1M	-3.0	-6.1	-9.5	-12.8	-14.1	-14.2
0.5M	-3.3	-6.2	-9.0	-12.8	-16.7	-17.0
0.25M	-5.7	-10.3	-15.6	-19.8	-21.7	-23.5
0.125M	-5.8	-10.4	-15.1	-19.9	-22.7	-23.3
0.0625M	-4.7	-9.4	-14.5	-18.3	-22.9	-26.6

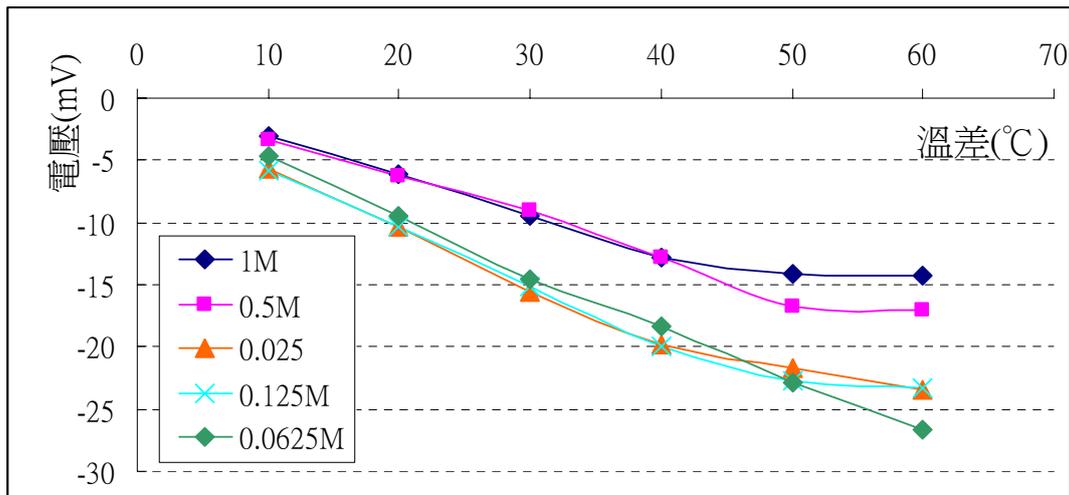


圖 2-6-a：由表 2-6-a 數據所得，各種 AgNO₃ 濃度，電壓與溫差的關係圖。

表 2-6-b：AgNO₃ 溫差電池中，各種 AgNO₃ 濃度，電流與溫差的關係。

電流 濃度 \ 溫差 (mA)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
1M	-0.007	-0.013	-0.020	-0.028	-0.032	-0.038
0.5M	-0.003	-0.008	-0.013	-0.021	-0.027	-0.030
0.25M	-0.004	-0.008	-0.013	-0.014	-0.020	-0.025
0.125M	-0.002	-0.005	-0.007	-0.015	-0.016	-0.017
0.0625M	-0.001	-0.002	-0.004	-0.006	-0.008	-0.010

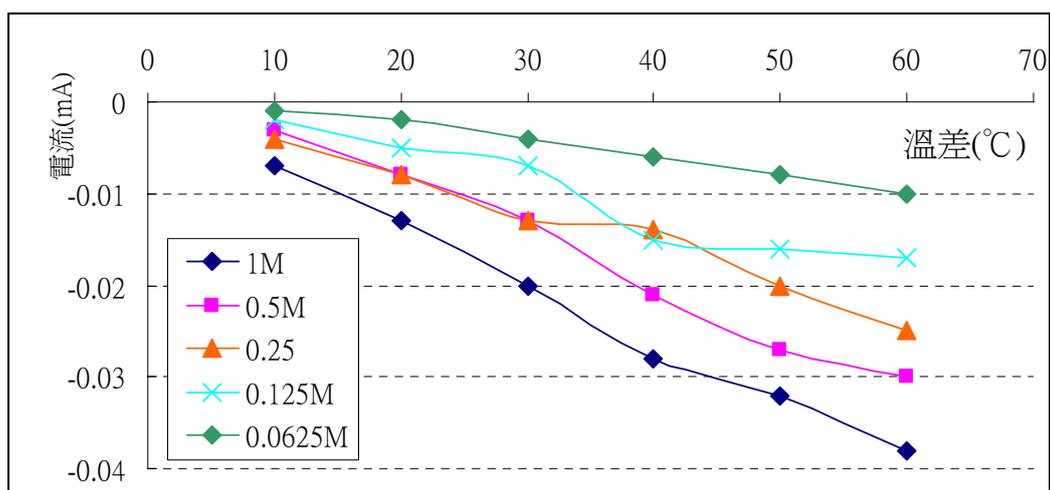


圖 2-6-b：由表 2-6-b 數據所得，各種 AgNO_3 濃度，電流與溫差的關係圖。

二、實驗乙： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 改良型溫差電池

表 3-1-a： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 1M KNO_3 溫差電池中，各種 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 濃度，電壓與溫差的關係。

電壓 濃度 \ 溫差 (mV)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
1M	9.4	15.8	23.2	30.3	38.9	46.3	55.3
0.5M	8.3	14.6	21.7	29.2	37.1	47.9	59.5
0.25M	6.3	13.4	21.1	31.0	41.3	56.0	68.5
0.125M	7.3	13.0	19.8	28.7	38.3	59.8	77.5
0.0625M	7.5	13.2	20.1	29.4	45.2	59.8	73.3

表 3-1-b： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 1M KNO_3 溫差電池中，各種 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 濃度，電流與溫差的關係。

電流 濃度 \ 溫差 (mA)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
1M	0.048	0.085	0.130	0.166	0.230	0.270	0.340
0.5M	0.044	0.078	0.116	0.159	0.211	0.281	0.350
0.25M	0.031	0.065	0.105	0.158	0.219	0.303	0.370
0.125M	0.034	0.062	0.096	0.143	0.195	0.313	0.393
0.0625M	0.031	0.059	0.094	0.141	0.213	0.272	0.362

表 3-2-a： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.5M KNO_3 溫差電池中，各種 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 濃度，電壓與溫差的關係。

