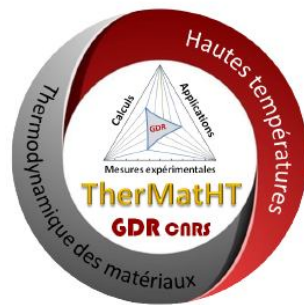


# Evolution des grandeurs thermodynamiques proche de la transition vitreuse

Pierre Benigni  
Jacques Rogez

IM2NP – CNRS – Marseille  
IM2NP – CNRS – Marseille

Atelier commun



**GDR Verres**  
**GDR 3338**

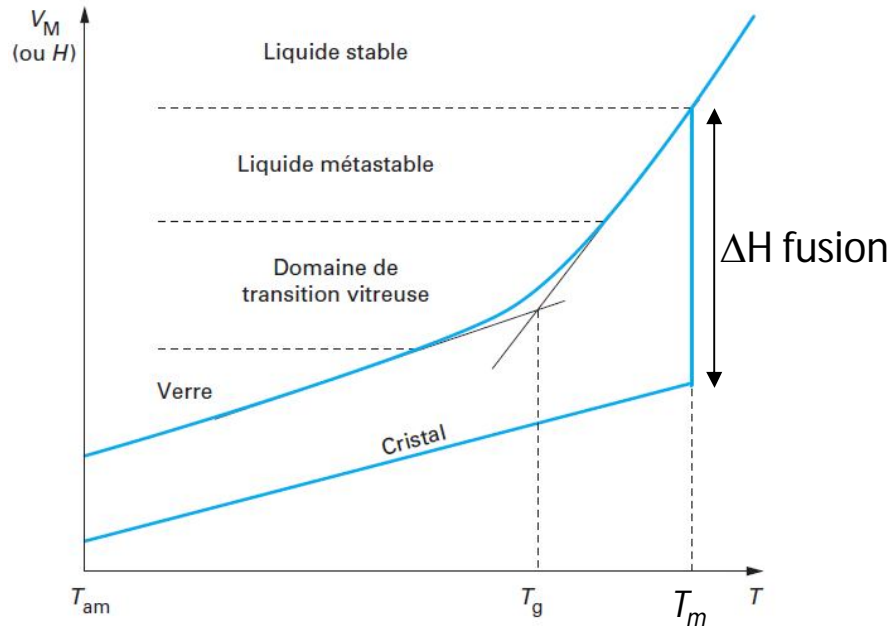
« Thermodynamique des verres »

11 octobre 2016

# Plan de l'exposé

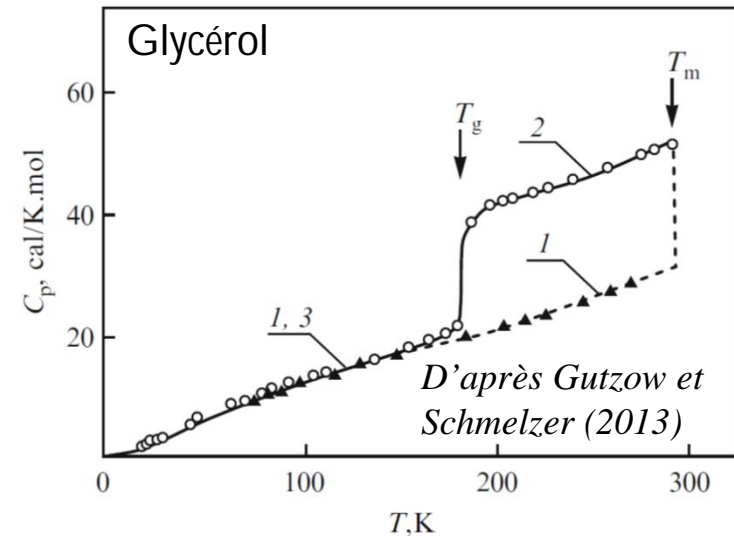
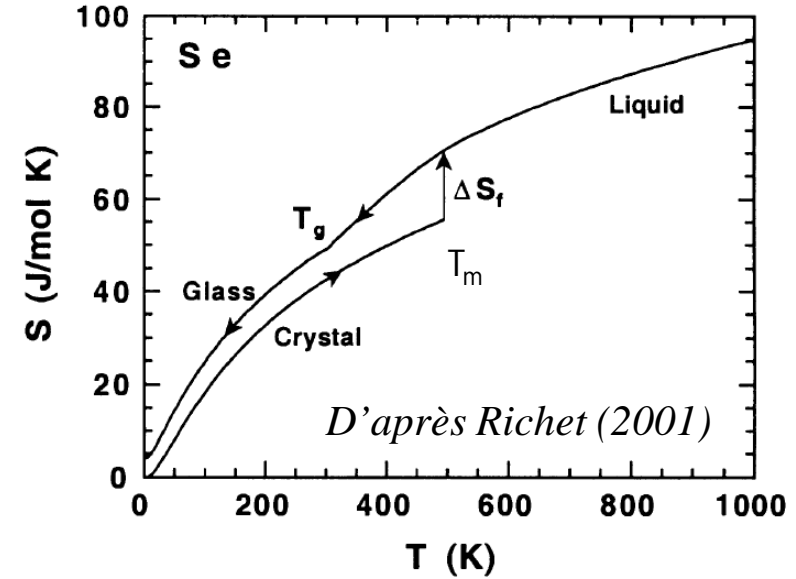
- Rappels de phénoménologie de la transition vitreuse
- La description « thermodynamique » du verre de Simon
- Le modèle de transition vitreuse de Möller, Gutzow et Schmelzer
  
- Ne seront pas abordés :
  - La mesure des grandeurs « thermodynamiques » caractérisant le verre (cf. Ecole thématique GDR Verres « Du verre au liquide » Fréjus 2015)
  - L'effet de la pression sur la transition vitreuse

