

# 从大气压到分子运动论

陈童

September 20, 2025

## Contents

1 大气压	2
1.1 打破古典束缚：托里拆利实验与大气压的实证	2
1.2 帕斯卡的验证：大气压随高度变化的证据	3
2 波义耳和伯努利的定量革命：气体定律与粒子模型的建立	4
3 19世纪的进展	8
3.1 19世纪初：化学革命中的原子论与分子假说	8
3.2 19世纪下半叶：分子运动论的成熟与唯能论的挑战	10
4 1905-1908年：布朗运动理论的诞生与实验的胜利	13
5 历史回响：从思想到确凿证据的演进与启示	17

# 1 大气压

## 1.1 打破古典束缚：托里拆利实验与大气压的实证

在17世纪科学革命的黎明时期，人类对空气的认知仍深受古希腊哲学和亚里士多德体系的束缚。尽管伽利略·伽利莱等先驱者已开始挑战传统观念，但“真空不可存在”和“自然界厌恶真空”（horror vacui）的信条依然是学界的主流思想。空气作为一种无形、无质的背景介质，而非一种具有物理属性的实体，是当时普遍接受的观点。然而，正是在这种思想禁锢的时代背景下，一系列精密的实验设计和观察，彻底颠覆了人们对空气本质的理解，并为现代分子理论的诞生铺平了道路。

这一变革的序幕由意大利科学家埃万杰利斯塔·托里拆利（Evangelista Torricelli）拉开。作为伽利略的得意门生，托里拆利致力于解决老师遗留下的难题，特别是关于水泵提水高度极限的问题——为何水泵无法将水提升超过约10米的高度。这个问题促使他思考，究竟是什么力量在与重力对抗。1643年，在佛罗伦萨，托里拆利进行了一项划时代的实验。他选用了一根长约一米、一端封闭的玻璃管，将其灌满水银（当时也称“快银”），然后用手指封住开口，迅速将其倒置在一个敞口的盛有水银的槽中。当玻璃管被浸入槽中并移开手指后，一个惊人的现象发生了：管内的水银柱并没有完全流回槽中，而是下降到某个特定高度后停止，其顶端与槽中的水银液面之间形成了一段没有空气填充的、异常纯净的空间。这段空间后来被称为“托里拆利真空”，它直接证明了真空是可能存在的，从而有力地反驳了“自然界厌恶真空”的古老信条。

这个实验的关键意义在于，托里拆利立即意识到，玻璃管内水银柱之所以不会完全落下，是因为管外的大气正在对其表面施加一个向上的压力，这个压力恰好能够支撑起一段约76厘米高的水银柱。这一定量的结果首次将空气的压力赋予了可测量的物理意义。在此之前，空气虽然被部分学者认为有重量（如伽利略），但从未被如此清晰地量化为一种施加压力的物质。托里拆利的实验不仅发明了世界上第一台气压计，更重要的是，它无可辩驳地证明了空气是一种具有质量、体积和压力的物质实体。他由此提出著名的比喻：“我们不是生活在土地的表面，而是生活在空气之海的底部”，这种空气像水一样施加压力，并且空气压力是许多先前被归因于

“自然厌恶真空”现象的原因。托里拆利甚至还提出“风是由地球不同地区温差导致的空气密度差异所引起的”。这些洞见预示了大气层的概念及其动力学原理，标志着人类对空气认知的一次根本性飞跃。

托里拆利的这项工作不仅是实验物理学的胜利，也是科学方法论的重要进步。它表明通过巧妙的装置设计，可以将一种无形的力量（大气压）转化为可观测、可测量的现象（水银柱的高度）。这一思想深刻影响了后续的科学发展。为了纪念这位伟大的科学家，压强的单位“托”（torr）便以他的姓氏命名。托里拆利的实验如同一道闪电，撕开了笼罩在空气之上的神秘面纱，让科学界第一次清晰地认识到，这种看似虚无缥缈的物质，实际上拥有着强大的物理力量，并为下一位关键人物——布莱兹·帕斯卡——的深入探索埋下了伏笔。

## 1.2 帕斯卡的验证：大气压随高度变化的证据

托里拆利实验虽然成功地证明了大气压的存在，但它主要是在地面水平面上进行的，因此并未完全消除一些学者对于其解释的疑虑。例如，有人质疑那部分真空空间是否真正“空无一物”，或者是否存在某种难以察觉的“真空力”在起作用。要彻底解决这些疑问，并进一步揭示大气压的本质，就需要在更广阔的空间尺度上对其进行检验。正是在此关键时刻，法国天才数学家兼物理学家布莱兹·帕斯卡（Blaise Pascal）扮演了至关重要的角色。他不仅继承了托里拆利的思想，更以其卓越的洞察力和严谨的实验设计，将这一理论推向了一个全新的高度。

帕斯卡对托里拆利的实验产生了浓厚的兴趣，并很快提出了一个极具创造性的验证方案：如果大气压确实是由上方空气的重量产生的，那么当我们升高到足够高的地方时，上方的空气层会变薄，其重量也会减小，相应的大气压也应该随之降低。1647年，帕斯卡在其著作《有关真空的新实验》中系统阐述了这一观点，并指出液柱底部的压强与液体的高度成正比。为了验证这个假设，他委托自己的姐夫弗罗林·佩里埃（Florin Périer）在法国中部的多姆山（Puy-de-D?me）进行一次大胆的实验。多姆山海拔约1189至1460米，是一个理想的天然实验室。