電壓 濃度 \ 溫差 (mV)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
1M	9.4	16.5	23.9	29.4	35.3	41.3	53.4
0.5M	8.2	15.6	22.6	31.5	40.0	49.7	64.5
0.25M	7.9	14.0	21.0	28.4	39.0	54.5	68.2
0.125M	6.2	12.8	19.8	30.6	48.1	60.3	68.8
0.0625M	9.5	15.2	22.6	32.2	46.3	66.5	76.9

表 3-2-b：Cu(NO₃)₂ + 0.5M KNO₃ 溫差電池中，各種 Cu(NO₃)₂ 濃度，電流與溫差的關係。

電流 濃度 \ 溫差 (mA)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
1M	0.044	0.084	0.125	0.160	0.195	0.243	0.302
0.5M	0.037	0.071	0.108	0.156	0.206	0.261	0.336
0.25M	0.030	0.056	0.088	0.123	0.176	0.247	0.315
0.125M	0.020	0.043	0.070	0.113	0.180	0.235	0.275
0.0625M	0.031	0.149	0.078	0.118	0.175	0.255	0.295

表 3-3-a：溫差 60°C 時，不同 Cu(NO₃)₂ + KNO₃ 濃度組合，電壓與濃度的關係。

Cu(NO ₃) ₂ 濃度	1	0.5	0.25	0.125	0.0625
-log ₂ [Cu(NO ₃) ₂]	0	1	2	3	4
KNO ₃ 濃度 0 M	48.2	46.9	60.0	60.0	66.0
KNO ₃ 濃度 0.5 M	46.3	47.9	56.0	59.8	59.8
KNO ₃ 濃度 1.0 M	41.3	49.7	54.5	60.3	66.5

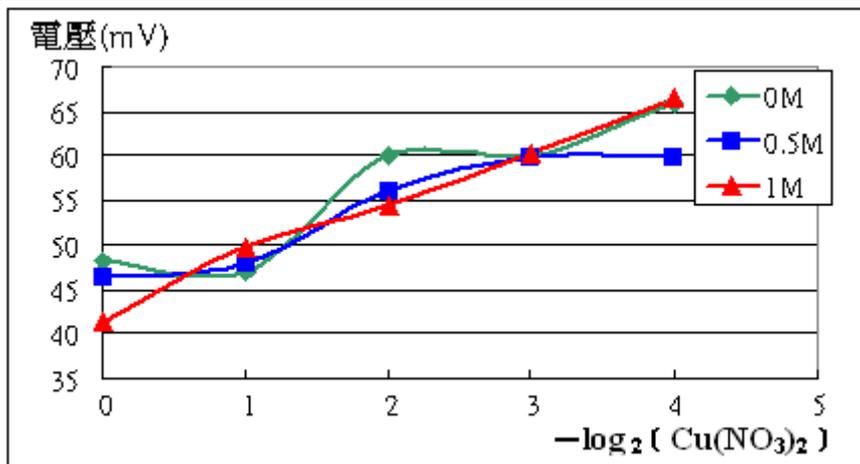


表 3-3-b：溫差 60°C 時，不同 Cu(NO₃)₂ + KNO₃ 濃度組合，電流與濃度的關係。

Cu(NO ₃) ₂ 濃度	1	0.5	0.25	0.125	0.0625
-log ₂ [Cu(NO ₃) ₂]	0	1	2	3	4
KNO ₃ 濃度 0 M	0.188	0.112	0.117	0.071	0.044
KNO ₃ 濃度 0.5 M	0.243	0.261	0.247	0.235	0.255
KNO ₃ 濃度 1.0 M	0.270	0.281	0.303	0.313	0.272

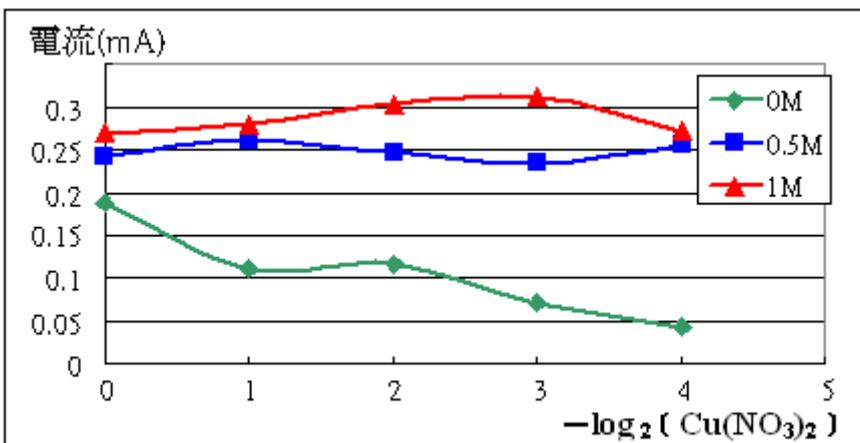


表 3-4-a：0.5M Cu(NO₃)₂ 與 KNO₃ 或 NaNO₃ 濃度組合，電壓與溫差的關係。

電壓 濃度	溫差 (mV)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
		1M KNO ₃	8.3	14.6	21.7	29.2	37.1	47.9
1M NaNO ₃		9	15.6	22.9	29.4	34.6	42.4	53.4
0.5M KNO ₃		8.2	15.6	22.6	31.5	40.0	49.7	64.5
0.5M NaNO ₃		9.0	15.3	21.7	28.8	37.7	48.0	60.7

表 3-4-b：0.5M Cu(NO₃)₂ 與 KNO₃ 或 NaNO₃ 濃度組合，電流與溫差的關係。

電流 濃度	溫差 (mA)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
		1M KNO ₃	0.044	0.078	0.116	0.159	0.211	0.281
1M NaNO ₃		0.036	0.072	0.112	0.145	0.179	0.215	0.280
0.5M KNO ₃		0.037	0.071	0.108	0.156	0.206	0.261	0.336
0.5M NaNO ₃		0.036	0.060	0.082	0.139	0.178	0.236	0.301

