

“十二五”普通高等教育本科规划教材

电镀电化学原理

蔡元兴 孙齐磊 编

DIANDU
DIANHUAXUE
YUANLI



化学工业出版社

“十二五”普通高等教育本科规划教材

电镀电化学原理

蔡元兴 孙齐磊 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要介绍了电镀电化学的基本原理。全书包括电镀电化学热力学、电极与溶液界面的结构和性质、电极过程动力学、电镀电化学过程和影响镀层分布及镀层组织的因素分析等内容。基本原理部分重点叙述较成熟的基础理论，实用部分则结合电镀过程进行了联系阐述。

本书可以作为高等院校材料科学与工程、电化学工程、表面处理类专业的教学用书，也适合从事金属应用与科研的科技人员使用，又可以作为相关企业工程技术、管理人员等的生产用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

电镀电化学原理/蔡元兴, 孙齐磊编. —北京: 化学工业出版社, 2014. 8

“十二五”普通高等教育本科规划教材

ISBN 978-7-122-21210-8

I. ①电… II. ①蔡…②孙… III. ①电镀-电化学分析-高等学校-教材 IV. ①TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 146581 号

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 边 涛

装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 11 字数 267 千字 2014 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

前 言

随着现代工业和科学技术的发展，电化学在很多领域日益显现其基础作用。特别是在化学工业、能源研究、材料科学和环境保护等领域中有着广泛的应用。无论是在化学电源、电镀、电解冶金等工业生产中，还是在电分析及金属腐蚀与防护等应用技术中，电化学都占据着重要的地位。

作为电化学的一个重要应用领域，电镀已经成为一个独立的电化学表面加工业并得到日益广泛的应用。电镀已经渗透到各种工业部门，如机械、电子、轻工、航空、航天等领域中。为了更好地满足培养从事电镀和表面处理的工程技术人才和广大电镀工作者的理论和技术上的系统学习和提高的要求，我们编写了《电镀电化学原理》一书。

《电镀电化学原理》一书是根据材料科学与工程本科专业本科教学大纲编写的。本教材既可以作为材料科学与工程专业选用的教材，也可作为从事电镀以及金属腐蚀与防护的生产和科研、设计的工程技术人员参考。

在编写过程中，我们力求遵循认知规律，注意内容的连续性和逻辑性。希望本书可以对广大相关研究人员、企业工程技术、管理人员等有所裨益。

本教材主要由蔡元兴编写，编写第1章、第3章、第5~第11章，孙齐磊编写第2章和第4章，山东建筑大学的许斌教授认真审阅了本教材，并提出许多宝贵意见。

在本书编写的过程中，参考了国内外专家和同行们的大量著作、研究成果和文献，借鉴了一些企业的工艺资料，在此表示感谢。

由于编者水平所限，疏漏及不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

2014年1月

目 录

第 1 章 电镀溶液导电过程与电极反应	
基本知识	1
1.1 两类导体	1
1.1.1 电子导电回路	1
1.1.2 电解池回路	1
1.1.3 原电池回路	2
1.2 法拉第定律	3
1.2.1 法拉第定律	3
1.2.2 电流效率计算	3
1.2.3 电流密度、电镀时间及镀层 平均厚度之间关系	4
1.3 电镀溶液的电导	5
1.3.1 电解质溶液的电导	5
1.3.2 影响离子运动速度的因素	5
1.3.3 摩尔电导	6
1.3.4 无限稀释摩尔电导或极限 摩尔电导	7
1.3.5 电导率、摩尔电导和无限 稀释摩尔电导的应用	8
1.3.6 离子淌度和离子迁移数	9
1.4 电镀生产中的“双性电极”现象	12
1.4.1 双性电极现象的发生条件	12
1.4.2 双性电极现象的危害	13
1.4.3 双性电极现象的有益方面	14
第 2 章 电极电位	16
2.1 相间电位和电极电位	16
2.1.1 相间电位	16
2.1.2 金属接触电位	18
2.1.3 电极电位	18
2.1.4 绝对电位和相对电位	19
2.1.5 液体接界电位	22
2.2 电化学体系	23
2.2.1 原电池（自发电池）	23
2.2.2 电解池	27
2.2.3 腐蚀电池	28
2.3 平衡电极电位	28
2.3.1 电极的可逆性	28
2.3.2 可逆电极的电位	29
2.3.3 电极电位的测量	30
2.3.4 可逆电极类型	30
2.3.5 标准电极电位和标准电化序	31
2.4 不可逆电极	32
2.4.1 不可逆电极定义	32
2.4.2 不可逆电极的类型	32
2.4.3 可逆电极与不可逆电极电极 的判别	33
2.4.4 影响电极电位的因素	33
第 3 章 电极与溶液界面的性质	35
3.1 概述	35
3.1.1 研究电极/溶液界面性质 的意义	35
3.1.2 理想极化电极	35
3.2 离子双电层的结构模型	36
3.2.1 双电层结构模型发展概况	36
3.2.2 “斯特恩（Stern）双电层” 模型	38
3.3 双电层微分电容	39
3.4 电毛细现象	41
3.5 零电荷电位	44
3.6 活性粒子在电极与溶液界面上 的吸附	45
3.6.1 无机离子在“电极/溶液” 界面上的吸附	45
3.6.2 有机分子的吸附	48
思考题	51
第 4 章 电极的极化	52
4.1 电极的极化	52
4.1.1 极化	52
4.1.2 极化发生的原因	52
4.1.3 浓度极化	53
4.1.4 电化学极化	53
4.2 极化曲线	54
4.2.1 极化曲线和极化度	54
4.2.2 原电池和电解槽极化的区别	55
4.3 极化曲线的测量	56
4.3.1 恒电流法	56