1648年9月19日，实验如期进行。佩里埃携带一台精心制作的水银气压计登上了多姆山的山顶，而另一组人在山脚下同步进行了测量。实验结果

清晰而有力：在山脚测得的水银柱高度约为26英寸3.5线，而在海拔近千米的山顶，水银柱高度则骤降至23英寸2线。这一差异并非偶然，实验被重复了五次，结果始终一致。此外，帕斯卡还在巴黎圣雅各伯屠宰场教堂的钟楼上（约50米高）进行了类似的对比实验，同样观察到了气压随高度增加而降低的现象。这些实验数据雄辩地证明，大气压强并非一个恒定不变的值，而是随着海拔的升高而显著减小。这唯一合理的解释就是，我们头顶上存在着一层厚厚的、具有重量的大气，它自身重力产生了对下方物体的压力。帕斯卡的实验不仅为托里拆利的理论提供了决定性的证据，更开创了利用地理位置变化来研究物理规律的范式。

帕斯卡的贡献远不止于此。他还通过一系列精巧的实验，澄清了关于真空和压强传递的诸多误解。例如，他在1648年发表的论文中明确指出，托里拆利气压计中水银柱上方的空间就是一个真正的真空。同年，他还通过著名的“帕斯卡桶裂实验”展示了液体压强的传递特性，即在一个密闭容器中施加于静止流体任一点的压强，会等值地传递给流体的所有部分。这一原理后来成为液压技术的基础。帕斯卡还计算出整个大气层的总质量约为 $5.2 \times 10^{17}$ 千克，并尝试利用气压变化来进行天气预报。为了表彰他对物理学的巨大贡献，国际单位制中的压强单位“帕斯卡”（Pa）便以他的名字命名。

总而言之，帕斯卡的工作是连接托里拆利实验与波义耳定律之间至关重要的一环。如果说托里拆利发现了大气压的存在，那么帕斯卡则通过跨区域的实地测量，无可辩驳地证明了这种压力源于大气自身的重量。他不仅为“空气是一种物质”这一命题提供了强有力的宏观证据，也为后续化学家们探究这种物质的具体构成奠定了坚实的理论和实验基础。空气不再是哲学思辨的对象，而是一个可以通过精确测量来研究的真实物理世界。

## 2 波义耳和伯努利的定量革命：气体定律与粒子模型的建立

在托里拆利和帕斯卡为大气压的物理性质提供定性与半定量描述之后，下一个逻辑步骤便是寻求一种精确的数学关系来描述气体行为。正是在这个关口，英国科学家罗伯特·波义耳（Robert Boyle）做出了决定性的贡

献。他不仅将气体的研究从定性描述带入了定量分析的时代，更通过其发现的气体定律，为原子-分子理论的最终确立提供了最直接、最关键的实验证据。

波义耳的研究始于对奥托·冯·格里克（Otto von Guericke）发明的早期空气泵的改进。1657年，在助手罗伯特·胡克（Robert Hooke）的帮助下，他制造了一种更为精密的真空泵，后世称之为“波义耳机器”或“风力发动机”。这种装置使得在实验室中人为创造和控制低压环境成为可能，为系统研究空气的物理性质打开了大门。波义耳利用这套设备进行了一系列创新的实验，详细记录在1660年出版的《关于空气弹性及其效应的物理-力学新实验》一书中。在这本书中，他探讨了真空中蜡烛熄灭、声音无法传播等现象，进一步巩固了空气作为物质媒介的必要性。

然而，波义耳最伟大的成就发生在1662年。这一年，他发表了里程碑式的著作《关于空气弹性的新实验及感受》，其中公布了他最重要的发现——气体体积与压强之间的反比关系，即后来广为人知的“波义耳定律”。波义耳的实验装置是一个弯曲的玻璃管，一端密封，里面trapping了一定量的空气，另一端则是开放的长臂，可以向其中注入水银。通过向开放臂中添加不同量的水银，他就可以改变密封空气所受的总压力。同时，他仔细测量了在不同压力下，被压缩的空气柱的长度，从而得知其体积的变化。

实验结果呈现出一种极为简洁而优美的数学关系：当外界施加的压力加倍时，空气的体积就减半；当压力变为三倍时，体积变为原来的三分之一……这种精确的比例关系被总结为公式 $PV = k$ （其中 $P$ 为压强， $V$ 为体积， $k$ 为常数）。波义耳在1662年的著作中公布了大量这样的实验数据，通过计算发现不同条件下的 $P$ 与 $V$ 的乘积几乎保持不变，极大地增强了该定律的可信度。

波义耳定律的意义远超一个简单的数学公式。它为理解气体的微观结构提供了决定性的线索。在那个时代，原子论虽然由德谟克利特等人提出过，但一直缺乏有力的实验证据，且备受质疑。波义耳敏锐地抓住了这一点。他指出，气体的一个最显著特征就是其巨大的可压缩性。如果气体是由紧密相连、不可穿透的微粒（即原子）组成的，那么它应该像固体一样几乎不可压缩。然而事实恰恰相反，气体可以被轻易地压缩到很小的体

