

電 気 化 学

目 次

第1編 電気化学総論

第1章 化学の基礎

1.1 原子の構造と元素の周期表	1
1.1.1 原子と分子	1
1.1.2 元素の周期律	4
1.1.3 原子の構造	5
1.1.4 陽子, 電子の電荷と質量およびイオン	8
1.2 分子の構造	9
1.2.1 原子の結合	9
1.2.2 分子の構造	10
1.3 物性論	11
1.3.1 気体論	11
理想気体—実在気体—気体分子運動説	
1.3.2 固体論	13
1.3.3 液体論	14
1.3.4 溶液論	15
溶液—濃度の表示—理想溶液—正則溶液	
1.4 化学平衡	17
1.4.1 質量作用の法則	17
1.4.2 平衡定数と温度との関係	18
1.4.3 平衡移動の原理	19
1.5 化学反応速度	19
1.5.1 反応次数	19
1.5.2 活性化エネルギー	20
1.5.3 化学反応の素過程と律速段階	20
1.5.4 触媒	21
1.6 摘要	22
1.7 問題	23

第 2 章 電気化学の基礎

2.1	電解質溶液論	25
2.1.1	電解質溶液の導電率	25
2.1.2	イオン移動度と輸率 移動度—輸率	26
2.1.3	オストワルドの希釈率	30
2.1.4	イオンの活量	30
2.1.5	熱力学的解離平衡定数	33
2.1.6	浸透圧係数	34
2.1.7	イオンの相互作用	35
2.1.8	イオンの会合	37
2.2	電気化学平衡論	37
2.2.1	電気化学的可逆平衡	37
2.2.2	電極電位 電極電位の規約—標準電位—平衡電位—比較電極—平衡電位の理論	39
2.2.3	可逆電池	47
2.2.4	界面電気二重層 電気毛管曲線—電気二重層模型—中性分子吸着層—界面動電位	49
2.2.5	拡散電位	52
2.3	電極反応速度論	54
2.3.1	電解電位 過電圧—過電圧の値—電位—電流曲線—理論分解電圧	54
2.3.2	電解電流 ファラデー電流—拡散電流—活性化電流または電荷移動電流— その他の電解電流	60
2.3.3	二、三の電極反応 水素電極反応—酸素電極反応—金属電着反応—酸化還元反応	65
2.4	摘要	71
2.5	問題	73

第 3 章 電気化学的測定および分析

3.1	概 説	76
3.2	溶液の導電率の測定	76
3.3	イオンの輸率の測定	77
3.3.1	ヒットルフの輸率測定法	77
3.3.2	移動界面による輸率測定法	78

3.4 起電力、単極電位の測定	79
3.4.1 電池の起電力測定	79
3.4.2 単極電位の測定	79
3.5 電解電圧の測定	79
3.5.1 電解電圧の測定	79
3.5.2 過電圧の測定	80
3.6 電解電量計	80
3.6.1 銀電量計	80
3.6.2 銅電量計	80
3.6.3 水電量計	81
3.6.4 ナトリウム電量計	81
3.6.5 水銀電量計	81
3.7 pH の測定	82
3.7.1 比色法	82
3.7.2 電位差法	83
3.8 電気化学的分析	84
3.8.1 導電率滴定	84
3.8.2 電位差滴定	85
3.8.3 電解分析	86
3.8.4 ポーラログラフ法	86
3.8.5 電流滴定法	87
3.8.6 高周波滴定法	87
3.9 摘要	88
3.10 問題	89

第 4 章 電気化学工業概観

4.1 電気化学工業の分類	90
4.1.1 概説	90
4.1.2 電解化学工業	90
4.1.3 放電化学工業	91
4.1.4 電熱化学工業	92
4.1.5 電池工業	92
4.2 電気化学工業の特徴	93
4.2.1 電気化学工業用の電力	93
4.2.2 立地条件	94
4.2.3 製造工業としての特徴	95
4.3 諸外国における電気化学工業	95

