

高等院校应用型本科规划教材

电镀电化学基础

郭国才 ©主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

高等院校应用型本科规划教材

电镀电化学基础

郭国才 主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

· 上海 ·

图书在版编目(CIP)数据

电镀电化学基础/郭国才主编. —上海:华东理工大学出版社,2016.8

ISBN 978-7-5628-4745-8

I. ①电… II. ①郭… III. ①电镀—电化学分析
IV. ①TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 169559 号

.....
策划编辑 / 周 颖

责任编辑 / 马夫娇

装帧设计 / 吴佳斐

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地址:上海市梅陇路 130 号,200237

电话:021-64250306

网址:www.ecustpress.cn

邮箱:zongbianban@ecustpress.cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787 mm × 1092 mm 1/16

印 张 / 9.25

字 数 / 226 千字

版 次 / 2016 年 8 月第 1 版

印 次 / 2016 年 8 月第 1 次

定 价 / 29.80 元
.....

版权所有 侵权必究

内容提要

全书共分十章,主要介绍了电化学科学的基本理论和概念,具体内容为:第1章是绪论,第2章介绍了电极与溶液界面的结构与性质,第3章为电极过程概述,第4章是液相传质步骤动力学,第5章介绍了电化学步骤动力学,第6章是阴极析氢过程,第7章为金属的电沉积,第8章介绍了金属的阳极溶解和钝化,第9章介绍了金属腐蚀,第10章为金属腐蚀防护的方法。

本书可作为高等院校应用化学(表面精饰)专业的教材,同时也可供从事电镀、涂装、金属腐蚀与防护、化学电源、电解、电分析化学的科研人员、工程及技术管理人员等参考和学习。

前 言

表面精饰既可以赋予金属及非金属材料良好的耐腐蚀性能和美丽的装饰性外观,又能使其表面获得多种特殊的功能,使之成为一种新的功能性材料,因此,表面精饰技术在信息、电子、航空、航天、能源、机械及核工业等高新技术领域得到越来越广泛的重视和应用。当前,表面精饰行业受到改革开放的进一步深化及全球经济相互融合的影响,面临着前所未有的机遇和挑战。一方面,表面精饰行业存在较多的环境污染和排放问题,需要受到环境保护方面的严格限制与监管;另一方面,经济要转型并持续发展,需要技术的不断创新以及产品质量和性能的进一步提升。

为了提高表面精饰行业技术人员的质量,更好地为经济建设服务,编著者根据自己多年的教学和科研经验,基于应用型技术大学应用化学(表面精饰)专业建设的内涵要求和本科教学的培养目标,经过不断地总结、修改和补充,组织编写了适合于表面精饰(电镀工艺与涂装工艺)专业本科生学习的关于表面精饰方面的基础电化学理论一书。

鉴于表面精饰(电镀工艺与涂装工艺)生产的特点,本书在选材和内容的编写上既重视与生产实际紧密结合,又注重阐述电化学科学的基本理论和概念,尽量避免烦琐的数学公式的推导。全书共分10章:第1章对电镀电化学的基本概念、溶液电导及法拉第定律进行了阐述;第2~5章对电极与溶液界面的性质、电极反应过程、电解液中物质的传递方式及规律、电化学反应动力学进行了讨论;第6~8章是将电沉积中的析氢过程和机理、金属的电沉积、金属阳极溶解过程及影响因素作了较详细的阐述;最后两章介绍了金属的腐蚀与防护内容。第1~8章由郭国才编写,第9~10章由郭国才、蒋继波编写。为强化文中所介绍的概念,加深对知识的理解,每章后有一定数量的思考题和习题。

本书的主要读者对象是应用化学(表面精饰)专业的本科生,同时也可供从事电镀、涂装、金属腐蚀与防护、化学电源、电解、电分析化学的科研人员、工程及技术管理人员等参考和学习。

在本书编写过程中,参考了国内外有关的著作和资料。另外,上海应用技术大学化学与环境工程学院相关专业的同事提出了许多建议,还有我的家人也给予了大力的理解和支持,在此向他们一并表示衷心感谢。

