

法拉第定律

——高中化學基本六定律之五

蘇賢錫

國立臺灣師範大學物理系

一、前言

有關電磁的現象，對這方面毫無知識的人來說，相當神秘，好像是一種魔術。十八世紀以前，人類對電的態度，就是這種狀態。然而，由於十八世紀後半葉的兩種發明，人類終於獲得適當手段，能夠進一步理解電的現象。其中之一是來頓瓶，另外一個是伏打電堆。來頓瓶可以用來蓄電，而電堆可以產生穩定電流。

電堆的發明，其意義非常重大，可以說決定了十九世紀以後的世界文明之方向。法拉第所發現的電磁感應，成為發電機與變壓器的初步發展之基礎。這項發現建立了廿世紀科學技術時代的根基。

關於電流的化學作用，其研究也與電堆的發明同時進行了。德維利用電解，發現許多新元素，而法拉第找出電解出來的物質之質量與通過的電流之間的定量關係。

法拉第以後的電化學，其發展對物質

結構的闡明，幫助尤大。

二、從古代到18世紀末葉

羅馬時代的學者大布里尼阿斯（23～79）的記錄上寫着：「琥珀經過手指的摩擦而受到體熱，就能吸引乾燥樹葉與稻皮，猶如磁鐵吸引鐵釘一般」。摩擦生電的知識，古代人類早已知道了。電（electricity）的語源，出自拉丁字 electrum 與 希臘字 elektron，二字均指琥珀。

當時雖然有一些片段的知識，但是人類需要經過很長一段時間，始能發覺這些現象與其他的自然現象（例如雷電），可用一個原理來統一。

關於電這方面的知識，把它整理成為一門學問的是，近世初期的英國醫師及物理學家吉伯特（William Gilbert, 1544～1603）。他是當時的名醫，擔任伊利莎白一世的御醫，同時不斷從事基礎科學的研

究，把其研究結果寫成一本書「磁鐵」（1600 出版）。在這本書上，他清楚地區別電與磁，又設計簡單「驗電器」來探知物體是否帶電。

以真空的實驗而聞名的德國政治家及物理學家葛里刻（Otto von Guericke，1602～1686）發明第一部「起電機」，是摩擦硫黃球來生電的簡單構造，連集電極也沒有。葛里刻利用這起電機來發現吉柏特看漏掉的「同種電荷之間的排斥現象」。然而，葛里刻的這項研究，不像馬德堡半球那樣受到特別的注目。

到了十八世紀，電學急速進步了。法國物理學家杜費（Charles Francois de Cisternay Dufay，1698～1739）發現，摩擦所生的電有玻璃電與樹脂電的兩種。後來，這名稱由美國政治家、外交家及科學家富蘭克林（Benjamin Franklin，1706～1790）分別改為正電與負電。

十八世紀中葉，「來頓瓶（Leyden jar）」被發明了。科學家也知道，把幾個來頓瓶連在一起，就可以當一種電容器來用。

富蘭克林利用來頓瓶做各種實驗，以探討電的本性，而建立「電流體理論（electrofluid theory）」，認為物質因電流體的過剩或不足而帶正電或負電。

化學家也慢慢發現，儲存在來頓瓶的電，會使物質發生化學變化。例如，1774 年英國神學家、哲學家及化學家普利斯特

利（Joseph Priestley，1733～1804，氧的發現者）發覺，來頓瓶經由酒精或兩種油而放電時，可以生成氫。同時，化學家也知道，來頓瓶經由水而放電時，液體的一部分會分解成為氣體，並且這氣體似乎是氫與氧的混合物。然而，因為來頓瓶的放電所能引起的化學變化畢竟有限，而且在一瞬間發生的放電現象無法控制，所以化學家只能得到片段的知識，不足以闡明電的化學作用之本性。

三、動物電的發現與伏打電堆

1780 年左右，義大利生理學家及物理學家伽凡尼（Luigi 或 Aloisio Galvani，1737～1798）發現，每當附近發生放電時，剛剝皮的青蛙腿就激烈痙攣。伽凡尼做各種實驗來研究這現象的結果發現，不同金屬連接而成的電路，接觸到青蛙的神經與肌肉時，痙攣就會發生。