4.3.2 恒电位法	56	6.3.4 低过电位下的电化学极化规律	92
4.4 极化曲线在电镀中应用	57	6.3.5 稳态极化曲线法测量基本动力学参数	94
4.4.1 镀液性能的比较与选择	57	6.4 多电子的电极反应	95
4.4.2 添加剂的影响	58	6.4.1 多电子电极反应	95
4.4.3 附加盐的影响	59	6.4.2 多电子转移步骤的动力学规律	96
4.4.4 pH与温度的影响	60	6.5 双电层结构对电化学反应速率的影响 (ϕ_1 效应)	98
4.4.5 电镀时的阴极过程探讨	61	6.6 电化学极化与浓差极化共存时的动力学规律	102
4.5 析出电位	61	6.6.1 混合控制时的动力学规律	103
第5章 液相传质步骤动力学	64	6.6.2 电化学极化规律和浓差极化规律的比较	105
5.1 液相传质的三种方式	64	第7章 阴极析氢过程	107
5.1.1 液相传质的三种方式	64	7.1 析氢对镀层质量的影响	107
5.1.2 液相传质三种方式的相对比较	67	7.1.1 氢脆	107
5.1.3 液相传质三种方式的相互影响	68	7.1.2 针孔和麻点	108
5.2 稳态扩散过程	68	7.1.3 鼓泡	108
5.2.1 理想条件下的稳态扩散	69	7.1.4 电流效率下降	108
5.2.2 真实条件下的静态扩散过程	70	7.1.5 工件局部无镀层或镀层不正常	108
5.2.3 旋转圆盘电极	73	7.2 氢析出反应机理	109
5.2.4 电迁移对稳态扩散过程的影响	75	7.2.1 迟缓放电机理	109
5.3 浓差极化的规律和浓差极化的判别方法	76	7.2.2 迟缓复合机理和电化学脱附机理	110
5.3.1 浓差极化的规律	76	7.3 影响阴极析氢的因素	111
5.3.2 浓差极化的判别方法	79	7.3.1 金属材料本性的影响	111
思考题	80	7.3.2 金属材料的表面状态及加工性质的影响	112
第6章 电子转移步骤动力学	81	7.3.3 镀液成分对阴极析氢的影响	112
6.1 电极电位对电子转移步骤反应速率的影响	81	7.3.4 温度的影响	113
6.1.1 电极电位对电子转移步骤活化能的影响	81	7.3.5 pH的影响	114
6.1.2 电极电位对电子转移步骤反应速率的影响	84	7.3.6 阴极电流密度的影响	114
6.2 电子转移步骤的基本动力学参数	85	7.4 减少析氢注意事项	114
6.2.1 交换电流密度 j^0	85	7.4.1 减少金属中渗氢的数量	114
6.2.2 交换电流密度与电极反应的动力学特性	87	7.4.2 采用低氢扩散性和低氢溶解度的镀涂层	114
6.2.3 电极反应速率常数 K	88	7.4.3 镀前去应力和镀后去氢以消除氢脆隐患	114
6.3 稳态电化学极化规律	89	思考题	115
6.3.1 电化学极化的基本实验事实	89	第8章 金属的电沉积过程	116
6.3.2 巴特勒-伏尔摩 (Butler-Volmer) 方程	90	8.1 金属电沉积的基本历程和特点	116
6.3.3 高过电位下的电化学极化规律	92		

8.1.1	金属电沉积的基本历程	116	10.2.3	附加盐的影响	145
8.1.2	金属电沉积过程的特点	117	10.2.4	添加剂的影响	146
8.2	简单金属离子的阴极还原	117	10.2.5	络合剂	148
8.2.1	金属离子阴极还原的基本事实	117	10.2.6	缓冲剂	148
8.2.2	简单金属离子的阴极还原	119	10.2.7	阳极去极化剂	148
8.3	金属络离子的阴极还原	120	10.3	电镀规范对镀层的影响	148
8.3.1	在电极上直接放电的离子	120	10.3.1	电流密度	149
8.3.2	络离子放电时对极化的影响	123	10.3.2	温度	149
8.4	表面活性物质对金属离子还原过程的影响	124	10.3.3	pH 值	150
8.5	金属的电结晶过程	127	10.3.4	搅拌	150
8.5.1	盐溶液中的结晶过程	127	10.3.5	电流波形	151
8.5.2	电结晶形核过程	128	10.3.6	换向电流的影响	151
8.5.3	在已有晶面上的延续生长	129	10.3.7	极间距	152
8.5.4	电结晶条件对镀层质量的影响	131	10.4	基体金属对镀层的影响	152
思考题		132	10.4.1	基体材料	152
第 9 章	电镀的阳极过程	133	10.4.2	基体镀前加工性质	152
9.1	电镀中的阳极和钝化现象	133	第 11 章	影响镀层分布的因素	154
9.1.1	阳极电化学钝化	133	11.1	概述	154
9.1.2	阳极化学钝化	134	11.2	电解液分散能力的数学表达式	154
9.2	金属钝化的机理	135	11.2.1	电解液分散能力的数学表达	154
9.2.1	基体清除钝化膜前后电位变化	136	11.2.2	初次电流分布(一次电流分布)	155
9.2.2	钝化理论	136	11.2.3	二次电流分布(实际电流分布)	155
9.3	影响电镀中阳极过程的主要因素	138	11.3	影响电流及金属在阴极表面分布的因素	156
9.3.1	金属本性的影响	138	11.3.1	几何因素	156
9.3.2	溶液组成的影响	139	11.3.2	电化学因素的影响	159
9.3.3	电镀工艺的影响	140	11.3.3	分散能力的测定方法	160
9.4	钝态金属的活化	142	11.4	电解液的覆盖能力	162
思考题		142	11.4.1	影响镀液覆盖能力的因素	162
第 10 章	影响电镀层组织的因素	143	11.4.2	覆盖能力的测定方法	163
10.1	电沉积过程对镀层的影响	143	11.5	整平能力	164
10.2	电镀液对镀层的影响	143	11.5.1	镀液的整平能力	164
10.2.1	电镀液本身的影响	144	11.5.2	整平能力的测定方法	165
10.2.2	电镀盐中主盐浓度的影响	144	参考文献		167