积。波义耳由此推断，气体的微粒之间必然存在着大量的空隙。

波义耳定律为气体的微粒模型提供了至关重要的实验基础。在微粒模型中，气体的压强被认为是大量高速运动的气体分子频繁撞击容器壁所产生的平均效果。当气体体积被压缩时，单位体积内的分子数增多，单位时间内撞击器壁的分子数量增加，从而导致压强增大；反之亦然。因此，波义耳定律直观地揭示了宏观物理量（压强、体积）与微观粒子行为（数量密度、撞击频率）之间的内在联系，使气体由离散粒子组成的观点获得了第一个可靠的定量支持。在波义耳之后，另一位法国科学家丹尼尔·伯努利（Daniel Bernoulli）在1738年做出了开创性的理论贡献。在其著作《流体动力学》中，他基于气体由大量沿不同方向做无规则运动的微粒构成的假设，运用牛顿运动定律推导出了一个更具普遍意义的压力公式。伯努利指出，气体压强实际上是单位体积内气体微粒平均平动动能的简单关系，即压力与微粒平均动能成正比。这是首次从动力学角度而非仅仅经验规律的角度，对气体行为给出了深刻的微观解释。尽管伯努利的这项工作因其数学形式的复杂性和当时物理学界的主流思想而未能立即引起广泛关注，但它为后来麦克斯韦和玻尔兹曼等人发展成熟的分子运动论埋下了伏笔。

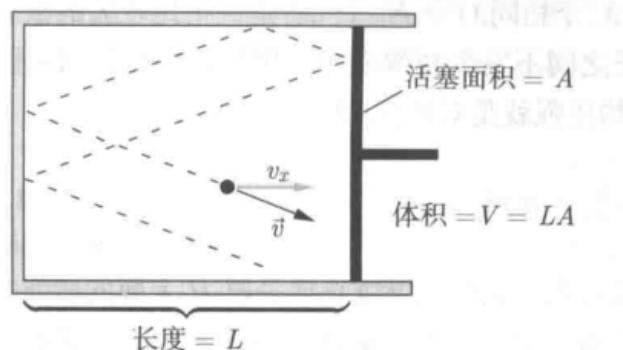


Figure 1: 一个极度简化的理想气体模型，只有一个微粒进行弹性碰撞。

下面我们给出伯努利的推导。不妨先从一个最简单的例子开始：一个圆柱体容器中只包含一个气体微粒，如图(1)所示。圆柱的长为 $L$ ，活塞的面积是 $A$ ，容器的体积是 $V = LA$ 。记粒子的速度为 $\mathbf{v}$ ，水平分量是 $v_x$ 。随着时间

流逝，粒子在容器壁之间不断地碰撞，所以它的速度会发生改变。为了简单起见，假设所有的碰撞都是弹性碰撞，并且假设容器和活塞表面是完美光滑的。压强就是活塞单位面积上受到的粒子的撞击力。通常情况下，这个压强是零，因为粒子几乎不接触活塞。但是时不时地，粒子会撞击活塞并回弹，施加一个相对较大的力。我们真正关心的，其实是施加在活塞上的平均压强，记作 $\bar{P}$ 。根据牛顿定律，它可以计算如下

$$\bar{P} = \frac{\bar{F}_{x, \text{施加在活塞上}}}{A} = \frac{-\bar{F}_{x, \text{施加在粒子上}}}{A} = -\frac{m(\frac{\Delta v_x}{\Delta t})}{A} \quad (1)$$

由于我们希望对某个比较长的时间段做平均，因此式中的 $\Delta t$ 是一个较大的值，最好的办法是取 $\Delta t$ 刚好等于粒子在水平方向上往返一次需要的时间

$$\Delta t = 2L/v_x. \quad (2)$$

在这个时间间隔内，粒子刚好经历一次与活塞的碰撞， $x$ 方向的速度变化为

$$\Delta v_x = v_{x, \text{终}} - v_{x, \text{初}} = (-v_x) - (v_x) = -2v_x. \quad (3)$$

把这些公式代入(1)式，即得

$$\bar{P} = -\frac{m}{A} \frac{(-2v_x)}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{AL} = \frac{mv_x^2}{V}. \quad (4)$$

注意，这个结果中出现 $v_x^2$ ，其中一个 $v_x$ 来自 $\Delta v_x$ ，即如果粒子运动速度加快，每一次撞击会更加剧烈，这会施加更多的压强。另一个 $v_x$ 来自 $\Delta t$ ，即如果粒子运动速度加快，撞击会更加频繁，从而平均压强更大。

现在，想象容器中不只一个粒子，而是有 $N$ 个相同的粒子。这些粒子拥有随机的位置和速度。假设粒子之间不发生碰撞，只与器壁碰撞。因为每个粒子都周期性地撞击活塞，所以压强就是(4)式的求和

$$\bar{P} = \frac{1}{V} (mv_{1x}^2 + mv_{2x}^2 + \dots) \quad (5)$$

如果粒子的个数足够多，碰撞足够频繁，压强将会是连续不变的，所以我们可以直接丢掉 $P$ 上面表示平均的。另一方面，对 $N$ 个 $v_x^2$ 的求和可以写成 $N$ 乘以 $v_x^2$ 的平均值，因此即有

$$P = \frac{N}{V} m \bar{v}_x^2. \quad (6)$$

然而，对于这些无规则运动着的微观粒子来说， $x$ 方向并没有任何特殊的，因此必定有

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}. \quad (7)$$

因此可以进一步将(6)式改写成

$$P = \frac{N}{V} m \frac{1}{3} (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{N}{V} \frac{2}{3} \frac{1}{2} m \overline{v^2}. \quad (8)$$