這種現象，不是由於動物的身體本身，就是由於不同金屬的接觸引起電的作用而其結果青蛙腿發生驗電器的功用了。伽凡尼認為前者才對，即青蛙腿發電了。

伽凡尼的發現轟動全世界，而人們競相利用兩種金屬與青蛙腿來模倣伽凡尼的實驗。義大利物理學家伏打（Alessandro Volta，1745～1827）也是其中的一人。當時他已發明靈敏的驗電器而成為一流電

學家了。

1791年伏打主張，青蛙腿只是興奮而已，金屬本身才是發電體。他又發現，青蛙腿痙攣的強弱程度，因所用金屬的不同而不同。1794年，伏打發表如下一系列的金屬與導體，並且指出這系列中的兩種物質，離開愈遠，其電的作用愈強。

Zn Sn Pb Fe Cu Pt Au Ag 石墨
木炭

這是今天依然廣泛應用的金屬「離子化傾向 (ionization tendency)」的原型。

伏打的這些發現，當然極其重要。可是，1800年他所報導的電堆（電池）之發現，是整個科學史上為數不多的最重要發現之一。

伏打發現，把浸過食鹽水的吸墨紙夾在兩種不同金屬的圓盤之間，再用導線連起來，就有微弱電流通過。這裝置發生了小來頓瓶的功用，卻與來頓瓶有莫大的差異。來頓瓶必須預先給電。反之，伏打的裝置只要裝配起來，就不必預先給電，既能通電。

伏打發覺，把好幾層金屬盤重疊起來，亦即串聯起來，就能得到更強的電流。把幾十張幾百張大圓盤重疊起來的電堆所得的電流，其強度高到使粗鐵線變得紅熱的程度。

英國解剖學家喀萊耳 (Carlyle,

1768~1840) 得知伏打電堆的發現，他自己也製作電堆來做實驗，而發覺有趣的現象，即為了改善導線與圓盤之間的接觸而用水濡濕金屬圓盤後，導線周圍就產生「氣泡」了。

為了進一步研究這現象，喀萊耳在技術師尼考耳生 (Nicolson) 協助之下，在充滿著水的管中，用兩根黃銅線來通電。結果，一根線上產生氣泡（氫），另外一根線變了顏色。如果改用不容易氧化的白金絲，則一邊產生氫氣，另外一邊產生氧氣，換言之，電把水給分解了。

截至當時，來自來頓瓶的電通到各種物質時所發生的化學變化，並不是沒有人注意到。可是，像喀萊耳與尼考耳生那樣，注意到實驗中所發生的事而用最適當的方法去研究的人確實沒有。

英國化學家德維 (Sir Humphry Davy, 1778~1829) 推論，電把水分解是，電力克服了氫與氧之間的「結合力」（當時稱為「親和力」）的緣故。

1807年，德維推想，如果使用強大電流，或許能夠克服作用在兩種元素之間的親和力，因而他給氫氧化鈉 NaOH 或氫氧化鉀 KOH 的飽和水溶液通了強大電流。結果，受到攻擊的只是水，隨著大量的熱，僅僅產生了氫與氧。為了攻擊氫氧化鈉或氫氧化鉀，需要較容易被電攻擊的水不在的狀態。

四、電流的化學作用

德維想到了「熔融電解 (fused electrolysis)」的手法。加熱熔解的氫氧化物，在完全乾燥的狀態時，不能通電，但是給與少許水分，電解就能發生，陽極白金絲的接點處出現了激烈的氣泡。至於陰極方面，德維的敘述是，「有強烈金屬光澤而外觀酷似水銀的小粒子出現了。其中一部分，一生成就立刻爆炸燃燒起來。不能燃燒而剩下來的東西，其表面立即被白膜蓋住了。」

如此，德維發現了鉀 (K)，而兩三個月後又發現了鈉 (Na)。第二年，他順利單獨分離了鎂 (Mg)、鈣 (Ca)、銣 (Sr) 與鋇 (Ba)。

五、法拉第定律

法拉第 (Michael Faraday, 1791~1867) 是英國最偉大科學家之一，他當科學家的第一步是在皇家科學研究所 (Royal Institution) 擔任德維的助手。德維退休後，他也繼續留在皇家科學研究所從事研究工作。自從 1820 年左右，法拉第開始對電磁學發生興趣。1821 年，他利用永久磁鐵與電流，成功地產生機械運動 (亦即電磁轉動)。這可以說是電動機 (馬達) 的原型。