第1章 电镀溶液导电过程与电极反应基本知识

电运动与化学运动是两种不同的运动形式，但是电运动与化学运动之间有着紧密关系，如电镀、电解等是将电能转化成化学能的过程，而化学电源（干电池、蓄电池）是将化学能转化为电能的过程。因此，电化学主要是研究电能与化学能之间相互转化的科学。

所谓电化学反应大多是在各种化学电池和电解池中实现的。如果实现电化学反应需要的能量是由外部电源供给的，就称为是电解池中的电化学反应。如果体系自发地将本身的化学自由能变成电能，就称为是原电池中的电化学反应。不论是电解池还是原电池中的电化学反应，都至少包括两种电极过程——阳极过程和阴极过程，以及液相中的传质过程、电迁移过程、扩散过程等。我们先来看看实际生活中常见的三种导电回路，分析一下这三种回路的导电机理。

1.1 两类导体

1.1.1 电子导电回路

在图 1-1 中， E 是电源， R 是负载（如灯泡）。这是大家熟悉的最简单的导电回路。暂且不考虑电源内部的导电机理。在外线路中。电流 I 从电源 E 的正极流向负极。电流经过负载时，一部分电能转化为热能，使灯丝加热而发光。回路中形成电流的载流子是自由电子。

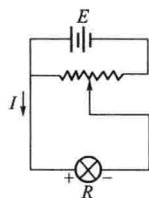


图 1-1 电子导电回路

凡是依靠物体内部自由电子的定向运动而导电的物体，即载流子为自由电子（或空穴）的导体，叫做电子导体，也称为第一类导体，如金属、合金、石墨及某些固态金属化合物。所以，图 1-1 中的外线路是由第一类导体（导线、灯丝）串联组成的，称为电子导电回路。

1.1.2 电解池回路

在图 1-2 中 E 仍为电源，负载则为电解池 R （如电镀槽）。同样，在外线路中，电流从电源 E 的正极经电解池流向电源 E 的负极。在金属导线内，载流子是自由电子。但在电解池中电荷是怎样传递的呢？仍然依靠自由电子的流动吗？实验表明，溶液中不可能有独立存在的自由电子。因而来自金属导体的自由电子是不能从电解池的溶液中直接流过的。在电解质溶液中，是依靠正、负离子的定向运动传递电荷的，即载流子是正、负离子而不是电子。

凡是依靠物体内的离子运动而导电的导体叫做离子导体，也称为第二类导体。例如各种电解质溶液、熔融态电解质和固体电解质。由此可见，图 1-2 中的外线路是由第一类导体和第二类导体串联组成的，可称为电解池回路。

现在，又有了一个新的问题。既然存在着两类导体，有不同的载流子，那么不同载流子之间又是怎样传递电荷的呢？例如镀锌过程。

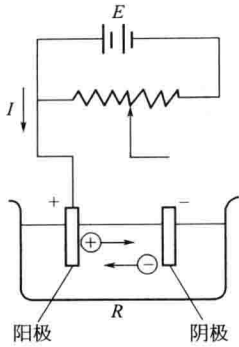
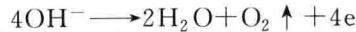
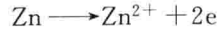


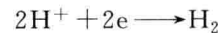
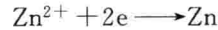
图 1-2 电解池回路

在正极（锌板）上发生氧化反应：



负离子 OH^- 所带的负电荷通过氧化反应，以电子的形式传递给锌板，成为金属中的自由电子。

在负极（镀件）发生还原反应：



这样，从外电源 E 的负极流出的电子，到了电解池的负极经过还原反应，将负电荷传递给溶液（电子与正离子复合，等于溶液中负电荷增加）。在溶液中依靠正离子向负极运动，负离子向正极运动，将负电荷传递到了正极。又经过氧化反应，将负电荷以电子形式传递给电极，极板上积累的自由电子经过导线流回电源 E 的正极。由此可见，两类导体导电方式的转化是通过电极上的氧化还原反应实现的。

在电化学中，通常把发生氧化反应（失电子反应）的电极叫做阳极；把发生还原反应（得电子反应）的电极叫做阴极。因此，电解池中的正极通常叫做阳极，负极称为阴极。

1.1.3 原电池回路

在图 1-3 中， R 为负载， E 为电源，称作原电池。原电池和电解池类似，也是由两个极板和电解质溶液组成的，在原电池内部是离子导电，同时在阳极上发生氧化反应，在阴极上发生还原反应。不同的是，电解池中的氧化还原反应是由电源 E 供给电流（电能）而引发的，原电池中的氧化还原反应则是自发产生的。因此，原电池中化学反应的结果是在外线路中产生电流供负载使用，即原电池本身是一种电源。原电池的阳极上，因氧化反应而有了电子的积累，故电位较负，是负极；阴极上则因还原反应而缺乏电子，故电位较正，是正极。在外线路中，电子就由阳极流向阴极，即电流从阴极（正极）流出，经外线路流入阳极（负极）。整个原电池回路也是由第一类导体和第二类导体串联组成的。