这就是伯努利的结果。注意，这个结果很好地解释了波义耳的定律。

综上所述，在17至18世纪，关于空气由微粒构成的观点经历了从纯粹哲学思辨到初步实验和理论奠基的转变。波义耳定律为气体微粒模型提供了首个坚实的定量证据，而伯努利则从理论上建立了宏观压力与微观粒子动能之间的桥梁。这些进展共同为19世纪化学革命和物理学统计力学的诞生铺平了道路。

### 3 19世纪的进展

#### 3.1 19世纪初：化学革命中的原子论与分子假说

进入19世纪，随着化学分析技术的进步，新的实验事实不断涌现，推动着对物质结构的理解进入一个前所未有的深度。这一时期的核心挑战在于如何调和道尔顿的原子论与盖-吕萨克的气体化合体积定律之间的矛盾，而阿伏伽德罗提出的分子假说正是解决这一矛盾的关键钥匙。

约翰·道尔顿 (John Dalton, 1766-1844) 于1808年出版的《化学哲学新体系》标志着现代原子论的正式确立。他的理论主要包括四个核心观点：第一，元素由不可分割的原子构成；第二，同种元素的原子性质（质量等）完全相同，不同元素的原子性质不同；第三，化合物中原子的结合是简单的整数比关系，由此引出倍比定律；第四，化学反应就是原子的重新组合。道尔顿的理论成功地解释了质量守恒定律和定比定律，并为化学计量学提供了理论框架。然而，道尔顿的原子论存在一个根本性的缺陷：他认为在化学反应中，最简单的反应物之间形成的是最简单的化合物，原子是直接参与反应的最小粒子。例如，根据他的观点，水分子应该由一个

氢原子和一个氧原子构成，化学式为HO。这种理解导致了后续原子量测定的巨大混乱，因为化学式的确定本身就依赖于原子量的测定。

与此同时，法国化学家约瑟夫·路易斯·盖-吕萨克（Joseph Louis Gay-Lussac, 1778-1850）在19世纪初进行了一系列关于气体反应的研究。他发现，在相同的温度和压强下，参与化学反应的气体体积总是呈现简单的整数比。例如，氢气与氧气反应生成水蒸气时，2体积的氢气与1体积的氧气恰好完全反应，生成2体积的水蒸气。这个被称为气体化合体积定律的发现，为化学计量学提供了另一个强大的实验工具，但它与道尔顿的原子论产生了尖锐的冲突。如果水的化学式是HO，那么根据盖-吕萨克的定律，意味着一个氧原子分裂成了半个氧原子，这显然违背了原子不可再分的基本假设。

面对这一困境，意大利化学家阿莫迪欧·阿伏伽德罗（Amedeo Avogadro, 1776-1856）于1811年提出了一个革命性的假说。他明确区分了“原子”（atom）和“分子”（molecule）两个概念。他认为，原子是参与化学反应的最小粒子，而分子则是物质在游离状态下能独立存在的最小单位。更重要的是，他提出了一条全新的定律：在同温同压下，任何气体的体积与其中所含的分子数目成正比。这意味着，盖-吕萨克观察到的2:1:2的气体体积比，恰恰说明了反应物和生成物的分子数目之比也是2:1:2。

阿伏伽德罗的假说一举解决了所有矛盾。他指出，单质气体（如氢气、氧气、氮气）通常以双原子分子的形式存在。因此，氢气与氧气反应的真实过程是：2个氢气分子（每个分子含2个氢原子）与1个氧气分子（含2个氧原子）反应，生成2个水分子（每个含2个氢原子和1个氧原子）。这样，化学方程式就变成了我们今天熟知的 $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ 。通过引入“半分子”（half-molecules）的概念来解释双原子分子的存在，阿伏伽德罗不仅挽救了道尔顿的原子论，还极大地深化了人们对物质微观结构的认识。他还据此修正了原子量表，例如，将氧的原子量从道尔顿测得的7.5修正为15。

尽管阿伏伽德罗的假说极具洞察力，但在当时却遭遇了巨大的阻力。主要原因有三：首先，道尔顿本人坚决反对盖-吕萨克的定律，认为其数据不可靠；其次，瑞典化学家永斯·贝采利乌斯（J?ns Jacob Berzelius）创立的电化学二元学说在化学界占据主导地位，该学说与阿伏伽德罗的分子概

念格格不入；最后，阿伏伽德罗本人的论文表述晦涩，未能清晰地阐述其思想的重要性，甚至他自己也未能持续推广自己的理论。直到1860年，在德国卡尔斯鲁厄召开的一次国际化学会议上，意大利化学家斯坦尼斯劳·坎尼扎罗（Stanislao Cannizzaro, 1826-1910）站出来，系统地梳理并捍卫了阿伏伽德罗的学说。他在会前散发了自己撰写的《化学哲学教程提要》小册子，清晰地论证了阿伏伽德罗假说的正确性，并介绍了一套利用气体密度法测定分子量和杜隆-珀蒂定律测定原子量的统一方法。坎尼扎罗的工作最终说服了当时的化学家们，使分子假说被广泛接受，从而彻底解决了长期以来困扰化学界的原子量和分子式测定的混乱问题。这次会议被视为化学史上的一座里程碑，它标志着化学研究进入了基于分子论的新时代。

