

La transition vitreuse

Maxime Jamotte, Cédric Schoonen

Université libre de Bruxelles

16 novembre 2017

Qu'est-ce que la transition vitreuse ?

- ▶ Passage d'un liquide visqueux vers un solide amorphe (verre) et vice-versa.

Qu'est-ce que la transition vitreuse ?

- ▶ Passage d'un liquide visqueux vers un solide amorphe (verre) et vice-versa.
- ▶ Se produit lors d'une diminution brutale de la température, pour passer en dessous d'une certaine température critique.

Qu'est-ce que la transition vitreuse ?

- ▶ Passage d'un liquide visqueux vers un solide amorphe (verre) et vice-versa.
- ▶ Se produit lors d'une diminution brutale de la température, pour passer en dessous d'une certaine température critique.
- ▶ Le composé n'a pas le temps d'atteindre sa configuration d'équilibre thermodynamique et est figé dans une configuration désordonnée.

Qu'est-ce que la transition vitreuse ?

- ▶ Passage d'un liquide visqueux vers un solide amorphe (verre) et vice-versa.
- ▶ Se produit lors d'une diminution brutale de la température, pour passer en dessous d'une certaine température critique.
- ▶ Le composé n'a pas le temps d'atteindre sa configuration d'équilibre thermodynamique et est figé dans une configuration désordonnée.
- ▶ Se produit généralement avec des polymères ou des réseaux covalents (silicates → verre commun).

Caractéristiques de la transition vitreuse

Une transition de phase ?

- ▶ Pas de passage d'un équilibre à un autre. La phase vitreuse n'est pas une phase en équilibre

Caractéristiques de la transition vitreuse

Une transition de phase ?

- ▶ Pas de passage d'un équilibre à un autre. La phase vitreuse n'est pas une phase en équilibre
- ▶ Pas de modification de structure entre les phases liquide et solide mais bien modifications des propriétés physiques (solidité, rigidité, viscosité, temps de relaxation,...)

Caractéristiques de la transition vitreuse

Une transition de phase ?

- ▶ Pas de passage d'un équilibre à un autre. La phase vitreuse n'est pas une phase en équilibre
- ▶ Pas de modification de structure entre les phases liquide et solide mais bien modifications des propriétés physiques (solidité, rigidité, viscosité, temps de relaxation,...)
- ▶ Dépendance en le taux de refroidissement de la température de transition de vitreuse (T_g dans intervalle de 10 K)

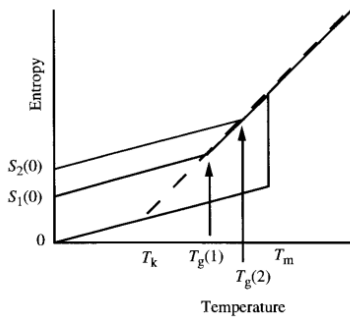
Caractéristiques de la transition vitreuse

Une transition de phase ?

- ▶ Pas de passage d'un équilibre à un autre. La phase vitreuse n'est pas une phase en équilibre
- ▶ Pas de modification de structure entre les phases liquide et solide mais bien modifications des propriétés physiques (solidité, rigidité, viscosité, temps de relaxation,...)
- ▶ Dépendance en le taux de refroidissement de la température de transition de vitreuse (T_g dans intervalle de 10 K)
- ▶ Transition "cinétique" plutôt que thermodynamique

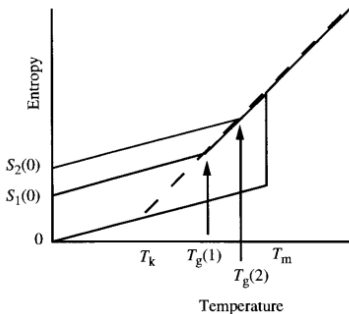
Caractéristiques de la transition vitreuse