三、實驗丙：自製實用溫差電池

表 4-1：實用溫差電池，管內有無海綿，溫差 40°C，電池電壓與溫差的關係。

海綿	有海綿	無海綿
電壓 mV	30.1	28.8
電流 mA	0.143	0.144

表 4-2：實用溫差電池，PVC 管不同口徑，溫差 40°C，電池電壓、電流與溫差的關係。

口徑	2.0 吋	2.5 吋	3.0 吋	3.5 吋
電壓 mV	26.9	26.6	28.0	27.7
電流 mA	0.128	0.179	0.228	0.302

表 4-3：實用溫差電池，PVC 管不同長度，溫差 40°C，電池電壓與溫差的關係。

長度	20 cm	30 cm	40 cm	50 cm
電壓 mV	30.8	29.8	27.9	27.2
電流 mA	0.200	0.178	0.144	0.115

表 4-4：四種實用溫差電池，電池、電壓的比較。

溫差	電解液	電極	60°C		70°C	
			電壓 mV	電流 mA	電壓 mV	電流 mA
燒杯	0.125M Cu(NO ₃) ₂	銅片	60.0	0.071	71.8	0.086
PVC 管	0.125M Cu(NO ₃) ₂	銅片	55.2	0.268	69.8	0.332
PVC 管	0.125M Cu(NO ₃) ₂ 1M KNO ₃	銅片	54.5	0.296	72.5	0.361
PVC 管	0.125M Cu(NO ₃) ₂ 1M KNO ₃	銅片 銅絲	55.7	0.321	71.0	0.390

表 4-5：實用溫差電池，溫差為 70°C 時，電壓、電流與電池串聯個數的關係。

串聯個數	1	2	3	4	5
電壓(mV)	71.0	140.8	212.6	282.8	355.3
電流(mA)	0.390	0.478	0.594	0.672	0.738

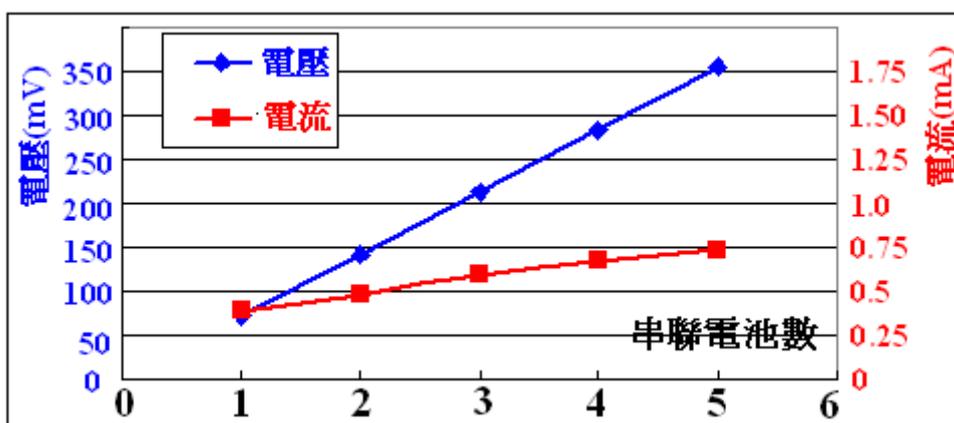


圖 4：同表 4-5 的資料，電壓、電流與電池串聯個數的關係圖。

陸、討論

一、典型溫差電池的探討

(一) 溫差電池研究裝置的改良：

爲了研究伏打電池中，如果兩電極爲相同金屬片，兩杯電解液都是同濃度的該金屬鹽類，是否兩極也會有電位差，將傳統伏打電池的鹽橋內改置入同濃度的該金屬鹽類，而且U形管兩端不須要塞棉花，利用熱對流原理，高溫杯溶液的熱量不易經由U形管傳遞至低溫杯，實驗結果顯示當高溫杯溶液的溫度達90°C時，低溫杯溶液僅約上升0.5°C。

(二) 典型溫差電池：

- 1、表1-a及表1-b所列爲Cu、Zn、Al、Fe的硫酸鹽溫差電池及Ag的硝酸鹽、醋酸鹽溫差電池(Ag₂SO₄難溶於水)，兩極間電壓、電流與兩杯溶液溫差的關係，由表得知當兩杯溶液的溫度不同時，兩電極間會有電位差，也就是可以形成溫差電池。
- 2、由圖1-a可發現Cu、Zn、Ag溫差電池其電壓與溫差成正比，我們稱此類溫差電池爲「典型溫差電池」，其中Cu、Zn溫差電池，溫度高的那杯電極電位較高，而且兩杯溶液的溫度差距越大，電池電壓就越大，而Ag溫差電池雖然電池電壓也與兩杯溶液溫差成正比，但溫度高的那杯電極電位卻較低。
- 3、Cu溫差電池放電一段時間後，可以發現高溫杯溶液中的銅片表面有金屬銅析出，表示進行Cu²⁺ + 2e⁻ → Cu的反應，所以高溫端是電池的正極，而低溫杯溶液中銅片表面逐漸溶解，表示進行Cu → Cu²⁺ + 2e⁻的反應，所以低溫端是電池的負極。Zn溫差電池也有類似的現象。
- 4、Ag溫差電池放電一段時間後，可以發現高溫杯溶液中銀片表面逐漸溶解，表示進行Ag → Ag⁺ + e⁻的反應，所以高溫端是電池的負極。低溫杯溶液中銀片表面有金屬銀析出，表示進行Ag⁺ + e⁻ → Ag的反應，所以低溫端是電池的正極。

(三) 典型溫差電池電壓、電流與電池種類的關係：

- 1、下圖A是Cu、Zn、Ag等7種典型溫差電池(電解液濃度均爲0.0625M)的電壓對溫差作圖，由圖可知相同溫差時，電池電壓大小關係爲Cu溫差電池 > Zn溫差電池 > Ag溫差電池，不過電解液中負離子種類也會影響電壓大小，Cu溫差電池中以Cu(CH₃COO)₂電池電壓最大，Zn溫差電池中以ZnSO₄電池電壓較大，Ag溫差電池中以AgNO₃電池電壓較大，所以判斷典型溫差電池電壓大小不能光看負離子種類而定，而應看正、負離子組

