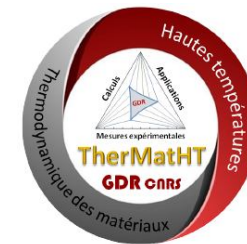


Comparaison de 2 approches de Thermodynamique des Processus Irréversibles (TPI) pour décrire la transition vitreuse

Pierre Benigni

Atelier « Thermodynamique des verres »

Atelier commun



Marcoule, 11 octobre 2019



Contexte : controverse sur le calcul théorique du rapport Prigogine-Defay par une approche TPI de la transition vitreuse à un paramètre d'ordre

- **Schmelzer et al.**

- Möller, J., Gutzow, I., & Schmelzer, J. W. P. (2006). Freezing-in and production of entropy in vitrification. *Journal of Chemical Physics*, 125(9). <https://doi.org/10.1063/1.2346673>
 - *Modèle présenté lors du 1^{er} atelier de thermodynamique des verres, Marseille 2016*
- Tropin, T. V, Schmelzer, J. W. P., Gutzow, I., & Schick, C. (2012). **On the theoretical determination of the Prigogine-Defay ratio in glass transition.** *The Journal of Chemical Physics*, 136(12), 124502. <https://doi.org/10.1063/1.3694531>

- **Garden et al.**

- Garden, J. L., Guillou, H., Richard, J., & Wondraczek, L. (2012). Affinity and its derivatives in the glass transition process. *Journal of Chemical Physics*, 137(2), 4–6. <https://doi.org/10.1063/1.4733333>
- Garden, J., Guillou, H., Richard, J., & Wondraczek, L. (2012). Non-equilibrium configurational Prigogine–Defay ratio. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 37(2), 143–177. <https://doi.org/10.1515/jnetdy-2011-0036>

- **Commentaire et réponse**

- Garden, J.-L., Guillou, H., & Richard, J. (2013). **Comment** on “On the theoretical determination of the Prigogine-Defay ratio in glass transition” [*J. Chem. Phys.* 136, 124502 (2012)]. *The Journal of Chemical Physics*, 138(6), 067101. <https://doi.org/10.1063/1.4790648>
- Schmelzer, J. W. P. (2013). **Response** to “Comment on ‘On the theoretical determination of the Prigogine-Defay ratio in glass transition’” [*J. Chem. Phys.* 138, 067101 (2012)]. *The Journal of Chemical Physics*, 138(6), 067102. <https://doi.org/10.1063/1.4790649>

Sujet de la controverse

- Rapport Defay-Prigogine : $\Pi^{conf} = \frac{1}{VT} \frac{C_p^{conf} \kappa_T^{conf}}{(\alpha_p^{conf})^2}$

- Selon Schmelzer et al.

- 2 expressions peuvent être utilisées pour calculer Π :

$$\Pi = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T}}{A + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T}} \qquad \Pi(T_g) = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T} \left(\frac{\partial \xi_e}{\partial p}\right)_T}{T \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial \xi_e}{\partial T}\right)_p}$$

- Et il serait possible d'obtenir des valeurs $\Pi > 1$ même avec un modèle comportant un seul paramètre d'ordre ξ

- Selon Garden et al.

$$\Pi = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} + \left(\frac{dA}{dp}\right)_T \right]}{\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} \left[A + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T} - T \left(\frac{dA}{dT}\right)_p \right]}$$

- Ils montrent que $\Pi(T_g) = 1$
- Corrigent aussi l'expression analytique de la température fictive

$$T_f = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,A} = T - A \left(\frac{\partial \xi}{\partial S}\right)_{p,A}$$

Objectif et plan de la présentation

- Objectif(s)
 - Mieux évaluer l'applicabilité de ce type de modèle TPI à un verre réel
 - Identifier les différences entre les 2 approches
 - en termes de lois physiques et/ou d'expressions analytiques utilisées
 - Comment le paramétrer ?
- Plan
 - Généralités sur un modèle TPI à un paramètre d'ordre
 - Modèle thermodynamique du liquide
 - Loi d'évolution temporelle du paramètre d'ordre
 - Modèle cinétique de relaxation
 - Conclusions

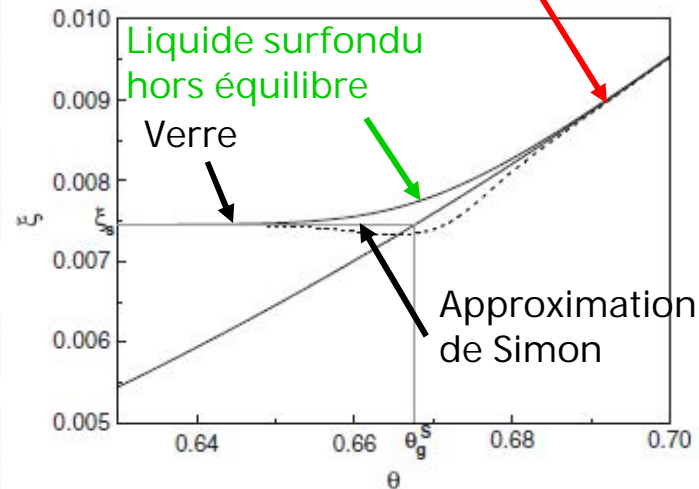


Généralités sur un modèle TPI à un paramètre d'ordre

Objectif et principe du modèle

- Objectif : décrire l'évolution de la part configurationnelle des grandeurs thermodynamiques pendant la transition vitreuse

