

中國
工程師手冊

電機類

下



中國 工程師手冊

電機類

下

31602/2701



中國電機工程學會編

中國工程師手冊

電 機 類

下 冊

總 目 錄

第十八篇 電化學與電池

第一章 電化學之基礎.....	18— 1
第二章 水之電解、食鹽水之電解.....	18— 19
第三章 電解氧化還元.....	18— 27
第四章 電鍍及電解.....	18— 32
第五章 陽極處理.....	18— 37
第六章 金屬之腐蝕及防蝕.....	18— 41
第七章 電解精鍊.....	18— 47
第八章 應用界面電氣化學.....	18— 55
第九章 融鹽電解.....	18— 58
第十章 電熱冶金.....	18— 67
第十一章 非金屬電熱製品.....	18— 75
第十二章 放電化學.....	18— 86
第十三章 電 池.....	18— 89
第十四章 電氣化學工業概說.....	18—117

第十九篇 電熱及電熔接

第一章 總 論.....	19— 1
第二章 電熱之計算.....	19— 11
第三章 電氣爐.....	19— 27

38599

第四章 電熔接.....	19-- 61
第五章 電氣鍋爐.....	19-- 74
第六章 電氣乾燥.....	19-- 75
第七章 高週波感應表面加熱.....	19-- 80
第八章 家庭用電熱.....	19-- 82

第二十篇 整流器及換流機

第一章 整流器.....	20— 1
第二章 同步換流機.....	20— 57

第二十一篇 電動機應用

第一章 電動機之選擇.....	21— 1
第二章 壓鋼工業.....	21— 6
第三章 水泥工業.....	21— 10
第四章 升降機.....	21— 14
第五章 空氣調節與冷流設備.....	21— 23
第六章 排量泵與離心泵.....	21— 33
第七章 工作母機.....	21— 39
第八章 挖泥機械.....	21— 47
第九章 移動用起重機.....	21— 50
第十章 紡織工業.....	21— 53

第二十二篇 各種電器應用

第一章 靜電現象之應用.....	22— 1
第二章 X射線.....	22— 5
第三章 醫學上的應用電氣設備.....	22— 13
第四章 電子顯微鏡.....	22— 17
第五章 放射性的同位素之應用.....	22— 28
第六章 家庭電器.....	22— 30

第七章 電時鐘.....	22—59
第八章 超聲波之應用.....	22—62
第九章 高週波加熱.....	22—65

第二十三篇 電信工程

第一章 總 說.....	23—1
第二章 音響機與電話機.....	23—69
第三章 電話交換.....	23—101
第四章 電話傳輸.....	23—157
第五章 電報及數據傳輸.....	23—193
第六章 通信線路.....	23—239
第七章 電波傳播.....	23—337
第八章 天 線.....	23—354
第九章 中短波、短波及超短波固定通信.....	23—380
第十章 微波通信.....	23—402
第十一章 行動通信.....	23—435
第十二章 新通信方式.....	23—458

第二十四 廣播與電視工程學

第一章 廣播發射機.....	24—1
第二章 廣播接收機.....	24—13
第三章 超外差式接收機.....	24—25
第四章 調 頻.....	24—66
第五章 天 線.....	24—86
第六章 電視概論.....	24—106
第七章 攝像管.....	24—123
第八章 調頻發射系統.....	24—138
第九章 電視接收機.....	24—164
第十章 彩色電視機.....	24—182

第二十五篇 電子計算機

第一章 緒論	25—1
第二章 類比計算機之主要元件	25—7
第三章 大小與時間比例因素	25—21
第四章 解微分方程式	25—32
第五章 模擬法	25—52
第六章 代數矩陣模型	25—62
第七章 電晶體類比計算機	25—67
第八章 數值計算機	25—69
第九章 程序計劃	25—82
第十章 電子資料處理	25—100
第十一章 統計方法	25—152
第十二章 電力系統的計算控制	25—160