### 3.2 19世纪下半叶：分子运动论的成熟与唯能论的挑战

随着化学领域在阿伏伽德罗和坎尼扎罗的推动下确立了分子学说，物理学界则在另一条战线上，即热力学和统计力学领域，为气体由分子构成的观点提供了日益坚实的理论支撑。克劳修斯、麦克斯韦和玻尔兹曼等人的工作，共同构建了描述气体分子集体行为的统计理论，即分子运动论。然而，这一理论的建立并非一帆风顺，它面临着来自实证主义者的严峻挑战。

19世纪中叶，鲁道夫·克劳修斯（Rudolf Clausius）率先将分子运动的思想与热力学紧密结合起来。他明确指出，热现象的本质就是分子的平均平动能。用我们今天的话来说即是指出，对于气体

$$\frac{1}{2}m\overline{\mathbf{v}^2} = \frac{3}{2}k_B T. \quad (9)$$

$k_B$ 是玻尔兹曼常数， $T$ 是气体温度。从而(8)式可以写成

$$PV = Nk_B T, \quad (10)$$

这就是我们今天所谓的理想气体物态方程。克劳修斯还引入了“平均自由程”的概念，即一个分子在两次连续碰撞之间所走过的平均距离，并于1857年建立了一个更复杂的分子运动理论模型。克劳修斯的工作极大地丰富了气体动理论的内容，使其能够解释气体的粘滞性、扩散等更复杂的宏观现象。

如果说克劳修斯的工作奠定了理论的基础，那么詹姆斯·克拉克·麦克斯韦（James Clerk Maxwell）则赋予了它优雅的数学形式。1859年，麦克斯韦发表论文，首次从理论上推导出气体分子速度的统计分布律，即麦克斯韦分布律。他证明，在一定温度下，气体分子的速度并非都相同，而是遵循一个特定的概率分布。大多数分子的速度处于某个中间值附近，而速度极快或极慢的分子只占少数。这个分布律不仅完美地解释了气体的压强、扩散、热传导等一系列宏观性质，而且成为了整个统计物理学的基石之一。麦克斯韦的工作展示了，看似随机的分子运动背后，其实隐藏着深刻的统计规律。

下面我们重复麦克斯韦的推导思路。设总分子数为 $N$ ，分子速度 $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ 。麦克斯韦认为，在经过了大量的分子间碰撞之后，分子速度在三个正交方向上的概率分布必然相同，都由同一个函数 $f$ 刻画。由于速度的3个正交分量彼此独立，因此在速度区间 $[\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}]$ 内的分子数是

$$N f(v_x) f(v_y) f(v_z) d^3 \mathbf{v}. \quad (11)$$

另一方面，由于存在大量碰撞，所以分子具有速度 $\mathbf{v}$ 的概率必定各向同性，不依赖于速度的方向，从而必定是 $\mathbf{v}^2$ 的函数，不妨记为 $\Phi(\mathbf{v}^2)$ 。因此即有

$$f(v_x) f(v_y) f(v_z) = \Phi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2). \quad (12)$$

上面这个方程是一个泛函方程，我们需要找到满足方程的函数 $f$ 和函数 $\Phi$ 。仔细观察方程可知，一种合适的解（实际上也是唯一解）是

$$f(v_x) = C e^{Av_x^2}, \quad f(v_y) = C e^{Av_y^2}, \quad f(v_z) = C e^{Av_z^2}, \quad (13)$$

式中 $C$ 和 $A$ 均为待定常数，指数形式的可取之处在于，当将这三个分量乘起来的时候，指数是相加的，从而结果正是某个 $\mathbf{v}^2$ 的函数。

由于 $v \rightarrow \infty$ 时，分布必然要收敛（因为速度很高的分子数很少），从而 $A$ 必定是负数，不妨取为 $A = -\alpha^{-2}$ ，从而

$$f(v_x) = C e^{-v_x^2/\alpha^2}, \quad (14)$$

其它两个分量类似。进一步根据各种速度的分子概率总和为1，也即是 $\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x)dv_x = 1$ ，通过计算高斯积分可以定出常数C为

$$C = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}. \quad (15)$$

由此可以算得 $\mathbf{v}^2$ 的平均值

$$\overline{\mathbf{v}^2} = \int d^3\mathbf{v} \mathbf{v}^2 f(v_x) f(v_y) f(v_z) = \frac{3}{2} \alpha^2. \quad (16)$$

与 $\frac{1}{2}m\overline{\mathbf{v}^2} = \frac{3}{2}k_B T$ 比较，即知

$$\alpha^2 = 2k_B T/m, \quad (17)$$

从而最终的分布函数可以写成

$$f(v_x) f(v_y) f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2/(k_B T)}, \quad (18)$$