合種類而定。

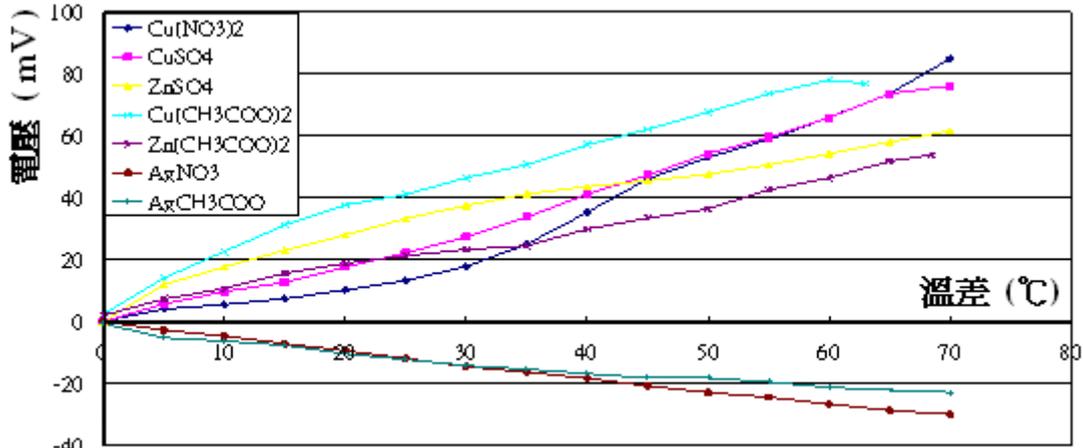


圖 A：各種典型溫差電池的電壓 - 溫差圖 (電解液濃度均為 0.0625M)

2、下圖 B 是 Cu、Zn、Ag 等 7 種典型溫差電池 (電解液濃度均為 0.0625M) 的電流對溫差作圖，由圖可知電流變化趨勢與電壓的變化趨勢大致一樣，兩者最大的差異是當溫差大於 30°C 時，Cu(NO₃)₂ 電池的電流大幅增加。

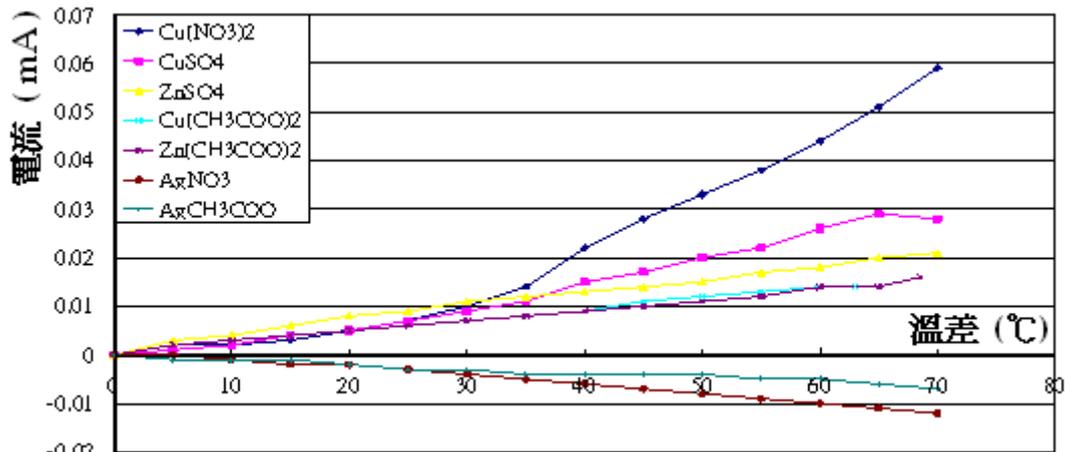


圖 B：各種典型溫差電池的電流 - 溫差圖 (電解液濃度均為 0.0625M)

(四) 典型溫差電池的電壓、電流與電解液濃度的關係：

1、電壓與電解液濃度的關係：

圖 2-1-a 至圖 2-6-a 顯示 6 種 Cu、Zn、Ag 典型溫差電池，其電壓與電解液濃度的關係，由關係圖發現這 6 種典型溫差電池，當電解液濃度愈小，電壓竟然愈大。

2、電流與電解液濃度的關係：

圖 2-1-b 至圖 2-6-b 顯示 6 種 Cu、Zn、Ag 典型溫差電池，其電流與電解液濃度的關係，由關係圖發現這 6 種典型溫差電池，當電解液濃度愈小，電流也跟著愈小。雖然濃度愈小，電壓略微增大，但電解液中導電離子數目大減，造成電流減小。

二、非典型溫差電池的探討

(一) Al 溫差電池 (Al / Al₂(SO₄)_{3(aq)})，隨著溫差愈大，電壓的大小呈現不規則變化，且溫差在 20°C 以下時，高溫杯是正極，溫差在 30°C 以上時，高溫杯反而是負極，同時高溫杯產生大量氣體，以點燃線香檢驗之，有爆鳴聲出現，可知此氣體為 H₂，此乃因鋁的活性大，鋁雖然不會與常溫的純水起反應，但會與高溫的弱酸性水 (0.0625M Al₂(SO₄)_{3(aq)}) 呈

酸性 pH=2.85)反應產生氫氣。

(二) Fe 溫差電池 (Fe / Fe₂(SO₄)_{3(aq)})，隨著溫差愈大電壓也愈大，但不成線性增加，且高溫杯總是負極，在溫差 60°C 時電壓甚至高達 109.9mV，同時高溫杯產生大量氫氣，鐵的活性應該不足以與高溫的水產生氫氣，但鐵片單獨置入有 Fe₂(SO₄)₃ 的高溫酸性溶液(因為 0.0625M Fe₂(SO₄)_{3(aq)} 呈酸性 pH=1.48)就會產生氫氣。

(三) 以上的溫差電池其電壓與溫差不成正比，我們稱之為「非典型溫差電池」，其共同特色是產生了 $M_{(s,低溫)} + M^{n+}_{(aq,高溫)} \rightleftharpoons M_{(s,高溫)} + M^{n+}_{(aq,低溫)}$ 之外的反應，因此「非典型溫差電池」有部分的電能是由化學能所轉換而來，並不純粹是熱能轉換成電能。