# Définition de $T_g$ et évolution des grandeurs thermodynamiques $H$ , $S$ , $C_p$ lors de la transition vitreuse



$T_m$  : température de fusion  
 $T_g$  : température de transition vitreuse

*D'après Phalippou (AF3600)*



# Effet de la vitesse de refroidissement

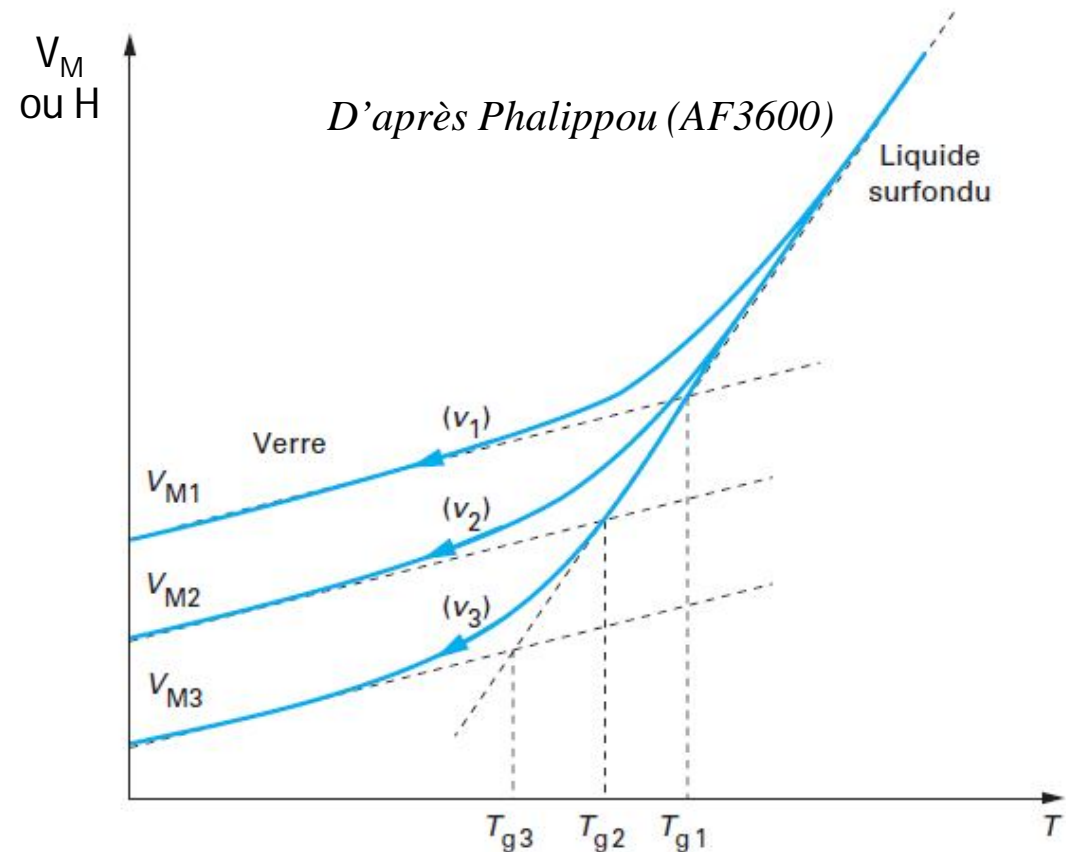
- Pour une composition donnée
- $T_g$  et les fonctions  $H$ ,  $V_M$  du verre ne dépendent pas que de  $T$  et  $P$ 
  - mais dépendent de facteurs cinétiques comme la vitesse de refroidissement

- On observe que :