尽管经过仔细编写和校对,但限于编著者水平,本书难免存在疏漏之处,恳请读者批评指正,不胜感激。

编著者

2016年3月于上海

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 电化学科学的研究对象	1
1.2 电镀溶液的电导	3
1.3 电镀生产中的双性电极现象	5
1.4 法拉第定律	6
思考题	11
习题	11
第 2 章 电极与溶液界面的结构与性质	12
2.1 电极与溶液界面间的电势差	12
2.2 离子双电层的结构模型	14
2.3 零电荷电势	18
2.4 双电层微分电容	19
2.5 电毛细现象	22
2.6 活性粒子在电极与溶液界面上的吸附	24
思考题	28
习题	29
第 3 章 电极过程概述	30
3.1 电极的极化	30
3.2 电极过程的特征及速度控制步骤	31
3.3 极化曲线及其在电镀中的应用	33
3.4 析出电势	35
思考题	37
习题	38
第 4 章 液相传质步骤动力学	39
4.1 溶液中物质传递的三种方式	39
4.2 稳态扩散过程	42
4.3 浓差极化公式和极化曲线	49
4.4 非稳态扩散过程	52
思考题	56
习题	56

第 5 章 电化学步骤动力学	58
5.1 电极电势对电化学反应速度的影响	58
5.2 电化学极化方程式	62
5.3 浓差极化与电化学极化共存时的动力学规律	65
5.4 双电层结构对电化学步骤反应速度的影响	67
思考题	68
习题	69
第 6 章 阴极析氢过程	70
6.1 阴极析氢对电镀层质量的影响	70
6.2 氢析出反应的机理	71
6.3 影响阴极析氢的因素	75
思考题	77
习题	77
第 7 章 金属的电沉积	79
7.1 简单金属离子的沉积过程	79
7.2 金属络合离子的沉积过程	80
7.3 有机表面活性物质对金属离子还原过程的影响	83
7.4 金属的电结晶过程	85
思考题	89
习题	89
第 8 章 金属的阳极溶解和钝化	91
8.1 电镀生产中所使用的阳极	91
8.2 金属的阳极溶解和钝化	92
8.3 金属钝化的机理	94
8.4 影响阳极过程的主要因素	95
思考题	98
习题	98
第 9 章 金属腐蚀	99
9.1 金属的腐蚀及分类	99
9.2 金属腐蚀速度的表示方法	101
9.3 金属腐蚀倾向的判断	103
9.4 电位-pH 图	104
9.5 电化学腐蚀动力学	108
9.6 氢去极化腐蚀与氧去极化腐蚀	113
9.7 金属的局部腐蚀	115
9.8 金属在大气中的腐蚀	120

9.9	金属在酸、碱、盐中的腐蚀	123
9.10	涂膜金属的腐蚀	126
	思考题	129
	习题	129
第 10 章	金属腐蚀防护的方法	130
10.1	合理选用耐蚀材料及合理设计结构	130
10.2	保护层防腐蚀	131
10.3	缓蚀剂防腐蚀	134
	思考题	136
参考文献	137

第 1 章 绪论

1.1 电化学科学的研究对象

1.1.1 电解池回路电流流通的机理

电镀是将直流电通过一定组成的电解质溶液后,应用电化学原理,使金属或合金沉积在零件表面,形成均匀、致密、结合力良好的沉积层,从而赋予零件良好的装饰性、防护性和功能性的过程。那么电镀槽接通直流电源以后,电镀槽回路电流流通的机理是怎样的呢?图 1-1 为电镀镍时电流回路示意图。由图 1-1 可见,电流从直流电源的正极流出,经过金属导线而流入镀镍槽中的镍阳极,再从镍阳极流入镀镍溶液,然后从溶液流到被镀的零件(即阴极),最后经过金属导线返回电源的负极,完成一个回路的流通。我们知道在金属导体中,电流的流动是靠自由电子的定向移动来实现的,而且电流的方向与电子的流动方向相反。我们把依靠自由电子的定向移动完成导电过程的导体,叫作第一类导体。在电镀过程中,属于第一类导体的物质包括金属导线、汇流排、导电棒、阳极及阳极钛篮、阴极、挂具等。需要指出的是,当电流通过第一类导体时,其本身不发生化学变化,也不发生物质的迁移。