第二十六篇 公式与数表

第一章 数学公式	26—1
第二章 数表	26—27
第三章 单位	26—29
第四章 物理常数及其它	26—47

第十八篇

電化學與電池

20602/2701

目 錄

頁

第一章 電化學之基礎

1.1 水溶液之導電度.....	18— 1
1.2 活量.....	18— 3
1.3 強電解質論.....	18— 4
1.4 電化學平衡論.....	18— 5
1.5 電極反應速度.....	18— 8
1.6 電解諸現象.....	18— 15
1.7 電化學之領域.....	18— 17

第二章 水之電解、食鹽水之電解

2.1 水之電解概要.....	18— 19
2.2 水電解之要點.....	18— 19
2.3 水電解槽.....	18— 20
2.4 高壓水電解槽.....	18— 21
2.5 重水之電解製造.....	18— 21
2.6 電解鹼工業.....	18— 22
2.7 食鹽電解之基礎.....	18— 22
2.8 氯及氯衍生物.....	18— 25

第三章 電解氧化還元

3.1 電解氧化還元反應.....	18— 27
3.2 電解氧化之應用.....	18— 27
3.3 電解還元之應用.....	18— 30

第四章 電鍍及電鍍

4.1 電鍍.....	18— 32
-------------	--------

4.2 電鍍.....	13— 36
第五章 陽極處理	
5.1 難溶性鹽類之電解製造.....	18— 37
5.2 氧化皮膜之生成.....	18— 37
5.3 電解研磨.....	18— 39
5.4 電解加工.....	18— 40
第六章 金屬之腐蝕及防蝕	
6.1 腐蝕定義及型式.....	18— 41
6.2 濕蝕之原理.....	18— 41
6.3 腐蝕反應平衡論.....	18— 42
6.4 腐蝕反應速度.....	18— 42
6.5 工業上之腐蝕問題.....	18— 43
6.6 防蝕.....	18— 44
6.7 乾蝕.....	18— 45
第七章 電解精鍊	
7.1 概說.....	18— 47
7.2 各種金屬之電解精製.....	18— 49
7.3 各種金屬之電解採取.....	18— 51
第八章 應用界面電氣化學	
8.1 概要.....	18— 55
8.2 電滲之應用.....	18— 56
8.3 電泳之應用.....	18— 56
8.4 電析之應用.....	18— 58
第九章 融鹽電解	
9.1 融鹽之電化學及融鹽之電解.....	18— 58
9.2 鋁之製鍊.....	18— 60
9.3 鎂之製鍊.....	18— 63
9.4 鈉之製鍊.....	18— 64
9.5 其他融鹽電解.....	18— 65

第十章 電熱冶金

10.1 電熱冶金之特點	18— 67
10.2 鐵合金之製造	18— 67
10.3 電氣製鐵	18— 72
10.4 電氣製鋼	18— 73

第十一章 非金屬電熱製品

11.1 電石、氮石灰及衍生物	18— 75
11.2 人造石墨及碳製品	18— 78
11.3 研削材	18— 80
11.4 合成礦物	18— 81
11.5 高融點材料及電融耐火物	18— 83
11.6 熔融水泥	18— 84
11.7 磷及磷酸	18— 84
11.8 溶性磷肥	18— 85
11.9 二硫化碳	18— 85

第十二章 放電化學

12.1 放電引起之化學反應	18— 86
12.2 氣相放電反應	18— 86
12.3 氣-液相放電反應	18— 87
12.4 氣-固相放電反應	18— 87

第十三章 電池

13.1 概說	18— 89
13.2 一次電池	18— 92
13.3 二次電池 (蓄電池)	18— 103
13.4 燃料電池	18— 112
13.5 特殊電池及物理電池	18— 115