1831 年，法拉第發現，線圈通電或斷電時，鄰近線圈產生了電流。這種「電磁感應」現象的發現，後來成為發電機與

變壓器的基礎。

同時，法拉第仔細研究電解的一般條件。截至當時，雖然很多化學家研究了電解，但是電解時的條件，例如電解液的濃度或電極的大小，究竟與電解出來的物質之質量有什麼關係，不大清楚。通過的電量愈多，電解出來的物質之質量愈多，這是當然的，但是其間的數量關係不大清楚，因為精確測定電量的方法尚未確立，而且電解時常常發生副反應，使化學反應的定量工作陷入困境。

為了精確測定電量，法拉第發明了「伏打電量計」，就是今天的所謂「電解電量計 (voltameter 或 coulometer)」的原型。電解電量計是稀硫酸的電解裝置，把產生在白金片的氣體收集在有刻度的玻璃管中，讀出其體積，便可知道所通過的電量之精確值。

利用這電量計來研究的結果，法拉第發現，電解出來的物質，其質量僅視所通過的電量而定，與極板大小、數目或距離毫無關係。法拉第把這些事實歸納成為，「同種物質電解時，電解生成物的質量與通過的電量成正比」。這就是今天的所謂「法拉第第一定律」。

法拉第進一步求出，能使 1 g 氫生成的電量，使其通過各種物質時所生成的各種質量。法拉第把這數值叫做「電化當量」。這電化當量是與當時已知的化學當量相對應的數值。法拉第把這結果歸納成為

表1 法拉第電化當量

陰離子		陽離子	
氧	8	氫	1
氯	35.5	鉀	39.2
碘	126	鈉	23.3
溴	78.3	鋰	10
氟	18.7	銀	68.7
硫酸	40	錫	43.8
硝酸	54	鈣	20.5
碳酸	22	鎂	12.7

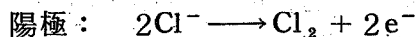
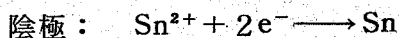
「法拉第第二定律」，即「不同種類物質的電解生成物，其質量比等於其化學當量比」。

六、法拉第實驗

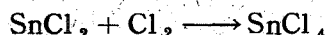
在電解時，爲了明白分解出來的物質質量與通過電量的關係，第一，需要能夠精確測定所通過電量的裝置，第二，必須選擇數量關係清楚的反應。第一個問題，法拉第親自設計電量計來解決了。

法拉第所報導的諸例之一是，二氯化錫（ SnCl_2 ）的熔融電解。把白金絲浸在熔解的二氯化錫中，連接電池的陽極。另一方面，電量計的一端連接電池的陰極，另外一端當做電解的陰極。

金屬錫（ Sn ）生成在陰極，附着在白金電極。氯（ Cl_2 ）則生成在陽極。其化學反應式如下：



然而，生成在陽極的氯，立即與二氯化錫發生反應，而變成四氯化錫（ SnCl_4 ），即



四氯化錫因加熱而氣化，由裝置的出口以蒸氣的形態逸出。

電量計中儲存足夠氣體（氫與氧的混合物）就停止電解，求出所生成的錫之質量，其結果如下。

所產生的氣體混合物

$$0.49742 \text{ 穀 (grain)} = 3.85 \text{ 立方吋}$$

$$\text{所析出的錫之質量} \quad 3.2 \text{ 穀}$$

由上列數據求出，每生成 1 g 氫所析出的金屬質量。

氣體混合物由氧與氫所組成，且由水的電解實驗已知，氫在氣體混合物中占總量的 $\frac{1}{9}$ 。換言之，這氣體混合物中含有 $0.49742 \times (\frac{1}{9})$ 的氫。生成這麼多的氫之電，析出了 3.2 穀的錫。因此，生成 1 g 氫的電量所析出的錫之質量 (xg) 是

$$0.49742 \times \frac{1}{9} (\text{穀}) : 1 (\text{g})$$

$$= 3.2 (\text{穀}) : x (\text{g})$$

$$x = 57.9 (\text{g})$$

即 57.9 克的錫析出了。

改變電解所用的電量，來調查電量與電解生成物的質量之關係，可得第一定律。

其次，用一定電量來電解各種物質，調查各種物質的生成量，可得第二定律。

七、簡易驗證實驗

要驗證法拉第定律，只要使用適當的裝置來做電解即可。所需的電流，可以裝配丹聶耳電池 (Daniell cell) 來獲得，也可以利用市面上出售的大型乾電池 (例如 12V 者) 或汽車用蓄電池。