–  $T_g \nearrow$  quand  $v \nearrow$

– Par contre  $C_P^{verre} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

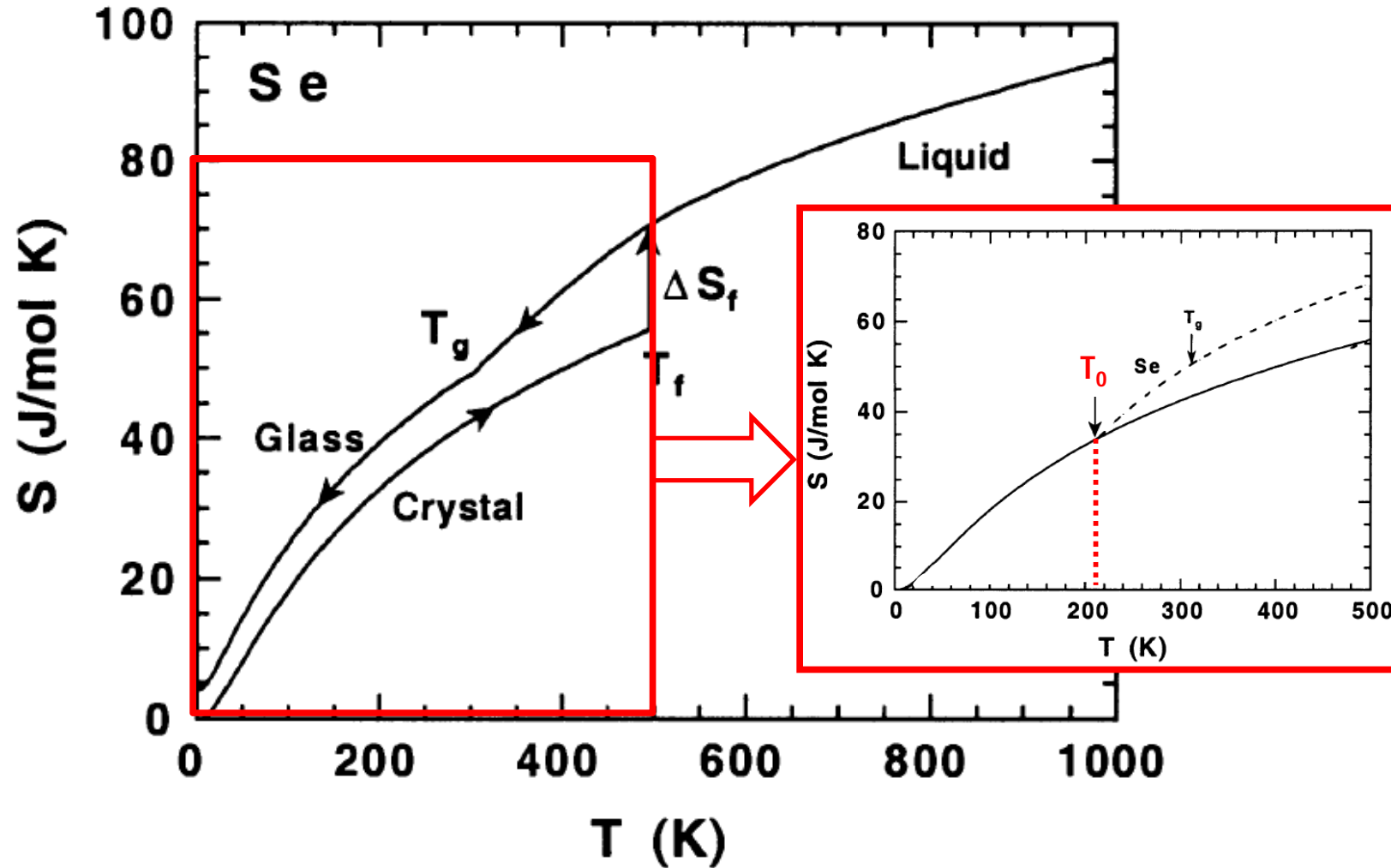
est  $\approx$  indépendant de  $v$



$V_{M1}$ ,  $V_{M2}$ ,  $V_{M3}$  indiquent les volumes molaires respectifs des verres obtenus pour les différentes vitesses de refroidissement :

$$v_1 > v_2 > v_3$$

# Borne inférieure de $T_g$ – température de Kauzmann $T_0$



*(D'après Richet 2001)*

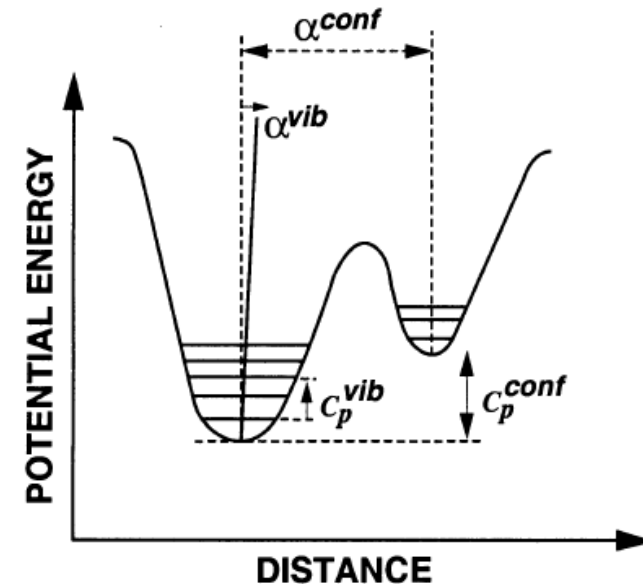
# Nature de l'état vitreux

- **Configuration**
  - Arrangement microscopique de la matière correspondant à un état macroscopique donné du système
- **Intervalle de transition vitreuse**
  - Intervalle de température, typiquement quelques dizaines de K, dans lequel les propriétés physiques, en particulier thermodynamiques, évoluent avec le temps à T constante
- Dans cet intervalle, au refroidissement, sous l'effet de la très forte augmentation de la viscosité, les **processus de relaxation structuraux** dans le liquide surfondu deviennent si lents qu'ils **ne peuvent plus suivre les variations imposées par les paramètres externes** (en particulier T)
- Pour  $T < T_g$ , une certaine configuration moléculaire est gelée dans le verre : **le verre est un état hors équilibre dans lequel une configuration désordonnée du liquide a été cinétiquement gelée**