Liquide surfondu en équilibre métastable

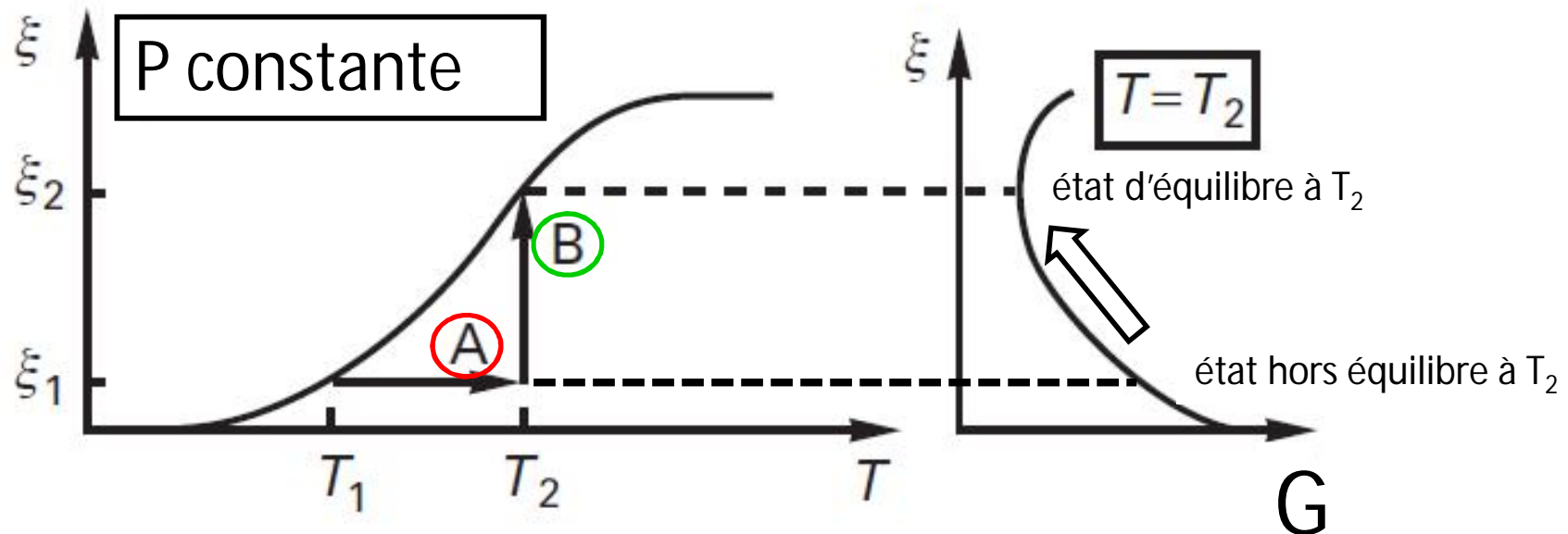


- Introduction d'un **paramètre d'ordre structural unique (noté ξ)**, variable interne pour décrire la configuration du liquide qu'il soit en **équilibre stable** à $T > T_m$ ou en **équilibre métastable** voire **hors équilibre** à $T < T_m$
 - ξ = fraction de volume libre et $0 \leq \xi \leq 1$
 - $\xi = 0 \rightarrow$ liquide compact
 - $\xi = 1 \rightarrow$ désordre maximum possible (gaz parfait)
- Intervalle de température d'intérêt
 - $T_0 = 0,5 T_m < T < T_m$
 - Typiquement $0,005 \leq \xi \leq 0,05$
- **Modèle thermodynamique du liquide** de type « trous sur réseau » qui permet d'exprimer la dépendance, **à l'équilibre**, des fonctions thermodynamiques de configuration en fonction du paramètre d'ordre
- Pour décrire **l'écart à l'équilibre** du liquide :
 - Application de la **Thermodynamique des processus irréversibles** : introduction de l'**affinité chimique** et de la **loi d'évolution du paramètre d'ordre** en fonction d'un **temps de relaxation**
 - Utilisation d'un **modèle cinétique de relaxation** du liquide, par exemple de type **VFT**

Evolution du paramètre d'ordre lors d'un changement rapide de T

Valeur d'équilibre du paramètre d'ordre

Evolution hors équilibre de ξ pour minimiser G (ou annuler A)



A = changement rapide de température de T_1 à T_2

B = approche graduelle de l'équilibre à T_2

(Adapté de Hillert 2007)

Fonctions thermodynamiques de configuration

- En système fermé, à nombre de moles constant, toute fonction thermodynamique Φ ($= G, H, S...$) est une fonction des 3 variables T, p et ξ :

$$\Phi = \Phi(T, p, \xi)$$

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}\right)_{T, p} d\xi$$

- Exemple : capacité thermique à $p =$ constante

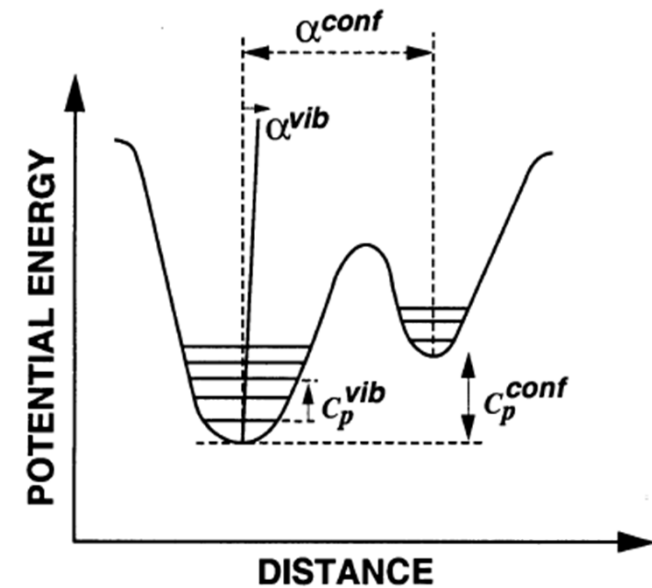
$$dH = dQ = C_p dT = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, p} d\xi$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, \xi} + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, p} \left(\frac{d\xi}{dT}\right)_p$$


Vibration

Configuration

$$C_p = C_p^{vib} + C_p^{conf}$$



(D'après Richet et Neuville 1992)



Modèle thermodynamique du liquide

Volume du liquide et paramètre d'ordre

- Modèle simple de liquide de type « trous sur réseau » (« lattice-hole » ou « lattice-gas » model)