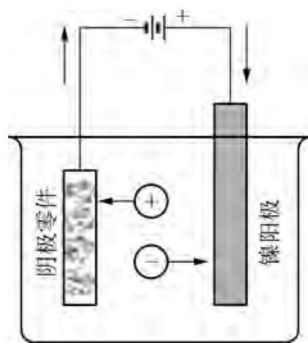


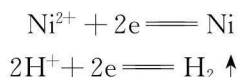
图 1-1 电镀镍电流回路示意图

在电镀镍溶液中,电流的传递是靠溶液中正、负离子的定向移动实现的。从图 1-1 中可以看出,当镀镍槽的阴、阳两极与直流电源接通后,与电源正极相连的镍阳极带正电荷,与电源负极相连的阴极零件带负电荷,这时,在电场作用下,溶液中带正电荷的镍离子(Ni^{2+})、钠离子(Na^+)、氢离子(H^+)向阴极定向移动,而带负电荷的硫酸根离子(SO_4^{2-})、氯离子(Cl^-)、硼酸根离子(H_2BO_3^-)、氢氧根离子(OH^-)则向阳极定向移动,正是由于正、负离子的定向移动,从而实现了电流在镀镍溶液中的流动。尽管在电场作用下,镀镍溶液中正、负离子的移动方向相反,但它们所传递电流的方向是一致的,因此,通过电镀镍溶液的电流应为正离子和负离子所传递电流的总和。我们把这类依靠正、负离子的定向移动完成导电过程的导体,叫作第二类导体。所有的电镀溶液和其他的电解质溶液都是第二类导体。当电流通过镀镍溶液时,溶液内部有物质的迁移,同时在电极和溶液接触的界面上发生化学变化,若溶液温度升高,镀镍溶液的导电能力将会增加。

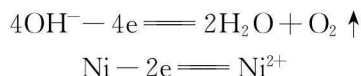
1.1.2 电化学科学的研究对象

为了使电流通过镀镍溶液,需将两个第一类导体(镍阳极、阴极零件)作为电极浸入溶液中,从而形成电极与溶液之间的直接接触,在溶液内是离子导电的第二类导体,在溶液以外(包括电极本身)则是电子导电的第一类导体。也就是说,必须有第一类导体与第二类导体相连接才能使电流通过第二类导体。但是当电流通过两类导体的界面时,电荷载体将发生变化,即电子导电转化成离子导电,或离子导电转化成电子导电。

这两类导体的导电方式又是怎样相互转化的呢?仔细观察镀镍电镀槽通电时的现象容易发现,在导电的同时,电镀槽的两个电极上有气体析出或金属沉积,也就是说在电极上有化学反应发生。当镀镍槽与直流电源接通之后,第一类导体将电子输送给阴极零件,但在阴极零件上的电子不能进入溶液,因此,电子将在阴极和溶液的界面上消失,即在界面上与溶液内定向迁移过来的物质发生如下电子结合的还原反应:



随后依靠镀镍溶液中负离子的定向移动,得以将负电荷输送到溶液与镍阳极的界面。而在镍阳极上导电的又是电子,因此,在镍阳极与溶液接触的界面上必然有一个产生电子的过程,即发生如下物质失去电子的氧化反应:



氧化反应中释放出的电子通过第一类导体流向电源的正极。可以说,为了使电流通过第二类导体,在两类导体的界面上必然会有得电子或失电子的化学反应发生。我们把在两类导体界面间进行的有电子参加的化学反应称为电极反应或电化学反应。

综上所述,电化学的研究对象应当包括三部分:

(1) 第一类导体,包括阳极、阴极零件以及连接它们并保证电流在两极间通过的金属导体。

(2) 第二类导体,即电解质溶液,它们提供了电流的流通过路。

(3) 两类导体的界面及界面上所发生的一切变化。

第一类导体属于物理学研究的范围,电化学中不再过多地讨论。电解质溶液理论则是第二类导体研究中极为重要的组成部分,也是经典电化学的重要领域。至于两类导体相接触的界面性质及电极材料、电极表面状态对界面上所发生的化学变化的影响,则更是电化学研究的重点内容。