(四) 非典型溫差電池的金屬活性較大，且電解液呈酸性，例如 Al 溫差電池的高溫杯進行 $Al \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3e^-$ 與 $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_2$ 兩個半反應，而鋁釋放出的電子除了轉移至同一杯的氫離子之外，還有一小部分電子經由金屬導線到低溫杯的鋁片，使低溫杯進行 $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_2$ 還原半反應，因此當溫差大於 30°C 時，高溫杯的鋁片有電子流出是負極；但溫差不大時，則不產生氫氣，而是像典型溫差電池進行的反應一樣，高溫杯的鋁片是正極。

(五) Fe 溫差電池的電解液 Fe₂(SO₄)₃ 酸性比較強，所以高溫杯進行 $Fe \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ 與 $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_2$ 的趨勢更強，低溫杯進行 $Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ 或 $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_2$ 兩個半反應，也因此不管溫差多大，高溫杯的鐵片始終都是負極，而且其電壓比典型溫差電池的電壓大。

三、典型溫差電池的理論探討

(一) 典型溫差電池的公式推導

由熱力學第二定律推導出的「能士特方程式」(nernst equation)只能適用在定溫下，也就是只能解釋濃差電池($\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon^\circ - \frac{2.3RT}{nF} \log Q$ ，Q 為反應的濃度積商數)，對於溫差電池的研究只能回到原始熱力學第二定律來解釋，利用研究結果配合熱力學原理，可對溫差電池做出下列的推論：

1、熱力學公式 $G = H - TS$ ，其中 G 為自由能，H 為焓(熱含量)，T 為溫度，S 為熵，應用在電化學中得 $\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = -nF\varepsilon$ (n 為得失電子數，F 為法拉第常數)，若 ΔG 為負值，則向右反應為自發反應，電池電動勢 ε 與自由能變化 ΔG 成正比，與得失電子數 n 成反比。

2、金屬 M 溫差電池中的反應如下：



$$\Delta G_{(高\text{溫})} = \Delta H_{(高\text{溫})} - \Delta(TS)_{(高\text{溫})} = \Delta H_{(高\text{溫})} - T_{高} \Delta S_{(高\text{溫})} \text{ ----- (1)}$$



$$\Delta G_{(低\text{溫})} = \Delta H_{(低\text{溫})} - \Delta(TS)_{(低\text{溫})} = \Delta H_{(低\text{溫})} - T_{低} \Delta S_{(低\text{溫})} \text{ ----- (2)}$$

由 反應式① - 反應式② 得



$$\Delta G_{(總)} = \Delta G_{(高溫)} - \Delta G_{(低溫)}$$

$$= (\Delta H_{(高溫)} - \Delta H_{(低溫)}) - [T_{高} \Delta S_{(高溫)} - T_{低} \Delta S_{(低溫)}] \text{ ----- (3)}$$

因為 $\Delta H_{(高溫)} \doteq \Delta H_{(低溫)}$ 且 $\Delta S_{(高溫)} \doteq \Delta S_{(低溫)} = \Delta S$

$$\text{得 } \Delta G_{(總)} = - (T_{高} - T_{低}) \Delta S = - \Delta T \cdot \Delta S \text{ ----- (4)}$$

$$\text{又因 } \Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \underline{\underline{-nF\varepsilon = -\Delta T \cdot \Delta S}}$$

$$\text{得 溫差電池的電動勢 } \underline{\underline{\varepsilon = \Delta T \cdot \Delta S / nF}} \text{ ----(5)}$$

3、上述推導出的第 (5) 式中， $\Delta S = (S_{(s)} - S_{(aq)})$ 而 $S_{(s)}$ 及 $S_{(aq)}$ 分別代表金屬及金屬離子溶液的熵值，因為金屬及金屬離子的熱容量 C_p (或比熱) 差異不大，使得 $\Delta H_{(高溫)} \doteq \Delta H_{(低溫)}$ ，

所以 $(\Delta H_{(高溫)} - \Delta H_{(低溫)}) \doteq 0$ ，同時也使得 $\Delta S_{(高溫)} \doteq \Delta S_{(低溫)}$ ($S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$)，所

以可令 $\Delta S_{(高溫)} \doteq \Delta S_{(低溫)} = \Delta S$ ， ΔS 當作是一常數，所以第(5)式可以得以下三個結果：

- (1) 同一溫差電池，其電動勢與溫差成正比 ($\varepsilon \propto \Delta T$)。
- (2) 不同的溫差電池之間做比較，當溫差一定時，電壓 ε 與 ΔS 成正比 ($\varepsilon \propto \Delta S$)，與得失電子數 n 成反比。
- (3) ΔS 值的正負決定電壓 ε 的正負。

(二) 利用熱力學解釋典型溫差電池的特殊性質

由化學熱力學書籍查得熱力學數據，各金屬固體及金屬離子的標準絕對熵如下表：

溫差電池(電解液)	1M Cu(NO ₃) ₂		1M ZnSO ₄		1M AgNO ₃	
物質	Cu _(s)	Cu ²⁺ _(aq)	Zn _(s)	Zn ²⁺ _(aq)	Ag _(s)	Ag ⁺ _(aq)
H° (kJ·mol ⁻¹)	0	65	0	- 153	0	106
S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	33.15	- 99.6	41.63	- 112.1	42.55	72.68
ΔS (S _(s) - S _(aq))	132.75		153.73		- 30.13	
ε (預測值) 溫差 50°C 時	34.4mV		39.8mV		- 15.6mV	
ε (實驗值) 溫差 50°C 時	39.0mV		46.6mV		- 14.1mV	
偏差	13.4%		17.1%		9.6%	

- 1、將各金屬固體及金屬離子的標準絕對熵代入第(5)式 $\underline{\underline{\varepsilon = \Delta T \cdot \Delta S / nF}}$ ，並求出當溫差 50°C 時，預測的電池電壓值，將其與實驗測量值作比較，兩者相差不大，例如 Cu(NO₃)₂ 溫差電池的偏差僅有 13.4%，AgNO₃ 溫差電池的偏差僅有 9.6%，造成偏差的原因如下：