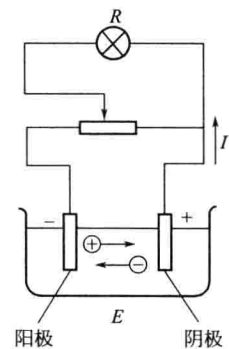


图 1-3 原电池回路

通过对上述三个回路分析，我们可以得出以下结论。

这三个回路都是导电的回路，但是导电的机理因组成回路的导体类型不同而异。在电子导电回路中，回路的各部分（除 E 外）都是由第一类导体组成，因此只有一种载流子——自由电子。自由电子可以从一个相跨越相界面进入另一相而进行定向运动，在相界面上不发生任何化学变化。在电解池和原电池回路中，有两类不同导体串联，第一类导体的载流子是自由电子，第二类导体的载流子是离子。导电时，电荷的连续流动是依靠在两类导体界面上两种不同载流子之间的电荷转移来实现的。而这个电荷转移过程，就是在界面上发生的得失电子的化学反应。所以，在这类回路中导电过程必定伴随有物质的化学变化。电镀电流回路也是由这两类导体串联构成，这两类导体是以阴、阳两极为界限，在溶液中是离子导体的第二类导体，在溶液以外，则是电子导体的第一类导体。

第一种回路是电工和电子学研究的对象，而电解池和原电池具有共同的特征，即都是由

两类不同的导体组成的，是一种在电荷转移时不可避免地伴随有物质变化的体系，这种体系叫做电化学体系，它就是电化学科学研究的对象。两类导体界面上发生的氧化反应或还原反应称为电极反应。也常常把电化学体系中发生的、伴随有电荷转移的化学反应统称为电化学反应。

1.2 法拉第定律

1.2.1 法拉第定律

当电流通过电镀溶液或熔融电解质时，电极上将发生电化学反应，并伴有物质析出或溶解。1834年，法拉第通过大量的实验总结出了法拉第定律。法拉第定律可定量表达电极上通过的电量与反应物质的量之间的关系，即电流通过电解质溶液时，在电极上析出（溶解）的物质的量 n 与通过的电量 Q 成正比；通过 $1F$ 电量（ $96500C$ ），就析出或消耗相当于 $1mol$ 电子的物质的量。设通过的电量为 Q ，反应物质得失电子数为 z ，生成的物质的量为 n ，则法拉第定律关系式为：

$$Q = nzF \quad (1-1)$$

如果物质的摩尔质量为 M ，物质的质量为 m ，电流强度为 I ，通电时间为 t ，则

$$m = nM = QM/(zF) = ItM/(zF) \quad (1-2)$$

式中， $M/(zF)$ 是仅与析出物质的性质有关的常量，表示每通过 $1C$ 的电量析出物质的质量，称为该物质的电化学当量。

例如，酸性镀铜时， Cu^{2+} 被还原为 Cu ， $M/(zF) = 63.5/(2 \times 96485.3) = 0.329 \times 10^{-3} g/C$ [或 $1.186 g/(A \cdot h)$]。氰化镀铜中铜由 $+1$ 价被还原为 0 价，氰化镀铜的 $M/(zF)$ 为酸性镀铜的 2 倍。也就是说当两种镀液通过相同的电量时，氰化镀铜的镀层质量比酸性镀铜多一倍。为获得同样厚度的镀层，前者所需时间只是后者的一半。

如设 $M/(zF) = K$ ，则合金电化学当量可按下式计算：

$$K_{A-B} = 1/(A/K_A + B/K_B) \quad (1-3)$$

式中 K_{A-B} —— $A-B$ 合金的电化学当量， $g/(A \cdot h)$ ；

K_A, K_B ——金属 A 与 B 的电化学当量， $g/(A \cdot h)$ ；

A, B ——合金中组分金属 A, B 的百分含量。

例如，含锡 10% 的 $Cu-Sn$ 合金的电化学当量计算如下（锡以 $+4$ 价计，铜以 $+2$ 价计），则其合金的电化学当量为：

$$K_{Cu-Sn} = 1/(90\%/1.186 + 10\%/1.107) g/(A \cdot h) = 1.177 g/(A \cdot h)$$

1.2.2 电流效率计算

法拉第定律是自然界中最严格的定律之一，不受温度、压力、电解质溶液组成与浓度、溶剂的性质、电极与电解槽材料与形状等因素限制。但在电镀过程中，电极上往往发生不止一个反应，与主反应同时进行的还有副反应。消耗于所需沉积金属的电量占通过总电量的份数称为电流效率。

$$\eta = \frac{M_1}{M_2} \times 100\% = \frac{Q_1}{Q_2} \times 100\% \quad (1-4)$$

式中 η ——电流效率， $\%$ ；

M_1 ——电极上析出产物的实际质量， g ；

M_2 ——由总电量所折算的产物的质量, g;

Q_1 ——析出所需物质消耗的电量, C;

Q_2 ——通过电极的总电量, C。

电流效率是评定镀液性能的一项重要指标。电流效率高可加快镀层沉积速率, 减少电耗。电流效率与镀种、工艺规范等有关。如酸性镀铜、酸性镀锌的电流效率几乎接近 100%, 氰化镀铜与氰化镀锌的电流效率为 60%~70%; 镀铬的电流效率最低, 为 13%~25%。一般来说, 由于存在副反应, 阴极的电流效率往往小于 100%; 而阳极电流效率有时小于 100%, 有时大于 100%, 因为阳极金属除发生电化学溶解外还进行化学溶解。

在镀镍与铵盐镀锌溶液中, 镀液的 pH 值常随电镀时间的延长而逐渐上升, 在焦磷酸盐镀铜中, pH 值则随电镀时间延长而逐渐下降, 这主要是由阴、阳极电流效率的不均衡造成的。在镀镍与铵盐镀锌溶液中, 阴极的电流效率低于阳极的电流效率, 阴极消耗的 H^+ 大于阳极消耗的 OH^- , 使整个镀液的 OH^- 含量相对增加, 所以 pH 值随之上升。而在焦磷酸盐镀铜液中恰好相反, 所以 pH 逐渐下降。