1.1.3 电化学科学的相关概念

化学能和电能的相互转变只有在电化学体系中才是可能的,在电化学科学的研究中,涉及一些基本概念。

(1) 电化学体系 电化学体系分为三大类:第一类是电解池,在电解池中,电能转变为化

学能;第二类是原电池,在原电池中化学能转变为电能;第三类是腐蚀电池,在腐蚀电池中,体系自发进行电化学反应,但不对外做功,只起到破坏金属的作用。

(2) 电极 与电解质溶液相接触的第一类导体称为电极。在电化学体系中,电极和反应物产生电子交换,并把电子转移到外电路或从外电路转移电子进来,这个体系称为电极体系,简称为电极。如我们常常讲到的“铂电极”“铁电极”“铜电极”“石墨电极”等就是这方面的例子。

(3) 正极和负极 在电化学体系中,正极和负极是按照电势的高低来区分的,电势高的电极为正极,电势低的电极为负极。

(4) 阳极和阴极 电极除了正极和负极的区分以外,在电化学体系中,还常常应用阳极和阴极的概念。我们知道,电化学反应的本质是发生在电极和溶液的界面且有电子参加的氧化还原反应,那么,从反应物那里接受电子的电极被称为阳极,而把电子给予反应物的电极称为阴极。因为失去电子是氧化作用,接受电子是还原作用,所以,也可以说,阳极是发生氧化反应的电极,阴极是发生还原反应的电极。

对于图 1-1 所示的镀镍槽,因为金属镍电极和电源的正极相连接,电势高为正极,同时,镍电极与溶液接触的界面发生失去电子的氧化反应,所以镍电极也被称为阳极。零件通过金属导线与电源的负极连接,电势低为负极,而零件与溶液接触的界面同时发生得到电子的还原反应,故零件也被称为阴极。

1.2 电镀溶液的电导

电镀生产中,电镀槽内的电解质溶液必须有较低的电阻(即有足够高的导电性),电镀溶液的导电性好,即电导率高,不仅可以降低电镀槽的电压,节省电能,而且可以提高电镀液的分散能力,改善镀层质量。如前所述,电镀溶液的导电是靠电场力的作用下,正离子和负离子分别向阴极和阳极定向移动传导电流的结果。因此,电镀溶液的导电性或电导率主要与溶液中能导电离子的数量、离子所带电荷数以及离子运动的速度有关。下面我们就从电解质的性质、电解质的浓度、溶液温度等几个方面分析和讨论它们对电镀溶液电导率的影响。

1.2.1 电解质的性质

电解质溶液的导电性,首先依赖于电解质和溶剂的性质,绝大多数电镀溶液均以水为溶剂,因此可以忽略不同溶剂对电导率的影响。首先,强电解质的电导率比弱电解质的电导率大得多,这是因为强电解质在水中的解离度比弱电解质的解离度大,即强电解质参与导电的离子数量多,从而导致强电解质的电导率较高。如镀镍溶液中的硫酸钠和钾盐镀锌溶液中的氯化钾,电解法处理电镀污水时添加的碳酸钠或氢氧化钠,它们都是强电解质,因而主要起增加溶液导电性的作用;而镀镍溶液中的硼酸是弱电解质,它只起到调节溶液 pH 值的作用,因此不能增加溶液的电导率。其次,如果我们比较一下无限稀释的水溶液中测得的一些强电解质的摩尔电导率,可以发现,酸类的值最高,碱和盐的电导率依次降低(表 1-1)。

表 1-1 在 25°C 时无限稀释的水溶液中不同电解质的摩尔电导率

单位: $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$

电解质	λ_{∞}	电解质	λ_{∞}	电解质	λ_{∞}
H ₂ SO ₄	859.6	KOH	271.1	KCl	149.9
HCl	426.2	NH ₄ OH	271.0	KNO ₃	145.0
HNO ₃	421.2	NaOH	247.8	NaCl	126.4

