

玻璃化转变的热力学理论错在哪里？

胡文兵

(南京大学化学化工学院高分子科学与工程系, 南京 210093)

摘要:现行国内高分子物理学教科书上都介绍玻璃化转变的热力学理论,其把玻璃化转变描述成为一个二级相转变。但是现在人们已经普遍接受玻璃化转变的本质是一个动力学过程的观点。我们通过讨论玻璃化转变热力学理论的来历,试图弄清这一理论到底错在哪里。首先,该理论所基于的 Kauzmann 佯谬可能不是一个真正的佯谬;其次,半柔顺链高分子溶液的经典格子统计理论结果中所谓的熵灾难可能是出于对构型熵的错误理解所致。因此,把以上二者联系起来构成玻璃化转变热力学理论的基本假定就从根本上来说是不可靠的。

关键词:玻璃化转变;统计热力学;格子统计

引言

目前人们已经普遍承认玻璃化转变的本质是一种动力学行为,然而,玻璃化转变的微观原理仍然是凝聚态物理学中尚未得到很好解决的基本问题之一。已经自成体系的自由体积理论也只是为玻璃化转变提供了一个直观的现象学上的描述。从表面上看,发生玻璃化转变时物质的热力学状态参量的变化往往表现出类似于一个 Ehrenfest 所定义的热力学二级相转变的特点。高分子材料由于其链序列不规整或链比较不柔顺,结晶行为可以有效地被抑制,使得其玻璃化转变在很慢的升降温速率下也能反复出现,从而很容易给人造成一种存在潜在的可逆热力学相转变的印象。在国内现行的高分子物理学教材中普遍都介绍了高分子玻璃化转变的统计热力学理论。我们常常说统计热力学是连接微观和宏观之间的桥梁,该理论照理应当为我们理解玻璃化转变的微观原理指明方向。但是,近年来学术界有关玻璃化转变的研究论文已经越来越少地提及玻璃化转变的热力学理论。那么,这一理论到底错在哪儿,以至于逐渐失去人们的关注呢?这里,笔者根据个人的理解来进行初步的探讨,以期抛砖引玉,吸引更多更深入的讨论,以便我们在教学实践中给学生以必要的正确引导,使其更好地把握玻璃化转变的本质。

1 Kauzmann 佯谬

热力学理论认为在低温区存在一个真正意义上的热力学转变,而通常人们在实验中所观察到的只是其动力学表现。这一观点主要是基于 1948 年 Kauzmann 提出的一个佯谬(paradox)^[1]。

当我们看体系的恒压热容 C_p 随温度 T 变化时,因为在恒压平衡态中,体系的焓变 $dH = Tds$,于是 $C_p = dH/dT = Tds/dT$,体系的熵变

$$S = \int \frac{C_p}{T} dT, \quad (1)$$

这样,在高温区发生熔融转变之前,过冷液体与晶体的熵差

$$S_{l-c} = S_l - S_c = S_m + \int_{T_m}^T \frac{C_p(l) - C_p(c)}{T} dT, \quad (2)$$

我们知道在平衡熔点下 T_m 处熔化熵 $S_m > 0$ 。随着温度 T 从平衡熔点 T_m 开始往下降,公式 2 右侧的积分项从 0 开始趋向 $-S_m$,积分值如图 1 左侧部分的阴影面积所示,直至其抵消熔化熵,使 $S_{l-c} = 0$ 。此时,温度有可能尚未达到零,定义此温度点为 T_s ,如图 1 右侧部分所示。显然,在 T_s 温度以下体系

作者简介:胡文兵(1966-),男,浙江绍兴人,教授,博导,近年来主要从事高分子凝聚态物理特别是有关高分子结晶的理论和分子模拟研究。E-mail: wbhu@nju.edu.cn

的液态不可能比晶态更有序,这违反了热力学第三定律,所以 Kauzmann 认为在到达 T_s 之前应该存在一个热力学平衡相转变例如结晶转变来避免这一荒谬结果的出现,但是结晶成核在低温区受到了分子活动能垒的限制。