4.4 わが国における電気化学工業	97
4.5 摘要	100
4.6 問題	100

第5章 電気化学用電気機器

5.1 概説	101
5.1.1 変流機器	101
5.1.2 変圧器	101
5.1.3 配線	102
5.1.4 計器	102
5.2 変流機器	102
5.2.1 電気化学用の直流負荷と変流機器の特徴	102
5.2.2 電動発電機	103
5.2.3 回転変流機	103
5.2.4 水銀整流器	103
5.2.5 接触変流機	104
5.2.6 半導体整流器	104
5.3 変圧器	106
5.3.1 電気炉用変圧器の特異性	106
5.3.2 電気炉用変圧器の二次電圧を調整する方式	106
直接式電圧調整法—間接式電圧調整法	
5.3.3 負荷時電圧調整装置	107
5.3.4 整流器用変圧器の特異性	107
5.4 配線	108
5.4.1 電流容量	108
5.4.2 接続抵抗	109
接触抵抗—集中抵抗	
5.4.3 リアクタンス	110
5.4.4 炉内抵抗	111
5.5 計器	113
5.5.1 大電流用直流電流計	113
分流器—回転形直流変流器—静止形直流変流器—磁気増幅器形直流変流器	
5.5.2 直流積算計器	116
整流子電動機形積算電流計—水銀電動機形積算電流計— 交流積算電力計形積算電流計	
5.6 摘要	117
5.7 問題	118

第 2 編 電 解

第 6 章 電 解 装 置

6.1 概 説	120
6.2 電解そう	120
6.2.1 電解容器	120
6.2.2 電解液	121
6.2.3 電 極	122
6.3 電流分布	122
6.3.1 幾何学的形状に基づく電流分布	122
6.3.2 電極上の過電圧を考えた電流分布	124
6.3.3 均一電着性	125
6.4 電 極	125
6.4.1 電極反応	125
6.4.2 電極材料	126
6.4.3 電極の配置および接続	127
6.5 隔 膜	128
6.5.1 隔膜の諸特性	128
6.5.2 隔膜の材料	128
6.6 電解そうの設計, 運転, 管理	129
6.6.1 電解そうの拡大	129
6.6.2 電解そうの設計	129
6.6.3 電解そうの運転, 管理	130
6.7 摘 要	131
6.8 問 題	132

第 7 章 水溶液および非水溶液の電解

7.1 概 説	133
7.1.1 電解反応	133
7.1.2 電極反応速度	133
7.1.3 電解特性	134
電流効率—電圧効率—電力効率—生成物の特性	
7.1.4 電解条件	136
電解そう—電流密度—電流濃度—電量濃度—温度—かきませ	
7.2 水の電解	138
7.2.1 電解反応	138

7.2.2	電 極	139
7.2.3	電解液	139
7.2.4	隔 膜	140
7.2.5	水電解そう	140
7.2.6	電解特性および条件	142
7.2.7	高圧水電解	142
7.2.8	重水の製造	142
7.3	アルカリ電解	143
7.3.1	電解反応	143
	隔膜法食塩電解—水銀法食塩電解—二次反応	
7.3.2	電 極	147
	陽極—陰極	
7.3.3	電解液	148
7.3.4	隔 膜	149
7.3.5	隔膜法電解そう	149
7.3.6	水銀法電解そう	150
7.3.7	電解特性および条件	151
7.3.8	製品の処理	152
	かせいソーダー塩素—水素	
7.3.9	合成塩酸	153
7.3.10	さらし粉	153
7.3.11	用 途	154
7.4	電解酸化還元	154
7.4.1	電解酸化還元反応	154
7.4.2	電解酸化	155
	次亜塩素酸ナトリウム—塩素酸塩—過塩素酸塩—脂肪酸塩—その他	
7.4.3	電解還元	157
7.5	金属の電解採取	157
7.5.1	概 説	157
7.5.2	銅の電解採取	158
7.5.3	亜鉛の電解採取	158
7.5.4	カドミウムおよびマンガン，クロムの電解採取	159
	カドミウム—マンガン—クロム—その他	
7.6	金属の電解精製	160
7.6.1	概 説	160
7.6.2	銅の電解精製	161
7.6.3	金，銀の電解精製	163

銀一金

7.6.4	鉛の電解精製	163
7.6.5	すずの電解精製	164
7.6.6	その他の金属の電解精製	165
7.7	非水溶液の電解	165
7.7.1	概説	165
7.7.2	電極電位	165
7.7.3	非水溶液における電解	165
7.8	摘要	166
7.9	問題	168

第8章 融解塩の電解

8.1	概説	170
8.1.1	融解塩電解の原則	170
8.1.2	融解塩電解の特徴	170
8.1.3	融解塩電解の諸問題	171
8.2	アルミニウムの電解	173
8.2.1	概説	173
8.2.2	原料	173
	アルミナー氷晶石	
8.2.3	電極	175
	陽極—陰極	
8.2.4	電解炉の構造	175
8.2.5	電解浴の成分	176
8.2.6	電解の理論	176
8.2.7	電解操作その他	177
8.3	マグネシウム、カルシウム、ベリリウムの電解	178
8.3.1	マグネシウムの電解	178
	原料—電解浴—電解そう—ふっ化物浴中での MgO の電解による Mg の製造	
8.3.2	カルシウムの電解	180
	原料—電解浴—電解そう	
8.3.3	ベリリウムの電解	182
8.4	ナトリウム、カリウム、リチウムの電解	183
8.4.1	ナトリウムの電解	183
	NaOH の電解による Na の製造—NaCl の電解による Na の製造	
8.4.2	カリウムの電解	185
8.4.3	リチウムの電解	186