再次,电解质解离的正离子和负离子在相同的电场力作用下运动速度也是不同的,如果考查无限稀释时一系列离子的摩尔电导率,则电解质本性对溶液电导的影响将变得更为显著。从表 1-2 中可以看出,在一系列等价离子中,各种离子的极限摩尔电导率差别不大,但 OH⁻,特别是 H⁺ 则具有非常高的摩尔电导率。此外,K⁺、Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻ 离子的极限摩尔电导率也相对较高,因此,含有这些离子的电镀液有较高的电导率。

表 1-2 在 25°C 时无限稀释的水溶液中离子的摩尔电导率 单位: $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$

正离子	λ_{∞}°	负离子	λ_{∞}°
H ⁺	349.0	OH ⁻	197.6
K ⁺	73.5	Cl ⁻	76.3
Na ⁺	50.1	Br ⁻	78.3
Ag ⁺	61.9	I ⁻	76.8
NH ⁺	73.7	NO ₃ ⁻	71.4

1.2.2 电解质的浓度

当电解质的浓度保持在较低范围时,随着其浓度的增加,单位体积中的离子数目增多,故溶液的电导率增加。但当电解质的浓度较高时,若再继续增加浓度,由于离子之间存在的静电作用增强,即每个离子的运动都要受到周围其他离子的吸引或排斥作用的牵制,使离子的运动速度变慢,此时随着溶液浓度的增大,电导率反而下降。表 1-3 为标准镀铬电解液在不同铬酐(CrO₃)浓度下的溶液电导率,从表 1-3 中可知,随着铬酐浓度的增加,镀铬电解液的电导率上升,当铬酐浓度增加到 250 g/L 时,溶液电导率最大,但若继续增大铬酐的浓度,则电解液的电导率开始下降。

表 1-3 标准镀铬电解液的电导率

组分/(g · L ⁻¹)			电导率/(mS · cm ⁻¹)
CrO ₃	SO ₄ ²⁻	Cr ³⁺	
235	2.35	12.6	408.3
240	2.17	11.1	463.0
250	2.65	12.8	478.7
255	2.49	11.5	458.2
257	2.57	10.1	453.7

1.2.3 溶液温度

溶液温度升高会降低离子在溶液中的水化作用,并能降低溶液的黏度,可以使离子的运动速度增加,提高溶液的电导率。表1-4为几种离子在不同温度下的极限摩尔电导率,可以看到,温度升高,离子的运动速度增加,电导率上升。

表1-4 几种离子的摩尔电导率与温度的关系

离子	$\lambda_{\infty}^{\circ}/(\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$		
	0°C	18°C	100°C
K ⁺	40.3	64.5	200
Na ⁺	25.5	43.5	150
Cl ⁻	41.2	65.5	207
Br ⁻	—	67.7	—
H ⁺	—	315.0	637
OH ⁻	—	175.4	446

总而言之,溶液的电导在电化学过程中起着比较重要的作用,根据它我们可以合理地选择电镀溶液的组成,从而使电镀层的质量、生产效率提高,使非生产性的电能消耗降到最低。

1.3 电镀生产中的双性电极现象

当一个金属电极的两端同时存在阴极还原反应和阳极氧化反应这两种性质时,这个金属电极就被称为双性电极。双性电极是在某种特定情况下产生的。在电镀过程中,如果有一种既不与阳极相连、又不与阴极相连的金属存在于电镀溶液中(如挂具工件在出入电镀槽的瞬间)时,由于金属工件占有溶液一定的截面积,当电流在溶液内传导的过程中,有时会有一部分电流从金属上直接通过(图1-2),这种特殊情况被称作电流的“借道”。正是这种电流“借道”的特殊情况产生了双性电极的现象。如前所述,在电流通过两类导体的界面时,

必然会发生电化学反应。当存在于镀液中既不与阳极相连、又不与阴极相连的金属上有电流通过时,那么该金属上电流流入的一端和流出的一端,也一定有电化学反应的发生,即产生了双性电极的现象。图1-2所示的双性电极的两端发生的电化学反应的类型可以从电流出入的方向来判断。我们知道,在电镀溶液中电流总是从阳极流出而进入阴极的,因此,该双性金属电极电流流入的右端表面上会有还原反应发生,而电流流出的左端表面上会有氧化反应发生。很显然,在双性金属电极发生氧化反应的一端,可能引起金属的溶解或钝化,而在发生还原反应的一端,有可能出现电镀溶液中金属离子的沉积。

