

電 化 學

—基本原理與應用—

田 福 助 編

五洲出版社 印行

電 化 學

—基本原理與應用—

田 福 助 編

五洲出版社印行

序 言

「電化學基本原理與應用」是編者參考中、日、英等書籍為教學及工業界上之需要而編寫的，不但適合一般專科及大學教學之教材，亦適合工業界及有心進修人士之參考。

本書中不但對電化學之基本原理作詳細之說明，也詳述其原理在分析上、工業上及測定上之應用。諸如導電度之測定及應用、電動勢之測定及應用、電位之測定及應用、極譜儀之應用、pH 值之測定及應用等在分析上應用甚多。電池之原理及實例，也詳細討論。電鍍之原理及實例亦詳細介紹，並在附錄中收集各種工業界（中、日、美、德）之電鍍液配方，以供工業界及學者之參考。最後二章說明金屬腐蝕之程序及防蝕之方法，兼論陽極處理之應用及電解加工之應用。最後一章為電化學合成，說明應用電解氧化及還原方法在有機物及無機物上之合成製造，並說明電化學對廢水處理、廢氣處理之應用。

本書曾以「電化學」書名送教育部國立編譯館審查通過，適合專科電化學課程之教材，其中名詞均按教育部公佈之化學工程名詞、電機工程名詞、機械工程名詞、物理學名詞、數學名詞及化學名詞等為準，並附原文以資對照，對實施科學教材中文化盡點力量。希望教育界及工業界逐漸採用教育部國立編譯館公佈之統一名詞，使科學名詞能統一，對科學之生根不無幫助。

本書承蒙日本東京工業大學電氣化學研究所楊肇政老師提供很多寶貴資料謹此誌謝。書中疏漏之處難免，尚祈諸先進專家不吝指導為禱。

編 者 謹 識

目 錄

編輯大意

第一章 電解之基本觀念

1-1 離子與電解	11
1-1-1 離子	11
1-1-2 電解	11
1-2 法拉第定律及其應用	12
1-2-1 法拉第定律	12
1-2-2 法拉第定律的應用	14
1-3 電解液之導電度	15
1-3-1 導電度	15
1-3-2 當量電導	17
1-3-3 柯耳勞希離子獨立遷移定律	18
1-4 離子之遷移數與離子之移動率	21
1-4-1 離子之遷移數	21
1-4-2 離子之移動率	22
1-5 電離之理論	24
1-6 離子活性	26
1-7 電解液中離子之平衡	29
1-7-1 弱酸之離子平衡	29
1-7-2 弱鹼之離子平衡	32
1-8 酸鹼之定義	33
1-8-1 傳統狹義之定義(阿瑞尼士之定義)	33
1-8-2 洛瑞-布忍司特之定義	34
1-8-3 路以士之定義	34
1-9 酸鹼之滴定	35

習題一	37
第二章 電雙層的現象	
2-1 電雙層的基本觀念與類型	39
2-2 電雙層電容量之測定	42
2-2-1 靜電毛細管曲線法	42
2-2-2 電雙層之增長及衰退	44
2-3 電動力現象	46
2-3-1 電動力現象	46
2-3-2 流動電位	47
2-3-3 電滲	49
2-3-4 電泳	50
2-3-5 多恩效應	51
習題二	52
第三章 可逆性電極之電位	
3-1 電極與電池之電位	53
3-2 陽極與陰極之定義	54
3-3 由熱力學觀點看電極之電位	55
3-4 可逆性電極之電位表示	57
3-5 標準可逆電極電位之訂立	59
習題三	66
第四章 參考電極	
4-1 參考電極之目的與條件	67
4-2 參考電極之種類	67
4-2-1 可逆氫電極	67
4-2-2 甘汞電極	70
4-2-3 銀-氯化銀電極	74
4-2-4 銻電極	75
4-2-5 醌氫醌電極	77
4-2-6 銅-硫酸銅電極	79
4-2-7 玻璃電極	80