第十四章 電氣化學工業概說

14.1 電氣化學工業略史	18— 117
14.2 電氣化學工業之種類	18— 118

14.9 電氣化學工業與電力.....	18—119
14.2 電化學製造效率之提高.....	18—122
14.3 電化學工業之將來.....	18—123

第十八篇

電化學與電池

楊 藏 嶽

第一章 電化學之基礎

1.1 水溶液之導電度

含電解質 (electrolyte) 1 克當量 (gram equivalent) 溶液之容積為 v (ml), 該溶液之比導電度 (specific conductivity) 為 k 時, 其當量導電度 (equivalent conductivity) Λ 為

$$\Lambda = kv \quad (18.1.1)$$

$\mu = n\Lambda$ 稱為分子導電度 (molecular conductivity), n 表示溶質 1 克分子 (mole) 之克當量。設電離度 (degree of dissociation) 為 α , 則 Λ 係表示 α 克當量陰、陽離子之導電度, 故 1 克當量離子之導電度即為 Λ/α , 將此分為陽離子泳動部份 l^+ 與陰離子泳動部份 l^- , 即成為

$$\frac{\Lambda}{\alpha} = l^+ + l^- \quad (18.1.2)$$

l 稱為離子當量導電度 (equivalent ionic conductivity) 或離子之移動度 (mobility)。

$$n_+ = \frac{l^+}{l^+ + l^-} \quad , \quad n_- = \frac{l^-}{l^+ + l^-} \quad (18.1.3)$$

n_+ 及 n_- 稱為陽離子及陰離子之遷移數 (transport number), 而 $n_+ + n_- = 1$ 。

在無限稀薄溶液, 因 $\alpha=1$, 此時之值以 Λ_∞ 及 l_∞ 表示, 式 (18.1.2) 即成為

$$\Lambda_\infty = l_\infty^+ + l_\infty^- \quad (18.1.4)$$

即 Λ_∞ 可由離子固有之值 l_∞ 加算而得, 此關係稱為 Kohlrausch 之離子獨立遷移律 (law of the independent migration of ion)。主要離子之 l_∞ 值

如表 18.1.1 所示。

表 18.1.1 於 25°C, 離子之當量導電度 l ($\Omega^{-1}\text{cm}^2$)

離子	l	離子	l
Ag^+	61.92	$1/2 \cdot \text{Ni}^{2+}$	54
$1/2 \cdot \text{Ba}^{2+}$	63.64	$1/2 \cdot \text{Pb}^{2+}$	70
$1/2 \cdot \text{Ca}^{2+}$	59.50	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}^+$	37
$1/2 \cdot \text{Co}^{2+}$	49	Br^-	78.17
$1/3 \cdot \text{Cr}^{3+}$	67	Cl^-	76.35
$1/2 \cdot \text{Cu}^{2+}$	56.6	I^-	76.85
$1/2 \cdot \text{Zn}^{2+}$	52.8	$1/2 \cdot \text{Co}_3^{3-}$	69.3
$1/2 \cdot \text{Fe}^{3+}$	53.5	ClO_4^-	64.58
$1/3 \cdot \text{Fe}^{3+}$	68	F^-	55.4
H^+	349.85	$1/3 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	99.1
$1/2 \cdot \text{Hg}_2^{2+}$	68.6	$1/4 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	111
$1/2 \cdot \text{Hg}^{2+}$	63.6	MnO_4^-	61.3
$1/2 \cdot \text{Mg}^{2+}$	53.06	NO_3^-	71.44
$1/2 \cdot \text{Mn}^{2+}$	53.5	OH^-	197.6
NH_4^+	73.4	$1/2 \cdot \text{SO}_4^{2-}$	80.0
Na^+	50.15	HCOO^-	54.6
K^+	73.50	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	32.3

當量導電度 Λ 與溶液濃度之關係，在弱電解質稀薄溶液時為

$$\Lambda = \Lambda_\infty - bC \quad (18.1.5)$$

式 (18.1.5) 中 C 為濃度， b 為係數，但在強電解質，經實驗發見有

$$\Lambda = \Lambda_\infty - b'\sqrt{C} \quad (18.1.6)$$

之關係，稱此為 Kohlrausch 之平方根法則。

在 $1\text{V}/\text{cm}$ 電界之離子遷移速度為 $\mu(\text{cm}/\text{s})$ 時

$$l = F\mu \quad (18.1.7)$$

F 為法拉第常數。視離子為球狀，其遷移可適用 Stokes 法則時，因 μ 與離子半徑及溶劑粘度 η 成反比，得 l_∞ = 定值之關係，稱為 Walden 法則。因此依照 Stokes 法則之離子導電，稱 Stokes 導電，與 H^+ 及 OH^- 等質子 (proton) 經水分子遷移之 Grotthus 導電性質有別。