双性电极现象的出现必须具备一定条件,而不是任何情况下都能发生。正如图1-2所

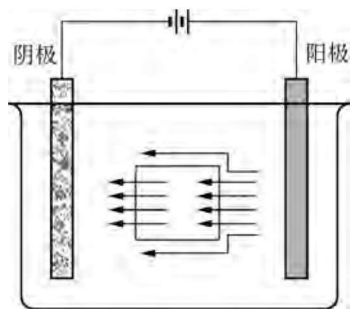


图1-2 双性电极示意图

示,当电流遇到电镀溶液中既不与阳极相连、又不与阴极相连的金属时,一种是直接借道金属通过,而另一种是绕道金属通过,很显然,只有当借道而过的电阻小于绕道电阻时,借道电流才较大,双性电极现象也明显。因为金属属于第一类导体,金属的电阻都很小,所以借道电阻主要取决于界面发生电化学反应时的阻力,而绕道电阻取决于电镀液的导电性。因此,在电镀过程中,当电镀槽通过的电流一定时,电镀液温度的高低、电镀液的电导率、金属的形状、表面状态等,都不同程度地影响着双性电极现象的强弱。

双性电极现象在电镀生产过程中比较常见,不仅对镀层质量造成直接的危害,而且造成的危害常常不易被人们认识和发现,必须引起足够的重视。如在双层镀镍工艺中,有时会产生光亮镍层与暗镍层之间结合力不良或脱皮的质量问题,除了其他的原因以外,双性电极造成的影响也是十分重要的。当镀了暗镍层的零件随着挂具进入电镀槽但尚未与阴极导电棒接触时,因电流的借道而产生双性电极的现象,致使电流流出一边的暗镍镀层表面发生阳极反应从而使镍镀层钝化,显然,在已经钝化了的暗镍层表面再电沉积第二层光亮镍,结合力就较弱。同理,当镀件脱离阴极导电棒准备出槽而尚未离开电镀溶液时,也会产生双性电极现象而直接影响电镀层的质量,如光亮镀镍电镀槽的工作电流密度和镀液温度都较高,容易造成镀件出槽时的双性电极现象,假如在由于双性电极作用下而发生钝化的光亮镍镀层上镀铬,会产生镀铬层单一边发雾或棕色斑迹的质量事故。

发生双性电极现象时,还会引起电镀溶液污染,加速电镀溶液的老化,造成电镀质量潜在的危害。如电镀槽中的不锈钢加热管,有时会因为双性电极的现象而局部腐蚀溶解,而溶解产物对于电镀溶液来讲往往是有害杂质金属离子,随着时间的延长,这些杂质金属离子在镀液中的积累增多,对电镀液的污染加重,会对镀层质量造成一定的影响。再比如,活塞环镀铬时,活塞环的内圆表面常出现锈蚀现象,使内圆加工的活塞环的径向尺寸发生变化并造成石墨游离,最终导致产品报废。更为严重的是使镀铬溶液中 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 迅速上升,加速溶液老化,严重影响产品质量,使槽电压上升,能耗增加,出现该状况的原因,主要是因为接触不良导致双性电极现象的发生,此时,活塞环内圆表面作为双性电极的阳极发生氧化反应生成 Fe^{2+} ,并被镀铬溶液中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 氧化成 Fe^{3+} 且产生 Cr^{3+} 。

为防止双性电极的危害,可以采取如下措施:

- (1) 在镀件进、出槽时,将工作电流调小或采取镀件带电入槽。
- (2) 保持金属导电部位(包括挂具)的良好导电,防止金属接触点因接触不良而导致电阻过大。
- (3) 适时检测和控制电镀溶液的温度以及电镀液中组分的浓度,保持电镀溶液的良好导电性,降低电镀槽的槽电压。
- (4) 设计电镀槽时,保持槽体与阳极、阳极与阴极、阳极与槽底相对合适的距离。