N_0 = nombre de sites inoccupés par mole de liquide

N_A = nombre de particules de liquide par mole de liquide

$v_0(\mathbf{p}, T)$ = volume d'un site occupé ou inoccupé

- Nombre de sites par mole de liquide : $N_A + N_0$
- Le volume molaire du liquide s'écrit alors : $V(\mathbf{p}, T, \xi) = (N_A + N_0)v_0(\mathbf{p}, T)$
- On définit un **paramètre d'ordre structural** ξ est compris entre 0 et 1 qui représente la fraction de volume libre :
 - 0, ordre parfait (liquide de compacité maximale sans trous)
 - 1, désordre parfait (gaz parfait)

$$\xi = \frac{N_0}{N_A + N_0}$$

- Le volume du liquide se réécrit alors : $V(\mathbf{p}, T, \xi) = N_A v_0(\mathbf{p}, T) \frac{1}{1 - \xi}$
- Le volume d'excès du liquide avec trous par rapport au liquide sans trous, appelé aussi **volume de configuration**, vaut par définition :

$$V^{conf}(\mathbf{p}, T, \xi) = N_0 v_0(\mathbf{p}, T) = N_A v_0(\mathbf{p}, T) \frac{\xi}{1 - \xi}$$

- Avec la notation : $V_0 = N_A v_0$

$$V^{conf} = V_0 \frac{\xi}{1 - \xi}$$

Entropie et énergie interne du liquide

- L'entropie de configuration est obtenue comme l'entropie de mélange idéale entre les trous et les particules, atomes ou molécules, constituant le liquide

$$S^{conf} = -R \left((1-\xi) \ln (1-\xi) + \xi \ln \xi \right)$$

- **L'entropie de configuration** rapportée à une mole de particules s'écrit alors :

$$S^{conf} = -R \left(\ln (1-\xi) + \frac{\xi}{1-\xi} \ln \xi \right)$$

- Le nombre de plus proches voisins ou coordinence est noté z
- La probabilité de trouver un trou autour d'un atome donné vaut : $z \xi$
- Si l'énergie d'une paire A-A est notée : E_{AA}

- Et avec la notation :

$$\Delta E_0 = \frac{1}{2} E_{AA} z N_A$$

- **L'énergie interne de configuration** liée à l'introduction de trous s'écrit dans cette approximation de champ moyen :

$$U^{conf} = \frac{1}{2} E_{AA} z N_A \xi = \Delta E_0 \xi$$

Enthalpie libre du liquide

- Par définition : $G^{conf} = U^{conf} + p V^{conf} - T S^{conf} = H^{conf} - T S^{conf}$
- Soit en fonction du paramètre d'ordre :

$$G^{conf} = \Delta E_0 \xi + p V_0 \frac{\xi}{1-\xi} + RT \left(\ln(1-\xi) + \frac{\xi}{1-\xi} \ln \xi \right)$$

- Toutes les autres fonctions de configuration (C_p, \dots) du liquide peuvent être facilement établies à partir de l'expression de G en utilisant les relations thermodynamiques classiques
- La condition d'équilibre thermodynamique s'écrit :

$$\left(\frac{\partial G^{conf}}{\partial \xi} \right)_{T, p} = 0 \quad \xi_e = \exp \left(- \frac{\Delta E_0 (1 - \xi_e)^2 + p V_0}{RT} \right)$$

- Pour des valeurs imposées des variables externes (p, T)
- Et connaissant les paramètres physiques du modèle ΔE_0 et V_0
- La résolution numérique de cette équation permet de calculer la valeur ξ_e

Paramétrage du modèle – Schmelzer et al.

- Aux températures inférieures à la température de fusion, la fraction de trous est faible : $\xi \ll 1$
- La contribution enthalpique à G est simplifiée sous la forme :

$$H^{conf} = \Delta E_0 \xi + pV_0 \frac{\xi}{1-\xi} \approx \Delta E_0 \xi + pV_0 \xi$$

- Avec la notation : $\Delta H_0 = \Delta E_0 + pV_0$

- G s'écrit alors : $G^{conf} = \Delta H_0 \xi + RT \left(\ln(1-\xi) + \frac{\xi}{1-\xi} \ln \xi \right)$

- La condition d'équilibre se simplifie sous la forme : $\xi_e = \exp\left(-\frac{\Delta H_0(1-\xi_e)^2}{RT}\right)$

- A pression fixée, cette simplification du modèle ne comporte plus qu'un seul paramètre physique, il suffit donc d'une seule équation pour le paramétrer
- A la solidification, la plupart des corps purs se contractent et l'ordre de grandeur de la contraction observée expérimentalement est de quelques %
- Schmelzer et al. ont utilisé la valeur typique $\xi_e(T_m) \approx 0.05$ pour un corps pur susceptible de vitrifier
 - cette valeur sert aussi de condition initiale pour le calcul de transition vitreuse en fonction de T(t)

Paramétrage du modèle – Garden et al.

- Application à une substance réelle, l'**ortho-terphényle** $C_{18}H_{14}$
 - C'est un liquide fragile dont la transition vitreuse a été très étudiée expérimentalement en fonction de la température et aussi de la pression
- **Il faut déterminer 3 inconnues**
 - $\xi_e(T_m)$, la fraction de trous à la température de fusion (condition initiale)
 - Les 2 paramètres physiques ΔE_0 et V_0 du modèle

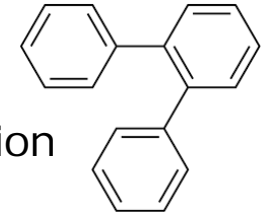


TABLE I. Characteristic of *o*-terphenyl melting and corresponding parameters used in the lattice-hole model.

p (MPa)	0.1	39.2	78.5
T_m (K)	329.352	343.4	356.8
ΔS_m (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	52.195	51.61	50.87
V_l (cm ³ mol ⁻¹)	218.50	215.87	213.51
V_c (cm ³ mol ⁻¹)	199.13	197.83	196.61
ΔV_m (cm ³ mol ⁻¹)	19.38	18.03	16.90
$\xi_{eq}(T_m)$	0.09279	0.087209	0.082433
V_0 (cm ³ mol ⁻¹)	7.34	7.08	6.89
ΔE_0 (J mol ⁻¹)	7908.9	8081.3	8252.3

- De manière surprenante : $V_0 \ll V_c, V_l$
- En contradiction manifeste avec l'expression du volume du liquide :

$$V(p, T, \xi) = V_0(p) \frac{1}{1 - \xi}$$

Calcul de $\xi_e(T_m)$

- Les auteurs ont utilisé la formule :
$$\xi_e(T_m) = \frac{V_l(T_m) - V_c(T_m)}{\left(\frac{V_l(T_m) + V_c(T_m)}{2}\right)}$$
 - Soit pour $p = 0,1 \text{ Mpa}$ $\implies \xi_e(T_m) \approx 0,0928$
- Un choix plus logique aurait été, en assimilant le volume du liquide sans trou à celui du cristal à la température de fusion :

$$\xi_e(T_m) = \frac{V_l(T_m) - V_c(T_m)}{V_l(T_m)} \implies \xi_e(T_m) \approx 0.0887$$

