

阿佛伽德罗的分子假说和阿佛伽德罗常数

万辅彬

(广西民族学院物理系)

阳兆祥

(广西大学物理系)

一、阿佛伽德罗生平^[1,2]

阿梅狄奥·阿佛伽德罗 (Amedeo Avogadro, 1776—1856) 1776年8月9日生于意大利西北部的都灵，祖先几代都是罗马天主教会的律师。按照家庭的传统，似乎理所当然地要把他培养成为一名律师。1792年他获得法律学士学位，1796年获得教会法律博士学位。在此后的几年中，他以律师身份在几个政府部门工作过，1801年还担任过 Eridano 地方长官的秘书。然而就在这些年间，他对自然科学发生了兴趣，并以全付精力自学数学和物理学，为此不惜放弃他的法律事业。他最初研究的是电学方面的问题。1803年，他与他的哥哥费利斯合作，发表了第一篇电学论文《电的分析》，很快他又接连单独发表了几篇有关这方面的论文。这些论文使他在 1804 年被选为都灵皇家科学院通信院士。1809年，他在附属于都灵科学院的 Vercelli 皇家学院成为自然哲学教授，这个职务一直继续到 1820 年，著名的阿佛伽德罗假说就是他在任教期间于 1811 年提出来的。1819 年他被选为都灵皇家科学院正式院士。1820 年，意大利在都灵设立数学物理首席讲座，阿佛伽德罗被聘为第一任教授。然而，1821 年的政治动乱和随之而来的强加于大学的反动措施，导致这个讲座在 1822 年被废除。1832 年这个讲座重新恢复，但他并没有马上获得他先前这个职位。恢复后首任教授是著名的数学家柯西。一年后，柯西在布拉格另有新聘离开了都灵，阿佛伽德罗才第二次被聘担任这个讲座的教授，直至 1850 年 74 岁退休时为止。1856 年他在都灵逝世，享年 80 岁。

物理

关于阿佛伽德罗的为人，最突出的特点是近乎自卑的谦虚。他一生过的几乎都是默默无闻的生活，从不参加科学会议，也很少与同行进行讨论交流，直至晚年才发现他与其他国家科学界的领袖人物有通信往来。他在世时所提出的分子假说始终未被人们所接受，但当时也曾有一些科学家为之喝彩，他对此漠然置之。

作为一个教师，他在工作上兢兢业业，教学上也很成功。他发表的著作不多，却留下了多达 75 卷的手稿，每一卷都有七百页左右，内容相当丰富，是关于天文学、有机和无机化学以及物理学方面的摘要和笔记。阿佛伽德罗除了提出著名的分子假说之外，在公共教育和科学事业方面也有一些贡献。他是一个统计学方面的政府委员会的成员，并且是度量衡委员会的主席。在担任这个职务期间，对于把公制引入意大利起了重大作用。1848 年以后，他转到一个公共教育委员会任职。

纵观阿佛伽德罗的一生，可以说他是这样一个人：一生勤奋好学，作出了卓越成就，然而对外部世界多少有些淡漠而甘愿在沉思中过平静生活的学者。他逝世时，人们没有把他作为大科学家来追悼。直到 1860 年，也就是阿佛伽德罗逝世四年之后，他提出的著名的分子假说才真正得到学术界的公认，只是在这时，已经长眠于地下的阿佛伽德罗才逐渐为人所知。

二、分子假说及其产生前后

要了解阿佛伽德罗的分子假说，就得从道尔顿的原子论讲起。十八世纪末和十九世纪初，先后发现了当量定律、定比定律和倍比定律。道尔顿把这三个定律联系起来思考，发现它们之

间有着血缘般的关系。前两个定律说，元素在构成某种化合物时总是按一成不变的份量相组合；后一定律则补充说，当一种元素与其它元素构成不同化合物时，这种元素份量的改变成整数倍关系。如果设想所有元素都是由不可分的微粒——原子所组成，那就能够无矛盾地解释所有这三个定律。基于以上考虑，道尔顿于1803年提出了原子论，认为化学元素由不可分的微粒——原子所组成，原子在所有化学变化中均保持自己的特性；同一元素的原子性质相同，原子量是元素的特征性质；不同元素的原子以简单数目的比例结合，称为化合现象，化合物的原子称为“复杂原子”。