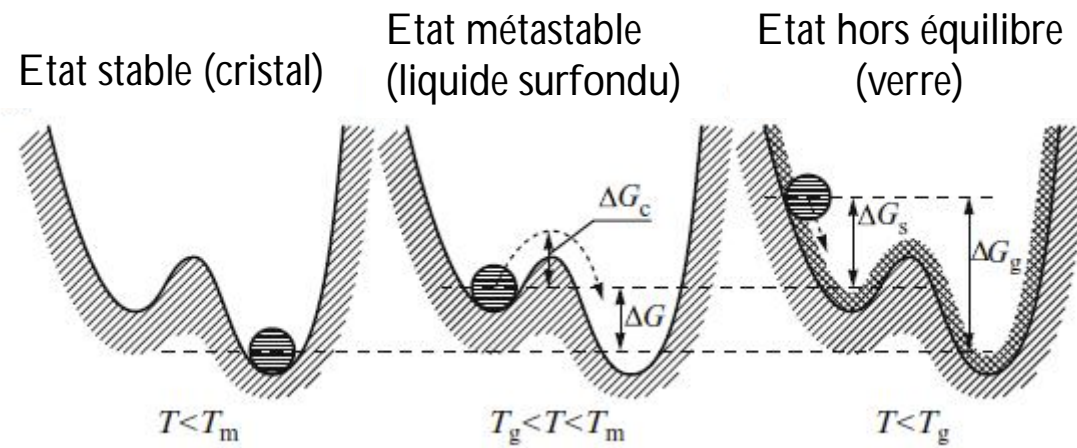
*D'après Richet (2000)*

# Entropies de vibration et de configuration

- Si les temps de relaxation structuraux  $\gg$  périodes de vibrations atomiques ( $10^{-12}$ - $10^{-14}$  s dans un solide)
  - les vibrations se produisent dans un environnement structural fixe
  - On peut scinder les propriétés physiques, dont l'entropie, en une partie vibration et une partie configuration
- L'entropie est une mesure quantitative du désordre global dans un système qui traduit la distribution dans l'espace de l'énergie et de la matière
- Entropie de vibration (ou thermique)
  - Elle est associée aux vibrations atomiques
  - Elle représente le nombre de façons différentes de répartir l'énergie thermique entre les atomes sans changement de leur position
- Entropie de configuration (ou de position)
  - Elle représente le nombre de façons dont les atomes eux-mêmes peuvent se répartir dans l'espace
- Si on apporte une quantité de chaleur  $Q$  à un verre :
  - A  $T \ll T_g$ , augmentation des vibrations des atomes qui restent localisés dans leurs puits de potentiel
  - A plus haute température, l'énergie thermique devient suffisamment élevée pour que les atomes commencent à franchir les barrières les séparant des puits voisins = début de la relaxation



(D'après Richet 2001)



# APPROXIMATION DE SIMON



# Représentation thermodynamique du verre dans l'approximation de Simon

- L'intervalle de transition vitreuse est remplacé par une température unique  $T_g$  déterminée par la cinétique
- On considère qu'à  $T_g$  :
  - Le liquide surfondu est gelé en verre de manière abrupte
  - La transition sigmoïde progressive du  $C_p$  est remplacée par une discontinuité
- De plus les expériences montrent que :

$$\text{Pour } T \leq T_g : C_{pg} \approx C_{pc} \text{ donc } \Delta C_p = C_{pg} - C_{pc} \approx 0$$

- Conséquences :

Pour  $T \leq T_g$  :

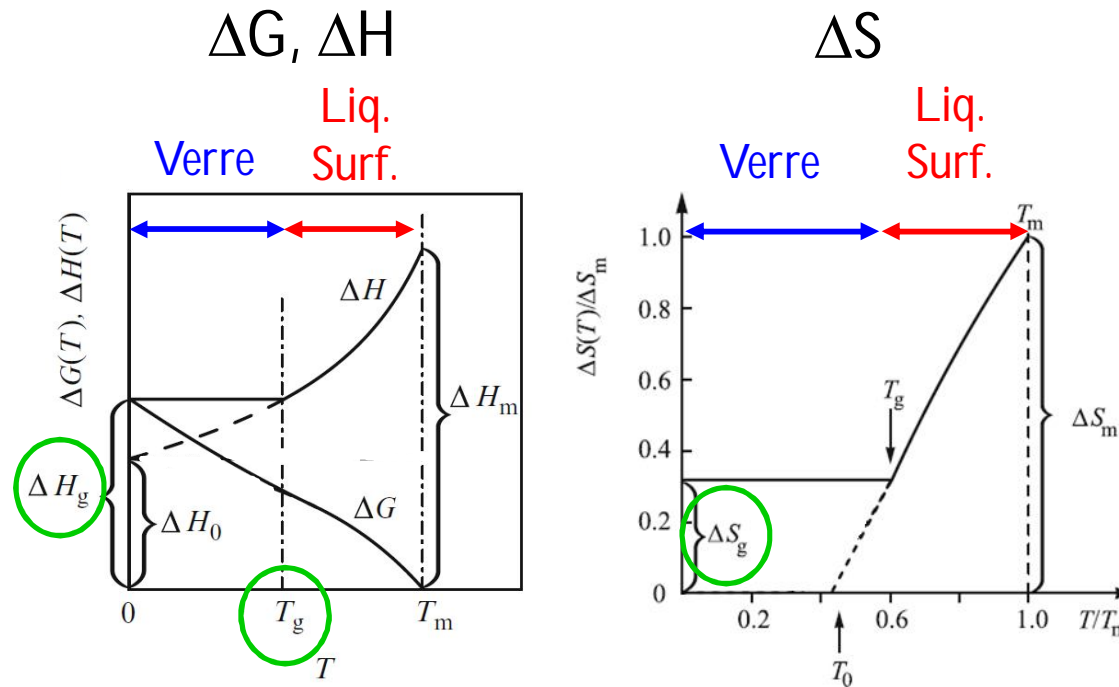
$$\Delta H(T) = H_g(T) - H_c(T) = \Delta H(T_g) = \Delta H_g = \text{const.}$$

$$\Delta S(T) = S_g(T) - S_c(T) = \Delta S(T_g) = \Delta S_g = \text{const.}$$

$$\Delta G(T) = G_g(T) - G_c(T) = \Delta H_g - T \Delta S_g$$

(D'après Schmelzer et Gutzow 2011)

# Fonctions thermodynamiques du verre dans l'approximation de Simon



$$\Delta H(T) = H_{g,l}(T) - H_c(T)$$

$$\Delta S(T) = S_{g,l}(T) - S_c(T)$$

$$\Delta G(T) = G_{g,l}(T) - G_c(T)$$

(D'après Schmelzer et Gutzow 2013)