習題四	82
第五章 不可逆性電極	
5-1 緒論	83
5-1-1 電極不可逆性之原因及種類	83
5-1-2 電極動力學	84
5-1-3 不可逆電極動力學之方程式	85
5-1-4 超電位與溫度之關係	90
5-2 活性極化之原理	92
5-2-1 氫之活性極化	93
5-2-2 去極化	94
5-2-3 氧之活性極化	96
5-3 濃度極化之原理	98
5-4 電阻極化之原理	100
5-5 電解槽與電池其電壓變化之比較	102
習題五	108
第六章 電化學的測量儀器與電化學在分析方面的應用	
6-1 緒論	109
6-2 導電度的測定及應用	109
6-2-1 導電度的測定	109
6-2-2 難溶性鹽類之溶解度測定	111
6-2-3 電離度之測定	112
6-2-4 導電滴定	113
6-3 電池電動勢之測定	115
6-3-1 測定原理	115
6-3-2 標準電池	116
6-4 pH 值之測定及其應用	119
6-4-1 比色法	119
6-4-2 電位測定法	120
6-4-3 電位滴定	121
6-5 極譜儀及其應用	124

6-5-1	極譜儀	124
6-5-2	極譜波之特性	127
6-5-3	半波電位	129
6-5-4	極譜圖之干擾	131
6-5-5	極譜波之溫度效應	132
6-6	安培分析法	133
6-7	庫侖分析法	134
6-8	電解重量法	135
	習題六	137
第七章 一次電池		
7-1	緒論	137
7-2	勒克朗社電池	137
7-3	鎂乾電池	140
7-4	空氣去極電池	141
7-5	拉朗得電池	143
7-6	盧本電池	144
7-7	水銀電池	145
7-8	鹼性錳電池	146
7-9	銀鋅電池	147
	習題七	148
第八章 二次電池、燃料電池及高溫電池		
8-1	緒論	149
8-2	鉛蓄電池	151
8-3	愛迪生電池	156
8-4	鎳-鎘電池	158
8-5	銀-鋅電池	159
8-6	燃料電池	161
8-6-1	氫-氧燃料電池	162
8-6-2	聯胺燃料電池	162
8-6-3	甲醇燃料電池	163

8-7	中溫型氫一氧燃料電池	165
8-8	高溫型燃料電池	166
	習題八	168
第九章 電鍍		
9-1	電鍍原理	169
9-2	影響電鍍結果的因素	170
9-2-1	電沉積之附着性	171
9-2-2	電沉積之細緻性	171
9-2-3	電沉積之連續性	171
9-2-4	電沉積之均勻性	172
9-2-5	電鍍本領	173
9-2-6	電沉積之裝飾性	174
9-2-7	電流密度對電沉積之影響	175
9-2-8	攪拌對電沉積之影響	175
9-2-9	溫度對電沉積之影響	175
9-2-10	填加劑對電沉積之影響	176
9-2-11	pH 值對電沉積之影響	176
9-3	金屬電鍍	176
9-4	金屬電鍍之實例	178
9-4-1	鍍鋅	178
9-4-2	鍍鎳	180
9-4-3	鍍錫	181
9-4-4	鍍鎳	182
9-4-5	鍍銅	184
9-4-6	鍍鉻	186
9-4-7	鍍黃銅	189
9-4-8	鍍青銅	190
9-5	貴重金屬電鍍	191
9-5-1	鍍金	191
9-5-2	鍍銀	192

9-5-3	鍍鉑	193
9-5-4	鍍鈮	194
9-5-5	鍍銻	195
9-6	塑膠電鍍	196
9-6-1	緒論	196
9-6-2	表面除脂	197
9-6-3	酸浸漬及化學粗化	197
9-6-4	敏化處理	198
9-6-5	活化處理	198
9-6-6	化學電鍍	198
9-6-7	預鍍銅	199
9-6-8	光澤電鍍	200
9-6-9	試驗	201
習題九		202
第十章 腐蝕及陽極程序之應用		
10-1	緒論	203
10-2	腐蝕之原理	203
10-2-1	電流腐蝕	205
10-2-2	氧氣吸收腐蝕	205
10-2-3	微分通氣腐蝕	207
10-2-4	應力腐蝕	208
10-3	影響腐蝕之原因	209
10-3-1	溶氧量	209
10-3-2	氫離子之濃度	209
10-3-3	氫的超電壓	209
10-3-4	金屬之電極電位	209
10-3-5	電解質之濃度	210
10-3-6	金屬中的雜質	210
10-3-7	金屬表面之均勻性	210
10-4	避免腐蝕的方法	211

