

大學叢書

電 化 學

萬其超編著

臺灣商務印書館 發行

大學叢書

電 化 學

萬其超編著

臺灣商務印書館發行

大學叢書

電 化 學

基本定價三元

編 著 者 萬 其 超

發 行 人 張 連 生

出 版 者 所 臺灣商務印書館股份有限公司

登記證：局版臺業字第 0836 號

臺北市 10036 重慶南路 1 段 37 號

郵政劃撥：0000165-1 號

電話：(02)3116118・3115538

傳真：(02)3710274

• 中華民國六十九年二月初版第一次印刷

• 中華民國八十一年九月初版第四次印刷

版權所有・翻印必究

ISBN 957-05-0537-0 (平裝)

12704

序

近年來科學技術有極大進步。電化學之研究應用其發展更是日新月異，但是專論電化學之中文書籍則甚少見。作者曾根據英國電化學權威 Edmund Potter 所著之 *Electrochemistry* 編譯一本電化學之原理與應用。唯因原著距今已二十年，故雖增加若干材料但仍無法包括大部份之新發展。因此決定新寫一書除保持 Potter 氏原著理論與實用並重之精神外，在結構、內容材料上予以徹底更新。本書力求能將電化學上所有重要之發展，不論是學術性之理論或是工程上之技術，均加以簡要之說明，本書前半部為學理之解釋，後半部為實用之介紹。全書分十章，每章末附習題，作為教本也甚適宜。

本書係屬介紹性，內容大部取材自各地資料書籍，故應對各原書作者致謝。如有錯誤之處，敬請先進賜予指正。

萬 其 超 謹識
於清華大學
民國六十七年一月

目 錄

第一章 電解定律	1
1 — 1 導論	1
1 — 2 電化學反應	2
1 — 3 法拉第定律	4
1 — 4 法拉第之測定	7
1 — 5 庫倫計	7
第二章 電解導電	12
2 — 1 電阻和導電性	12
2 — 2 離子導電性	14
2 — 3 離子游動性	18
2 — 4 電解導電之通式	20
2 — 5 輸送係數	21
2 — 6 輔助電解質	28
2 — 7 離子溶液之性質	28
2 — 8 離子間之作用力	29
第三章 可逆電化學系統	34
3 — 1 化學反應和電動勢	34
3 — 2 電動勢受壓力和溫度之影響	36
3 — 3 電動勢與濃度之關係	37
3 — 4 極電位	38
3 — 5 指定之座標電位	41

3 — 6	電動勢系列.....	43
3 — 7	極電位之組合.....	47
3 — 8	液體接合電位.....	50

第四章 不可逆電化學系統 54

4 — 1	電極動力學.....	54
4 — 2	電極動力學之方程式.....	55
4 — 3	氫離子之還原反應.....	59
4 — 4	濃度過電壓.....	64
4 — 5	歐姆過電壓.....	67
4 — 6	過電壓之分析.....	68
4 — 7	電化學槽之電流、電壓關係.....	68

第五章 電夾層和電化動力現象 73

5 — 1	電夾層.....	73
5 — 2	電夾層容量之測定.....	75
5 — 3	可極化和不可極化之界面.....	78
5 — 4	離子動力現象.....	80
5 — 5	Zeta儀.....	85

第六章 電化學之測定與應用 88

6 — 1	導電度之測定.....	88
6 — 2	導電滴定.....	90
6 — 3	極電位之測定.....	92
6 — 4	pH 值之測定.....	93
6 — 5	電位測定滴定.....	94
6 — 6	參考電極.....	96
6 — 7	極譜法.....	102

6—8	伏特法.....	107
6—9	安培分析法.....	111
6—10	庫侖分析法.....	113
第七章 金屬腐蝕		116
7—1	電化腐蝕之原理.....	116
7—2	空氣流通間差.....	119
7—3	腐蝕之量與強度.....	119
7—4	腐蝕槽內之電流電位關係.....	120
7—5	腐蝕之電位—pH 圖.....	122
7—6	鈍化.....	124
7—7	腐蝕之控制.....	127
7—7—1	保護層之塗敷.....	127
(a)	塗漆防腐蝕法.....	127
(b)	轉換保護層.....	128
(c)	金屬防護層.....	129
7—7—2	陰極式防腐蝕法.....	130
7—7—3	陽極式防腐蝕法.....	133
7—7—4	腐蝕抑制劑.....	133
7—7—5	材料之加工與純度.....	135
第八章 電鍍和電解冶金		138
8—1	電鍍.....	138
8—2	電解萃取.....	149
8—3	電解精煉.....	151
8—4	熔融鹽之電解.....	154
8—4—1	鈉之提煉.....	156
8—4—2	鎂之提煉.....	158
8—4—3	鋁之提煉.....	159