(a) 利用丹聶耳電池的電解

丹聶耳電池的裝配：

燒杯 (250 ml)

素陶筒

電極夾 2 個

銅片 (電極用)

鋅片 (電極用)

硫酸銅 1 mole/l 溶液

硫酸鋅 1 mole/l 溶液

利用上列材料來裝配丹聶耳電池 (見圖 1)。

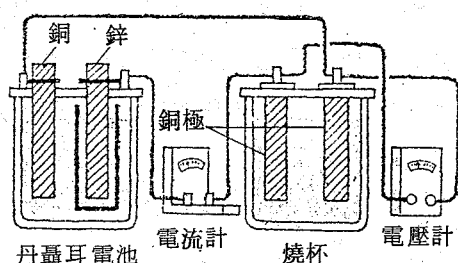


圖 1

電解用電路的建立：

電壓計

電流計 (毫安培計)

燒杯 (250 ml)

電極用鉛棒 2 支

硝酸鉛 0.5 mole/l 溶液

電極夾

線路連成如圖 1 所示。電流計的正側與銅極相連，電路就接通，電流通過，開始電解。電解要持續 1 小時。由於電流逐漸變弱，必須每隔 10 分鐘記錄 1 次電流計的讀數，根據這些數據算出平均電流。

數據處理：

實驗中的平均電流 (安培)

通過電路的總電量 (庫侖)

各電極的質量變化 (克)

各電極的莫耳數變化

改變時間，反覆做這實驗，就能容易證明第一定律。爲了證明第二定律，只要使用他種物質來電解即可。

(b) 亞佛加厥數的決定

法拉第的電解定律是，能夠決定亞佛加厥數的最佳方法之一。

實驗器材：

電解裝置

電池

變阻器 (rheostat)

電流計

實驗本身很單純，是 10 % 濃度稀硫酸的電解。生成在陽極的氧與生成在陰極的氫之莫耳數，以及通過的電量，根據這些數據來計算亞佛加厥數。

爲了使實驗成功，必須保持一定的電流值，並且所有的測定都要精確。爲了保持一定電流，電路中要採用變阻器與電流

計。

使用電解裝置時所需的數據是

電流通過的時間（秒）

氣壓（mmHg）

溫度（°C）

電流強度（安培）

生成的氫之體積（在大氣壓下）

（ml）

生成的氧之體積（在大氣壓下）

（ml）

10% 硫酸的蒸氣壓 [由純水的蒸氣壓與拉午耳定律 (Raoult's law)，可以求出這蒸氣壓]

電子 1 個的電量

只要細心測定，應該可得 6.1×10^{23} 左右的亞佛加厥數才對。

※ ※ ※ ※ ※ ※

【法拉第與專門名詞】

學生開始學習化學或物理時，最感頭疼的東西之一，可能就是枯燥無味的專門名詞。電化學的分野也有不少專門名詞，令人覺得化學有點陌生。

然而，新分野的開拓者，他們所站的立場，比起各位讀者更加困難，因為他們自己發現的現象或定律，還沒有適當的名詞可以用來表達。站在這種立場的法拉第，他深深感覺有必要定義電化學的名詞。

於是，他請古典語文（希臘文或拉丁文）的專家來幫忙，首先決定把被電解的物質叫做「電解質（electrolyte）」。

lyte 是來自希臘字 lytos（釋放）。「電極（electrode）」的決定也是一樣。

rode 是來自希臘字 hodos（路）。

最大的問題是兩種電極的命名。法拉第提議，根據希臘字母 α 與 β 來分別命名為 alphode 與 betode，或為紀念電化學的開拓者伏打與伽凡尼來分別命名為 voltode 與 galvanode，可是遭到古典語文專家的反對。專家認為，這種命名根本沒有表達兩種電極的特徵，將來可能發生混亂。