10-4-1	防蝕劑的類型	211
10-4-2	油漆防蝕法	213
10-4-3	磷酸鹽化法	214
10-4-4	金屬塗膜防蝕	215
10-4-5	非金屬塗膜防蝕	217
10-4-6	電防蝕法	219
10-5	電化學光滑處理	220
10-5-1	電解磨光之優點	220
10-5-2	電解磨光之電解液	221
10-5-3	電解磨光與電流密度之關係	221
10-5-4	電解磨光之應用範圍及配方	223
10-6	陽極處理	225
10-6-1	鋁之陽極處理	225
10-6-2	鋁之陽極處理的操作程序	228
10-7	電化學機械之應用	229
10-7-1	電解加工操作條件	231
10-7-2	電解加工的電解液	231
10-7-3	電解加工的應用	232
習題十	237
第十一章 電化學合成		
11-1	無機物之合成	239
11-1-1	過錳酸鉀之電解製造	239
11-1-2	赤血鹽之電解製造	239
11-1-3	過氧酸之電解製造	240
11-1-4	二氧化錳之電解製造	240
11-2	有機物之合成	241
11-2-1	醋酸鉀之電解	241
11-2-2	苯胺之電解製造	241
11-2-3	對苯胺苯酚之電解製造	242
11-2-4	琥珀酸之電解製造	242

11 - 3 金屬之生產	242
11-3-1 電解提煉	242
11-3-2 電解精煉	242
11-3-3 鈉之電解生產	243
11-3-4 鎂之電解生產	243
11-3-5 鋁之電解生產	244
11 - 4 廢水處理	245
11-4-1 氰化物的電解分解	248
11-4-2 電透析 (electro-dialysis)	249
11-4-3 電浮離 (electro-flotation)	250
11-4-4 電解處理之組合應用於家庭廢水之處理	250
11-4-5 電解處理之組合應用於工業廢氣之脫硫處理	251
習題十一	252
附錄 1 元素之中英名稱	253
附錄 2 重要物理常數表	258
附錄 3 酸之強度	259
附錄 4 希臘字母符號與字音	261
附錄 5 電鍍常用陽極材料	262
附錄 6 電化學重要元素之電化當量	263
附錄 7 常用金屬元素之物理化學性質	265
附錄 8 電鍍常用化合物之金屬含量百分率	270
附錄 9 電極之標準還原電位	279
附錄 10 化學除脂之配方及操作條件	301
附錄 11 (a) 鍍鋅電鍍液之配方及操作條件	304
附錄 11 (b) 鍍鋅之操作過程表	308
附錄 11 (c) 鍍鋅時常見之缺陷、產生原因及排除方法	310
附錄 12 (a) 鍍鎳電鍍液之配方及操作條件	316
附錄 12 (b) 鍍鎳之操作過程表	319
附錄 12 (c) 鍍鎳時常見之缺陷、產生原因及排除方法	321
附錄 13 (a) 鍍錫電鍍液之配方及操作條件	325

附錄 13 (b) 鍍錫之操作過程表	328
附錄 13 (c) 鍍錫時常見之缺陷、產生原因及排除方法	330
附錄 14 (a) 鍍鎳電鍍液之配方及操作條件	332
附錄 14 (b) 鍍鎳之操作過程表	336
附錄 14 (c) 鍍鎳時常見之缺陷、產生原因及排除方法	338
附錄 15 (a) 鍍銅電鍍液之配方及操作條件	343
附錄 15 (b) 鍍銅之操作過程表	346
附錄 15 (c) 鍍銅時常見之缺陷、產生原因及排除方法	348
附錄 16 (a) 鍍鉻電鍍液之配方及操作條件	353
附錄 16 (b) 鍍鉻之操作過程表	356
附錄 16 (c) 鍍鉻時常見之缺陷、產生原因及排除方法	358
附錄 17 (a) 鍍金電鍍液之配方及操作條件	365
附錄 17 (b) 鍍金之操作過程表	369
附錄 17 (c) 鍍金時之缺陷及排除方法	371
附錄 18 (a) 鍍銀電鍍液之配方及操作條件	372
附錄 18 (b) 鍍銀之操作過程表	375
附錄 18 (c) 鍍銀時常見之缺陷、產生原因及排除方法	377
附錄 19 (a) 鍍黃銅電鍍液之配方及操作條件	380
附錄 19 (b) 鍍黃銅時常見之缺陷、產生原因及排除方法	383
附錄 20 (a) 鍍青銅電鍍液之配方及操作條件	388
附錄 20 (b) 鍍青銅之操作過程表	392
附錄 20 (c) 鍍青銅時常見之缺陷、產生原因及排除方法	395
附錄 21 鍍金—銀合金電鍍液之配方及操作條件	396
附錄 22 鍍金—銅合金電鍍液之配方及操作條件	397
附錄 23 鍍金—鎳合金電鍍液之配方及操作條件	398
附錄 24 鍍金—鈷合金電鍍液之配方及操作條件	399
附錄 25 鍍金—銀—鎳合金電鍍液之配方及操作條件	400
附錄 26 鍍錫—鉛合金電鍍液之配方及操作條件	401
附錄 27 鍍銅—鎳合金電鍍液之配方及操作條件	402
附錄 28 其他合金電鍍液之配方及操作條件	403