- (1) 實驗的測量誤差。
 - (2) 金屬離子的標準絕對熵也會受到其它離子存在的影響而改變。
 - (3) 推導第(5)式時所作的假設 $\Delta H_{(高\溫)} \doteq \Delta H_{(低\溫)}$ 且 $\Delta S_{(高\溫)} \doteq \Delta S_{(低\溫)}$ 與真實的差異。
- 2、 ΔS 值的正負決定電壓 ε 的正負， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 及 ZnSO_4 溫差電池的 ΔS 為正值，也就是說金屬的絕對熵比同溫度時離子溶液的絕對熵大，所以銅及鋅溫差電池中，高溫杯為正極； AgNO_3 溫差電池的 ΔS 為負值，也就是說金屬銀的絕對熵比同溫度時銀離子溶液的絕對熵小，所以銀溫差電池中，高溫杯為負極。
- 3、為何有些金屬的絕對熵比同溫度時離子溶液的絕對熵大，有些則否？

在微觀上物質的熵是亂度的指標，定溫下金屬形成金屬水合離子 ($\text{M}_{(s)} \rightleftharpoons \text{M}^{n+}_{(aq)} + n e^-$) 的絕對熵增加或減少，可由兩項亂度變化來決定，一是原本在固定晶格中的金屬原子變成可自由流動的離子，因而亂度增加，二是原本的純水中加入了金屬離子，部分水分子便圍繞著金屬離子形成水合離子，此部分的水分子亂度減小，此兩因素造成的亂度變化趨勢相反，一般來說：(1) 帶正一電荷的金屬離子的水合能較小，所以第二因素影響較小，整體亂度是增加的，金屬水合離子的熵也就大於金屬固體；例如銀離子帶正一電荷，所以定溫時 $\text{Ag}^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)}$ 的 $\Delta S = (S_{(s)} - S_{(aq)}) < 0$ 。(2) 帶正二或正三電荷的金屬離子的水合能較大，所以第二因素影響較大，整體亂度是減少的，金屬水合離子的熵也就小於金屬固體；例如銅離子帶正二電荷，所以定溫時 $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$ 的 $\Delta S = (S_{(s)} - S_{(aq)}) > 0$ 。

- 4、為什麼電解液濃度愈小時，電壓竟然愈大呢？

因為當金屬離子濃度愈小時，上述兩項影響亂度的因素同步放大，使得 $\Delta S = (S_{(s)} - S_{(aq)})$ 的絕對值變大，由第 5 式 $\varepsilon = \Delta T \cdot \Delta S / nF$ 可知 ΔS 愈大，溫差電池的電壓也就愈大。下表為 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 及 AgNO_3 溫差電池在溫差 50°C 時，電壓隨濃度的增加而增加，濃度從 1M 稀釋至 0.0625M， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溫差電池電壓增加 39%，而 AgNO_3 溫差電池電壓增加 62%。

濃度	1	0.5	0.25	0.125	0.0625	增加比率
$-\log_2 [\text{濃度}]$	0	1	2	3	4	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	39.8	38.2	42.9	49.3	53.1	39%
AgNO_3	14.1	16.7	21.7	22.7	22.9	62%

(三) 溫差電池在化學熱力學上的應用

- 1、由化學熱力學得知，物質的熵與亂度有關，熱力學第三定律提到「所有純元素及純化合物之完整晶體，在溫度為絕對零度時的絕對熵為零」，其它物質在各種不同溫度的絕對熵便可由此基礎測得，但因水溶液中陰、陽離子不能單獨存在，所以單一離子水溶液的絕對熵無法求得，於是科學家把氫離子水溶液的標準絕對熵定為零，使我們在一般的化學熱力學書籍都可以查到各種離子水溶液的標準絕對熵。
- 2、由第 5 式 $\varepsilon = \Delta T \cdot \Delta S / nF$ 得 $\Delta S = nF \varepsilon / \Delta T = S_{(s)} - S_{(aq)}$ 再得 $S_{(aq)} = S_{(s)} - nF \varepsilon / \Delta T$ 所以只要在良好的控制及精密的測量下，測得在一定溫差 ΔT 典型溫差電池的電動勢 ε ，再查得金屬的絕對熵 $S_{(s)}$ ，便可得到離子水溶液的絕對熵，下表便是利用這個方法求得 $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ 、 $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ 、 $\text{Ag}^+_{(aq)}$ 的標準絕對熵，將其與定 $\text{H}^+_{(aq)}$ 的標準絕對熵為 0，而得到各離子的標準絕對熵作比較，兩者相差不大，也由此證明科學家定 $\text{H}^+_{(aq)}$ 的標準絕對熵為 0 的可靠性。

電解液 1M	離子種類	標準絕對熵 理論值	不同溫差測得的標準絕對熵		
			40 °C	50 °C	60 °C
Cu(NO ₃) ₂	Cu ²⁺ (aq)	- 99.6	- 117.9	- 117.4	- 121.9
ZnSO ₄	Zn ²⁺ (aq)	- 112.1	- 151.3	- 138.2	- 126.8
AgNO ₃	Ag ⁺ (aq)	72.68	73.4	69.8	67.0

四、改良型溫差電池的探討

- (一) 溫差電池電解液的濃度愈小，電池電壓雖然愈高，但因導電離子變少而使電流降低，如果在稀薄的電解液中添加其它的電解質，電壓與電流會如何改變呢？表 3-1 及表 3-2 即為 Cu(NO₃)₂ 溫差電池中，電解液除了 Cu(NO₃)₂ 之外，還含有 1M 或 0.5M 的 KNO₃，觀察反應情形發現與不加 KNO₃ 的情形相同，電池電壓仍然與溫差成正比，但卻可獲得較大的電流，我們稱此類在電解液中添加不參與反應電解質的典型溫差電池為「改良型溫差電池」。
- (二) 由表 3-3-a 得知，當溫差固定 60°C 時，不論是含 KNO₃ 濃度為 0M、0.5M 或 1M 的 Cu(NO₃)₂ 溫差電池的電壓均隨 Cu(NO₃)₂ 濃度的遞減而升高，由圖 3-3-a 發現當電池電壓對 $-\log_2 [\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ 作圖，則含濃度 1M KNO₃ 的 Cu(NO₃)₂ 溫差電池接近線性關係。
- (三) 由表 3-3-b 得知，當溫差固定 60°C 時，含 1M 或 0.5M KNO₃ 的 Cu(NO₃)₂ 改良型溫差電池隨 Cu(NO₃)₂ 濃度的遞減，其電流變化不大，但不含 KNO₃ 的 Cu(NO₃)₂ 一般典型溫差電池則隨 Cu(NO₃)₂ 濃度的遞減，其電流大幅減小。
- (四) 由表 3-4 得知，以 NaNO₃ 代替 KNO₃ 當作 Cu(NO₃)₂ 溫差電池的添加電解質，仍然有上述現象，但同濃度時，添加 KNO₃ 比添加 NaNO₃，其電壓及電流相對來得大。