1.2 活量 (活動性)

基於離子間相互作用，修正量論的濃度為熱力學的濃度，稱作活量(activity)，可以下式表示之。

$$a = \gamma C \quad (18.1.8)$$

a 為活量， γ 為活量係數 (activity coefficient)。鹽類活量為成份離子活量之乘積，例如 H_2SO_4 分子之活量 $a_{H_2SO_4} = a_{H^+}^2 \times a_{SO_4^{2-}}$ ，但一般使用平均活量 (mean activity) $a_{\pm}$ ，

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot C_{\pm} \quad (18.1.9)$$

溶質分子之平均活量為成份離子活量的幾何平均，例如 H_2SO_4 之平均活量 $a_{\pm, H_2SO_4} = \sqrt[3]{a_{H_2SO_4}} = \sqrt[3]{a_{H^+}^2 \times a_{SO_4^{2-}}}$ 。鹽類水溶液之平均活量係數 $\gamma_{\pm}$ 如表 18.1.2 所示。

表 18.1.2 鹽類水溶液之平均活量係數 (25°C)

鹽之種類	濃 度 (重量分子濃度)							
	10 ⁻²	10 ⁻³	0.05	0.1	0.1	1.0	2.0	5.0
AgNO ₃		0.897	0.793	0.734	0.536	0.429	0.316	0.181
BaCl ₂	0.881	0.716	0.564	0.500	0.397	0.395		
CaCl ₂	0.889	0.731	0.583	0.518	0.448	0.500	0.792	5.89
CuSO ₄	0.74	0.438	0.217	0.154	0.062	0.043		
HCl	0.965	0.904	0.830	0.796	0.757	0.809	1.009	2.38
H ₂ SO ₄	0.830	0.544	0.340	0.265	0.156	0.132	0.128	0.208
KCl	0.965	0.902	0.816	0.770	0.649	0.604	0.573	
K ₂ Fe(CN) ₆				0.268	0.155	0.128		
K ₄ Fe(CN) ₆				0.139	0.062			
KOH			0.824	0.798	0.732	0.755	0.888	1.72
NH ₄ NO ₃		0.897	0.793	0.740	0.582	0.504	0.419	0.302
NaCl	0.965	0.903	0.822	0.778	0.681	0.657	0.668	0.874
NaOH		0.905	0.818	0.766	0.690	0.678	0.709	1.077
Na ₂ SO ₄	0.887	0.714	0.536	0.445	0.266	0.201	0.152	
NiSO ₄				0.150	0.063	0.042	0.034	
ZnCl ₂	0.88	0.71	0.56	0.515	0.394	0.339	0.289	0.354

離子濃度為 C ($\text{mol/kgH}_2\text{O}$)，離子價為 z 時，以

$$\mu = \left(\frac{1}{2} \right) \sum C_i z_i^2 \quad (18.1.10)$$

表示之 μ 稱作離子強度 (ionic strength)。強電解質之稀薄溶液，若離子強度相同，其平均活量係數亦相同之關係，稱為 Lewis 法則。Mac Innes 假定 KCl 溶液之 $\gamma_{\pm}$ 與 γ_{Cl^-} 相等，而求出離子活量係數。

1.3 強電解質論

1923 年 Debye 及 Hückel 基於離子氛圈 (ionic atmosphere) 之概念，就溶液中離子分佈狀態及離子間互相作用提出強電解質論。

注視溶液中任意一個陽離子，設由此離子之單位容積 (電位為 φ) 為 ΔV ，依 Maxwell-Boltzmann 分佈則求 ΔV 中之電荷密度 ρ 為

$$\begin{aligned} \rho &= ne \left\{ \exp \left(-\frac{e\varphi}{KT} \right) - \exp \left(\frac{e\varphi}{KT} \right) \right\} \\ &= -2e \sinh \left(\frac{e\varphi}{KT} \right) \end{aligned} \quad (18.1.11)$$

n 為 1 克分子 (mole) 溶液 1 ml 中之分子數， e 為電子之電荷， K 為 Boltzmann 定數， T 為絕對溫度。由靜電學之 Poisson 公式， φ 與 ρ 間有下列關係