第九章 電化學合成與其他應用	164
9-1 鹼氣工業	164
9-2 電透析法	166
9-3 金氰化鉀之配製	168
9-4 Kolbe 反應	169
9-5 電解清洗	171
9-6 電解拋光	173
9-7 電解加工	175
第十章 電化學能源	179
10-1 電池之原理	180
10-2 Leclanche 電池	184
10-3 鎂乾電池	186
10-4 空氣去極電池	187
10-5 氯離子去極電池	188
10-6 鉛酸蓄電池	189
10-7 鹼性電池	193
10-7-1 鹼錳電池	194
10-7-2 水銀電池	194
10-7-3 鎳鎘電池	196
10-7-4 銀鋅電池	198
10-8 高溫電池	201
10-9 燃料電池	202
10-9-1 Bischoft 電池	202
10-9-2 氫氧電池	203
10-9-3 高溫燃料電池	205
附錄 一	207
附錄 二	212
索 引	216

第一章 電解定律

1—1 導 論

電化學是一門研究由電流而引起的化學效應之科學。譬如吾人將兩根銅線浸入一硫酸銅溶液中，銅線兩端則接至一直流電源，如圖 1—1，即可觀察到電流之通過，而溶液成爲一完整封閉線路之一部份，如同一個可變電阻。吾人既知將溶液換成硫酸銅結晶體或是純水均無法導電，故兩者混合所成之水溶液其顯著之導電性特別稱之爲電解導電（*electrolytic conduction*）以別於一般熟知之金屬導電現象。此種電解導電係由於離子受電場影響運動而生，且必伴同發生化學變化。即如上例，吾人將可觀察到接電源正極之一端的銅線逐漸溶解變細而接負極之一端則有銅自溶液中不斷鍍出附着於銅線上，這表示接正極一端產生氧化反應，金屬銅原子不斷電解氧化成銅離子而溶解於水溶液中；而接負極之一端則起還原反應，以致溶液中之銅離子又不斷自銅線接受電子，還原成金屬銅鍍着於銅線上。

上述情形僅爲無數電解反應之一例。構成電解反應必須具備一能執行電解導電之媒介，譬如上例中之硫酸銅溶液，此稱之爲電解質（*electrolyte*），又必須有二個浸於電解質中能接受或放出電子以產生電化學反應之導電物，稱之爲電極（*electrode*）。起氧化反應之電極稱之爲陽極（*anode*）而起還原反應之另一電極稱爲陰極（*cathode*）。陰陽極加上電解質構成一電化學槽（*electrochemical cell*），而因電解而起之氧化還原反應稱之爲電化學反應（*electrochemical reaction*）或是槽反應（*cell reaction*）。

當電流係由外加電源如整流器（*rectifier*）提供，則此電化學

槽稱之爲電解槽 (electrolytic cell)，譬如電解水成氫氧氣之裝置。若電化學槽本身可以自動起化學反應產生電流以供輸出，則稱之爲加法尼槽 (Galvanic cell)，譬如一般常用之乾電池就是加法尼槽之應用。

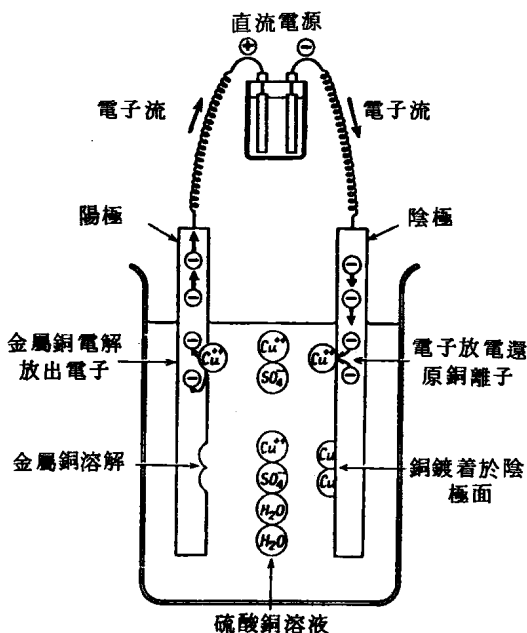
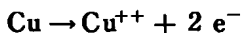
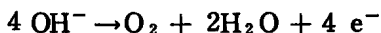