五、實用溫差電池的探討

(一) 實用溫差電池的裝置：

1、PVC 管裝置

PVC 管的材質不易導熱及導電，所以適合當容器，不同於傳統伏打電池是將金屬片浸在電解液中，我們將銅片當作整個容器兩端的外殼，銅片只有一側與電解液接觸，如此裝置的優點是熱源供給的熱量幾乎只加熱上層銅片及臨近銅片的一小部分電解液，不但使得加熱快速而且容易維持兩極的溫差。另外 T 型側管的橡皮可維持電池內的壓力一定。

2、加熱裝置

兩電極採上下配置，熱源由上方傳遞至上層金屬片，因上熱下冷的水溶液不容易發生熱對流，可維持兩極的溫差。實驗時是用燈泡發光照射上層銅片，實際使用時可由熱源利用散熱片將熱傳導至上層銅片，但散熱片與上層銅片間要隔一層電的絕緣體。

(二) 實用溫差電池的結構選擇：

- 1、海綿：由表 4-1 可知，管內加裝海綿對電壓影響不大，但會使電流略微減小，我們選擇加裝海綿，是為了防止上層高溫銅片及電解液向下輻射熱量，且萬一電池有搖晃時，可避免電解液流動。
- 2、兩電極距離(電池長度)：由表 4-2 可知，兩電極距離對電壓影響不大；而兩電極距離愈小，電流愈大。但兩電極距離太小時，無法維持兩極溫差，所以我們選擇 20 公分。

3、電極板面積(電池粗細)：由表 4-3 可知，電極板面積對電壓影響不大；而電流與電極板面積約成正比。但我們考慮電池總重量不要太大，所以僅選用直徑 2 吋的 PVC 管。

(三) 改良實用溫差電池的電極及電解液的選擇：

爲了製作可重覆使用且純粹由熱能轉換成電能的實用溫差電池，必須選擇典型溫差電池，又爲了製作功率大的實用溫差電池，必須考慮如何提升電池的電壓及電流，由前面的研究發現，參考圖 3-3-a、圖 3-3-b 爲了同時得到較大的電壓與電流，我們選擇濃度 0.125M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 內含 1M KNO_3 當電解液。

(四) 實用溫差電池的測試：

1、電池電壓的穩定性與重覆性：

由表 4-4 比較三種 PVC 管實用溫差電池及傳統鹽橋式溫差電池，四種電池電壓差異不大，但有添加 1M KNO_3 的改良型且兩銅片內塞銅絲以增加反應面積的 0.125M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ PVC 管溫差電池，電流能有效的提高，以達到最大的放電功率。

2、電池的串聯：

由圖 4 得知，實用溫差電池串聯時電壓具有加成性，電流亦隨串聯數目增加而些微升高。由表 4-5 得知，實用溫差電池，當溫差維持在 70°C，單一電池的電壓約 70 mV，串聯 5 個實用溫差電池 (如附錄照片 A)，電壓爲 355.3 mV 電流爲 0.738 mA；若串聯 30 個實用溫差電池，估計電壓可達 2 V 以上，就可以對鉛蓄電池充電。

(五) 實用溫差電池的應用：

1、廢熱回收溫差電池的應用：

冷氣機在產生冷氣的過程中，往外排出的熱氣能量會高於輸入電力的 3 至 6 倍，工廠機器消耗能源的同時，也會產生大量的廢熱，這些散亂的廢熱除了造成熱污染之外，也大幅降低能源的使用效率。我們自製的實用溫差電池就可利用工廠機器或家庭電器所排出的廢熱當熱源，達到環保、節能、實用與重複使用的目的。

2、太陽能溫差電池的應用：

目前市面上的太陽能板電池售價昂貴，我們自製的低成本實用溫差電池可代替傳統太陽能板電池，當白天太陽能電池作完功 (如附錄照片 B)，傍晚可將電池上下倒置，隔天再由電池另一端照射陽光，如此反覆操作，兩極硝酸銅溶液及銅片均不會消耗，成爲一個永續使用的電池。

柒、結論

1、銅或鋅的溫差電池，電池的電壓與兩杯溶液溫度差成正比，且溫度高的一端電位較高，爲正極，正極有金屬析出。銀的溫差電池，其電壓與兩杯溶液溫度差也成正比，但溫度高的一端電位較低，爲負極，負極有金屬變成金屬離子而溶解。以上的溫差電池我們稱之爲「典型溫差電池」。

2、典型溫差電池總反應爲 $\text{M}_{(\text{s},\text{低溫})} + \text{M}^{\text{n}+}_{(\text{aq},\text{高溫})} \rightleftharpoons \text{M}_{(\text{s},\text{高溫})} + \text{M}^{\text{n}+}_{(\text{aq},\text{低溫})}$ ，由熱力學公式可推導出電動勢 $\varepsilon = \frac{\Delta T \cdot \Delta S}{nF}$ 而得到下列三項推論來說明溫差電池的特殊現象。

(1) 同一溫差電池，其電動勢與溫差成正比 ($\varepsilon \propto \Delta T$)。

(2) 不同的溫差電池之間做比較，當溫差一定時，電壓 ε 與 ΔS ($\Delta S = S_{(\text{s})} - S_{(\text{aq})}$) 成正比，與得失電子數 n 成反比。

(3) ΔS 值的正負決定電壓 ε 的正負。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 及 ZnSO_4 溫差電池的 ΔS 爲正值，所以