# Paramètres caractérisant l'état d'un verre

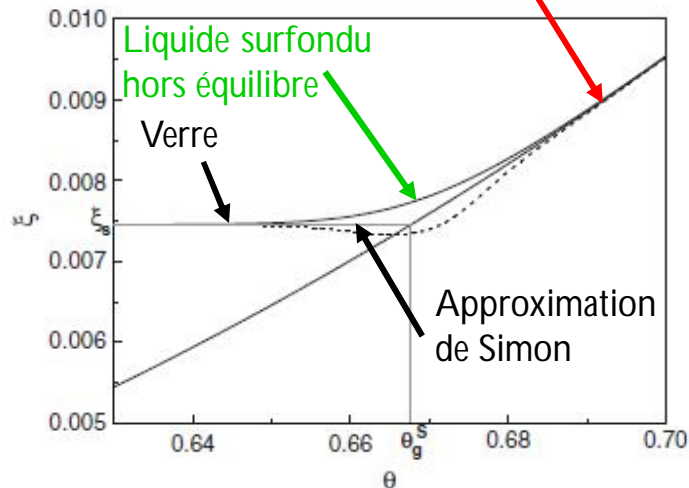
- Pour une composition donnée, contrairement à une phase d'équilibre, l'état d'un verre ne dépend pas que de  $T$  et  $P$
- **Un paramètre supplémentaire au moins est nécessaire pour caractériser la configuration d'équilibre du liquide figée à la transition vitreuse :**
  - $G(T, P, n_j, X\dots)$
- $X = ?$ 
  - Température caractéristique :  $T_g$  **ou**  $T^*$  (température fictive)
    - *a priori* dépend de la propriété observée
  - Entropie gelée dans le verre :  $\Delta S_g$
  - Enthalpie gelée dans le verre :  $\Delta H_g$
  - ...
  - Paramètre d'ordre structural  $\xi$
  - ...

**MODELE DE TRANSITION VITREUSE  
DE MÖLLER, GUTZOW ET SCHMELZER  
(2006)**

# Objectif et principe du modèle

- **Objectif** : décrire l'évolution des grandeurs thermodynamiques pendant la transition vitreuse

Liquide surfondu en équilibre métastable



- Introduction d'un **paramètre d'ordre structural unique (noté  $\xi$ )** pour décrire la configuration du liquide qu'il soit en **équilibre stable** à  $T > T_m$  ou en **équilibre métastable** voire **hors équilibre** à  $T < T_m$ 
  - $\xi$  = fraction de volume libre et  $0 \leq \xi \leq 1$
  - $\xi = 0 \rightarrow$  ordre structural complet (cristal parfait)
  - $\xi = 1 \rightarrow$  désordre maximum possible (gaz)
- 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 lacunes 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 de type **VFT** dans lequel **l'énergie d'activation** du processus de relaxation **dépend du paramètre d'ordre**

# Modèle thermodynamique du liquide

- Modèle simple de liquide de type lacunes sur réseau

$N_0$  = 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 en fonction d'un seul paramètre d'ordre structural qui représente la fraction de volume libre :

$$V(\mathbf{p}, T, \xi) = N_A v_0(\mathbf{p}, T)(1 + \xi) \quad \text{avec}$$

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

- Ce paramètre d'ordre  $\xi$  est compris entre 0 et 1 :
  - 0, ordre parfait (état cristallin)
  - 1, désordre parfait (état gazeux)
- On cherche les expressions des contributions configurationnelles aux fonctions thermodynamique H et S (et donc G) en fonction du paramètre d'ordre structural

# Modèle thermodynamique du liquide

- On exprime que :
  - l'enthalpie de configuration est proportionnelle à l'enthalpie nécessaire pour créer une lacune (= enthalpie de vaporisation) et au nombre de lacunes :

$$H_{conf} = \chi_1 \Delta H_{ev}(T_m) \xi$$

$$\text{d'où } C_{p,\xi} = \left( \frac{\partial H_{\xi}}{\partial \xi} \right)_{p,T} \frac{d\xi}{dT} = \chi_1 \Delta H_{ev}(T_m) \frac{d\xi}{dT}$$

- L'entropie de configuration (rapportée à une mole de particules) est obtenue comme l'entropie de mélange idéale entre les lacunes et les particules, atomes ou molécules, constituant le liquide :

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

- L'enthalpie libre s'en déduit :

$$G_{conf} = H_{conf} - T S_{conf}$$

# Modèle thermodynamique du liquide

- Paramètre d'ordre structural :
  - Hors équilibre  $\xi = \xi(\mathbf{p}, \mathbf{T}, \mathbf{q})$
  - A l'équilibre  $\xi_e = \xi_e(\mathbf{p}, \mathbf{T})$
- On ne connaît la valeur de ce paramètre d'ordre structural a priori qu'à la température de fusion :
$$\xi_e(T_m) = \frac{V_{\text{liquide}}(T_m) - V_{\text{cristal}}(T_m)}{V_{\text{cristal}}(T_m)} = \frac{\Delta V(T_m)}{V_{\text{cristal}}(T_m)}$$
- Aux autres températures, la valeur d'équilibre est obtenue par **minimisation de l'enthalpie libre** par rapport au paramètre d'ordre :

$$\left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \mathbf{G}_{\text{conf}}}{\partial \xi}\right)_{p,T} = 0 \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{(1 - \xi_e)^2}{\ln \xi_e} = -\frac{1}{\chi} \left(\frac{T}{T_m}\right)}$$



# Expression de l'affinité chimique

- Dans un système fermé à nombre de moles constant, on introduit un paramètre d'ordre pour décrire l'écart à l'équilibre thermodynamique d'un liquide stable ou métastable

$$dG = -SdT + Vdp + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \quad A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

- Au voisinage de l'équilibre, un développement limité de l'affinité en fonction de  $\xi$  limité au 1<sup>er</sup> ordre s'écrit :

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p,\xi=\xi_e} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p,\xi=\xi_e} (\xi - \xi_e)$$

- A l'équilibre, par définition  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p,\xi=\xi_e} = 0$  et  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p,\xi=\xi_e} > 0$