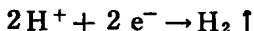
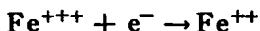
圖 1 — 1 硫酸銅溶液之電解

1 — 2 電化學反應

電化學反應基本言之即爲離子或原子接受或放出電子之化學反應。在陽極之電化學反應爲電極本身或是溶液中之離子放出電子而起氧化反應。譬如



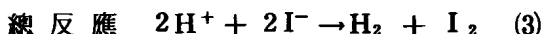
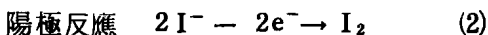
在陰極則為接受電子而起還原反應。譬如



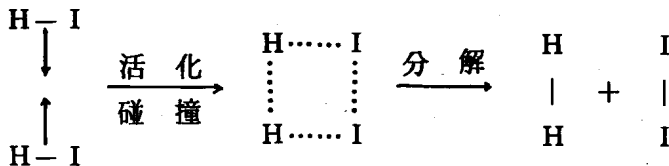
陰陽極反應必須同時進行，且放出和接受電子之速率完全相同以保持一封閉電路任何一點不發生電荷蓄積不平衡之現象。否則會產生一逆電位差以阻止原來電流之繼續流動。

理論上數種氧化反應可以同時在陽極發生；同理數種還原反應也可以同時在陰極發生，但是在多數電解操作情況下，僅有一主要反應發生於一電極。蓋數種反應進行所需之能量不一致，反應所遇到之阻力亦不同。需求電能愈少，阻力愈小之反應自然優先進行。此點在第3、4章將會更詳細說明。

將一陰極反應加上一陽極反應即成為電化學總反應（overall reaction），而每一單極之反應又稱為半槽反應（half-cell reaction），譬如：

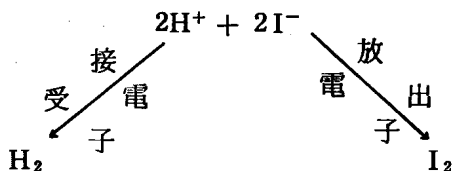


由式(3)觀之，該反應也可以由一般化學反應方式進行。吾人可能困惑電化學反應與一般氧化還原反應有何區別？抑或一般氧化還原反應皆牽涉到接受或放出電子，是否視為電化學反應？此問題可由下例說明之。碘化氫之分解為碘和氫，如以一般化學途徑進行，係由具足夠能量之碘化氫分子相互碰撞後分解而成。



化學反應

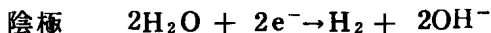
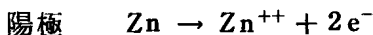
而若以電化學反應進行，則是溶液中之碘離子和氫離子分別在不同之電極上進行反應，生成物氫和碘蓄積在不同之區域。極面本身之性質會影響到反應之速率。故該電化學反應也可以視做一觸媒化之不均勻相反應 (heterogenous catalytic reaction)。



電化學反應

故一氧化還原反應系統，如果有陰陽極區，而兩者間有電解導電之現象，此反應即可視為一電化學反應。此陰陽極區之劃分不一定要是兩片明顯分列之極板。即如金屬在酸中溶解生氫，也可視為一電化學反應。

故電化學反應必須有電解質以供導電。雖然電解質內之離子不一定要直接參加電極之電荷交換反應，但是對於電解反應之能順利進行非常重要。譬如在純水中以鋅皮為陽極，鉑絲為陰極，外加一電壓則反應應該是



但是實際上並無電流產生。此因所生之 Zn^{++} 和 OH^- 受異性相吸之原理附於陽極和陰極週圍而產生一逆電壓以阻止反應繼續進行。如於水中加少許食鹽，則鹽中之離子即可中和電極週圍之電荷，使鋅和氫離子得以擴散到溶液中，使電極反應繼續進行產生電流。

電解質除了鹽類水溶液外，也可以用其他溶劑。例如電解氧化鋁作用之熔融冰晶石 (cryolite)。鹽類晶體本身高溫熔融後也可以作為電解質。例如電解熔融氯化鈉以生氯氣和金屬鈉即是。

1—3 法拉第定律 (Faraday's Laws)

於西元 1833 年，英人法拉第由無數實驗推論出兩條有關電解之定律：

第一定律：因電解而產生之基本物質的數量與通過之電量成正比。

第二定律：等電量 F 對不同電解反應所產生之各基本物質質量與它們的化學當量數成正比。

這兩條定律以現代化學觀念解釋，則甚為淺顯。每一化學當量之物質反應即會產生 N 個電子之轉移。此 N 為 Avogadro's 常數（亞佛加德羅常數）即 6.02×10^{23} 故通過一當量或是一法拉第之電量所引起之電解反應，自應產生或是消耗一化學當量之物質，而一法拉第電量即等於 6.02×10^{23} 個電子所帶電荷，它也相當於 96490 庫侖。於許多應用上，吾人也有取 96500 庫侖為一法拉第之約略值。