- Dans tous les cas, la fraction de trous est de l'ordre de 9% à T_m

Calculs de V_0 et ΔE_0

- **Calcul de V_0**

- Forme classique de la relation de Clausius-Clapeyron, le long d'une ligne d'équilibre entre deux phases 1 et 2 dans le plan (p, T) :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H}{T \Delta_{1 \rightarrow 2} V} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} S}{\Delta_{1 \rightarrow 2} V}$$

- Relation de Clausius-Clapeyron en fonction d'un paramètre d'ordre (Prigogine et Defay 1954, page 192) :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(\partial H^{conf} / \partial \xi)_{T,p}}{T (\partial V^{conf} / \partial \xi)_{T,p}} = \frac{(\partial S^{conf} / \partial \xi)_{T,p}}{(\partial V^{conf} / \partial \xi)_{T,p}}$$

- En injectant les expressions de S^{conf} et V^{conf} :

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{R \ln(\xi_e(T, p))}{V_0} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} S}{\Delta_{1 \rightarrow 2} V}$$

- A partir de cette relation, **les auteurs ont calculé V_0 en appliquant la relation de Clausius-Clapeyron ci-dessus à l'équilibre cristal/liquide** au point de fusion soit à $(T_m = 329 \text{ K}, p_m = 0,1 \text{ MPa})$ obtenant :

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{R \ln(\xi_e(T_m, p_m))}{V_0} = \frac{\Delta_m S}{\Delta_m V}$$

- **Calcul de ΔE_0**

- explicite à partir de la condition d'équilibre à $(T_m, p_m = 0,1 \text{ MPa})$ réécrite sous la forme :

$$\Delta E_0 = - \frac{RT_m \ln \xi_e(T_m, p_m) + p_m V_0}{(1 - \xi_e(T_m, p_m))^2}$$

Analyse de l'équation d'état du liquide

- La condition d'équilibre s'écrit aussi : $-\ln \xi_e = \frac{\Delta E_0(1-\xi_e)^2 + pV_0}{RT}$
- Comportement à la limite : $\lim_{\xi_e \rightarrow 1} (-\ln \xi_e) = 1 - \xi_e = \xi_{A,e} \approx \frac{pV_0}{RT}$
 - Pour une fraction de trous proche de 1, on retrouve l'équation d'état du gaz parfait
- **Le modèle de trous sur réseau décrit un équilibre liquide/gaz et pas un équilibre cristal/liquide**
- Forme adimensionnalisée de la condition d'équilibre :

$$\xi_e = \exp\left(-\frac{(1-\xi_e)^2 + \frac{pV_0}{\Delta E_0}}{\frac{RT}{\Delta E_0}}\right)$$

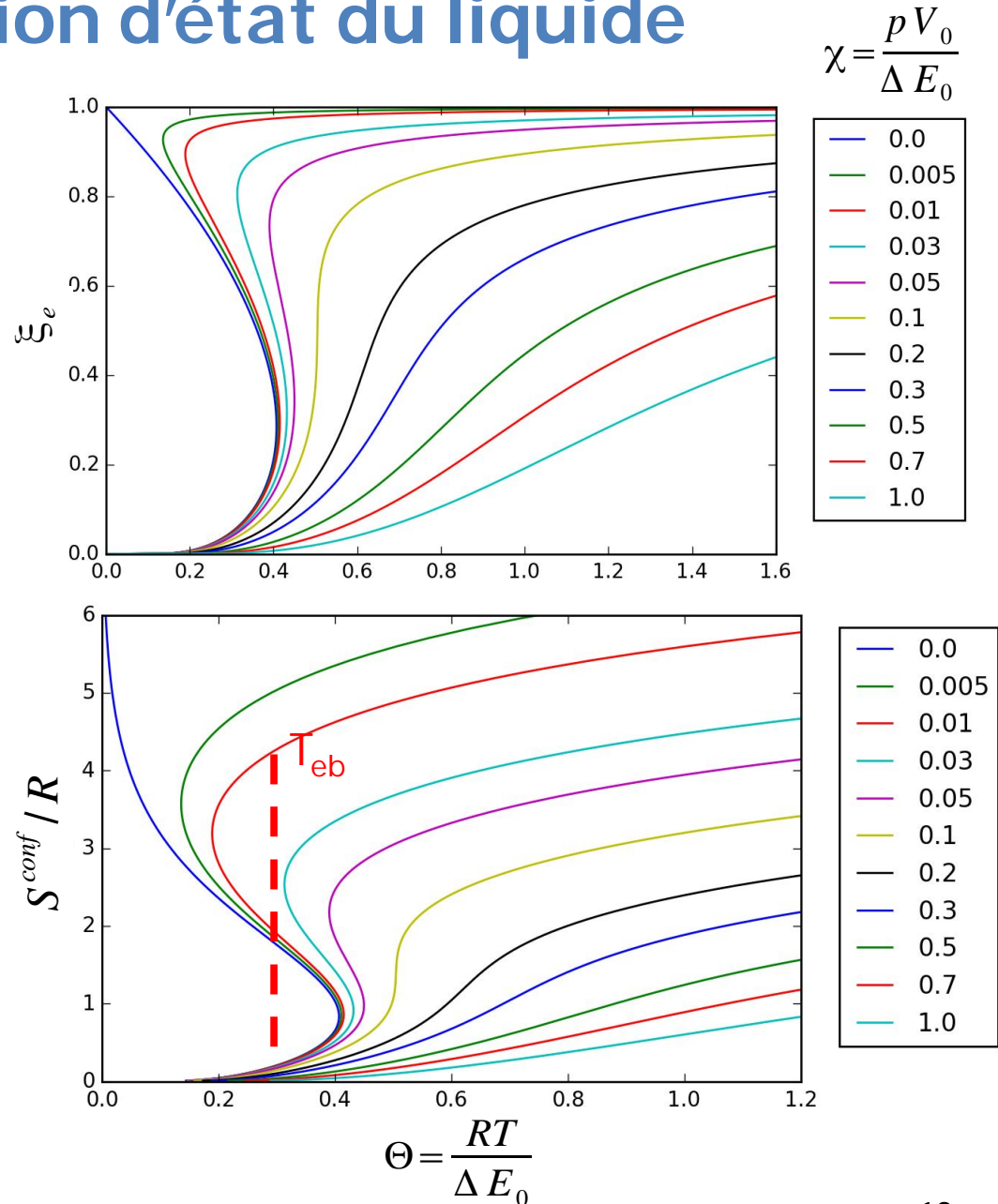
$\chi = \frac{pV_0}{\Delta E_0}$ Energie réduite proportionnelle à p, regroupe les 2 paramètres physiques du liquide