1.4 法拉第定律

当电流通过电解质溶液时,在电极和溶液界面上必然会发生化学反应,所以通过电解池的电量和化学反应物质的量之间必然有一定的关系。这个关系是由英国物理学家、化学家米卡尔·法拉第(Michael Faraday)于1833年、经过多次精心的实验所发现,并总结出两个定

律,即法拉第第一定律和法拉第第二定律。

1.4.1 法拉第第一定律

法拉第第一定律指出,当电极上有电流通过时,电极上发生反应物质的量与通过电极的电量成正比。这个定律可用下式表示

$$m = kIt = kQ \quad (1-1)$$

式中 m ——电极上析出(或溶解)物质的质量, g;

I ——通过电极的电流强度, A;

t ——通电时间, h;

Q ——通过电极的电量, A · h;

k ——比例常数,称为电化学当量, g/(A · h)。

运用上述公式,只要知道比例常数 k 的数值,就可以根据通过电极的电流强度和通电时间,计算出电极上发生反应的物质的质量。

1.4.2 法拉第第二定律

法拉第第二定律反映了化学反应物质的量及其性质之间的关系,即当电极上有 1 mol 的物质发生化学反应时所需的电量为 $n \times 96\,500$ C 或 26.8 A · h。换句话说,只要电极上通过 $96\,500$ C 或 26.8 A · h 的电量,那么在电极上发生反应的物质的量为 $\frac{1}{n}$ mol (n 为物质发生反应时电子得失的物质的量)。

例如:当 1 mol 电子从电源的负极经外电路流向电解池的阴极时,若电解池中的电解液为 AgNO_3 溶液,则在阴极上可使 1 mol Ag^+ 离子还原,即有 107.868 g 的银沉积在阴极上;若电解池中为 CuSO_4 溶液,则在阴极上只能使 0.5 mol Cu^{2+} 离子还原成金属铜,即有 31.773 (0.5 × 63.546) g 铜沉积在阴极上。

我们可以根据阿伏加德罗常数 N_A ($N_A = 6.022\,136\,7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) 和电子电荷 e ($e = -1.602\,177\,33 \times 10^{-19} \text{ C}$) 计算出摩尔电子所具有的电量,以符号 F 表示,称为法拉第常数,若不考虑电量的正负关系,则有

$$F = N_A \cdot e = 6.022\,136\,7 \times 10^{23} \times 1.602\,177\,33 \times 10^{-19} = 96\,485.309 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

为了方便计算,在电化学中,通常将摩尔电子所具有的电量近似取作 $96\,500$ C,并作为一个新的电量单位,称为 1 法拉第(F)。

$$1F = 96\,500 \text{ C} = 26.8 \text{ A} \cdot \text{h}$$

1.4.3 电化学当量

综合法拉第第一定律和法拉第第二定律可得出电化学当量的表达式为

$$k = \frac{A}{nF} \quad (1-2)$$

式中 A ——反应物质的摩尔质量, g;
 n ——反应物质的电子得失物质的量;
 F ——法拉第常数, C 或 $A \cdot h$ 。

显然, 电化学当量表示的是单位电量所产生的化学变量, 随所选用电量的单位不同, 电化学当量的数值也不同。各元素的电化学当量列于表 1-5 中。

1.4.4 电流效率

法拉第定律是从大量实践中总结出来的, 它对电化学科学的发展起了重要的作用, 它是自然界最普遍而严格的定量规律, 温度、压力、电解质溶液浓度、溶剂的性质、电极与电解槽的材料和形状等, 都对这个定律没有任何影响。

但是在实际生产过程中常常会出现在形式上违反法拉第定律的现象。例如, 在弱酸性镀锌时, 虽然电极上通过了 1 法拉第的电量, 但在阴极上得到的锌镀层的质量却不足 0.5 mol, 但这只是对法拉第定律的表观偏差。因为在阴极上金属锌沉积的同时 ($Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$), 还有析氢反应 ($2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 \uparrow$) 发生。如果同时测定沉积锌的量和氢气析出的量, 则所生成的产物总量仍然是 0.5 mol, 符合法拉第定律。因为氢气的析出不是镀锌过程需要的产物, 故通常将生产目的以外的 H^+ 离子的还原反应称为副反应。在电镀过程中, 由于副反应并不是我们所需要的反应, 因此对于所需要的产物来说, 存在着一个效率问题, 因而提出了电流效率的概念。计算电流效率的公式如下

$$\begin{aligned} \text{电流效率} &= \frac{\text{电极上实际获得的产物质量}}{\text{由法拉第定律计算出的产物质量}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{产物的实际质量所折算的电量}}{\text{通过电极的总电量}} \times 100\% \end{aligned}$$