道尔顿原子学说的建立是近代化学发展中的又一次重要的理论综合，它统一地解释了各种化合物和化学反应的结构，抓住了原子量作为区分化学元素的最根本特征，为近代化学奠定了基础，并很快为化学界所重视和接受。但是道尔顿的原子论也有它的局限性：(1)道尔顿没有认识到原子和化合物的“复杂原子”有本质的差别，实际上，“复杂原子”是物质结构的另一层次——分子；(2)道尔顿片面强调同种原子相斥不能结合在一起，只有异种原子才能相互吸引而结合，这使他不能正确解决原子量问题。他主观地断定水的组成是HO，氨是NH，由此计算出的原子量自然是错误的，这些都影响了原子论的进一步发展。

1805年，法国的盖·吕萨克研究了各种气体物质相化合时的体积关系。他发现，在同温同压下，参与反应的气体体积有简单的整数比关系。例如，氢和氧化合成水时，体积比为2:1，氮和氢化合时，体积比为1:3。盖·吕萨克认为这一现象与道尔顿原子论所说的“化学反应中，不同元素的原子以简单的数目比例相结合”显然有密切关系。经过反复思考，1808年，盖·吕萨克得出了一个合乎逻辑的结论：在同温同压下，相同体积的不同气体含有相同数目的原子(盖·吕萨克同样不能区分分子和原子，他也象道尔顿一样把化合物分子称为“复杂原子”)。

盖·吕萨克原以为，他的发现是对道尔顿

原子论的有力支持，不料却遭到了道尔顿的激烈反对。道尔顿指出，如果按照盖·吕萨克的假说，相同体积的不同气体的原子数都相同，那么当一体积的氧和一体积的氮化合成两体积的氧化氮时，每个氧化氮分子都只能由半个氧原子和半个氮原子组成，这和原子论的基本观点——原子不可分割相矛盾。他断言盖·吕萨克的测量有错误，但结果却证明，盖·吕萨克的实验是正确的，问题究竟出在哪里呢？

1811年，阿佛伽德罗提出了分子假说来解决盖·吕萨克和道尔顿的争论。他在一篇用法文发表的题为《原子相对质量的测定方法及原子进入化合物时数目比例的确定》^[3]的论文中写道：“盖·吕萨克在一篇使人们感兴趣的论文中指出，气体总是以一个简单的体积比而结合，当结合的结果也是气体时，其体积与其组分间同样有简单比例关系。但是，化合物中物质的量的比似乎仅取决于参与化合的分子的相对数目以及合成结果的分子数目。这样，就必须承认气体物质的体积与构成该气体的单纯的或合成的分子数目间也存在着非常简单的关系，在这个方面呈现出的第一个、甚至显然也是唯一可以采纳的假设就是这样一种推测：对于体积相同的任何气体，其分子(integral molecules)数总是相等的，换句话说，气体的分子数与体积总是成正比的。”阿佛伽德罗还强调：“我们假定……任何单一气体的分子不是由单个的原子所构成，而是由一定数量的这些元素的原子因相互吸引粘接所形成。”^[4]

初看起来，除了把“原子”换成“分子”以外，阿佛伽德罗以上假说与盖·吕萨克的假说似乎并无多大区别，然而正是引入了分子这一物质结构新层次，才使盖·吕萨克所遇到的困难得到克服，因为按照阿佛伽德罗的假设，单质的氧气和氮气由氧分子和氮分子组成；而每一个氧分子或氮分子则由两个相同的原子组成；当一体积的氧和一体积的氮化合成两体积的氧化氮时，每个氧化氮分子刚好含一个氧原子和一个氮原子，不存在所谓“劈开原子”或半个原子的问题。

根据上述假说，阿佛伽德罗还提出了有效地计算原子量的新方法。他说：“从这一假说出发，那么就显而易见地得出一种方法可用来很容易地测定物质分子的相对质量，只要把它们变为气体并测定其比重就可以了。”^[4]

然而，阿佛伽德罗的正确思想一开始并未得到科学界的承认，道尔顿本人也激烈反对，其中一个重要原因是当时化学界信奉瑞典化学权威贝采里乌斯的“电化二元论”，这个理论认为，每种元素的原子都带正电或负电，只有带相反电荷的不同原子才能结合在一起，相同的原子由于同性电荷相斥不可能结合。权威们的反对使阿佛伽德罗的假设被冷落了半个世纪。