这就是著名的麦克斯韦速度分布律！它可以说是统计物理学的开端。

玻尔兹曼（Ludwig Boltzmann）则将分子运动论推向了更高的哲学高度。他深受麦克斯韦工作的启发，进一步发展了麦克斯韦-玻尔兹曼分布，并将其应用于更广泛的物理问题。进一步玻尔兹曼问了两个问题：第一，既然气体分子之间的碰撞会改变分子的速度，那么它为什么不会改变麦克斯韦速度分布律？第二，麦克斯韦速度分布律是气体达到稳定时的平衡态分布，假设扰动气体，让它偏离平衡态，那么当它再次稳定下来时，它是如何回到麦克斯韦分布的？为了回答这两个问题，玻尔兹曼导出了著名的玻尔兹曼方程，它可以说是气体分子运动论的巅峰成果！

此外，玻尔兹曼还提出了著名的熵的统计定义 $S = k_B \log W$ ，其中S是熵，W代表系统的微观状态数。这个公式将热力学第二定律（熵增原理）的宏观现象，与物质微观粒子的无序程度（W）联系了起来。玻尔兹曼还提出了H定理，试图从分子运动的动力学方程出发，也就是从玻尔兹曼方程出发，严格推导出熵增的方向。他的工作雄辩地证明，热力学第二定律本质上是一个统计规律，它描述的是大量分子向着概率最大、即最无序的状态演化的必然趋势。

然而，就在分子运动论取得辉煌成就的同时，它也遭到了来自物理学界的最强有力的反对。以德国物理化学家威廉·奥斯特瓦尔德（Wilhelm

Ostwald) 和奥地利物理学家兼哲学家恩斯特·马赫 (Ernst Mach) 为代表的“唯能论”(energetics) 者，对原子和分子的真实性持怀疑态度。他们认为，物理学的根本研究对象是能量及其转化，而原子和分子只是方便的假设，不应被视为真实存在的实体。对他们而言，分子运动论等同于“原子神话”，是一种未经实验证明的形而上学猜想。这场争论不仅是科学理论之争，更是一场深刻的方法论和哲学观之争。马赫的经验主义哲学强调一切知识必须源于直接经验，而原子和分子作为肉眼不可见的粒子，显然超出了直接经验的范畴。玻尔兹曼为了捍卫原子实在性，进行了长达数十年的激烈辩论，但始终未能说服对方。这场旷日持久的争论给玻尔兹曼带来了巨大的精神压力，他最终于1906年自杀，未能亲眼看到他为之奋斗终生的理论被最终证实。

总而言之，在19世纪下半叶，关于空气由分子构成的理论得到了极大的丰富和发展。麦克斯韦和玻尔兹曼等人用精妙的数学和深刻的哲学洞见，将分子运动论打造成了一个逻辑自洽、解释力极强的理论体系。然而，也正是在这个阶段，围绕原子实在性的辩论达到了顶峰。这种理论的完备性与实证性的缺失之间的矛盾，为下一阶段决定性的实验突破创造了条件。

## 4 1905-1908年：布朗运动理论的诞生与实验的胜利

在经历了近一个世纪的理论探索与哲学辩论之后，空气中分子构成的证据终于从抽象的理论走向了具体的、可被观测和测量的实验。这一决定性的转折点，发生在20世纪初，由阿尔伯特·爱因斯坦 (Albert Einstein) 的天才理论和让·佩兰 (Jean Perrin) 的精密实验共同完成。他们借助一种早已被发现但长期困惑科学界的奇特现象——布朗运动，最终确凿无疑地证明了分子的存在。

布朗运动的历史可以追溯到1827年，当时英国植物学家罗伯特·布朗 (Robert Brown, 1773-1858) 在使用显微镜观察悬浮在水中的花粉颗粒时，惊讶地发现这些微小颗粒并没有像重力作用下那样沉降，而是进行着永不停息的、极其细小的、无规则的跳动。后来的研究确认，这种现象不仅存在于花粉颗粒中，任何足够小的固体微粒 (如尘埃、炭黑粉末) 在液

体或气体中都会表现出类似的运动。尽管布朗本人和其他早期观察者如列文虎克曾尝试用蒸发等外部因素解释此现象，但很快就被排除。例如，法国物理学家古依 (Léon Gouy在1888年至1895年间的工作就证明，即使排除了液体蒸发等干扰，只要微粒足够小，布朗运动依然会发生。然而，在爱因斯坦之前，没有人能从物理本质上解释这种现象。

1905年，爱因斯坦发表了题为《热的分子运动论所要求的静液体中悬浮粒子的运动》的论文，有些人甚至认为这篇论文是“奇迹年”中最重要的一篇。他大胆地提出，布朗运动的根源在于悬浮微粒受到周围液体分子的不平衡撞击。在一个微观尺度上，由于分子的热运动是随机的，液体会呈现出一种涨落状态。虽然对于一个宏观物体来说，来自各个方向的撞击力相互抵消，合力为零，但对于一个只有百万分之几毫米大小的微粒来说，某一瞬间来自一侧的撞击分子数略多于另一侧是完全可能的，这种微小的不平衡力就会推动微粒移动。下一个瞬间，另一个方向的撞击又可能占了上风，于是微粒又会改变方向。无数这样的微小、随机的推动，叠加在一起，就形成了我们通过显微镜看到的布朗运动。