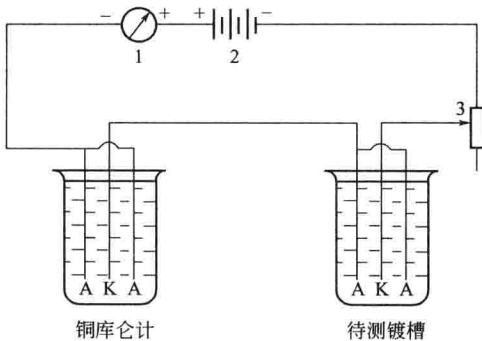


图 1-4 测定镀液电流效率的装置

1—电流表; 2—直流电源; 3—可变电阻;

A—阳极; K—阴极

镀液电流效率的测定可按图 1-4 所示的装置进行。将待测镀液槽与库仑计串联, 通过库仑计析出物质的质量, 根据法拉第定律计算通过镀槽的总电量。

铜库仑计是常用的一种库仑计, 阳极为纯的电解铜板, 阴极为经过表面处理的活性铜板, 电解液组成为 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 125g/L, H_2SO_4 (密度 1.84g/mL) 26mL/L, C_2H_5OH (乙醇) 50mL/L。

待测镀槽的电流效率 η_k 为:

$$\eta_k = (1.186 \Delta m_{\text{待测}}) / (K_{\text{待测}} \Delta m_{\text{铜库仑计}}) \quad (1-5)$$

式中 $\Delta m_{\text{待测}}$ ——待测镀槽阴极试片实际增重质量, g;

$\Delta m_{\text{铜库仑计}}$ ——铜库仑计阴极试片实际增重质量, g;

$K_{\text{待测}}$ ——待测镀槽阴极上析出物质的电化学当量值, g/(A·h);

1.186——铜库仑计铜的电化学当量值, g/(A·h)。

1.2.3 电流密度、电镀时间及镀层平均厚度之间关系

已知电流密度、电镀时间和阴极电流效率可由式(1-6)计算出阴极上沉积金属的平均厚度。

$$d = 100 K D_k t \eta_k / (60 \rho) \quad (1-6)$$

式中 d ——镀层厚度, μm ;

K ——待镀金属的电化学当量, g/(A·h);

D_k ——阴极电流密度, A/dm²;

t ——电镀时间, min;

η_k ——阴极电流效率, %;

ρ ——待镀金属密度, g/cm³。

通常用单位时间内沉积镀层厚度表示电沉积速率，以 $\mu\text{m}/\text{h}$ 表示。

1.3 电镀溶液的电导

1.3.1 电解质溶液的电导

任何导体对电流的通过都有一定的阻力，这一特性在电工学中称为电阻，以 R 表示。电流 I 与施于导体两端的电压 V 和电阻 R 的关系可由欧姆定律给出。

$$I=V/R \quad (1-7)$$

在一定温度下，电阻 R 与导体的几何因素之间的关系为：

$$R=\rho \frac{l}{S} \quad (1-8)$$

式中， l 为导体长度； S 为导体截面积； ρ 为电阻率，单位为 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

和第一类导体一样，在外电场作用下，电解质溶液中的离子也将从无规则的随机跃迁转变为定向连动，形成电流。电解质溶液也具有电阻 R ，并服从欧姆定律。不过在习惯上，常常用电阻和电阻率的倒数来表示溶液的导电能力。

$$G=1/R \quad (1-9)$$

$$\kappa=1/\rho \quad (1-10)$$

$$G=\kappa \frac{S}{l} \quad (1-11)$$

根据电解质溶液导电的机理是溶液中离子的定向运动可知，几何因素固定之后，也就是离子在电场作用下迁移的路程和通过的溶液截面积一定时，溶液导电能力应与载流子——离子的运动速度有关。离子运动速度越大，传递电量就越快，导电能力越强。其次，溶液导电能力应正比于离子的浓度。因此，凡是影响离子运动速度和离子浓度的因素，都会对溶液的导电能力发生影响。就电解质溶液来说，影响离子浓度的因素主要是电解质的浓度和电离度。同种电解质，其浓度越大，电离后离子的浓度也越大；其电离度越大，则在同样的电解质浓度下，所电离的离子浓度也越大。

1.3.2 影响离子运动速度的因素

影响离子运动速度的因素则更多一些，有以下几个主要因素。

1.3.2.1 离子本性

主要是水化离子的半径。半径越大，在溶液中运动时受到的阻力越大，因而运动速度越小。其次是离子的价数，价数越高，受外电场作用越大，故离子运动速度越大。所以，不同离子在同一电场作用下，它们的运动速度是不一样的。

特别值得指出的是水溶液中的 H^+ 和 OH^- 具有特殊的迁移方式，它们的运动速度比一般离子要大得多。 H^+ 比其他离子大 5~8 倍， OH^- 大 2~3 倍。例如 H^+ 在水溶液中是以 H_3O^+ 形式存在的。 H_3O^+ 除了像一般离子那样在电场下定向运动外，还存在一种更快的移动机构。这就是质子从 H_3O^+ 上转移到邻近的水分子上，形成新的 H_3O^+ ，新的 H_3O^+ 上的质子又重复上述过程。这样，像接力赛一样，质子被迅速传递过去。

1.3.2.2 溶液总浓度

增大溶液中电解质的浓度，可以增大镀液的电导率。但是在电解质溶液中，离子间存在着相互作用。浓度增大后，离子间距离减小，相互作用加强，使离子运动的阻力增大，这可

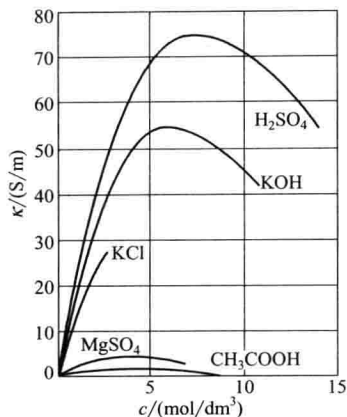


图 1-5 一些电解质水溶液中电导率与溶液浓度的关系

以使溶液电导率降低。溶液浓度对电导率的影响比较复杂,不少电解质溶液的电导率与溶液的浓度关系中出现极大值,如图 1-5 所示。

一般情况下,在溶液浓度较小时,提高溶液的浓度,离子数增多是矛盾的主要方面,故可以增高溶液的电导率。在溶液浓度很大时,离子间相互牵制作用成为矛盾的主要方面,故可以降低溶液的电导率。