由于拒绝了分子假说，化学家们在原子量的测定、化学反应式的表述等方面都陷入了很大的混乱。例如，HO 既可代表水，又可代表过氧化氢；CH₄ 可以代表甲烷，又可代表乙烯；甚至在某些教科书中，同一页上布满了各种不同的式子来代表醋酸。当时有些化学家甚至怀疑测定原子量的可能性，对原子论也发生了动摇。在这种状况下，各国化学家想召开一个国际会议，希望在原子量、原子价和元素符号上得到一个统一的意见。会议于 1860 年 9 月在德国的卡尔斯鲁希（Karlsruhe）召开，到会者约 140 余人，会上争论很激烈，一些名家各执己见。会议的结论是：“科学上的问题，不能勉强一致，只好各行其是。”在散会时，一位意大利化学家康尼查罗（S. Cannizzaro, 1826—1910）散发了他的关于论证分子学说的小册子《化学哲理课程大纲》。他力排众议，主张必须承认分子和原子的区别，接受阿佛伽德罗早就提出的假说。由于他论据充分，条理清晰，方法严谨，而且他在阿佛伽德罗假说的基础上，提出了非常合理的测定原子量的方法，分子假说终于得到科学界的公认^[5]。

三、阿佛伽德罗常数

正当化学中道尔顿和阿佛伽德罗的原子、分子论逐渐取得统治地位的时候，物理学中的

分子运动论也登上了舞台。如果说，阿佛伽德罗的分子学说在化学中还仅仅是一个假说，那么对于物理学的分子运动论来说，它就具有更为直接的意义。化学反应的计算中一般并不涉及物质分子的具体数目，然而物理学的分子运动论从一开始，在 D. 伯努利于 1738 年首次提出的压强公式 $p = \frac{1}{3} n m v^2$ 中就已经出现了单位体积的分子数 n 这个量。阿佛伽德罗关于同温同压下相同体积的所有气体分子数相同的假说无疑受到了当时物理学家们的欢迎，因为这使分子运动论大为简化，根据这个假说，单位体积的分子数 n 就不再依赖于气体分子的具体性质而成为一个普适常数。十九世纪五十年代随着能量守恒定律，特别是定量地确立热与机械功转换关系的热功当量的测定，分子运动论的思想已为广大物理学家所接受，于是对阿佛伽德罗常数，即标准条件下气体分子数的测定便提到日程上来了。对阿佛伽德罗常数的测定大体上可分三个阶段：(1) 根据分子运动论推算；(2) 初期实验测量；(3) 用现代方法测定。

第一阶段，根据分子运动论推算阿佛伽德罗常数。

确定阿佛伽德罗常数的最早尝试^[6] 出现在 1865 年，它是基于 1858 年克劳修斯提出的分子平均自由程公式（后经麦克斯韦修正）和麦克斯韦于 1859 年提出的气体内摩擦公式，这两个公式为

$$l = \frac{1}{\pi \sqrt{\frac{2}{n} \sigma^2}}, \quad (1)$$

$$\eta = 0.31 \rho l \bar{v}, \quad (2)$$

式中 l 是气体分子的平均自由程， n 为单位体积分子数， σ 为分子有效直径， ρ 为气体密度， η 为粘滞系数， \bar{v} 为分子的平均速度。

由(2)式可计算出分子的平均自由程，然后代入(1)式就可算出 $n\sigma^2$ 的值，这样只要能确定分子的有效直径便可以确定 n ，从而给出阿佛伽德罗常数 N 。然而在当时要确定 σ 是很困难的，只能根据假设的气体分子模型进行估算。当把气体分子当作弹性小球，并假定处于液态下

分子彼此紧密挤在一起时,可推出 N 值的下限,对氧来说,这个数值为 $N > 0.9 \times 10^{23}/\text{mol}$.

N 值的上限当时是根据克劳修斯和 Mosotti 提出的电介质理论估算的^[6], $N < 20 \times 10^{23}/\text{mol}$.