附錄 29 鍍鉑電鍍液之配方及操作條件	406
附錄 30 鍍銻電鍍液之配方及操作條件	407
附錄 31 鍍鈮電鍍液之配方及操作條件	408
附錄 32 鍍錳電鍍液之配方及操作條件	410
附錄 33 電鍍一般操作程序圖	412
中英名詞對照表	413
週期表	440

第一章 電解之基本觀念

1-1 離子與電解

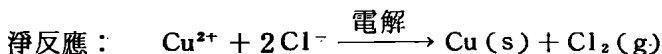
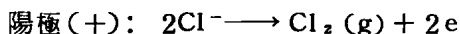
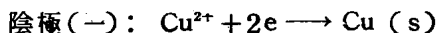
1-1-1 離子

離子 (Ion) 是帶電荷的粒子，帶電解質所產生陰陽二子 (positive ion or cation)，帶陰電荷的粒子稱陰離子 (negative ion or anion)。離子係由電解質加熱熔化成液態，或由電解質溶於水中，而解離成可以自由游動的帶電荷原子或原子團。例如 NaCl 固體加熱至 800°C 使熔化成液態，或將其溶於水中，則生成 Na⁺ 及 Cl⁻。電解質所產生陰陽二離子之總電量相等而異號，故電解質水溶液呈電中性 (electrical neutrality)。

1-1-2 電解

當電流通入電解質溶液時，陽離子向陰極移動，陰離子向陽極移動。因離子之移動，使電荷能橫越兩極而溝通電流，此為電解質溶液能導電之原因。並且由於離子在兩極處產生電子的授受，而引起化學反應，此現象稱為電解 (electrolysis)。

例如通電流於氯化銅之水溶液，當電流通過銅陽離子向陰極 (負極) 移動，並從陰極接受電子而析出銅於陰極板上。反之，氯陰離子向陽極 (正極) 移動，並將電子在陽極放出而生成氯氣，並使電流溝通。其電解裝置如圖 1-1 所示，其反應如下：



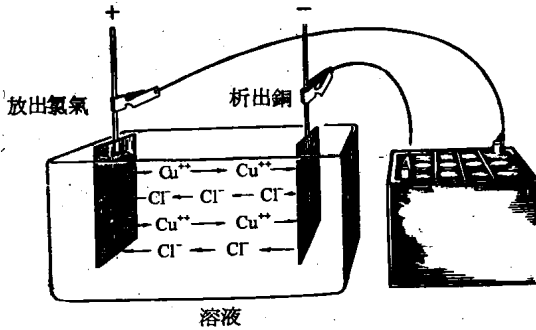
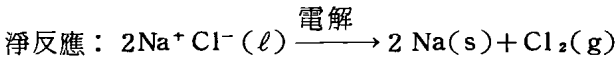
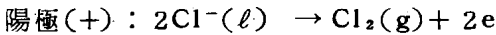
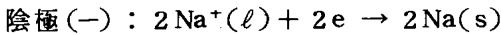


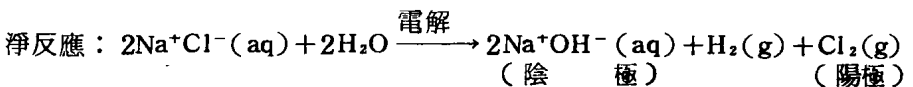
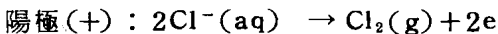
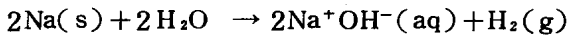
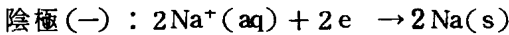
圖 1-1