1.3.2.3 温度

升高温度可以减弱离子的水化作用和降低溶液黏度,因而可以使溶液中离子运动速度增大,使溶液电导率增大。一般镀槽的温度高些,电流可以开的大些,这里面电导率增大就是主要原因之一。在一般情况下,温度每提高 10°C , 镀液电导率增加 $10\% \sim 20\%$ 。

提高镀液的电导率对改善镀液的均匀镀覆能力,维持镀液稳定和节约电能都有很大的意义,但不可把镀液温度提得太高,要综合考虑温度提高对镀层质量、镀液消耗和成本及操作带来的不利影响。

1.3.2.4 溶剂黏度

溶剂黏度越大,离子运动的阻力越大,故运动速度减小。

总之,电解质和溶剂的性质、温度、溶液浓度等因素均对电导率 κ 有较大影响。

1.3.3 摩尔电导

为了简化电导率和浓度的关系,在电化学中普遍采用摩尔电导的概念。

1.3.3.1 定义

在两个相距 1cm 的面积相等的平行板电极之间,含有 1mol 电解质的溶液所具有的电导称为该电解质溶液的摩尔电导率。以 V 表示溶液中含有 1mol 溶质时的体积 (cm^3/mol)。摩尔电导率 Λ_m 和电导率 κ 之间有如下关系:

$$\Lambda_m = \kappa V \quad (1-12)$$

式中, Λ_m 的单位为 $\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$ 。

因为 $V = 1000/c$, 所以:

$$\Lambda_m = \kappa \frac{1000}{c} \quad (1-13)$$

式中 c ——摩尔浓度, mol/dm^3 。

1.3.3.2 摩尔电导与浓度的关系

摩尔电导与浓度的关系如图 1-6 所示。由图可以得出如下结论。

① 无论是强电解质、还是弱电解质,摩尔电导皆随浓度的减少而增大。这是因为就摩尔电导来说,溶液中电解质的总量是固定的,溶液稀释时,弱电解质的电离度增大,因此摩尔电导随之增大。强电解质溶液随着溶液的稀释,离子间距增大,离子间的相互作用减弱,离子移动速度

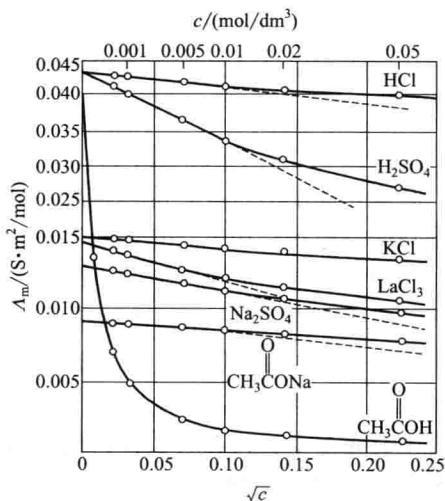


图 1-6 在 298K 时一些电解质在水溶液中的摩尔电导与浓度的关系

加快, 因此摩尔电导也随之增大。

② 虽然强、弱电解质的摩尔电导都随溶液的稀释而增大, 但是二者之间还是有区别。在一般的浓度范围内, 强电解质溶液的摩尔电导随溶液的稀释增加不大。离子价数大时, 增加的强度稍微明显一些。对于弱电解质来说, 溶液较浓时, 摩尔电导要小得多, 但是随着溶液的稀释, 摩尔电导会急剧上升。

1.3.4 无限稀释摩尔电导或极限摩尔电导

1.3.4.1 定义

实验结果表明, 随着溶液浓度的降低, Λ_m 逐渐增大, 并趋向一个极限值 Λ_m^∞ , Λ_m^∞ 就称为无限稀释溶液的摩尔电导或极限摩尔电导。每一种物质的 Λ_m^∞ 在一定温度下是一固定值。如图 1-7 所示。

1.3.4.2 Λ_m^∞ 与 Λ_m 及浓度的关系

在很稀的强电解质溶液中 (通常 $c < 0.001 \text{ mol/dm}^3$), 摩尔电导与溶液浓度的关系可以用柯劳许经验公式表示。

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c} \quad (1-14)$$

式中 Λ_m^∞ ——无限稀释溶液的当量电导或极限当量电导;

A ——常数。

对 1-1 价电解质, 25°C 时, $A = 0.2300\Lambda_m^\infty + 60.65$

利用柯劳许经验公式, 可以在测出一系列强电解质稀溶液的摩尔电导后, 用 Λ_m 对 \sqrt{c} 作图, 外推至 $c=0$ 处, 从而求得 Λ_m^∞ 。不过由于有时 $\Lambda_m - \sqrt{c}$ 曲线的线性不够好, 并不能得到精确的 Λ_m^∞ 值。

强电解质的 Λ_m^∞ 可用外推法求出。但弱电解质如 HAc 、 NH_4OH 等直到溶液稀释至 0.005 mol/dm^3 时, 摩尔电导率 Λ_m 与 \sqrt{c} 仍然不成直线关系。并且在极稀的溶液中, 浓度稍微改变一点, Λ_m 的值可能变动很大, 即实验上的少许误差对外推求得的 Λ_m^∞ 值影响很大。所以从实验值直接求弱电解质的 Λ_m^∞ 遇到了困难。但是, 科尔劳乌施的离子独立移动定律解决了这个问题。

