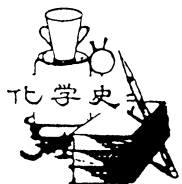


# 物理化学的奠基者——奥斯特瓦尔德



闫蒙钢 慈洁琳

(安徽师范大学化学与材料科学学院 安徽芜湖 241000)

**摘要** 奥斯特瓦尔德是物理化学的奠基者,为物理化学作出了卓越的贡献,因通过催化作用使氨氧化为硝酸并应用于工业生产而获得了1909年的诺贝尔化学奖。本文回顾了奥斯特瓦尔德的成长经历、科研态度和精神;并给出了对科学研究的启示。

**关键词** 奥斯特瓦尔德 物理化学 化学亲和性 化学动力学 催化作用

弗里德里希·威廉·奥斯特瓦尔德(Friedrich Wilhelm Ostwald, 1853—1932)是19世纪和20世纪之交伟大的科学家,是物理化学的奠基者,也是1909年诺贝尔化学奖的获得者(图1)。他除了在物理化学、催化、氨制硝酸、能量学、颜色学等科学领域作出开创性的贡献以外,还是一位名副其实的哲学家、科学史家、心理学家、艺术家、语言学家、作家,曾就科学哲学、科学方法论、文化、能源、公共教育、人道主义、战争与和平、国际主义等问题提出过一系列独到的见解和行动方案。他还是一位享有盛名的教师和勤于笔耕的编辑,一生撰写了45本著作、500篇科学论文和5000篇评论文章,并编辑了6种杂志。同文艺复兴时期多才多艺的达·芬奇(Leonardo da Vinci)一样,奥斯特瓦尔德是一位传奇式的天才<sup>[1]</sup>。



图1 奥斯特瓦尔德(1853—1932)

## 1 生平介绍

1853年9月2日,奥斯特瓦尔德出生于里加,双亲是德国移民的后裔。奥斯特瓦尔德的家境十分贫寒,但自幼多才多艺的他具有爱好绘画的天性以及制作器物的手艺,喜欢阅读书籍,对自然科学也很感兴趣。11岁的他虽然没有上过化学课,却能自制焰火和冲洗印照相底片。此时的奥斯特瓦尔德就像海绵一样在知识的海洋里自由地汲取着,并渴望着做一个纯粹的化学家<sup>[2]</sup>。

### 1.1 多帕特时期(1872—1881)

1872年1月,18岁的奥斯特瓦尔德进入多帕特(Dorpat)大学学习,这里有他梦寐以求的化学实验室和浩如烟海的化学文献。奥斯特瓦尔德凭借着极强的记忆力和自学能力,在施密特(Karl Schmidt)教授的指导下学习化学,在厄廷根(A. von Oettingen)教授的指导下攻读物理,进步很快。1875年1月,奥斯特瓦尔德获准大学毕业。在大学期间,奥斯特瓦尔德发表了论文《论水在化学上的质量作用》,这是奥斯特瓦尔德众多论著中的第一篇。

大学毕业以后,作为物理学教授厄廷根的助手,奥斯特瓦尔德开始在化学亲和力的研究上取得成就。所谓“化学亲和力”(chemical affinity)曾经是化学中的一个基本概念,是指元素彼此相结合的特性或发生在原子之间而引起化学变化的一种作用。化学亲和力概念后来演变为原子价和化学键。奥斯特瓦尔德对亲和力的研究表明,物理性质的定量值如体积、折射率等,可能与伴随化学变化的量的改变有关,从而提供了关于化学反应组分的相对亲和力的信息。奥斯特瓦尔德通过实验发现物理学方法在解决化学问题时具有独特的优点。

1876年底和1878年底,奥斯特瓦尔德分别以硕士论文《关于亲和力的体积化学研究》和博士论文

《体积化学和光化学研究》扩大了化学亲和力的研究范围,确定了大量的酸碱反应和其他复分解反应的折射率。他由此得到并证实了化学反应速率的值,使作为温度函数的均相反应与多相反应的分析得以实现,并把对化学亲和力的研究开始由定性向定量方向发展。1881年,奥斯特瓦尔德的老师施密特给里加工学院院长写了一封热情洋溢的推荐信,充分肯定了他的才干和成就。就这样,28岁的奥斯特瓦尔德接受了邀请,正式成为里加工学院的化学教授<sup>[3]</sup>。