或用符号表示如下

$$\eta = \frac{m'}{m} \times 100\% = \frac{Q'}{Q} \times 100\% \quad (1-3)$$

将式(1-1)代入式(1-3)得

$$\eta = \frac{m'}{kIt} \times 100\% \quad (1-4)$$

移项后得

$$m' = kIt\eta \quad (1-5)$$

应用式(1-5)可计算电极上发生反应获得的产物的实际质量。

电镀生产中的电流效率值小于 100%, 而且有阴极电流效率和阳极电流效率之分, 通常情况下多指阴极电流效率。酸性镀液, 如镀镍、酸性镀铜、酸性镀锌等, 电流效率接近 100%; 焦磷酸盐镀液的电流效率也较高, 一般为 90%~94%; 氰化物镀液的电流效率较低, 一般为 60%~70%; 镀铬溶液的电流效率更低, 一般为 10%~18%。

电流效率是评定电镀液性能的一项重要指标,电流效率高可加快镀层的沉积速度、提高生产效率、减少电能消耗。

1.4.5 法拉第定律的应用

1.4.5.1 测定电流效率

在法拉第定律的基础上,可以根据电解过程中电极上发生化学反应的物质的量(质量或体积)来计算电路中所通过的电量。这种测量电量的仪器称为电量计或库仑计。显然,在库仑计中选用的电解液电化学反应的电流效率应为100%。有两种主要类型的库仑计,即重量库仑计和体积库仑计,在重量库仑计(银和铜库仑计)中,由阴极质量的增加来计算通过的电量。在体积库仑计中是测定生成物质的总体积。

表1-5 电化学当量表

元素	符号	原子价	原子量	密度	电化学当量/[g/(A·h)]
金	Au	1	197.2	19.3 g/cm ³	7.357
		3	197.2	19.3 g/cm ³	2.452
银	Ag	1	107.88	10.5 g/cm ³	4.025
镉	Cd	2	112.41	8.65 g/cm ³	2.097
锌	Zn	2	65.38	7.14 g/cm ³	1.220
铬	Cr	6	52.01	7.1 g/cm ³	0.324
		3	52.01	7.1 g/cm ³	0.647
钴	Co	2	58.94	8.9 g/cm ³	1.100
铜	Cu	1	63.54	8.93 g/cm ³	2.372
		2	63.54	8.93 g/cm ³	1.186
铁	Fe	2	55.85	7.87 g/cm ³	1.0416
氢	H	1	1.008	0.0899 g/L	0.0367
铟	In	3	114.76	7.31 g/cm ³	1.429
镍	Ni	2	58.69	8.90 g/cm ³	1.095
氧	O	2	16	1.429 g/L	0.298
铅	Pb	2	207.21	11.35 g/cm ³	3.865
钯	Pd	2	106.7	11.40 g/cm ³	1.99
铂	Pt	4	195.23	21.45 g/cm ³	1.821
铑	Rh	3	102.91	12.5 g/cm ³	1.28
锑	Sb	3	121.76	6.68 g/cm ³	1.514
锡	Sn	2	118.70	7.33 g/cm ³	2.214
		4	118.70	7.33 g/cm ³	1.107
钨	W	6	183.92	19.3 g/cm ³	1.145

铜库仑计是一种常用的电量计,它的结构简单,使用起来比较方便,铜库仑计的两阳极为普通的电解铜板,阴极为—铜片。铜库仑计中电解液的组成如下:

CuSO ₄ · 5H ₂ O	125 g/L
H ₂ SO ₄ (ρ = 1.84 g/mL)	26 mL/L
C ₂ H ₅ OH(乙醇)	50 mL/L