1.3.4.3 离子独立移动定律和离子的无限稀释摩尔电导

科尔劳乌施根据大量的实验数据发现了一个规律, 即在无限稀释的溶液中, 每一种离子是独立移动的, 不受其他离子的影响。如 HCl 与 HNO_3 、 KCl 与 KNO_3 、 LiCl 与 LiNO_3 三对电解质的 Λ_m^∞ 的差值相等, 而与正离子的本性 (即不论是 H^+ 、 K^+ 还是 Li^+) 无关。见表 1-1。同样, 具有相同负离子的三组电解质其 Λ_m^∞ 差值也是相等的, 与负离子本性无关。无论在水溶液还是非水溶液中都发现了这个规律。科尔劳乌施认为在无限稀释时, 每一种离子是独立移动的, 不受其他离子的影响, 每一种离子对 Λ_m^∞ 都有恒定的贡献。由于通电子溶液后, 电流的传递分别由正、负离子共同分担, 因而电解质的 Λ_m^∞ 可认为是两种离子的摩尔电导率之和, 这就是离子独立移动定律, 用公式表示为:

$$\Lambda_m^\infty = \lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty \quad (1-15)$$

式中, $\lambda_{m,+}^\infty$, $\lambda_{m,-}^\infty$ 分别表示正、负离子在无限稀释时的摩尔电导率。

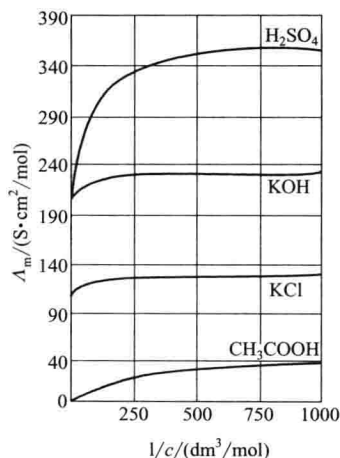


图 1-7 摩尔电导与浓度的关系

表 1-1 在 298K 时一些强电解质的无限稀释摩尔电导率

电解质	$\Delta_m^\infty / (\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol})$	差数	电解质	$\Delta_m^\infty / (\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol})$	差数
KCl	149.86	34.83	HCl	426.16	4.9
LiCl	115.03		HNO ₃	421.3	
KClO ₄	140.04	35.06	KCl	149.86	4.9
LiClO ₄	105.98		KNO ₃	144.96	
KNO ₃	145.0	34.9	LiCl	115.03	4.9
LiNO ₃	110.1		LiNO ₃	110.1	

根据离子独立移动定律, 在极稀的 HCl 溶液和极稀的 HAc 溶液中, H⁺ 的无限稀释摩尔电导率是相同的, 也就是说, 凡在一定温度和一定的溶剂中, 只要是极稀溶液, 同一种离子的摩尔电导率是同一数值, 而不论另一种离子是何种离子。这样, 弱电解质的 Δ_m^∞ 就可以从强电解质的 Δ_m^∞ 求得, 或从离子在无限稀释时的摩尔电导率求得。表 1-2 给出了 25°C 时一些离子的极限当量电导值。

表 1-2 25°C 时某些离子的极限当量电导

单位: S · cm² / mol

阳离子	λ_{0+}	阴离子	λ_{0-}
H ⁺	349.81	OH ⁻	198.3
Li ⁺	38.68	F ⁻	55.4
Na ⁺	50.10	Cl ⁻	76.35
K ⁺	73.50	Br ⁻	78.14
NH ₄ ⁺	73.55	I ⁻	76.84
Ag ⁺	61.9	NO ₃ ⁻	71.64
Mg ²⁺	53.05	ClO ₃ ⁻	64.4
Ca ²⁺	59.5	ClO ₄ ⁻	67.36
Ni ²⁺	53	IO ₃ ⁻	40.54
Cu ²⁺	53.6	CH ₃ COO ⁻	40.90
Zn ²⁺	52.8	SO ₄ ²⁻	80.02
Cd ²⁺	54	CO ₃ ²⁻	69.3
Fe ²⁺	53.5	PO ₄ ³⁻	69.0
Al ³⁺	63	CrO ₄ ²⁻	85

1.3.5 电导率、摩尔电导和无限稀释摩尔电导的应用

有关溶液电导数据的应用是很广泛的, 仅择其重要者略述。

1.3.5.1 检验水的纯度

普通蒸馏水的电导率 κ 约为 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 重蒸馏水 (蒸馏用 KMnO₄ 和 KOH 溶液处理除去 CO₂ 及有机杂质, 然后在器皿中重新蒸馏 1~2 次) 和去离子水的 κ 值可小于 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 。由于水本身有微弱的离解, 故虽经反复蒸馏, 仍有一定的电导。理论计算纯水的 κ 应为 $5.5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 。在半导体工业上或涉及使用电导测量的研究中, 要高纯度的水,

即所谓“电导水”，要求水的 κ 值在 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以下。所以我们只要测定水的电导率就可知道其纯度是否符合要求。

1.3.5.2 计算弱电解质的电离度和离解常数

在弱电解质溶液中，只有已电离的部分才能承担传递电量的任务。在无限稀释的溶液中可认为弱电解质已全部电离，此时溶液的摩尔电导率为 Λ_m^∞ ，可用离子的极限摩尔电导率相加而得。而一定浓度下电解质的 Λ_m 与 Λ_m^∞ 是有差别的，这由两个因素造成，一是电解质的不完全离解，二是离子间存在着相互作用力，所以 Λ_m 通常称为表观摩尔电导率。这时，电解质的电离度为下式：

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} \quad (1-16)$$

设电解质的起始浓度为 c ，则 AB 型电解质的电离常数就是：

$$K_c = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{c \left(\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} \right)^2}{1 - \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}} \quad (1-17)$$