$\Theta = \frac{RT}{\Delta E_0}$ Energie réduite proportionnelle à T

- Se réécrit alors : $\Theta = -\frac{(1-\xi_e)^2 + \chi}{\ln \xi_e}$
- Forme qui permet le calcul explicite de la température réduite d'équilibre en fonction de ξ_e en condition isobare

Analyse de l'équation d'état du liquide

- Existence d'une pression critique p_{crit} pour $\chi \approx 0.1$
- $\chi < 0.1$, courbes en forme de S
 - Portion instable de ces courbes
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} < 0$$
 - Existence d'une transition liquide-gaz du 1^{er} ordre dont la température peut être calculée par une construction analogue à celle de Maxwell pour l'équation d'état de van der Waals
- $\chi > 0.1$
 - Fluide supercritique, passage continu du liquide au gaz





Loi d'évolution temporelle du paramètre d'ordre

Equation différentielle de variation de ξ avec le temps

- On peut montrer en appliquant la TPI que la variation temporelle du paramètre d'ordre s'écrit sous la forme générale :

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau} (\xi - \xi_e)$$

- Dans l'approche de Garden et al.
 - **Le temps de relaxation ne dépend que de T et p**, c'est un temps de relaxation d'équilibre

$$\frac{d\xi(T, p, t)}{dt} = -\frac{1}{\tau(T, p)} (\xi(T, p, t) - \xi_e(T, p))$$

- Dans l'approche de Schmelzer et al.
 - **Le temps de relaxation dépend de T et ξ** donc de l'histoire thermique, c'est un temps de relaxation qui peut correspondre à un état hors équilibre

$$\frac{d\xi(T, t)}{dt} = -\frac{1}{\tau(T, \xi)} (\xi(T, t) - \xi_e(T))$$

- **avoir un temps de relaxation qui dépend du paramètre d'ordre permet de décrire une variété de lois de relaxation, et renforce le potentiel de description du modèle à seul paramètre d'ordre**
- L'intégration numérique de cette équation différentielle nécessite une boucle de résolution auto-cohérente de 2 équations couplées car à chaque nouveau pas de temps ξ et τ sont inconnus
- L'effet de la pression n'est pas traité mais pourrait l'être sans difficulté majeure



Modèle cinétique de relaxation

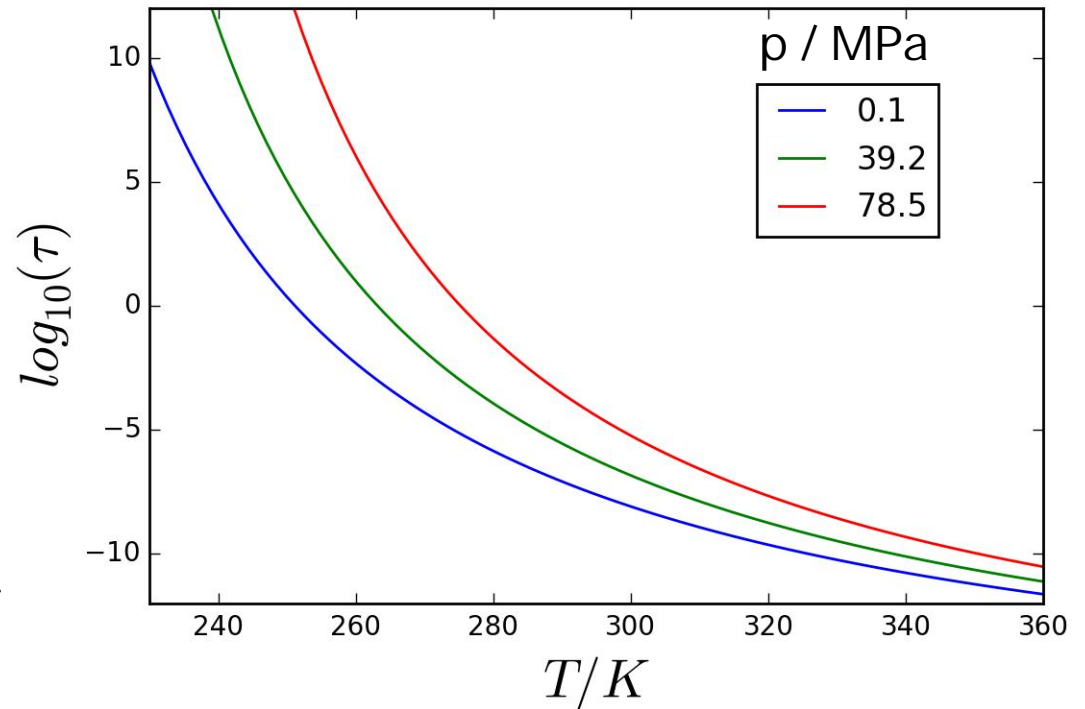
Modèle de relaxation dans l'approche de Garden et al.

- L'expression du temps de relaxation τ est extraite d'une étude expérimentale par spectroscopie de C_p dans la gamme 2 Hz – 6,3 KHz en fonction de T et p
 - Leyser, H., Schulte, A., Doster, W., & Petry, W. (1995). High-pressure specific-heat spectroscopy at the glass transition in o -terphenyl. Physical Review E, 51(6), 5899–5904.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.51.5899>

- Expression de type VFT, généralisée pour inclure l'effet de la pression en plus de celui de la température :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B + b(p - 0,1)}{T - [T_0 + a(p - 0,1)]}\right)$$

τ_0	B	b
$8.9 \times 10^{-19} \text{ s}$	2500 K	0.29 K MPa^{-1}
	T_0	a
	191 K	0.3 K MPa^{-1}



Modèle de relaxation dans l'approche de Schmelzer et al.