法拉第認為電流（就丹聶耳電池而言）由銅極流出，而流入鋅極。用太陽的運動來比喻電流的流動，則電流從銅極「上去（anodos）」，所以決定把銅極叫做「陽極（anode）」。接著，電流「下去（kathodos）」流入鋅極，所以鋅極是「陰極（cathode）」。

法拉第決定的電化學名詞中最常見的，可能是「離子（ion）」，以及相關的「陽離子（cation）」與「陰離子（anion）」。ion 是來自希臘字 ienai（去）。電解時在電解液中移動而生成在電極的物質，法拉第把它叫做 ion。ion 中，上去陽極的叫做 anion，下去陰極的叫做 cation，其理由與上述兩極的命名一樣。

當時，離子到底是什麼東西，法拉第不大清楚。科學家知道離子是帶電原子或原子團，這是很久以後的事。

八、法拉第定律的評價

在分子理論中說過，法拉第定律是決定亞佛加厥數的確實方法之一。然而，法拉第發表其定律的1832年，原子量的問題依然陷入渾沌狀態。雖然如此，當時竟然沒有人發覺，這定律對原子量問題的解決有幫助。

這當中有各種理由。首先，法拉第自己沒有承認原子的存在。法拉第與德維都是一樣，不覺得有必要承認原子的存在。法拉第在發現電化當量以前，他從未做過有關化學量方面的研究。同時，他也不想把自己的研究推廣到決定原子量的問題。

暫且不管法拉第，不過，專心致力於原子量之決定的瑞典化學家柏濟力阿斯（Jons Jakob Berzelius, 1779~1848），他應該立刻認識法拉第的研究之本質上的重要性才對。然而，他把電量與電位混為一談，認為電解所需的電量與原子間親和力的強弱有關，所以不能充分理解法拉第定律的價值。因此，原子量的問題，一直等到卡路斯路赫會議（1860年）以後，始能獲得初步的解決。

因為原子學說的確立而電化當量的意義更加清楚以後，法拉第第二定律可以改述成為，「使1克當量的物質發生變化所需的電量，無論何種物質，永遠是一定的。」這一定量的電量，叫做「1法拉第」，大約等於96,500庫侖。

此外，正如前述，後來法拉第定律成為求出亞佛加厥數的最精確方法之一，而當其前提的是，美國物理學家密立坎（Robert Andrew Millikan, 1868~1953）的實驗。密立坎利用自己設計的油滴法，順利正確地求出1個電子所帶的電量 e 。

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ (庫侖)}$$

由於亞佛加厥數個電子擁有1法拉第的電量，亞佛加厥數是

$$N = \frac{96500}{1.602 \times 10^{-19}} = 6.02 \times 10^{23}$$

在國際單位系中，電子1莫耳（即數目等於亞佛加厥數的電子）擁有的電荷 $9.684670 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ （庫侖/莫耳）叫做「法拉第常數」，是基本物理常數之一。法拉第的名字也留在電容的單位「法拉」。在基本常數與基本單位共留下兩個名字的科學家，唯有法拉第一人。

九、電解理論

法拉第定律的推導所做的實驗，法拉第透過這實驗來清楚地指出，電流的發生不是僅靠兩種不同金屬的接觸而已。法拉第本人敘述如下：

「如果像一部分科學家所想像那樣，只靠兩種金屬的接觸就能發生電流來產生力量以分解物質，那就等於無中生力。這種事是不可能的。不過，一種力量可以改變成為另外一種力量。像丹麥物理學家及

化學家厄司特 (Hans Christian Orsted 1777 ~ 1851) 和我所做那樣，電與磁能夠互相變換。要產生一種力，必須消耗另外一種相當的力……」

這種想法可以說是「能量守恒定律」的本質。英國物理學家焦耳 (James Prescott Joule, 1818 ~ 1889) 用更具體的方法來證明熱與功的等值，這是到了1840年代的事。

現在一談到電解，我們就聯想到氫離子 H^+ 與氫氧離子 (即羥離子) OH^- 。這是把原子學說與分子理論當做前提的想法。在原子學說與分子理論尚未確立以前的時代，法拉第心目中的離子是什麼？