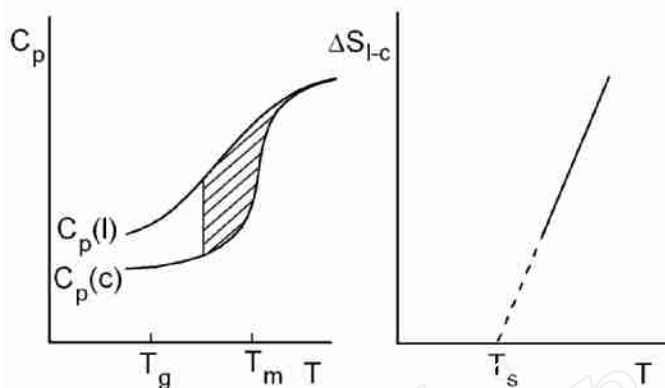


图 1 物质体系的恒压热容(左)和过冷液体与晶体之间的熵差(右)随温度变化示意图

Figure 1 Depiction of the heat capacity (left) and the entropy difference between the supercooled liquid and the crystal(right) changing with the temperature

然而,所谓佯谬是指那些听起来荒唐但实际上却是真实的现象。这里, T_s 的出现其实只是一个线性外推的结果,很可能并不是一个真实的现象。过冷液体与晶体的熵差在高温区表现出较强的温度依赖性,但这并不代表低温区也应当是这样,也就是说该线性外推并没有可靠的物理背景支持。很可能在低温区该曲线的温度依赖性逐渐变小,以非线性的方式逐步趋向零温度点。所以, Kauzmann 所讨论的情景能否成为一个真正的佯谬还有待商榷。

2 半柔顺高分子溶液格子理论的“熵灾难”

Flory^[2]于 1956 年突破高分子溶液经典格子统计理论关于链柔顺性的假定,在推导溶液混合熵时,考虑第 $j+1$ 条链从第三个链单元开始,每个链单元的可能位置数由原来的配位格子数减去 1(即 $q-1$) 进一步分解为构象配分函数 $Z_c = 1 + (q-2) \exp[-E_c/(kT)]$ 。这里, Flory 把代表链的非柔顺性的能量参数 E_c (可以直观地看作是格子空间中反式与旁式构象势能之差)引入格子链模型中, k 是玻尔兹曼系数。当新的链单元放入格子空间后与前两个链单元排成一条直线成反式构象时,此微构象与格子统计的初始有序基态保持一致,势能不发生变化;当其放入到其它 $q-2$ 个旁式构象位置时,每个位置都带来势能升高 E_c ,按照玻尔兹曼分布几率,我们可以写出以上的构象配分函数。与国内现行高分子物理学教科书中所介绍的有关 Flory-Huggins 方程同样的推导步骤可以得到包含 N_2 条长度为 r 的半柔顺高分子链的本体近似混合熵

$$F_{dis} = kN_2 \ln \left[\frac{r q Z_c^{r-2}}{2 e^{r-1}} \right] \quad (3)$$

由于这里面包含了构象势能和构象配分函数,实际上公式 3 代表的已经不再是统计意义上的熵,而是本体高分子无序态的自由能。但是当时 Flory 沿用了传统的习惯仍然称其为构型熵(configurational entropy)。随着温度 T 的下降,公式 3 会出现 $F_{dis} < 0$ 的结果,这在当时由于其被错误地理解为构象熵而被称之为熵灾难(entropy catastrophe)。Flory 则反对熵灾难之说,明确地指出当 $F_{dis} = 0$ 时,体系会出现由链的非柔顺性所驱动结晶平衡相转变^[3]。当然,要对应真实的结晶平衡相转变,我们还需要进一步考虑分子间相互作用的驱动力贡献^[4]。