- Combine
 - un modèle de temps de relaxation à **l'équilibre** de type VFT
 - un modèle de temps de relaxation **hors équilibre** dépendant de la valeur du paramètre d'ordre

- **A l'équilibre** le temps de relaxation moléculaire s'écrit : $\tau_e = \tau_0 \exp\left(\frac{U_a(p, T)}{RT}\right)$
 - $\tau_e \nearrow$ quand $U_a \nearrow$ ou $T \searrow$
 - τ_0 correspond au temps de vibration moléculaire propre $\tau_0 = \frac{h}{k_B T}$

- L'énergie d'activation du processus de relaxation s'écrit sous la forme classique de la **relation de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)** :

- Dans laquelle T_0 = température de Kauzmann

$$U_A(p, T) = U_A^* \left(\frac{T}{T - T_0} \right)$$

- Et respecte l'inégalité : $\frac{\partial U_A(p, T)}{\partial T} = - \frac{U_A^* T_0}{(T - T_0)^2} < 0$

- Au voisinage de la température de fusion : $\tau \approx (10^{-12} - 10^{-13}) \text{ s}$

Modèle de relaxation dans l'approche de Schmelzer et al.

- **Hors équilibre**, l'énergie d'activation du temps de relaxation moléculaire dépend du paramètre d'ordre structural :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_a(\mathbf{p}, T, \xi)}{RT}\right)$$

- Au voisinage de l'équilibre, l'énergie d'activation peut être développée au 1^{er} ordre :

$$U_a(\mathbf{p}, T, \xi) = U_a(\mathbf{p}, T) + \left(\frac{\partial U_a}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{p}, T, \xi = \xi_e} (\xi - \xi_e)$$

- En injectant l'expression de l'énergie d'activation dans celle du temps de relaxation on obtient :

$$\tau = \tau_e \exp\left(\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial U_a}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{p}, T, \xi = \xi_e} (\xi - \xi_e)\right)$$

- Pour calculer $\left(\frac{\partial U_a}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{p}, T, \xi = \xi_e}$ on supposera que la partie configurationnelle de

l'énergie d'activation a la même dépendance au paramètre d'ordre que l'enthalpie dans le modèle thermodynamique du liquide

$$U_a = \Delta H_0 \xi$$

Paramétrage du modèle dans l'approche de Schmelzer et al. - verre « typique »

- **Données physiques du modèle**

- Constantes physiques : Planck, Boltzmann et nombre d'Avogadro

- Température de fusion : $T_m = 750 \text{ K}$

- Fraction de volume libre à la température de fusion $\xi_e(T_m) = \frac{\Delta V(T_m)}{V_l(T_m)} = 0.05$

- Enthalpie de vaporisation à travers le coefficient de proportionnalité de la règle empirique de Trouton :

$$\Delta H_{ev}(T_m) = \chi_2 R T_m \quad \chi_2 = 20$$

- **Calcul des paramètres fixes à partir des données physiques**

- Paramètre de proportionnalité entre l'enthalpie et le paramètre d'ordre structural

$$H^{conf} = \chi_1 \Delta H_{ev}(T_m) \xi \quad \chi_1 = -\frac{1}{\chi_2} \frac{\ln \xi_e(T_m)}{(1 - \xi_e(T_m))^2} = 0,166 \quad \chi = \chi_1 \chi_2 = 0,332$$

- Températures de transition vitreuse et de Kauzmann : $T_g = \frac{2}{3} T_m \quad T_0 = T_m/2$

- Coefficient équation VFT, on sait que l'énergie d'activation à T_g est de l'ordre de $U_a(p, T_g) \approx 30 R T_g$ d'où $U_A^* = 7.5 R T_g$