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{4\pi\rho}{D} \quad (18.1.12)$$

D 為誘電率，由式 (18.1.11) 及 (18.1.12) 設

$$\nabla^2 \varphi = K^2 \varphi \quad (18.1.13)$$

$$K^2 = \frac{8\pi ne}{DKT} \quad (18.1.14)$$

在此 $1/K$ 稱為離子之氛圈之半徑。在 $r \rightarrow \infty$ 時 $\varphi = 0$ ， $r \rightarrow 0$ 時 $\varphi = ez/Dr$ 之境界條件下 (z 為離子價) 解式 (18.1.13) 即成為

$$\varphi = \frac{ez}{Dr} - \frac{ez}{Dr} \{ 1 - \exp(-Kr) \} \quad (18.1.15)$$

右邊第 2 項可視為由離子氛圈引起之電位，設其為 φ' ，並設 $Kr \ll 1$ ，即成為

$$\varphi' = -\frac{ez}{D \left(\frac{1}{K} \right)} \quad (18.1.16)$$

式 (18.1.16) 表示由一個離子在距離半徑 $1/K$ 之球面上之均勻分佈電荷，其電荷與中心離子相等，但符號相反 ($-ez$)。使用本離子氛圈概念可求理論的

活量係數。

$$\log_e \gamma = \frac{-1.826 \times 10^6}{(DR)^{1/2}} z \sqrt{\mu} \quad (18.1.17)$$

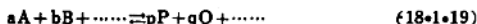
$$\log_e \gamma_{\pm} = -0.5093(z_+ |z_-|) \sqrt{\mu} \quad (18.1.18)$$

但此式僅適用於 0.02 N—0.03 N 左右之稀薄溶液，目前正試探擴張使用於濃厚溶液。

1.4 電化學平衡論

1.4.1 電池電動勢與理論分解電壓

電化學反應亦成立化學平衡，可由熱力學計算電池電動勢及電氣分解之理論分解電壓。設有



可逆平衡，在平衡時設 A, B, ……等物質之活量各為 $a_A, a_B, \dots$ ，此反應之平衡常數 K 為

$$K = a_P^p \cdot a_Q^q \dots / a_A^a \cdot a_B^b \dots \quad (18.1.20)$$

式 (18.1.19) 如依一方向反應，其自由能 (free energy) 減少 ΔG 時，其作用就如同電池。設在電池內 1 克當量物質變化，參與變化物質離子價為 n ，及電池電動勢為 E ，因其電功為 nFE ，故有

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G}{n \times 23.060} \quad (18.1.21)$$

之關係。F 為法拉第常數。

電動勢 E 與成份活量之關係為：

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \log_e \frac{a_P^p \cdot a_Q^q \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \quad (18.1.22)$$

E° 為各成分活量為 1 時之標準電動勢。

如式 (18.1.19) 進行一方向分解反應時，其理論分解電壓 E_r° 為

$$E_r^\circ = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{\Delta G}{n \times 23.060} \quad (18.1.23)$$

1.4.2 單極電位

純金屬置於含有其離子之溶液內時，則該金屬稱為單電極 (single electrode)。在固相與液相所產生之電位差稱之為電極電位 (single electrode po-

表 18-1-3 標準電極電位 E° (25°C)