8.5	その他の金属の電解	186
8.5.1	ウランの電解	186
8.5.2	チタンの電解	187
8.5.3	希土類元素の電解	188
8.6	ふっ素の製造	189
8.7	摘要	189
8.8	問題	190

第9章 電気化学的表面処理および防食

9.1	概説	191
9.2	電気めっき	191
9.2.1	概説	191
9.2.2	銅めっき	193
9.2.3	銀めっき	194
9.2.4	亜鉛めっき	194
9.2.5	カドミウムめっき	195
9.2.6	クロムめっき	195
9.2.7	ニッケルめっき	196
9.2.8	黄銅めっき	197
9.2.9	試験法	198
9.3	電鍍	199
9.4	電解着色	199
9.5	陽極処理	200
9.5.1	陽極処理とその応用	200
9.5.2	電解コンデンサ	201
9.6	電解研磨	203
9.6.1	電解清浄	203
9.6.2	電解研摩	203
9.7	金属の腐食, 防食 (不動態)	205
9.7.1	金属の腐食	205
9.7.2	腐食の防止法	207
9.8	摘要	208
9.9	問題	208

第10章 界面電解

10.1	概説	210
10.2	理論	211

10.3 応用	212
10.3.1 電気浸透の応用	212
10.3.2 電気泳動の応用	213
10.3.3 電解透析の応用	214
10.4 摘要	215
10.5 問題	215

第3編 放電化学

第11章 放電化学

11.1 概説	216
11.2 無声放電による化学反応	219
11.2.1 無声放電の本質	219
11.2.2 オゾンの生成	221
11.2.3 オゾンの生成反応	225
11.2.4 その他の無声放電反応	226
過酸化水素—その他の反応	
11.3 アーク放電による化学反応	227
11.3.1 アーク放電	227
11.3.2 アーク反応	229
11.3.3 窒素の酸化	230
11.4 その他の放電反応	232
11.4.1 グロー放電	232
11.4.2 高周波放電反応	235
11.4.3 その他の放電	236
11.5 摘要	236
11.6 問題	237

第4編 電熱化学

第12章 総説および電気炉

12.1 概説	238
12.1.1 電熱化学	238
12.1.2 高温度における化学変化	238
12.1.3 電熱化学工業の種類と特徴	240
12.2 電気炉	241
12.2.1 電気炉の種類	241

概説—抵抗炉—アーク炉—誘導炉

12.2.2	電気炉の構造	244
	抵抗炉—アーク炉—誘導炉—耐火物—電極	
12.3	摘要	250
12.4	問題	251

第13章 非金属の製造

13.1	概説	253
13.2	炭化物	253
13.2.1	カーバイド	253
13.2.2	石灰窒素	255
13.2.3	炭化けい素	256
13.2.4	その他の炭化物	257
13.2.5	炭素と人造黒鉛	258
13.3	りん, りん酸および溶成りん肥	260
13.3.1	りんおよびりん酸	260
13.3.2	溶成りん肥	260
13.4	融解物	261
13.4.1	電熱融解物一般	261
13.4.2	融解アルミナ類	262
13.4.3	融解シリカとけい酸塩	264
13.5	摘要	265
13.6	問題	265

第14章 金属の製造 (電熱や金)

14.1	概説	267
14.1.1	わが国製鉄工業の概況	267
14.1.2	電熱や金工業の概況	268
	電気製鉄工業の概況—電気製鋼工業の概況—フェロアロイ製造工業の概況	
14.2	電気製鉄	272
14.2.1	電気製鉄の特徴	272
14.2.2	製品規格	272
14.2.3	製造原料	273
14.2.4	製造反応	274
14.2.5	操業方法	274
14.2.6	製造原単位	275
14.2.7	電気製鉄炉の熱収支	276

14.2.8	電気製鉄用電気炉	277
	高炉形製鉄炉—低炉形製鉄炉	
14.2.9	砂鉄の製造	278
14.3	電気製鋼	279
14.3.1	電気製鋼の特徴	279
14.3.2	製造用原料	280
	くず鉄—付加材	
14.3.3	製造反応	280
14.3.4	操業方法	282
	完全酸化融解法—半酸化融解法—無酸化融解法	
14.3.5	製造原単位	283
14.3.6	電気製鋼炉の熱収支	283
14.3.7	電気製鋼用電気炉	284
	アーク炉—誘導炉	
14.4	フェロアロイの製造	289
14.4.1	フェロアロイの製品規格	289
14.4.2	製造用原料	289
14.4.3	フェロアロイ製造用の電気炉	289
14.5	摘要	293
14.6	問題	294