## 1.2 里加时期(1882—1887)

1882年,奥斯特瓦尔德赴里加就任,开始了紧张的研究阶段,着手进行题为“化学动力学研究”的系列工作。他抛弃了在多帕特研究的静止或平衡的方法,而把注意力放在反应速度的测量上。这组论文的第一篇针对乙酰胺的酸催化的皂化作用和酯的水解作用研究了反应速度。在这一研究中,他用很简单的方法设计了一种有效的恒温器,这一世界著名的恒温器立即为许多实验室普遍采用。接着,他进行了蔗糖在各种酸存在时的转化率的实验,并估计出酸的亲和力的数据。

1886年6月,奥斯特瓦尔德看到了当时还名不见经传的瑞典年轻人阿伦尼乌斯(Svante Arrhenius, 1859—1927)的博士论文《关于电解的伽伐尼电导率的研究》,并于同年8月亲自到乌普拉萨去拜访这位比自己小6岁的年轻人。这次访问是他们毕生友谊和合作的开端,他们规划了一系列重大研究项目。

在里加工学院,奥斯特瓦尔德被证明是一位卓越的教师和出色的研究者。他在这里开创了两项使他闻名于世的事业:其一是出版《普通化学教程》,其二是筹办《物理化学杂志》。《普通化学教程》凝结了他多年的劳动和心血,可以毫不夸张地说,它创立了普通化学和物理化学,起到了知识源泉的作用,鼓舞了数百名年轻人在几年内聚集到奥斯特瓦尔德的旗帜之下。除此之外,奥斯特瓦尔德还清楚地认识到,一种专门杂志对于新学科的进一步发展是必不可少的。因此与范托夫联合创办了《物理化学杂志》,该杂志发表了许多最新研究成果,奥斯特瓦尔德还亲自动手为该杂志写了大量书评和科学论文的摘要。这一杂志成为莱比锡物理化学学派的喉舌,成为联系各国物理化学家的纽带<sup>[3]</sup>。

## 1.3 莱比锡时期(1887—1905)

1887年,奥斯特瓦尔德离开里加,到莱比锡大学任物理化学教授,开始了他学术生涯的黄金时代,并日渐显示了他强有力的组织才能,充分发挥了他的研究才智。他组建了先进的物理化学实验室,吸引了欧洲各地乃至美国的年轻研究者来工作。在他的领导下,莱比锡大学成为当时欧洲物理化学研究的一个中心。

### 1.3.1 化学热力学及动力学的研究

奥斯特瓦尔德以阿伦尼乌斯的电离理论、范托夫的溶液渗透理论以及热力学对溶液和化学平衡的应用为基础,在莱比锡迅速建立起著名的莱比锡物理化学学派。1888年,奥斯特瓦尔德又以他发现的稀释律对物理化学的进展作出了直接贡献。他针对250种酸证实了稀释律,得出了描述电导、电离度和离子浓度的关系式:

$$K_p = \frac{c(\text{K}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{KA})} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c_0$$

$K_p$ :在溶液极稀时近似为常数; $\alpha$ :电离度; $c(\text{A}^-)$ :阴离子浓度; $c(\text{K}^+)$ :阳离子浓度; $c_0$ :弱酸或弱碱的整体浓度; $c(\text{KA})$ :电离后电解质的浓度。

该定律的历史意义在于这是质量作用定律首次被用于弱有机酸和弱碱的稀溶液。1891年,奥斯特瓦尔德立足于离子平衡原理,提出了酸碱指示剂理论,这一理论现在还为一般分析化学教科书采用。之后他在《分析科学的科学基础》(1894)中,详细论述了以电离为基础的化学反应理论,这是一部使分析化学教学发生革命的著作。