電 極 反 應	E° (V)	dE/dT (mV/deg)	電 極 反 應	E° (V)	dE/dT (mV/deg)
$\text{Li} + e^- = \text{Li}$	-3.045	-0.534	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.2676	-0.317
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2.925	-1.080	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0.337	+0.008
$\text{Ba}^{2+} + e^- = \text{Ba}$	-2.906	-0.395	$\text{Fe}(\text{CH}_3)_2 + e^- = \text{Fe}(\text{CN})_2^{4-}$	+0.36	—
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2.714	-0.772	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	+0.401	-1.68
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2.363	+0.103	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	+0.52	-0.625
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2.30	-0.93	$\text{Cu} + e^- = \text{Cu}$	+0.521	-0.058
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1.662	+0.504	$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0.536	-0.214
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.215	—	$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+0.564	—
$\text{PbS} + 2e^- = \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	-0.93	0.90	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0.771	+1.188
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.877	-1.06	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0.7991	-1.000
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828	-0.834	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	+0.920	—
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0.7628	+0.091	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- = \text{Pd}$	+0.987	—
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0.744	+0.468	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	約+1.2	—
$\text{PbCO}_3 + 2e^- = \text{Pb} + \text{CO}_3^{2-}$	-0.509	-1.294	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.229	-0.816
$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	-0.447	-0.93	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1.3595	-1.260
$\text{Fe}^{3+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0.4402	+0.052	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.455	-0.238
$\text{PbSO}_4 + 2e^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.3588	-1.015	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1.498	—
$\text{Co}^{3+} + 2e^- = \text{Co}$	-0.277	+0.06	$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	+1.61	—
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0.250	+0.06	$\text{HClO} + \text{H}^+ + e^- = 1/2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.63	-0.14
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0.126	-0.451	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.682	+0.362
$\text{AgCN} + e^- = \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0.017	+0.121	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.01	-1.26
$2\text{D}_2 + 2e^- = \text{D}_2$	-0.0034	—	$\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}$	+2.15	-1.184
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	±0.000	±0.000	$\text{F}_2(\text{g}) + 2e^- = 2\text{F}^-$	+2.87	-1.830
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}^{0}$	+0.15	—			
$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.222	-0.058			

tential) 或平衡電位 (equilibrium potential)。電極電位較溶液內離子電位為高時，則視之為正，此為歐洲之規定，在美國視之為負，通與歐洲相反。因此 Latimer 所稱之氧化電位 E 之符號相反，需注意。

電極電位 E ，依 Nernst 理論式為：

$$E = E^{\circ} + \left(\frac{RT}{nF} \right) \log a \quad (18\cdot1\cdot24)$$

E° 為標準電極電位 (standard electrode potential)，是氧化物 (溶液中之離子) 活量 a 為 1 時之電位。

測定電極電位之絕對值至今尚未解決，通常是與某標準電極 (稱為基準電極 (reference electrode)) 組合，測定其相對值。基準電極是將白金浸於以 1 氣壓氫氣飽和之 $a_{H^+}=1$ 溶液作為電極。此氫電極之電位規定為 0V。電極電位為正且大者稱為貴 (noble) 電位，負者稱為卑 (base 或 less noble) 電位。主要電極電位如表 18·1·3 所示。

電極有純金屬電極，甘汞型電極，氧化還元型電極及氣體電極等。主要基準電極如表 18·1·4 所示。通常飽和甘汞電極略記為 SCE (saturated calomel electrode)。

表 18·1·4 基準電極電位 (25°C)

電 極 之 種 類	電 極 電 位 (V)
甘汞電極	
$Hg/Hg_2Cl_2/0.1\text{ N KCl}$	0.3376
$Hg/Hg_2Cl_2/1\text{ N KCl}$	0.2848
$Hg/Hg_2Cl_2/\text{飽和 KCl}$	0.2458
銀·氯化銀電極	
$Ag/AgCl/Cl^-(a=1)$	0.222
氧化水銀電極	
$Hg/HgO/1\text{ N NaOH}$	0.1135
硫酸第一水銀電極	
$Hg/Hg_2SO_4/1\text{ N H}_2\text{SO}_4$	0.6740

1·4·3 液間電位

濃度不同之同一種電解液相接時，或異種電解液相接時所產生之電位、稱為液間電位 (liquid junction potential)，前者之 E_j 為