上式也可以写作 $\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\infty} + \frac{c\Lambda_m}{K_c(\Lambda_m^\infty)^2}$ ，则以 $\frac{1}{\Lambda_m}$ 对 $c\Lambda_m$ 作图，则截距就为 $\frac{1}{\Lambda_m^\infty}$ ，根据直线的斜率就可求出电解质的电离常数。

1.3.5.3 难溶电解质的溶解度常数

一些难溶盐如 BaSO_4 、 AgCl 等在水中的溶解度很小，其浓度不能用普通的滴定方法测定，但可用电导法来求得。以 AgCl 为例，先测定其饱和溶液的电导率 $\kappa_{\text{溶液}}$ ，由于溶液极稀，水的电导率已经占一定比例，不能忽略，必须从中减去水的电导率才能得到 AgCl 的电导率。 $\kappa_{\text{AgCl}} = \kappa_{\text{溶液}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ 。由于难溶盐的溶解度很小，溶液极稀，所以可以认为 $\Lambda_m^\infty = \Lambda_m$ ，而 Λ_m^∞ 可以根据离子的无限稀释摩尔电导率相加而得，是固定不变的。因此，根据摩尔电导率的计算公式 $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$ ，求出难溶盐的溶解度。

1.3.6 离子淌度和离子迁移数

溶液中正、负离子在电场力作用下的运动称为电迁移。离子在电场中运动的速率除了与离子的本性（包括离子半径、离子水化程度、所带电荷等）及溶剂的性质（如黏度等）有关以外，还与电场的电位梯度 dE/dl 有关，显然电位梯度越大，推动离子运动的电场力也越大，因此离子的运动速率可以写作：

$$V_+ = U_+ \frac{dE}{dl} \quad (1-18)$$

$$V_- = U_- \frac{dE}{dl} \quad (1-19)$$

上式中的比例系数 U_+ 和 U_- 相当于单位电位梯度（ 1V/cm ）时的离子运动速率，称为离子淌度（又称离子迁移率，ionic mobility），单位为 $\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$ 。离子淌度的大小与温度、浓度等因素有关。

由于正、负离子移动的速率不同，所带电荷不同，因此，它们在迁移电量时所分担的份数也不同。假设溶液中强电解质为 AB 型化合物，则溶液中只有正负两种离子，通过电解质

溶液的总电流密度应当是两种离子迁移的电流密度之和，每种离子所迁移的电流密度只是总电流密度的一部分。这种关系可表示如下：

$$j_+ = t_+ j, j_- = t_- j \quad (1-20)$$

式中， t_+ ， t_- 是小于1的分数。因为 $j = j_+ + j_-$ ，所以 $t_+ + t_- = 1$ 。 t_+ ， t_- 就叫做正离子的迁移数和负离子的迁移数，其数值可由下式求得。

$$t_+ = \frac{j_+}{j_+ + j_-}, t_- = \frac{j_-}{j_+ + j_-} \quad (1-21)$$

由此可见，可以把离子迁移数定义为：某种离子迁移的电量在溶液中各种离子迁移的总电量中所占的百分数。

关于溶液的电迁移和导电能力的关系，我们来考察一下电解液中一段截面积为 1cm^2 的液柱。如图1-8所示。

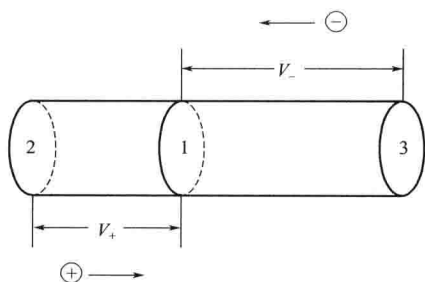


图1-8 离子的电迁移

为了简单起见，设溶液中只有正、负两种离子，其浓度分别为 C_+ 和 C_- ，离子价数分别为 Z_+ 和 Z_- 。该强电解质完全电离时应有 $C_+ Z_+ = C_- Z_-$ 。又假设图1-8中正、负离子在电场作用下的迁移速度分别为 V_+ 和 V_- （单位： cm/s ）。液面2和液面1

的距离为 V_+ （ cm ），故位于液面2和液面1之间的正离子将在1s内全部通过液面1。同理，设液面3和液面1的距离为 V_- （ cm ）。把单位时间内通过单位面积的载流子量称为电迁流量，用 J 表示，单位为 $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。那么，正离子的电迁流量为：

$$J_+ = \frac{1}{1000} C_+ V_+ \quad (1-22)$$

若以电流密度表示，则为：

$$j_+ = |Z_+| F J_+ = \frac{1}{1000} |Z_+| F C_+ V_+ \quad (1-23)$$

式中， F 为法拉第常量，表示 1mol 质子所带的电量。同理负离子的电迁流量 J_- 为：

$$J_- = \frac{1}{1000} C_- V_- \quad (1-24)$$

$$j_- = |Z_-| F J_- = \frac{1}{1000} |Z_-| F C_- V_- \quad (1-25)$$

显然，总电流密度应是正、负离子所迁移的电流密度之和，故：

$$j = j_+ + j_- = \frac{1}{1000} |Z_+| F C_+ V_+ + \frac{1}{1000} |Z_-| F C_- V_- \quad (1-26)$$

所以，用离子淌度可以将离子迁移数表示为

$$\begin{aligned} t_+ &= \frac{j_+}{j_+ + j_-} = \frac{\frac{1}{1000} |Z_+| F C_+ V_+}{\frac{1}{1000} |Z_+| F C_+ V_+ + \frac{1}{1000} |Z_-| F C_- V_-} \\ &= \frac{|Z_+| C_+ V_+}{|Z_+| C_+ V_+ + |Z_-| C_- V_-} = \frac{|Z_+| C_+ U_+}{|Z_+| C_+ U_+ + |Z_-| C_- U_-} \\ &= \frac{V_+}{V_+ + V_-} = \frac{U_+}{U_+ + U_-} \end{aligned} \quad (1-27)$$