以上结果是很粗糙的,其原因是分子的体积缺乏有效的估计方法。1873年范德瓦耳斯方程提出后情况大为改观,在范德瓦耳斯方程

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (3)$$

中,修正量 b 可由实验测定,同时理论上推出它大约等于分子体积的四倍,即

$$\frac{1}{6} \pi n \sigma^3 = \frac{b}{4}. \quad (4)$$

结合(1)式就可得出 N 的确定值。对于氧和氮,当时得到的结果为 $N = 4.5 \times 10^{23}/\text{mol}$,这个数值和现代值已经比较接近了。本世纪初,对阿佛伽德罗常数的测定作过很大贡献的法国物理学家皮兰(Perrin)指出,如果用单原子气体分子(例如氩)进行同样计算,结果会更好些,因为它的分子更接近球形,他得到的结果为

$$N = 6.2 \times 10^{23}/\text{mol}.$$

从一个今天看来如此粗糙的分子模型(在克劳修斯平均自由程公式和范德瓦耳斯方程关于 b 的推导中,都假定分子是完全弹性的小球)竟能推算出这样漂亮的结果,真令人惊奇!我们不要忘记,当时甚至还没有一个直接的实验证据能够证明分子的存在,这里足以表现出前辈大师们的聪明才智。

第二阶段,初期实验测定阿佛伽德罗常数。

真正用实验来测定 N 值,应该说是从皮兰在1908年根据爱因斯坦的布朗运动理论所进行的观测开始的。爱因斯坦在《热的分子运动论所要求的静液中悬浮粒子的运动》^[7]一文中导出两个公式:(1)布朗粒子在液体中的扩散遵从下列规律

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta a}, \quad (5)$$

式中 D 为扩散系数, η 是液体的粘滞系数, a 是

悬浮粒子的半径, N 为阿佛伽德罗常数。

(2)布朗粒子在一任意时间 t 内沿某个给定方向的方均根位移 λ_x 与扩散系数 D 之间有下列关系:

$$\lambda_x = \sqrt{\bar{x}^2} = \sqrt{2Dt}. \quad (6)$$

爱因斯坦指出,上述两式可用来测定 N 值,“但愿有一位研究者能够立即成功地解决这里所提出的、对热理论关系重大的这个问题!”1908年,皮兰根据爱因斯坦所提供的方法,以高超的实验技巧观测了大量布朗粒子的运动,计算出 $N = 7.15 \times 10^{23}/\text{mol}$.

在这前后,皮兰和其他研究者还用了其它一些方法来测定 N ,其中主要有^[8]:

皮兰根据爱因斯坦在1905年发表的关于布朗运动的另一篇论文《关于布朗运动的理论》^[7]中提出的布朗粒子旋转运动的理论,得到的结果为 $N = 6.5 \times 10^{23}/\text{mol}$.

皮兰和他的学生们测量液体中悬浮粒子按高度的分布,得出 $N = 7.05 \times 10^{23}/\text{mol}$.

利用普朗克黑体辐射理论,得出 $N = 6.4 \times 10^{23}/\text{mol}$. 卢瑟福利用放射性方法得到 $N = 6.2 \times 10^{23}/\text{mol}$. Boltwood 和 Dewar 又分别用类似的方法得到 $N = 7.06 \times 10^{23}/\text{mol}$ 和 $7.1 \times 10^{23}/\text{mol}$ 这两个值。

第三阶段,测量阿佛伽德罗常数的现代方法。

1917年,美国物理学家密立根用油滴法测量电子电量,从而推得阿佛伽德罗常数。原理是这样的:根据电化当量的知识,可知 $F = Ne$, F 是法拉第常数,这一普适恒量当时已能根据电解定律和电化当量的定义精确给出,密立根根据测出的 e 值,结合 $F = Ne$ 式,得到的 N 值为 $(6.062 \pm 0.006) \times 10^{23}/\text{mol}$.