### 1.3.2 溶液的依数性与结晶学的研究

在对溶液的物理化学研究方面,奥斯特瓦尔德遇到了难以控制稳定温度的问题,于是他邀请贝克曼

(Beckmann)作为助手设计了精确的温度测量设备(即后来所称的贝克曼温度计)和恒温槽,以便精确地研究稀溶液的依数性,并验证了拉乌尔定律;同时他还对范托夫当时提出的渗透压等概念进行了测量。他还使用精确的温度测量设备进行了大量的结晶学研究,将物理化学中的自由能概念引入对结晶过程的分析,提出了两个沿用至今的概念,一是奥斯特瓦尔德规则,即液体在结晶过程中,并不会直接生成最稳定的晶相,而是先生成最不稳定的晶相,然后随着温度的继续降低或时间的推移,逐步向更稳定的晶相转变,所以在晶体中会存在多种晶相共存的情况。另一个是奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald ripening),如图2所示,溶液中产生的较小的晶体微粒因曲率较大,能量较高,所以会逐渐溶解到周围的介质中,然后在较大的晶体微粒的表面重新析出,这将使较大的晶体微粒进一步增大。这一过程近年来被广泛应用于纳米粒子的制备中。

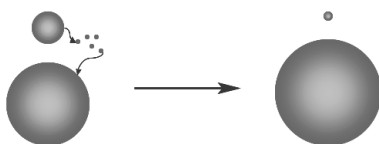


图2 奥斯特瓦尔德熟化的基本表示

### 1.3.3 催化作用的研究

奥斯特瓦尔德在19世纪最后10年所作出的创造性科学贡献是对催化作用进行了系统、定量的研究。早在1883年,他就研究过蔗糖和甲基乙酸盐被酸水解的速率。1890年,他报道了自催化现象,并将其定义为这样一个过程:“通过某些物质的存在,激发或加速这个过程,而这些物质却没有显示出进入化合物中。”他在1894年的报告中,对催化概念作了新的表述:“催化是通过外部物质的存在加速缓慢进行的化学过程。”他把催化作用比之为润滑油对机器的作用和鞭子对懒马的作用。他总结了许多实验结果,并根据热力学定律,提出了催化剂的另一个特点:在可逆反应中,催化剂仅能加速反应平衡的到达,而不能改变平衡常数。在这一时期,奥斯特瓦尔德还出版了《接触作用学说通史》(1898年),考察了催化作用的来龙去脉,并在1901年讲演《论催化作用》时对这个问题进行了更为清楚的表达。

奥斯特瓦尔德及其合作者关于催化课题的实验贡献是:处理了过饱和溶液的结晶过程(单相反应和多相反应)和酶的影响;通过催化的活性测量了酸的强度,提出了照相接触过程;把催化知识用于两个大规模的工业化学项目:①以加热的电丝束作催化剂,使氮气和氢气在高温下合成氨(1900年);②通过催化使氨氧化为硝酸,这个流程于1906年开始在工业中使用。正是由于“在催化作用与化学平衡和反应方面的工作,以及由氨制硝酸的方法”,奥斯特瓦尔德获得了1909年的诺贝尔化学奖<sup>[3]</sup>。

### 1.3.4 能量学的研究

1887年,在奥斯特瓦尔德初任莱比锡大学教授时,就发表了《能量与其转变》的演讲。当时他得出的结论是物理化学对能量的研究可以补充其他化学学科对物质的研究,能量和物质都是实体。直至1891年左右,他开始形成了他的“能量学”(energetics)概念,认为能量是唯一的真实存在,物质并不是能量的负载者,而只是能量的表现形式。奥斯特瓦尔德随即将这一理论推广到了化学领域,主张物质和原子、分子的概念都是多余的,各种现象能够用能量及其转化来满意地加以解释,这引起了其他科学家的强烈反对。直到1909年,他在《普通化学概论》第4版的序言中公开承认了自己反对原子论的错误。然而,反对原子假设的奥斯特瓦尔德却是较早以摩尔为单位来衡量物质的量的科学家,他在1900年左右定义当物质的质量等于其相对分子质量时该物质为1摩尔;而后又定义当某气体在标准状况下的体积为22.4L时,该气体的量为1摩尔<sup>[1]</sup>。