- Et avec la notation simplifiée :  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p,\xi=\xi_e} = G_e^{(2)}(T, p, \xi = \xi_e) = G_e^{(2)}$

- On peut finalement écrire l'affinité sous la forme :  $A = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p,\xi=\xi_e} (\xi - \xi_e) = -G_e^{(2)} (\xi - \xi_e)$

**L'affinité chimique est proportionnelle à l'écart entre les valeurs à l'équilibre et hors équilibre du paramètre d'ordre**

# Application de la TPI

- Définitions du **flux** et de la **force**

- le flux  $J$  lié au processus de relaxation que constitue l'évolution de  $\xi$  s'écrit :  $J = \frac{d\xi}{dt}$

- la force thermodynamique est une fonction inconnue  $f(X)$  de l'affinité adimensionnelle  $X = \frac{A}{RT}$  du processus

- Le flux est relié à la force par la relation :

$$J = \frac{d\xi}{dt} = L f(X)$$

- où  $L$  est un coefficient cinétique dépendant de  $p$  et de  $T$  mais pas de  $\xi$

- Expression de la force en fonction de l'affinité

- **Développement limité de  $f$  au voisinage de l'équilibre**, c'est à dire en  $X = 0$  :

$$f(X) = f(0) + f'(0)X + \frac{1}{2}f''(0)X^2$$

- A l'équilibre l'affinité et la force doivent être nulles d'où :  $f(0) = 0$

- pour de petites déviations par rapport à l'équilibre  $X \ll 1$ , on veut se ramener au cadre de la TPI linéaire soit :

$$J = \frac{d\xi}{dt} = LX \quad \text{d'où} \quad f'(0) = 1$$

- La force s'écrit alors  $f(X) = X \left( 1 + \frac{1}{2}f''(0)X \right) = \frac{A}{RT} \left( 1 + \frac{1}{2}f''(0)\frac{A}{RT} \right)$

- En remplaçant  $A$  par son expression :

$$f(X) = -\frac{G_e^{(2)}}{RT} \left( 1 - \frac{f''(0)G_e^{(2)}}{2RT} (\xi - \xi_e) \right) (\xi - \xi_e)$$

# Application de la TPI

- Le flux s'exprime alors sous la forme :

$$\frac{d\xi}{dt} = - \frac{L G_e^{(2)}}{RT} \left( 1 - \frac{f'''(0) G_e^{(2)}}{2RT} (\xi - \xi_e) \right) (\xi - \xi_e)$$

Inverse d'un temps

- En introduisant le **temps de relaxation**  $\tau$  tel que :  $\frac{1}{\tau} = \frac{L G_e^{(2)}}{RT} \left( 1 - \frac{f'''(0) G_e^{(2)}}{2RT} (\xi - \xi_e) \right)$

- Pour de très faibles écarts à l'équilibre, le 2<sup>ème</sup> terme dans la parenthèse de l'expression de  $\tau$  disparaît, et le terme en facteur de la parenthèse s'identifie à un **temps de relaxation à l'équilibre**  $\tau_e$  :

$$\tau_e = \frac{RT}{L G_e^{(2)}} \quad \text{ne dépend que de } p \text{ et de } T \text{ mais pas de } \xi$$

Inverse d'un temps

- Finalement, le flux s'exprime comme une fonction simple de l'écart entre les valeurs à l'équilibre et hors équilibre du paramètre d'ordre et d'un temps de relaxation hors équilibre :

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

- Dans laquelle le temps de relaxation hors équilibre vaut :

$$\tau(p, T, \xi) = \tau_e \left( 1 - \frac{f'''(0) G_e^{(2)}}{2RT} (\xi - \xi_e) \right)^{-1}$$

# Modèle cinétique de relaxation du liquide à l'équilibre

- Le mouvement des entités constituant le liquide est assimilé à des oscillations autour de positions moyennes temporaires. Ces centres temporaires d'oscillation sont changés après un temps de résidence. La distance moyenne entre deux centres d'oscillations consécutifs est comparable à la taille des molécules

- 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  $T \searrow$
  - $\tau_0$  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)** :

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

- Dans laquelle  $T_0$  = température de Kauzmann

- 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 cinétique de relaxation du liquide hors équilibre

- L'énergie d'activation dépend du paramètre d'ordre structural, le temps de relaxation peut s'écrire :

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

- Au voisinage de l'équilibre, l'énergie d'activation peut être développée au 1<sup>er</sup> 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**

# Application numérique, 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  $\xi_e(T_m) = \frac{\Delta V(T_m)}{V_{\text{cristal}}(T_m)} = 0.05$

- 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

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

- 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 :