銅及鋅溫差電池中，高溫杯為正極； AgNO_3 溫差電池的 ΔS 為負值，所以銀溫差電池中，高溫杯為負極。

- 3、典型的溫差電池中，電解液濃度越小，電壓反而略微增加，但電流減小很多。這是因為當金屬離子濃度愈小時，使得 $\Delta S = (S_{(s)} - S_{(aq)})$ 的絕對值變大，由 $\varepsilon = \Delta T \times \Delta S / nF$ 可知 ΔS 愈大，溫差電池的電壓也就愈大。
- 4、由 $\varepsilon = \Delta T \cdot \Delta S / nF$ 得 $\Delta S = nF \varepsilon / \Delta T = S_{(s)} - S_{(aq)}$ 再得 $S_{(aq)} = S_{(s)} - nF \varepsilon / \Delta T$ ($S_{(aq)}$ 為離子水溶液的絕對熵)，所以只要在良好的控制及精密的測量下，測得在一定溫差 ΔT 時典型溫差電池的電動勢 ε ，再查得金屬的絕對熵 $S_{(s)}$ ，便可得到離子水溶液的絕對熵。
- 5、非典型的溫差電池，其電極為活性較大的金屬，電解液又是弱酸性，因此高溫杯會進行 $M \rightarrow M^{n+}_{(aq)} + ne^-$ 與 $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_2$ 兩個半反應，所以有大量氫氣產生，而金屬釋放出的電子之中有一小部分是經由金屬導線到低溫杯的金屬片，使低溫杯進行 $M^{n+}_{(aq)} + ne^- \rightarrow M$ 或 $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_2$ 兩個半反應，所以高溫杯是負極，低溫杯是正極。
- 6、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溫差電池中，電解液除了 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 之外，若再含有 1M 或 0.5M 的 KNO_3 ，反應情形與不加 KNO_3 時相同，電池電壓仍然與溫差成正比，但卻可獲得較大的電流，我們稱此類在電解液中添加不參與反應電解質的典型溫差電池為「改良型溫差電池」。
- 7、在考慮製造電壓大，內電阻小，永續放電的實用溫差電池，我們以直立的 PVC 管當容器，銅片當電極內塞銅絲以增加反應面積，電解液為 0.125M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 內含 1M KNO_3 ，熱源直接加熱上層銅片而非加熱水溶液，使熱能轉換成電能的比率大幅提高，當溫差 70°C 時，電池電壓約為 70mV，電流約 39 mA。
- 8、上述自製的實用溫差電池可利用太陽能或工廠機器、家庭電器所排出的廢熱當熱源，當上、下兩銅片的溫差達 70°C 以上時，串聯 30 個溫差電池，估計電壓可達 2 V，再對鉛蓄電池充電，就可以達到環保、節能、實用與重複使用的目的。

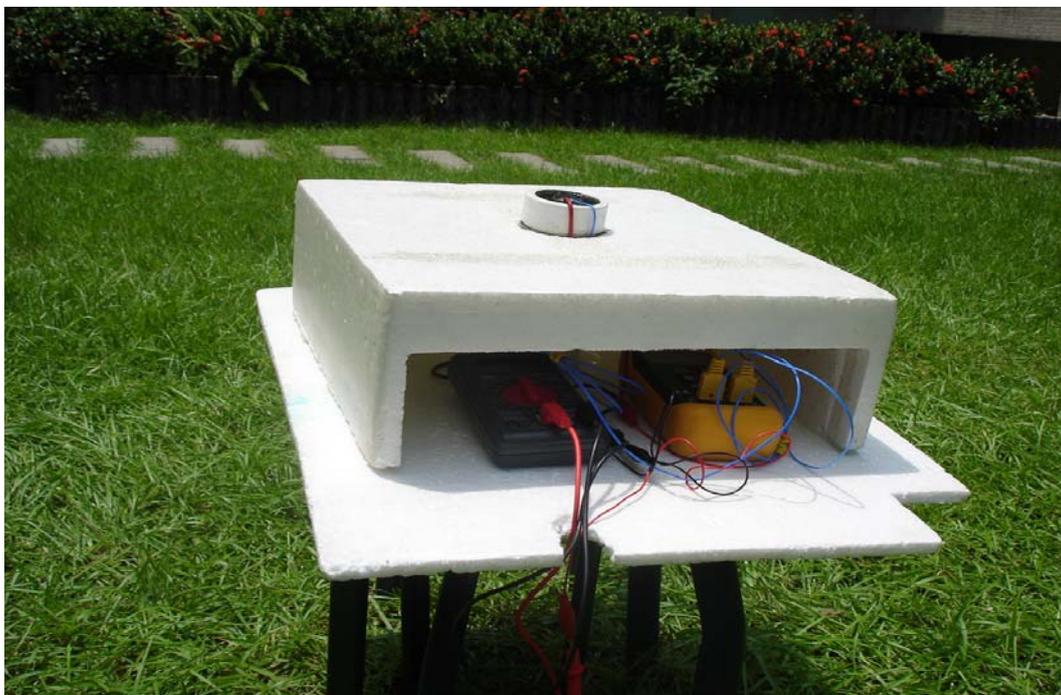
捌、參考資料

- 1、康軒文教事業（民 94）。自然與生活科技 第五冊 第 3 章 電與化學（59-78 頁）。
- 2、國立臺灣科學教育館（無日期）。2004 臺灣國際科學展覽會優勝作品專輯。
<http://www.ntsec.gov.tw/activity/race-all.asp>
- 3、黃秉鈞（無日期）。熱泵 (Heat Pump) 是什麼？
<http://www.allmegavc.com/ch-hp200-principle.htm>
- 4、Bruce H. Mahan University Chemistry 3rd Edition ADDISON WESLEY 1983
- 5、Irving M. Klotz & Robert M. Rosenberg CHEMICAL THERMODYNAMICS 1986

附錄：



照片A：串聯 5個PVC管實用溫差電池



照片B：太陽能溫差電池的應用

評語

作品具有創意利用溫差變化電池電壓的方向。此作品與勒沙特列原理自由能或電動勢對反應方向的預測有關。數字可以推導，須加入假設，例如： ΔH 、 ΔS 不隨溫度改變而變化，才可能成立，但是如此假設，其真實性如何，必須要小心求證。