圖 1-1 氯化銅溶液之電解裝置

熔化氯化鈉液體之電解與上述氯化銅水溶液之電解相似，陰極生成鈉，陽極生成氯氣。即



但氯化鈉之水溶液的電解却不完全相似，因陰極生成之鈉金屬甚活潑，立即與溶液中之水反應而產生氫氣及氫氧化鈉而呈鹼性，而陽極仍產生氯氣。並且由於氯氣甚易與氫化合，也易與氫氧化鈉反應生成NaCl及NaClO，故電解時須將三者分離隔開。常用虎克而S型電解槽（Hooker-S type cell），如圖 1-2 所示。其反應如下：



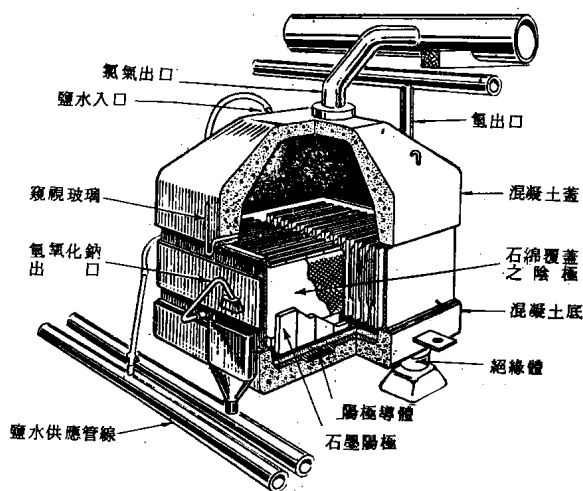


圖 1-2 虎克而 S 型電解槽

1-2 法拉第定律及其應用

1-2-1 法拉第定律

電解時所通入電量與化學反應生成物之量間關係，首先由法拉第研究，於 1833 年提出著名的法拉第定律 (Faraday's law)，其要點如下：

1. 電解時，於電極上析出物質之量 m ，與所通入電量 Q 成正比，即

$$m = ZQ = ZIt \quad (1-1)$$

$$Z = \frac{E}{F} \quad (1-2)$$

式中 Z 為比例常數，稱電化當量 (electrochemical equivalent)。

E 為化學當量， F 為法拉第常數 ($1 F = 96500$ 庫侖)。

2. 以相同之電量通入含有不同電解質的各溶液時，在各電極上析出相等克當量數 F 之物質，而各物質之質量與其化學當量 E 成正比，即

$$m = F E \quad (1-3)$$

$$\text{或 } \frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2} \quad (1-4)$$

電化當量是以一安培之電流通過電解質溶液，在一秒間所析出物質之質量（即 $Z = \text{當量} / \text{法拉第常數}$ ），其值隨物質種類不同而異。例如銀之電化當量為 0.00111797 克 / 庫侖，銅之電化當量為 0.0003293 克 / 庫侖。對氣體而言，其電化當量可用體積來表示。例如電解水時，通入一法拉第電量時，可析出 1.008 克氫（在標準狀況時為 11.2 升），及 8 克氧（在標準狀況時為 5.6 升），即在標準狀況時共可生成 16.8 升之氣體。則氫之電化當量為 0.116 ml / 庫侖，氧之電化當量為 0.058 ml / 庫侖，而氣體合計之電化當量為 0.174 ml / 庫侖。故測定電解水時生成之體積，可求出所通入之電量，此為氣體電量計之原理。

1-2-2 法拉第定律的應用

法拉第定律的應用，可用來求法拉第常數及亞佛加厥數（Avogadro's number）。因一庫侖之電量可析出 0.00111797 克之銀，則析出一克當量（即一克原子量）之銀所須之電量為

$$\frac{107.87}{0.00111797} = 96,487 \text{ 庫侖}$$

此電量相當於若干個電子電量？已知一個電子之電量為 1.602×10^{-19} 庫侖，則

$$\frac{96487}{1.602 \times 10^{-19}} = 6.023 \times 10^{23} \text{ 個電子}$$

此即亞佛加厥數。由此可知一莫耳電子之電量相當於一法拉第之電量，計算上通常用 96500 庫侖。今再舉二例以說明法拉第之應用。