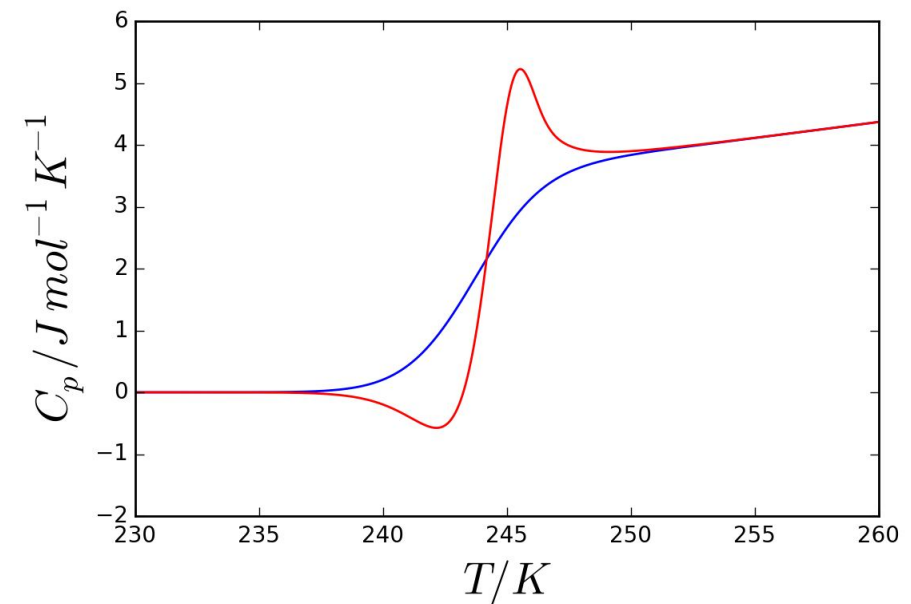
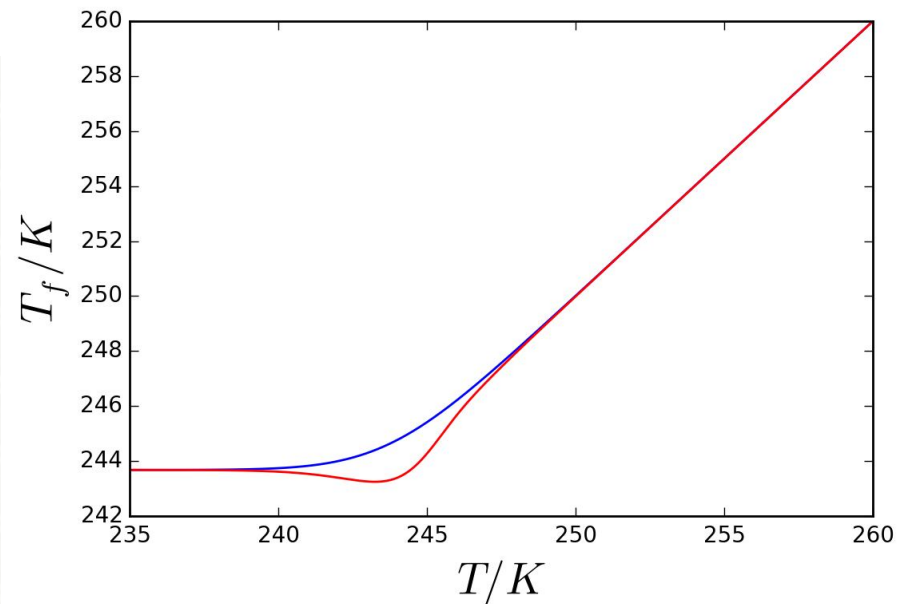
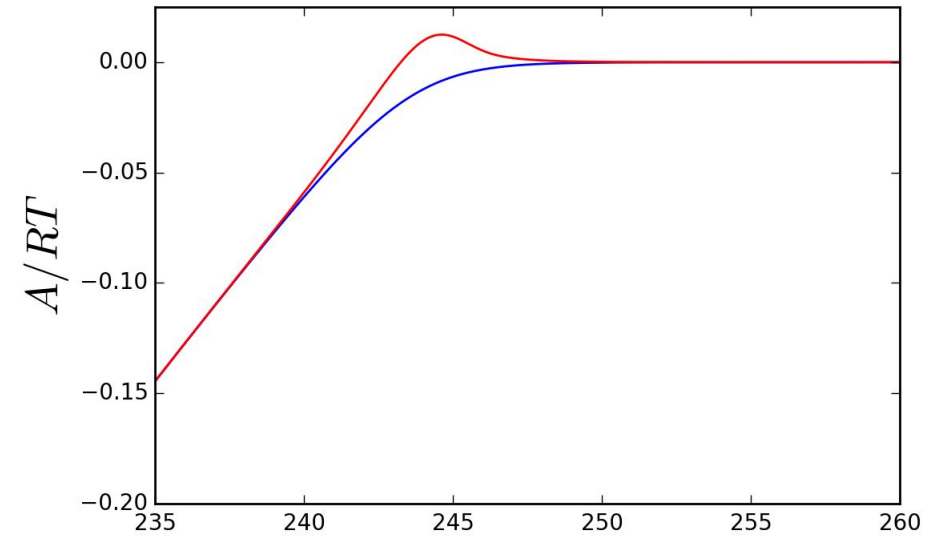
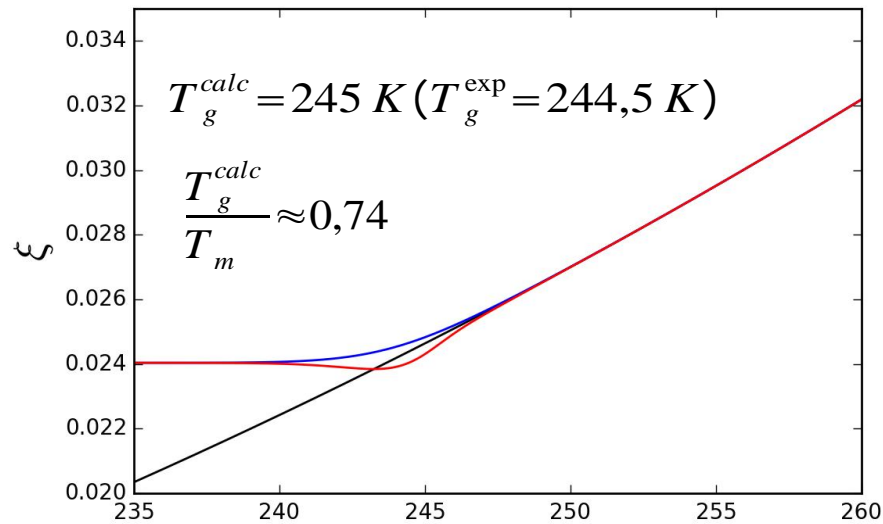
- À T_g : $\tau_e \simeq 1 \text{ s}$