## 2 对科学研究的启示

(1) 大胆设疑,乐于创新。

设疑是科学研究的始端。奥斯特瓦尔德认为,要在科学研究中有所发现,必须积极主动地提出疑问。强烈的好奇心是他在科研中产生疑问的源泉。在幼年时,奥斯特瓦尔德就对制作焰火很感兴趣,但到底怎么制作?能不能用身边的物质取代实验室的仪器制作焰火?这些疑问强烈地吸引着他,小奥斯特瓦尔德就在无人指导的情况下自己摸索,大胆创造。他的父母也很支持他,母亲把厨房的研钵、筛子、器皿等借给他用,父亲则在地下室专门为他腾出一间小屋用作实验室。当他点燃五彩缤纷的焰火时,也点燃了他内心对化学的热爱,探寻科学道路之门也由此打开。在他之后的实验工作和理论分析中,奥斯特瓦尔德不断地产生疑问,这些疑问就像强大的磁场吸引着他,使他深陷其中。“科学始于问题”,纵观科学界的伟大发明创造,都来自于科学家的大胆设疑和钻研创造。科学需要提出疑问,需要大胆探索,更需要有乐于创新的精神。

### (2) 广泛涉猎,深入钻研。

奥斯特瓦尔德从小就有着广泛的兴趣爱好,强烈的好奇心以及对自然和生活的热情使其成为一名纯粹的化学家,在探寻物理化学的道路上一步步前进。他先从热化学入手,又先后用体积度、光学和电学手段研究了体积化学、光化学和电化学,在化学亲和力这一课题上做出了举世公认的贡献。在莱比锡,他又转向催化问题的研究,这是他获得诺贝尔奖的重要成就之一。除了热爱化学,他对哲学和颜色学也有浓厚的兴趣并取得了显著的成就。他一生编辑出版了许多杂志和著作。他既是教师、编辑和作家,又是科学家(物理化学、心理学、颜色学等)、哲学家、科学史家、语言学家。科学是没有界限的,旺盛的精力以及对自然科学的浓厚兴趣使其不断勇攀科学的高峰。广泛涉猎不同领域给予他新观念、新思想和足够的知识储备,成为创造新理论的基础<sup>[4]</sup>。正是由于对科学的浓厚兴趣加上锲而不舍的潜心钻研,使奥斯特瓦尔德能不断攻破科学的重重难关。科学的道路没有捷径,有的只是辛勤劳动和汗水。

### (3) 虚心为人,诚实科研。

作为里加工学院的化学教授,在遇上当时还名不见经传的阿伦尼乌斯的时候,奥斯特瓦尔德没有歧视和偏见,他专心地阅读了阿伦尼乌斯的博士论文。虽然像许多化学家一样,奥斯特瓦尔德的第一个印象是:阿伦尼乌斯关于电解质导电的概念纯粹是胡说八道。但进一步的研究使他相信,阿伦尼乌斯创造出了一种简单的测量酸碱中和力的方法。于是他发挥了自己的实验天赋,对早先作为样品的33种有机酸进行了测量。他发现相应的电导率的确很近似地与原先确定的亲和力系数成正比,用阿伦尼乌斯的方法所确定的电离度是同一酸的亲和力性质的量度。他专门去拜访了比自己小6岁的阿伦尼乌斯,并与阿伦尼乌斯保持了终生的友谊与合作。奥斯特瓦尔德对科学的爱是宽博的、包容的,他关注那些对科学前进起助动作用的人和事,并能虚心请教和交流,然后再诚实践行,大胆而小心地论证。因为他坚信,只有通过实验验证的结论才是科学的。

奥斯特瓦尔德既是科学的伟人,又是平凡的化学家,他的一生是丰富的、充实的、成功的,在为物理化学发展做出贡献的同时也激励着后来者如他一般在科学的道路上奋进。

## 参 考 文 献

- [1] 李醒民. 自然辩证法通讯,1988,10(3):57
- [2] 山岗望. 化学史传——化学史与化学家传. 廖正衡,陈耀亭,赵世良译. 北京:商务印书馆,1995
- [3] 盛根玉. 化学教学,2011(8):73
- [4] 李醒民. 科学导报,1994(1):17