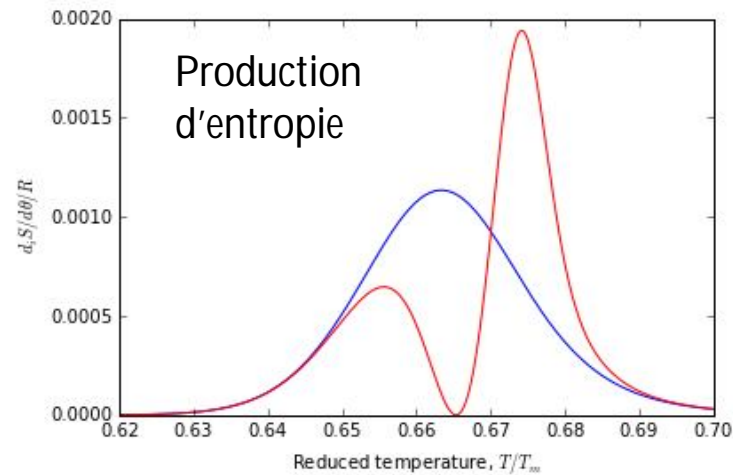
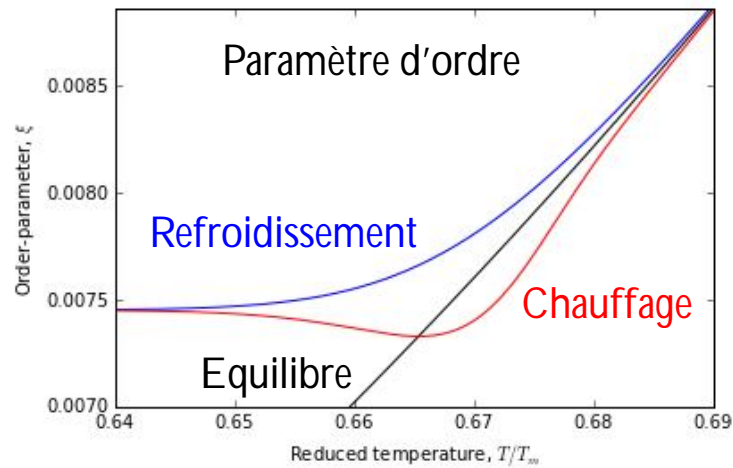
$$U_a(p, T_g) \approx 30 R T_g \quad \text{d'où} \quad U_A^* = 7.5 R T_g$$

# Algorithme de calcul

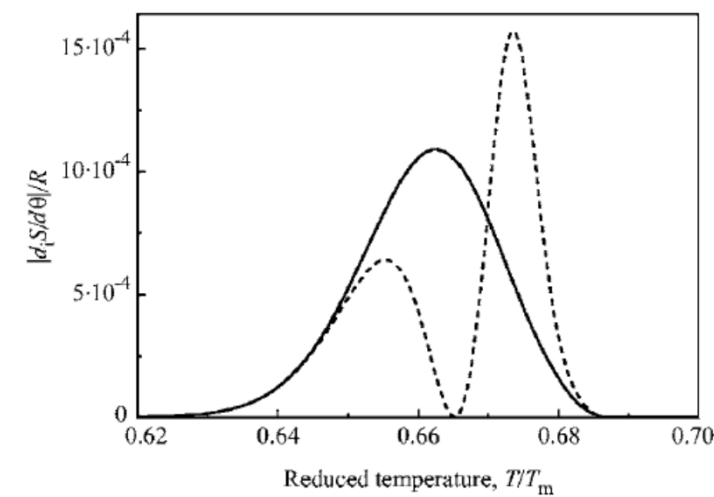
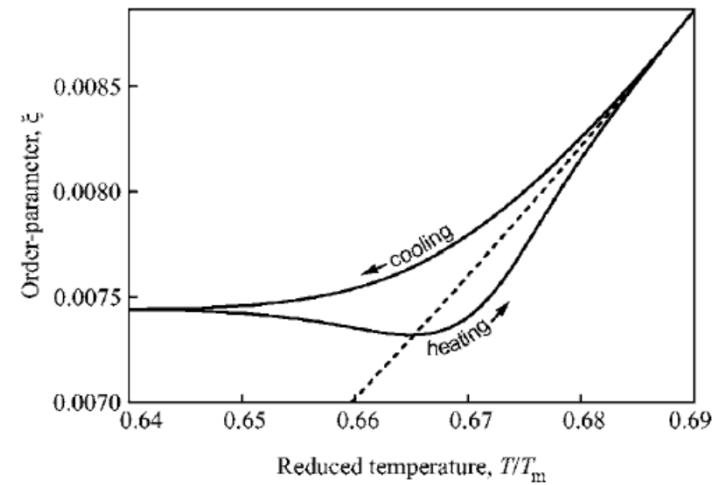
- Vitesse de changement de T :  $\left| \frac{dT}{dt} \right| \sim \frac{0,01}{\tau_e}$  à  $T = T_g$  et  $\theta = \frac{T}{T_m}$
- **Boucle sur la température décroissante** de  $T_{ini} = T_m$  jusqu'à  $T_{fin} = T_0$ 
  - À chaque T
  - calcul des grandeurs à l'équilibre (stable ou métastable)
    - Temps de relaxation (formule explicite VFT)
    - Paramètre d'ordre à l'équilibre par résolution numérique de la solution est à chercher entre 0 et 0,05  $\frac{(1-\xi_e)^2}{\ln \xi_e} = -\frac{1}{\chi} \theta$
    - Calcul explicite des fonctions thermodynamiques à l'équilibre
  - calcul des grandeurs hors équilibre
    - Boucle de résolution auto-cohérente des équations couplées
 
$$\frac{d\xi}{d\theta} = -\frac{1}{q_\theta \tau(\theta, \xi)} (\xi - \xi_e) \quad \text{et} \quad \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_a(p, T, \xi)}{RT}\right)$$
    - Calcul explicite des fonctions thermodynamiques hors équilibre
- **Boucle sur la température croissante** de  $T_{ini} = T_0$  jusqu'à  $T_{fin} = T_m$  en partant des valeurs gelées du paramètre d'ordre et du temps de relaxation hors équilibre