3 Gibbs-DiMarzio 统计热力学理论

Gibbs^[5]敏感地意识到上面所提到的熵灾难可能正好对应于 Kauzmann 佯谬所考虑的情景,于是提出

在 $F_{dis} = 0$ 时,可定义转变点 T_2 ,当 $T < T_2$ 时, $F_{dis} = 0$,高分子体系以 T_2 时的无序状态被冻结下来。Gibbs 和 DiMarzio 随后采用更精确但是更复杂的 Huggins 推导步骤来近似求出 T_2 ,并且证明在 T_2 时体系的构型熵连续而 C_p 不连续,表现为一个典型的二级热力学相转变^[6]。Huggins 对溶液混合熵的推导步骤考虑了先后连续找到两个近邻空格的几率,而 Flory 的推导只考虑找到一个近邻空格的几率。虽然他们的推导可以得到最终一致的结果,但是 Flory 的推导要相对简单直观得多,所以其现在已经被大多数高分子物理学教科书所采纳。作者不知道 Gibbs 和 DiMarzio 当时为什么采用复杂而并不直观的 Huggins 推导重新计算一遍构型熵,而非直接地继承 Flory 推导的理论结果。

由经验的 WLF 方程可知,对大多数高分子而言,当 $T = T_g - 51.6\text{K}$ 时,体系的粘度。1965 年 Adam 和 Gibbs 进一步证明^[7], $T_g - T_2 = 55 \pm 10\%$,与 WLF 方程一致,由此说明在玻璃化转变的动力学表观温度之下约 50K,可能存在一个潜在的热力学二级相转变。

4 热力学理论的错误假设

从以上介绍的关于玻璃化转变热力学理论的来历中可以看出,该理论的基本假设存在根本性的问题。首先,Kauzmann 佯谬可能不是一个真实的现象;其次,理论计算所谓的构型熵实际上是一个自由能。熵在统计意义上不能小于零,所以有熵灾难之说,但是自由能是参照初始时完全有序的基态进行统计计算的结果,完全可以小于零。正如 Flory 本人所指出的^[3],经典的格子统计理论计算假定体系在空间中完全无规分布,以便可以对体系进行平均化处理,而 $F_{dis} = 0$ 意味着只有一种排布法,显然失去了平均化统计的前提。此时只能意味着无序态失去热力学稳定性,有回归完全有序的倾向,而不会以某种无序态冻结稳定下来。因此,以 Gibbs 等为代表的关于玻璃化转变的热力学理论在基本假定上存在不可靠之处,使其最终成为不结果实的智慧之花。

就像历史上所存在过的大多数理论那样,玻璃化转变的热力学理论也有其积极的意义。该理论率先把微观的分子能量参数,如链的构象势能差和链的内聚能密度以及分子结构参数,如分子量、交联度、共聚组成和增塑剂浓度等,与玻璃化转变温度联系起来,为我们寻找彼此之间的半定量经验关系提供了理论指导,从而有力地促进了人们对玻璃化转变广泛而深入的理论和实验探索。

参考文献:

- [1] Kauzmann W. Chem Rev, 1948, 43: 219.
- [2] Flory P.J. Proc Royal Soc (London), 1956, A234: 60.
- [3] Flory P.J. Proc Natl Acad Sci, 1982, 79: 4510.
- [4] Hu W.B., Frenkel D. Adv Polym Sci, 2005, 191: 1.
- [5] Gibbs J.H. J Chem Phys, 1956, 25: 185.
- [6] Gibbs J.H., DiMarzio E.A. J Chem Phys, 1958, 28: 373.
- [7] Adam G., Gibbs J.H. J Chem Phys, 1965, 43: 139.

What 's Wrong in the Thermodynamic Theory of Glass Transition ?

HU Wen-bing

(*Department of Polymer Science and Engineering ,School of Chemistry and Chemical Engineering ,
Nanjing University ,Nanjing 210093 ,China*)

Abstract :Current textbooks of polymer physics commonly introduce the thermodynamic theory of glass transition , which describes the glass transition as a second-order phase transition. However ,people have generally accepted the point of view that the nature of glass transition is a kinetic process. We discussed the origin of the thermodynamic theory of glass transition and tried to figure out the false assumptions employed in this theory. First ,we pointed out that the famous Kauzmann paradox may not be a real paradox. Second ,we told the reader that the so-called entropy catastrophe in the result of Flory's lattice statistics of semiflexible polymer solutions may rest on a misinterpretation of the configurational entropy ,and the latter actually means free energy. Therefore ,combining the above paradox with the above catastrophe into the basic assumptions of the thermodynamic theory of glass transition may lead to an illusive result.

Key words :Glass transition ; Statistical Thermodynamics ; Lattice Statistics