第5編 電 池

第15章 電池 総論

15.1	概説	296
15.1.1	定義	296
15.1.2	構成	296
15.2	起電力と化学反応	298
15.2.1	電池内の化学反応	298
15.2.2	起電力と電極電位	299
15.2.3	起電力と反応熱	302
15.3	容量と電気的性質	303
15.3.1	容量の計算値と実際	303
	容量—極大容量—作用物質の利用率—重量効率	
15.3.2	容量を支配する現象	304
	分極—内部抵抗—その他の現象	
15.3.3	放電と充電の特性	308

放電率—一次電池の放電特性—蓄電池の放電特性—補助電極— 充電の特性—効率	
15.4	自己放電と貯蔵性…………… 309
15.4.1	自己放電…………… 309
化学的作用—電気化学的作用—電気的作用	
15.4.2	電池の貯蔵性…………… 313
15.5	電池の寿命…………… 314
15.5.1	寿命の表わし方…………… 314
15.5.2	寿命の実際…………… 314
15.6	摘要…………… 314
15.7	問題…………… 315

第16章 一次電池

16.1	一次電池の種類とその構成…………… 317
16.2	開路電圧…………… 322
16.2.1	起電力の熱力学的計算例…………… 322
二酸化マンガン電池—空気電池	
16.2.2	陽極電位と陰極電位…………… 325
16.3	閉路電圧…………… 326
16.4	自己放電…………… 327
16.5	乾電池の構造および材料…………… 328
16.5.1	丸かん式マンガン乾電池の構成部分…………… 328
合剤—ペースト層—炭素棒—亜鉛かん—封口	
16.5.2	合剤…………… 328
16.5.3	亜鉛…………… 329
16.5.4	電解液ペースト…………… 329
16.6	乾電池の特性…………… 330
16.6.1	乾電池の放電容量と放電率…………… 331
16.6.2	定電流連続放電…………… 331
16.6.3	定抵抗連続放電…………… 333
16.6.4	定電流間欠放電…………… 333
16.7	積層電池…………… 334
16.8	空気電池…………… 335
16.9	水銀電池…………… 336
16.10	太陽電池および原子力電池…………… 338
16.10.1	太陽電池…………… 339
16.10.2	原子力電池…………… 340

16.11 摘要	341
16.12 問題	341

第17章 二次電池

17.1 概説	343
17.2 鉛蓄電池の構成、種類、用途	343
17.2.1 陽極板	343
概説—プランテ式陽極板—ペースト式陽極板—セミ・プランテ式陽極板—クラッド式陽極板	
17.2.2 陰極板	348
概説—ペースト式陰極板—ボックス式陰極板	
17.2.3 隔離板	349
概説—木製隔離板—人造隔離板	
17.2.4 電解液	353
17.2.5 電そう	354
17.2.6 鉛蓄電池の構造	354
据置用蓄電池—移動用蓄電池	
17.2.7 蓄電池の用途	356
17.3 鉛蓄電池の特性	356
17.3.1 起電反応	356
17.3.2 起電力	357
17.3.3 充放電特性	358
17.3.4 容量	359
概説—放電率と容量—温度と容量—電解液の量と比重—極板の厚さ、構造と容量—作用物質の性質と容量—容量と放電中の電圧	
17.3.5 効率	362
17.3.6 内部抵抗	363
17.3.7 自己放電	363
17.3.8 寿命	364
17.4 鉛蓄電池の取扱法	365
17.4.1 充電	365
概説—定電流充電法—段別充電法—定電圧充電法—準定電圧充電法—定電流、定電圧充電法—細流充電法—浮動充電法—初充電—過充電、均等充電、回復充電、補給充電、急速充電	
17.4.2 放電	368
17.4.3 試験	368
17.5 アルカリ蓄電池	369

17.5.1	種類, 構造および用途.....	369
	概説—管形極板—ポケット形極板—焼結形極板—電解液—隔離板— 電そう, ふたその他—用途—最近の特殊電池	
17.5.2	特 性.....	373
	充放電特性—容量および電圧—効率—寿命その他	
17.5.3	取扱法および試験.....	375
	初充電—充電—放電—補液および換液—その他	
17.6	摘 要.....	377
17.7	問 題.....	377
	索 引.....	378