另一种能够比较精确地测定 N 值的方法是1928年瑞典物理学家贝克林(Erik Bäcklin)首先提出的,他利用已知波长的X射线通过晶体的衍射以测定晶格间距 d , d 由布拉格公式给出

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (7)$$

然后利用精确测量的晶体密度 ρ , 推出 N 值。 N 等于摩尔质量 M 与一个晶体分子质量 m 之比, 即

$$N = \frac{M}{m} = \frac{M}{\rho v}, \quad (8)$$

式中 v 为一晶体分子体积,

$$v = \frac{\phi d^3}{f}, \quad (9)$$

其中 ϕ 是几何因子, f 是单位晶胞的分子数, 将(9)式代入(8)式, 得

$$N = \frac{Mf}{\phi \rho d^3}. \quad (10)$$

贝克林最初测得 $N = (6.037 \pm 0.008) \times 10^{23}/\text{mol}$. 这个数值同密立根的测定值相比, 显然有明显的歧异。尽管从理论上来说, 贝克林的方法中所利用的各个量都可测得比较精确, 但当时普遍认为密立根用油滴法测得的电子电量其准确度之高也是无可怀疑的。然而, 几年之后人们指出了密立根油滴法的误差, 并找出了引起误差的原因, 进而引起了一系列常数的修正, 这在常数测定史上是很有意义的。

1929 年, 美国物理学家白尔济 (Raymond Thayer Birge, 1887—1980) 发表了题为《普通物理常数概然值》一文, 全面检讨和分析了物理常数的理论和实验工作, 第一次用最小二乘法对各个常数的实验值进行处理, 从而算出各个常数的概然值, 其中 $N = (6.064 \pm 0.006) \times 10^{23}/\text{mol}$, 这是当时的公认值^[9]。

1929 年以后, 不断有人对 N 进行了多次测定, 有的用油滴法, 有的用 X 射线法, 有的既用油滴法又用 X 射线法。在三十年代的十年中, 对同一常数的测定, 其次数之多是前所未有的。

1932 年, 日本的芝龟吉 (K. Shiba) 指出, 密立根油滴法的误差来源是由于所采用的气体粘滞系数不精确, 如改用较精确的数据, 则可得 $N = (6.019 \pm 0.002) \times 10^{23}/\text{mol}$, 这一数值基本上和用 X 射线法测定的 N 值一致了。由此, 引起了电子电量 e 、荷质比 e/m_e 及普朗克常数 h 等一系列常数值的变更。

1935 年, 美国比尔登 (Joyce Alvin Bear-

den) 用 X 射线法测得 $N = (6.0221 \pm 0.0005) \times 10^{23}/\text{mol}$. 在 1936 到 1940 的五年中, 七次用油滴法测出 N 的数值都在 6.013×10^{23} 和 6.027×10^{23} 之间。1940 年, 米勒 (P. H. Miller) 和居孟 (Jesse William Monroe Dumond, 1892—1976) 再用 X 射线法进行 N 的测定, 得

$$N = (6.026 \pm 0.002) \times 10^{23}/\text{mol},$$

至此, 两种方法所得的结果基本上一致了。

1941 年, 白尔济发表了《一个新的普通物理常数的数值表》, 对 1929 年的常数作了较大的修正, 他采用 X 射线法对方解石晶体 CaCO_3 进行衍射, 给出的 N 值为 $(6.0228 \pm 0.0011) \times 10^{23}/\text{mol}$. 后来 T. Batuecas 指出钙的原子量有 0.01 的误差, 他用金刚石代替方解石, 用 X 射线衍射法给出的 N 值为 $(6.0236 \pm 0.0007) \times 10^{23}/\text{mol}$.

在本世纪五十年代, N 值虽有一些变化, 但从测定方法上看, 在设备和技术上都没有多大进展。到了六十年代和七十年代, 这是基本物理常数测定史上一个深入发展的时期, 计量标准更精确了, 实验设备更先进了, 1973 年国际物理常数表中 N 的推荐值为 $(6.022045 \pm 0.000031) \times 10^{23}/\text{mol}$.

近十余年来, 人们在设备和技术上又作了改进, 准确度又有所提高, 但准确度提高一个数量级是比较困难的。然而国际的最新推荐值已经发表, $N = (6.0221367 \pm 0.0000036) \times 10^{23}/\text{mol}$, 不确定度为 0.59 ppm, 提高到精确测量的范围, 这是一次很大的进展。

人们为什么孜孜不倦地追求 N 值的高精度测定呢? 因为随着物理学的发展, 阿佛伽德罗常数的意义远远超过了它的原始涵义——一个克分子或克原子的体积内所含的分子数或原子数, 它体现着“物质的量”的量的规定性。因为物质的量是用摩尔 (mol) 为单位, 按照国际单位制基本单位的定义, “摩尔是一物系的物质的量, 该物系中所包含的结构粒子数与 0.012 kg 的碳-12 的原子数相等。”而 0.012 kg 的碳-12 所含的原子数正是 N .