Exemples de résultats des modèles

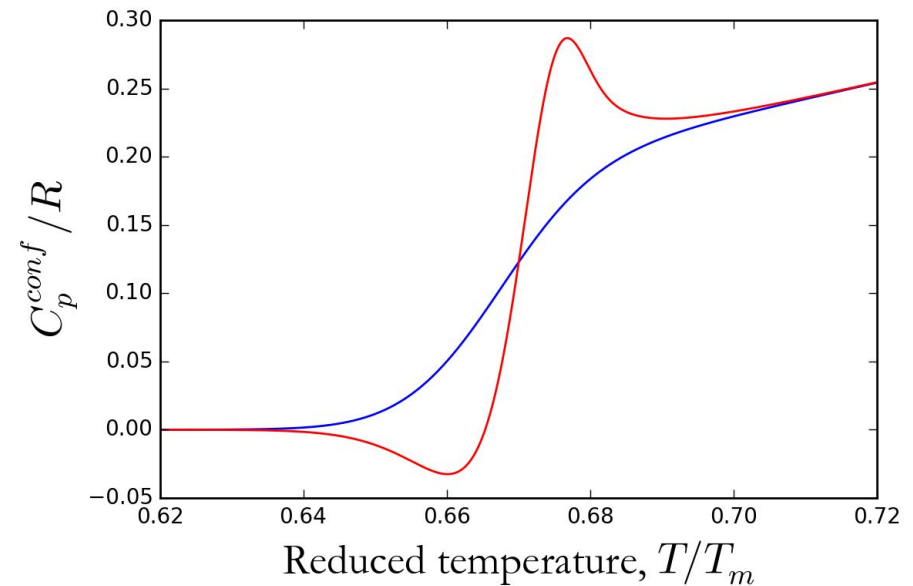
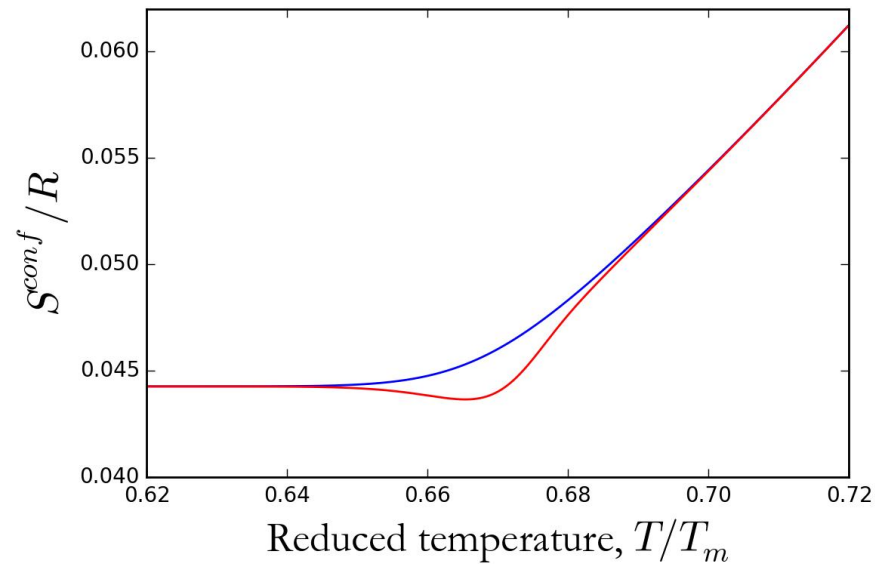
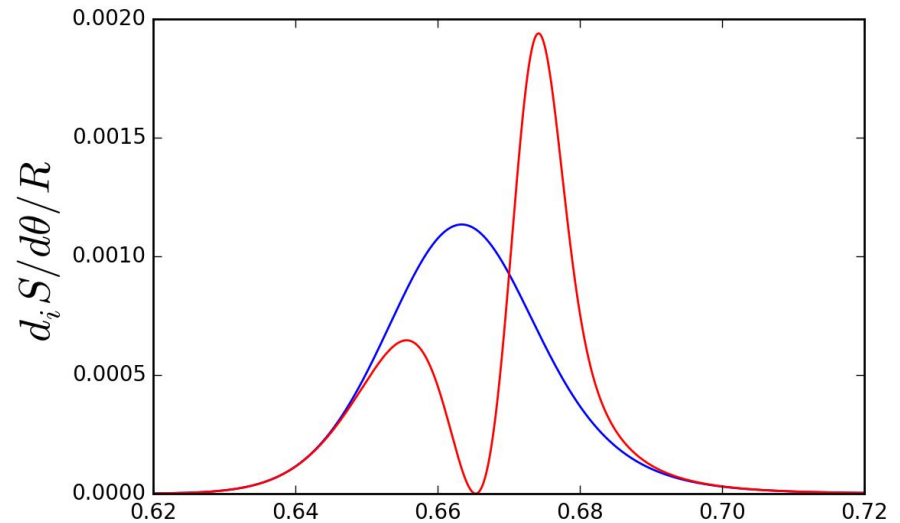
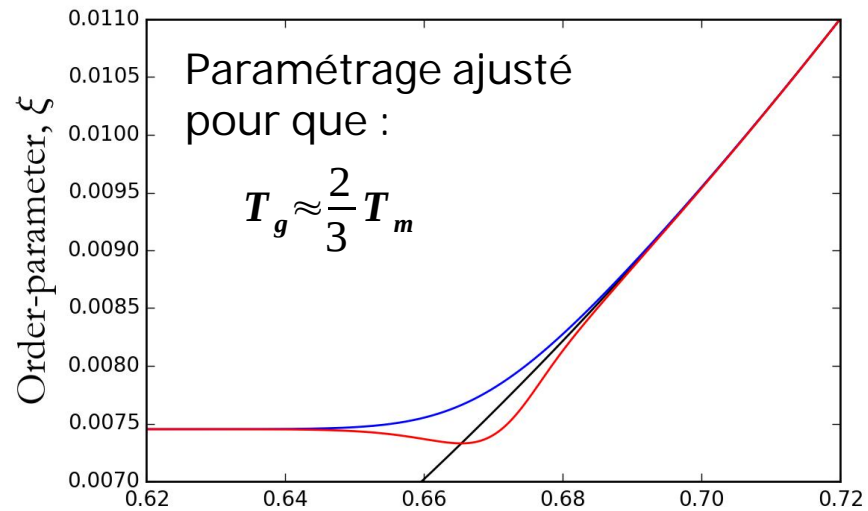
Avec le modèle de Gardén et al.

- À $p = 0,1$ MPa, avec **chauffage** $+0,3$ K/min et **refroidissement** $-0,3$ K/min



Avec le modèle de Schmelzer et al.

- Chauffage +0,9 K/min et refroidissement -0,9 K/min



Conclusions et perspectives

- Pour un liquide verrier de composition fixée, ces 2 modèles de transition vitreuse
 - Comportent un seul paramètre d'ordre structural
 - Sont basés sur
 - Un modèle thermodynamique simple, de type trous sur réseau, pour décrire le liquide à l'équilibre stable ou métastable
 - Les principes de la TPI et des modèles de cinétique de relaxation de type VFT pour décrire le liquide qui s'écarte de l'équilibre et se vitrifie
 - Permettent de calculer les évolutions des parties configurationnelles des grandeurs thermodynamiques dans l'intervalle de transition vitreuse
- Modèle de Schmelzer et al. inclut une dépendance du temps de relaxation au paramètre d'ordre
 - Est-ce nécessaire ? Quelle sensibilité sur les résultats ?
- Le caractère quantitatif des calculs est probablement limité par la simplicité de la description du liquide, la méthodologie de paramétrage du modèle est à améliorer et le modèle doit être testé de manière plus approfondie
 - Sur un liquide verrier réel pour lequel suffisamment de données expérimentales sont disponibles : collaboration avec Dominique de Ligny (Univ. Erlangen) pour cette validation
 - En explorant une gamme de vitesse de variation des variables externes T et p les plus larges possibles