此兩條定律也可用下例闡明。譬如有一鍍銅槽和鍍銀槽串聯如圖 1-2。

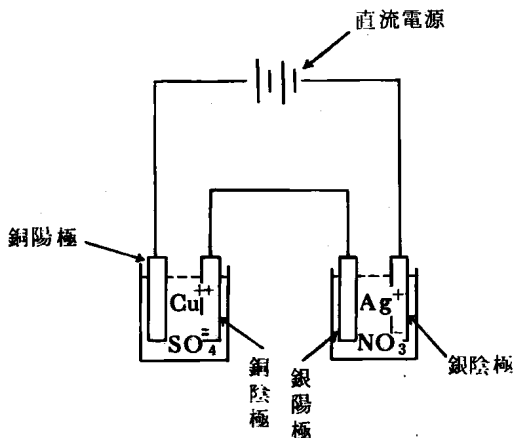
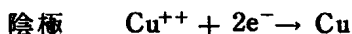
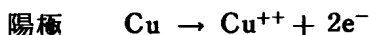
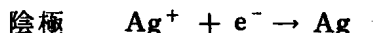
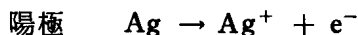


圖 1-2 串聯之銀，銅電解槽

於銅槽中之反應爲

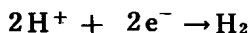
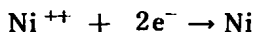


於銀槽中之反應爲



由上式知一克原子銅含二化學當量，而一克原子銀爲一化學當量。若通過一法拉第電量，則銅槽之銅陽極會溶解一化學當量之銅即35.4克之銅，而陰極則會鍍出 35.4 克之銅。同時銀陽極也會溶解一化學當量之銀，即 108 克之銀，而陰極則鍍出 108 克之銀。如果電量加倍或是減半，則兩槽陰陽極鍍出或是溶解之量也加倍或是減半。

以上所述乃假設每一電極上所生之電化學反應爲單一反應。如果有兩個以上之反應同時發生於一電極，則應該計算所生基本物質之總當量數。例如於某一電鍍鎳操作中，陰極上 95% 之電流用於還原鍍着鎳，而 5 %之電流用於產生氫氣



此系統對鍍鎳而言，其電流效率爲 95% ，但是一法拉第電量仍然產生一化學當量之物質，其中含 0.95 當量之鎳和 0.05 當量之氫。故法拉第定律仍然有效，當然法拉第定律只能推算其總量必須爲一化學當量。但是對於某一鍍鎳操作，其電流效率將是多少，則不屬於它推算之範圍。總之，法拉第定律是對電化學反應中質量與電量間之均衡計算，它不考慮電流、電壓等實際反應條件。

另一需要注意的事是法拉第定律所討論之物質係基本物質。即直接由電解反應所生成之物質。若該物質係由基本物質再經化學變化而生，其數量自然難符合法拉第定律。譬如通過一法拉第電量應產生一當量之氫氣或是一當量之銅或是一當量之其他基本物質。故一發生氫之電化學槽與一發生銅之電化學槽串聯，加以電解所生之氫氣與銅量

，其比例應等於其當量比 $1/31.8$ 。但是如果部份所生之銅會再氧化而成氧化銅，則所生成物質之比自然不會符合 $1/31.8$ 。

法拉第定律以化學當量觀念解釋，甚為淺顯，此係顛倒學理發展次序之故。吾人應珍視在並無完整化學當量觀念下，形成此二定律之不易，而此二定律實為促成近代當量觀念之重要功臣。即使到今日，於任何一項電化學工業操作，此二定律仍然經常使用以確定在正常狀況之電流效率，而二條定律之正確更是絕對性的。

法拉第定律若以數學式表之為

$$W = \frac{I t A}{n F} \quad (4)$$

式(4)中 I 為通過之電流安培數， t 為通電時間（秒）， A 為反應物質之原子量， n 為電價數，而 W 為被還原或氧化之量， F 則為法拉第常數 96500 或即稱為法拉第。