法拉第把電解的產物叫做離子。水的電解，在陽極與陰極分別產生氧與氫，這些就是法拉第的離子。我們所想的陽離子是氫離子 H^+ ，而陰離子是氫氧離子 OH^- 。雖然名詞一樣，可是所想的內容相差很大。

法拉第所想的離子，如何變成現在我們所理解的離子？這就只好去追蹤電解理論或廣泛電解質溶液的理論之發展了。

法拉第發現電解定律，又對專門名詞下了定義，但是電解的過程本身，他並沒有說明。在這方面，有下列兩個問題。

(1) 在溶液中搬運電荷的是水，抑或是水的添加物 (電解質)？

(2) 電解質的什麼部分叫做陽離子或陰離子？

關於這種問題，在法拉第之前，德國物理學家及化學家格洛吐斯 (Christian Johann Dietrich Grotthuss, 1785 ~ 1822) 就清楚地表示意見。格洛吐斯注意到，電解的生成物 (法拉第的所謂離子)，僅僅產生在電極附近。水分子 (當時的分子式是 HO) 由陽電成分的氫 (H) 與陰電成分的氧 (O) 所組成。由於電極的電之影響，所有的水分子排列成為，氧朝向陽極而氫朝向陰極。

直接與電極接觸的分子，分解成為原子，分別變成氧氣與氫氣，而其餘的水分子則不改變其性質，只是交換原子而已 (見圖2)。圖中〔表示電解後的新分子。

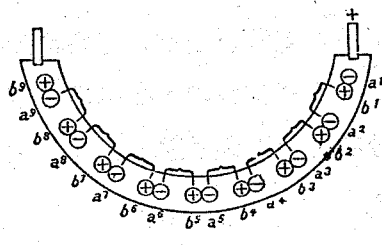
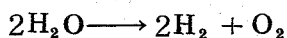
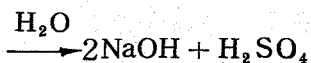
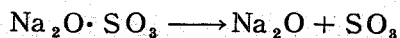


圖 2

柏濟力阿斯舉出硫酸鈉 (Na_2SO_4) 水溶液的電解為例。氧產生在陽極，而硫酸生成在電極附近。另一方面，氫產生在陰極，而氫氧化鈉生成在電極附近。他用 $Na_2O \cdot SO_3$ 來表示硫酸鈉，並且認為 Na_2O 是陽離子而 SO_3 是陰離子。這些離子被搬運到電極，與水反應而分別變成鹼與酸。另一方面，產生在電極的氫與氧，是水分解的產物，與電解質沒有關係。柏濟力阿斯的想法，可用現在的化學式表示如下：



以丹聶耳電池的發明而聞名的英國化學家丹聶耳 (John Frederic Daniell, 1790~1845) 主張，一般而言，鹽類不是像柏濟力阿斯所想那樣的酸之無水物（例如 SO_3 ）與金屬之氧化物（例如 Na_2O ）的化合物，而是金屬（Na）與酸基（ SO_4 ）的化合物。根據丹聶耳的說法，陽離子是 Na 而陰離子是 SO_4 。

後來，1857年，德國理論物理學家克勞修斯 (Rudolf Julius Emmanuel Clausius, 1822~1888) 發表他自己的意見，認為電解質是帶正電的部分與帶負電的部分緊密結合的，在水溶液中，這兩個部分在一種振動狀態，互相與對方迅速交換。

電解質溶液通以電流時，這振動再也不是沒有規則的，在振動中，帶正電的部分移向陰極，而帶負電部分則移向陽極，因而發生電解。克勞修斯的說法與格洛吐斯不同，電流不是引起電解的，只是把帶電粒子趕向異性電極而已。

如此，電解現象被發現後，經過半世紀以上，本來中性的電解質分子分為帶電部分（離子）這種觀念，才開始出現了。這是「電離理論」的前兆。

參考資料

1. 安田德太郎編譯：「大自然科學史」，共12卷，（三省堂）。
2. 鎌谷親善等譯：「現代化學史」，（みすず書房）。
3. 久保昌二：「化學史」，（白水社）。