N 还是一个联系宏观物理量和微观物理量

的基本常数。如法拉第常数 F 与电子电荷 e 的关系为

$$F = eN,$$

式中 F 是宏观量, e 是微观量, 从 $e \ll F$, 便是通过 N 实现的。此外, 还有

$$R = kN,$$

式中 R 是普适气体常数, 是一个宏观量, k 是玻耳兹曼常数, 是一个微观量, 它们之间又是由 N 联系起来的。

当我们对微观世界物理量进行实验研究时, 由于实验是在宏观世界里进行的, 因此不论有意还是无意, 都必须与阿佛伽德罗常数打交道。从宏观量的测定, 导出微观量时, 必须有个桥梁, N 正是起了这样的作用。阿佛伽德罗常数之大, 正说明了微观世界之小。

阿佛伽德罗分子学说发表距今已有 170 余年了, 在经历了五十年的冷落之后, 人们拂去了

历史的尘埃, 使它展现出夺目的光辉, 随着历史的发展, 人们将越来越深刻地体会到阿佛伽德罗分子学说和以阿佛伽德罗命名的常数 N 的科学意义和科学价值。

本文承蒙戴念祖、申先甲、郭奕玲、解俊民等同志提供资料并提出宝贵意见, 特此致谢。

- [1] Dict. of Sci. Biog., p. 343.
- [2] H. A. Boorse and L. Motz, The World of the Atom, New York, (1966).
- [3] J. R. 柏廷顿著, 化学简史, 商务印书馆, (1979).
- [4] Dict. of Sci. Biog., p. 344—346.
- [5] 中国科学院自然科学院史研究所化学发展简史编写组, 化学发展简史, 科学出版社, (1980).
- [6] M. J. Perrin, Brownian Movement and Molecular Reality, (1910), 15—18.
- [7] 许良英、范岱年编译, 爱因斯坦文集(第二卷), 商务印书馆, (1976).
- [8] M. J. Perrin, Brownian Movement and Molecular Reality, (1910).

《微弱信号检测》一书评介

陈一询

(中国科学院新疆物理研究所)

人类对自然界的探索越深入, 所需检测的信息就越微弱。所以在进入八十年代以后, 人们已经将微弱信号的检测技术作为科技工作者应该掌握的知识。但由于它发展得太快, 国内外还没有一本系统阐述它的参考书。1986 年中国教育电视台利用卫星播出陈佳圭研究员的“微弱信号检测”讲座, 受到各界的欢迎。他在此基础上修改编写成《微弱信号检测》一书, 并由中央广播电视台大学出版社出版。

全书共 258 页, 近 40 万字, 其中有图 300 余幅, 表 39 张, 图文并茂, 使我们在阅读时增加视觉联想和形象思维。这本书系统全面地阐述了这一领域的基本内容和国内外情况, 具有先进性、应用性和准确性。该书并非只抽象地讲述其检测理论, 因此它不但有助于科研、教学人员、研究生和大学生对此领域的熟悉和了解有

帮助, 还对使用微弱信号检测技术的实验工作者在确定方案、选择工具和了解使用技巧等方面都会有很大的帮助。

全书分六章。第一、二章概括地介绍了微弱信号检测的目的和意义, 应用领域和基本方法, 还介绍了有关噪声、传感器、低噪声前置放大器和屏蔽接地等基础知识。这两章的内容是作为入门的基本知识介绍给读者。

第三章详细地阐述了频域信号的相干检测技术, 包括相敏检波和锁相放大。系统地介绍了它们的性能、参数、使用和新进展。阅读本章可以了解微弱信号检测系统所共有的知识。作者囊括了国内外各种锁相放大器的结构、原理和方法, 有助于读者对其性能的了解和掌握, 并在使用中充分发挥其潜力。

第四章内容是时域信号的积累平均, 包括