1—4 法拉第之測定

式(4)被應用於對法拉第之測量。為測量所設計之實驗須具高精確度，電極和電解質之純度要求甚高。於各項實驗中，以由硝酸銀中還原銀和自過氯酸中溶解銀為最精確。於後項實驗中，陰電解質和陽電解質分置於二槽，0.5%之過氯酸銀置於溶液中以防止銀之腐蝕和氫氣之發生。此項實驗在美國國家標準局完成。所得之法拉第常數為 96490 ± 2.4 庫侖 / 克當量。惟於大多數應用，96500 庫侖 / 克當量已夠精確。

1—5 庫侖計 (Coulometer)

法拉第定律應用上之基本參數是電量，而其常用單位為庫侖。於甚多場合，吾人欲知一電解槽通過電流之總量。此量雖可由電流大小和時間長短來估計，唯因電流常有波動不穩定之現象，故最簡易精確之法即用一庫侖計。吾人擇一電解系統其反應程度適於測量，而自所測

之反應量推算通過之電量。庫侖計種類繁多，下述數種常用之庫侖計。

銀庫侖計 測量自硝酸銀中還原銀為最常用亦為最精確之庫侖計如圖 1-3。由一鉑碗（陰極）內盛硝酸銀溶液和一包於多孔性坩堝內之純銀陽極所組成，此坩堝可防止陽極溶解時可能有部分微細銀粒不經電解自動跌落而與陰極銀相混，又同時不影響電解導電之進行。電解後，倒出電解質，將鉑碗和內盛之金屬銀洗淨，乾燥後量其增重，每 1.1180 毫克之增重代表 1 庫侖電量。

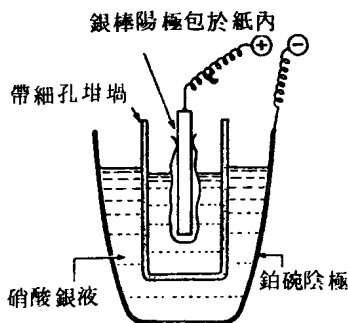
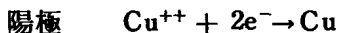
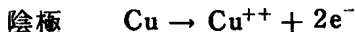


圖 1-3 銀庫侖計

銅庫侖計 銀庫侖計準確度雖高唯手續較繁故一般亦常用銅庫侖計。典型之銅庫侖計見圖 1-4。一片陰極夾於兩片陽極中，溶液為微酸性之硫酸銅溶液。其理想狀況之反應為



操作時，若電流密度超過 0.1 安培 / 平方厘米，會有部份氫氣產生於陰極，降低電流效率。若電流密度低於 10^{-3} 安培 / 平方厘米，部份生成之銅會經由化學變化而流失。



上述不良情況可由減少陰極面積，加 N/10 硫酸緩和之。電解完畢，將陰極抽取下洗淨，烘乾然後量其增重。每一庫侖可還原 0.3292 毫克之銅。銅庫侖計與銀庫侖計構造不同。此因銀於硝酸銀溶液內還原

鍍出後，鍍層疏鬆易脫落。故需要一碗狀陰極以盛裝還原所得之銀屑。
。精確性言之，銀庫侖計略高於銅庫侖計。

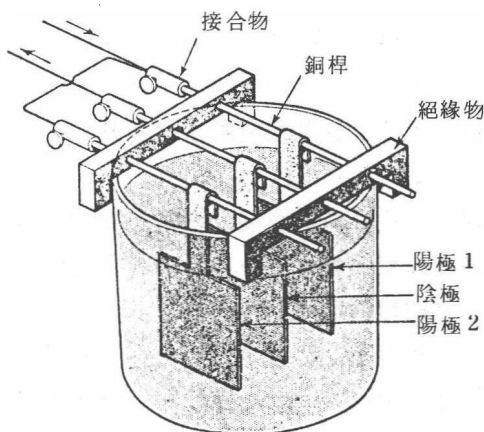


圖 1-4 銅庫侖計

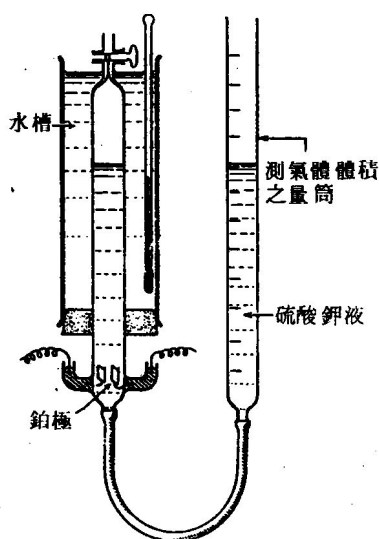


圖 1-5 氣態庫侖計