# Résultats du modèle

- Modèle programmé en Python



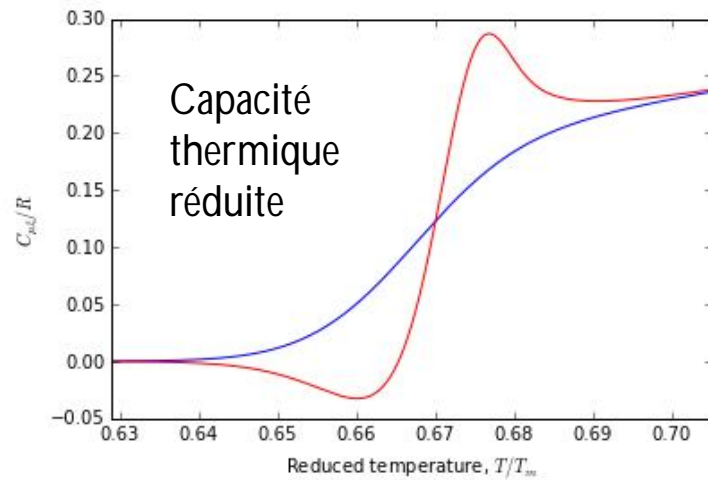
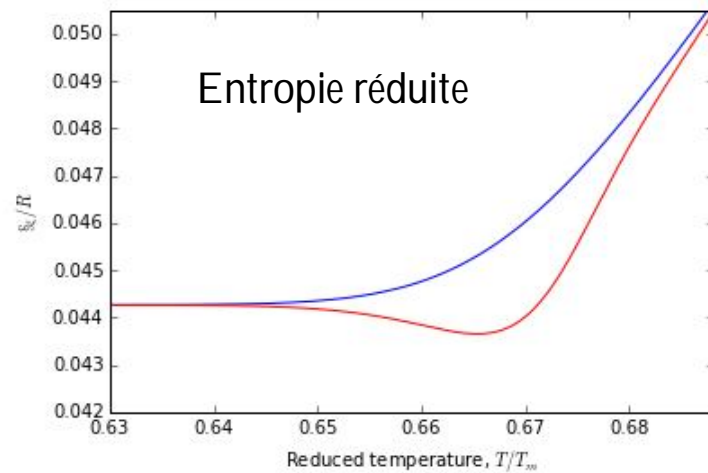
- Moller et al. (2006)



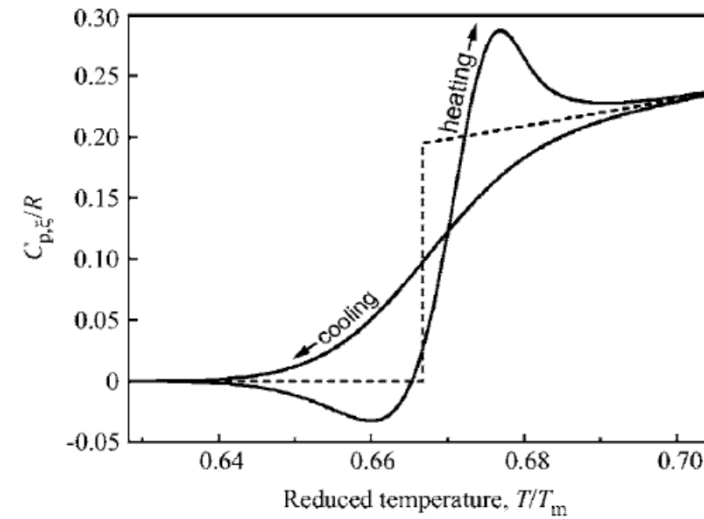
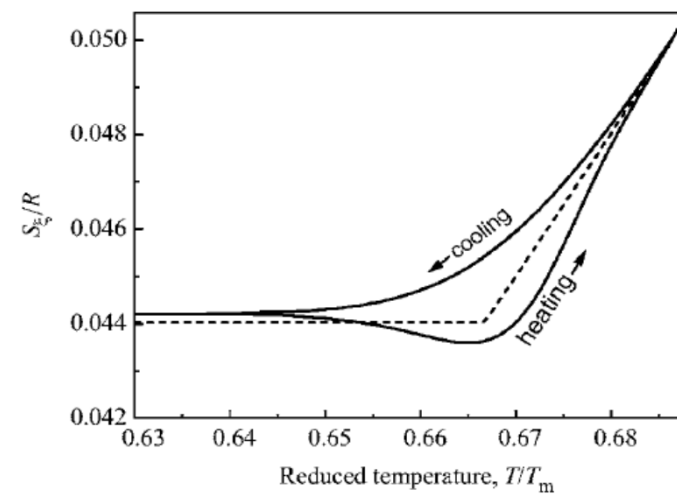


# Résultats du modèle

- Modèle programmé en Python



- Moller et al. (2006)



# Conclusions

- Modèle phénoménologique de la transition vitreuse pour un verre de composition fixée
  - Comporte un seul paramètre d'ordre structural
  - Est basé sur
    - Un modèle thermodynamique simple, de type lacunes sur réseau, pour décrire le liquide à l'équilibre stable ou métastable
    - Les principes de la TPI et un modèle de cinétique de relaxation de type VFT pour décrire le liquide qui s'écarte de l'équilibre et se vitrifie
- Reproduit les évolutions de la partie configurationnelle des grandeurs thermodynamiques dans l'intervalle de transition vitreuse

# Bibliographie

- Thermodynamique des processus irréversibles
  - Prigogine, I. (1967), *Introduction to thermodynamics of irreversible processes*. New York: Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons
  - A.M. Zahra et J.-C. Mathieu, (1989) *Thermodynamique des processus irréversibles, Techniques de l'Ingénieur*
- Ouvrages traitant de la thermodynamique des verres
  - P. Richet, *Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie*, Belin (2000)
  - J.W.P. Schmelzer et I.S. Gutzow, *Glasses and the Glass Transition*, Wiley-VCH (2011)
  - I.S. Gutzow et J.W.P. Schmelzer, *The Vitreous State, Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization*, 2<sup>nd</sup> Ed., Springer (2013)
- Modèle de Möller 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). doi:10.1063/1.2346673
  - Gutzow, I., Schmelzer, J. W. P., & Petroff, B. (2008). *Phenomenological theories of glass transition: Classical approaches, new solutions and perspectives*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(2-9), 311–324. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.042