爱因斯坦的伟大之处在于，他不仅提出了这个定性解释，更用严谨的统计物理方法将它转化为一系列可检验的定量预测。他推导出悬浮粒子的均方位移（即粒子从初始位置出发，在一段时间t后偏离原位的平均距离的平方）与时间t成正比，即 $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ ，其中D是扩散系数。更重要的是，他建立了一个连接宏观可观测量 (D) 与微观基本量的桥梁。他证明扩散系数D与阿伏伽德罗常数 $N_A$ (即1摩尔物质所含的粒子数)之间存在如下关系： $D = RT/(N_A f)$ ，其中 $R = N_A k_B$ 是气体常数，T是绝对温度，f是微粒在液体中受到的摩擦力。这个公式具有划时代的意义，因为它表明，通过测量一个宏观的、可观察的布朗运动，就可以计算出阿伏伽德罗常数 $N_A$ ，从而间接地证明分子的存在。爱因斯坦甚至给出了具体的预测：在摄氏17度的水中，直径约为千分之一毫米（1微米）的微粒，在一分钟内的平均位移应该大约为6微米。

爱因斯坦的理论发布后，立刻引起了法国物理学家让·佩兰的浓厚兴趣。佩兰是一位技艺高超的实验物理学家，他坚信原子论的真实性，并一直在寻找确凿的证据。他立即着手设计并实施了一系列精巧的实验来验证爱因斯坦的理论。佩兰的实验主要有两种方法：第一种方法

是直接追踪和测量悬浮微粒的布朗运动轨迹，然后计算出它们的均方位移，并验证它是否与时间 $t$ 成正比，同时利用爱因斯坦的公式来计算阿伏伽德罗常数。第二种方法则更为巧妙。他将悬浮微粒置于一个垂直的管子中，让它们在重力作用下下沉，同时又因分子撞击而向上扩散。经过一段时间后，系统会达到一种动态平衡：在重力作用下向下流动的微粒通量，与由浓度梯度引起的向上扩散通量相等。佩兰通过显微镜精确测量了微粒在不同高度 $h$ 处的浓度 $n$ ，并发现其分布符合玻尔兹曼分布定律： $n(h) = n_0 \exp[-mgh/(k_B T)]$ ，其中 $m$ 是微粒的质量， $g$ 是重力加速度。这个指数衰减关系是分子热运动的直接体现。通过测量不同高度下的浓度比 $n_0/n$ ，佩兰同样可以计算出玻尔兹曼常数 $k_B$ ，进而求得阿伏伽德罗常数 $N_A$ 。

具体来说，佩兰的实验工作主要围绕着两个核心方面展开：一是对布朗运动的直接观测，二是对悬浮微粒在重力场中分布规律的研究。其中对布朗运动的直接观测与分析，佩兰使用高精度的显微镜和特殊的摄影设备，系统地记录了悬浮在水或甘油中藤黄树脂、乳香乳浊液等微粒的布朗运动轨迹。他追踪了数千个微粒的运动，计算了它们在不同时间间隔内的位移，并重点分析了均方位移。实验数据清晰地表明，与时间 $t$ 成线性关系，完美地验证了爱因斯坦提出的理论预测 $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ 。这直接证明了布朗运动的根源是分子的随机热运动，而非任何周期性或非随机的外力所致。

在验证了布朗运动的统计规律后，佩兰利用爱因斯坦的扩散系数公式 $D = RT/(N_A 6\pi \eta a)$ 来计算阿伏伽德罗常数。在这个公式中， $\eta$ 是液体的粘滞系数， $a$ 是悬浮微粒的半径，这些都是可以通过常规实验精确测量的宏观物理量。唯一未知的就是阿伏伽德罗常数 $N_A$ 。通过测量微粒的扩散速度（即均方位移随时间的变化率），佩兰得以求解出 $N_A$ 的值。他的多次实验结果表明， $N_A$ 的数值在 $5.5 \times 10^{23}$ 到 $8.0 \times 10^{23}$ 的范围内波动，结果具有很高的内部一致性。

为了提供另一条独立的路径来验证理论并测量 $N_A$ ，佩兰设计了沉降平衡实验。他将悬浮液装入一个细长的玻璃管中，静置一段时间。在这种情况下，微粒一方面受到重力 $mg$ 的作用而下沉，另一方面受到分子撞击产生的扩散效应而向上扩散。最终，这两种相反的趋势将达到动态平衡，形成一个浓度随高度变化的分布。佩兰通过显微镜

在不同高度 $h$ 处计数微粒的数量 $n$ ，发现其服从玻尔兹曼分布： $n(h) = n_0 \exp[-(m - m_{\text{liquid}})gh/(k_B T)]$ ，其中 $m$ 是微粒的质量， $m_{\text{liquid}}$ 是同等体积液体的质量。通过对这个指数函数的拟合，佩兰可以直接测量出玻尔兹曼常数 $k_B$ 。由于 $R = N_A k_B$ ，而 $R$ 是一个已知的物理常数，因此可以从 $k_B$ 的测量值反推出阿伏伽德罗常数 $N_A$ 。通过这种方法，佩兰得到的 $N_A$ 值稳定在 $6.5 \times 10^{23}$ 到 $7.2 \times 10^{23}$ 之间，与布朗运动法得出的结果高度吻合。这种通过两种不同物理机制（扩散和沉降）得到的一致结果，极大地增强了结论的可靠性。

佩兰的工作之所以如此重要，还在于他将分子论从一个纯理论模型，转变为一个可以被精确实验证和参数化的科学理论。在此之前，尽管分子论在化学领域取得了巨大成功，但其核心的微观粒子——分子本身，仍然缺乏直接的物理实验证据。佩兰的实验，特别是他对布朗运动的系统研究，为分子的客观存在提供了无可争辩的“照片级”证据。他证明了分子不仅在理论上是必要的，在现实中也是真实存在的。这一成就的意义深远，它不仅巩固了原子分子论的科学地位，也为后来量子力学等更深层次的微观物理理论的发展扫清了障碍。

佩兰的实验结果无可辩驳地证实了爱因斯坦的理论。他通过两种完全不同的方法测得的阿伏伽德罗常数，数值高度一致，且非常接近当时通过电解法等其他独立方法得出的结果。这一系列精密而系统的实验，为原子和分子的存在提供了迄今为止最直接、最令人信服的证据。它不仅终结了关于原子实在性的百年争论，也让包括奥斯特瓦尔德在内的许多怀疑论者哑口无言。奥斯特瓦尔德在他的教科书新版前言中公开承认，“我们最近已经掌握了证明物质不连续本质的实验证据”。佩兰因其在物质不连续结构方面的杰出工作，特别是对布朗运动的研究，荣获了1926年的诺贝尔物理学奖。

让·佩兰的实验不仅是对分子理论的终极判决，更是物理学史上一次标志性的、通过宏观测量来确定微观世界基本常数的成功范例。他通过布朗运动和沉降平衡这两个看似毫不相关的方法，为分子的存在提供了坚实的量化证据，并精确地测定了阿伏伽德罗常数（ $N_A$ ）。这一成就的达成，是理论与实验珠联璧合的典范。

## 5 历史回响：从思想到确凿证据的演进与启示

从德谟克利特的哲学思辨到佩兰的精密实验，人类对“空气由分子构成”这一命题的认知，跨越了两千多年的漫长岁月。这段历史不仅是科学知识不断积累和修正的过程，更是一部展现人类理性力量、实验智慧与科学精神演进的壮丽史诗。回顾这段历程，我们可以从中汲取深刻的启示。

首先，这一历程彰显了理论与实验的辩证统一。科学进步从来不是单行道。德谟克利特的原子论虽然缺乏实验支持，但它作为一种深刻的哲学洞见，为后世的探索指明了方向。波义耳定律为气体微粒模型提供了第一个实验支柱，而盖-吕萨克的气体体积定律则暴露了当时原子论的局限性。正是这些理论与实验之间的张力，催生了阿伏伽德罗的分子假说。随后，麦克斯韦和玻尔兹曼的分子运动论构建了完美的理论大厦，却又因实验证据的缺失而备受争议。最终，爱因斯坦的理论和佩兰的实验，以前所未有的精度将理论与实验完美结合，完成了闭环验证。这个过程告诉我们，伟大的科学发现往往是理论预见与实验检验相互激荡、螺旋上升的结果。

其次，这段历史凸显了跨学科思想融合的巨大威力。分子论的确立并非化学或物理学任何一个领域的独角戏。化学家道尔顿的原子论为问题设定了框架，物理学家伯努利的理论为气体行为提供了动力学解释，化学家盖-吕萨克的实验定律揭示了问题的核心，而物理学家阿伏伽德罗则用分子概念巧妙地化解了矛盾。最终，又是物理学家爱因斯坦和佩兰，借助物理学的统计方法和精密仪器，为分子论画上了圆满的句号。这充分说明，在探索自然奥秘的道路上，不同学科的交叉融合往往能爆发出最耀眼的火花。

再次，这段历程生动诠释了科学共同体内部批判性讨论的重要性。从道尔顿与盖-吕萨克的分歧，到阿伏伽德罗假说长达半个世纪的默默无闻，再到玻尔兹曼与马赫、奥斯特瓦尔德之间旷日持久的哲学辩论，科学真理的发现之路充满了曲折与争议。正是这种不盲从权威、坚持用证据说话的批判精神，以及像坎尼扎罗那样能够跳出派系成见、以清晰逻辑和事实推动共识形成的智者，才使得科学能够不断自我修正，最终逼近真理。卡尔斯鲁厄会议就是一个典范，它通过开放、理性的讨论，最终解决了困扰化学界多年的难题。

最后，这段历史为我们提供了宝贵的科学教育启示。学习物理学史，尤

其是像分子论这样历经数代人努力才得以确立的知识，能让学生深刻理解科学知识的建构过程。它不再是教科书里干巴巴的几个定理和公式，而是一个充满人性挣扎、思想交锋和智慧闪光的鲜活故事。它让学生明白，科学并非始于终点，而是始于疑问；科学并非追求完美无瑕的确定性，而是在现有证据的基础上寻求最合理的解释，并随时准备接受新证据的挑战。这种对科学本质的理解，远比单纯记忆知识本身更为重要。

总而言之，空气由分子构成的发现史，是一部关于人类智慧、坚韧和合作的赞歌。它始于古老的哲学叩问，经由无数次的实验打磨和理论升华，最终在20世纪初由爱因斯坦和佩兰的手下，化为铁证如山的科学现实。这段历史不仅为我们认识世界的微观结构提供了答案，更以其波澜壮阔的演进过程，为后来的探索者们树立了一座永恒的灯塔。