Entropie en fonction de la température



Caractéristiques de la transition vitreuse

Entropie en fonction de la température

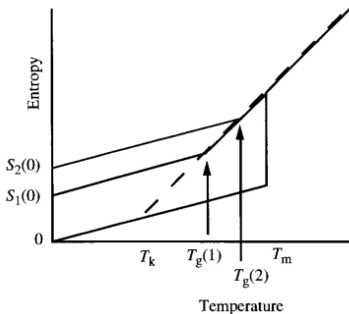


- ▶ Obtenue à partir de la capacité calorifique expérimentale :

$$S = \int \frac{c_p}{T} dT.$$

Caractéristiques de la transition vitreuse

Entropie en fonction de la température



- ▶ Obtenue à partir de la capacité calorifique expérimentale :
$$S = \int \frac{c_p}{T} dT.$$
- ▶ Pas une fonction d'état : dépend de la vitesse de refroidissement.

Caractéristiques de la transition vitreuse

Entropie résiduelle

- ▶ Différence d'entropie entre la phase vitreuse et l'état d'équilibre thermodynamique.

Caractéristiques de la transition vitreuse

Entropie résiduelle

- ▶ Différence d'entropie entre la phase vitreuse et l'état d'équilibre thermodynamique.
- ▶ Due à la structure désordonnée du verre figée lors de la transition.

Caractéristiques de la transition vitreuse

Entropie résiduelle

- ▶ Différence d'entropie entre la phase vitreuse et l'état d'équilibre thermodynamique.
- ▶ Due à la structure désordonnée du verre figée lors de la transition.
- ▶ Plus T_g est basse, plus cette entropie résiduelle est petite.

Caractéristiques de la transition vitreuse

Entropie résiduelle

- ▶ Différence d'entropie entre la phase vitreuse et l'état d'équilibre thermodynamique.
- ▶ Due à la structure désordonnée du verre figée lors de la transition.
- ▶ Plus T_g est basse, plus cette entropie résiduelle est petite.
- ▶ Correspond à un taux de refroidissement faible → le composé a eu plus de temps pour s'ordonner.

Caractéristiques de la transition vitreuse

Paradoxe de Kauzmann

- ▶ Si l'on prolonge la droite de l'entropie du liquide, elle va intersecter celle du cristal.

Caractéristiques de la transition vitreuse

Paradoxe de Kauzmann

- ▶ Si l'on prolonge la droite de l'entropie du liquide, elle va intersecter celle du cristal.
- ▶ Absurde : Verre serait alors plus ordonné que le cristal.

Caractéristiques de la transition vitreuse

Paradoxe de Kauzmann

- ▶ Si l'on prolonge la droite de l'entropie du liquide, elle va intersecter celle du cristal.
- ▶ Absurde : Verre serait alors plus ordonné que le cristal.
- ▶ Solution ?

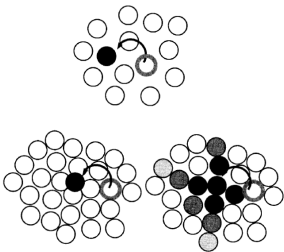
Caractéristiques de la transition vitreuse

Paradoxe de Kauzmann

- ▶ Si l'on prolonge la droite de l'entropie du liquide, elle va intersecter celle du cristal.
- ▶ Absurde : Verre serait alors plus ordonné que le cristal.
- ▶ Solution ?
- ▶ Selon Kauzmann, le verre cristalliserait avant d'atteindre la température critique.

Caractéristiques de la transition vitreuse

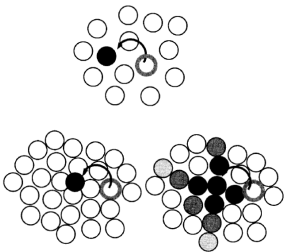
Région de réarrangement coopératif



- ▶ Hautes températures et faibles densités vs basses températures et hautes densités

Caractéristiques de la transition vitreuse

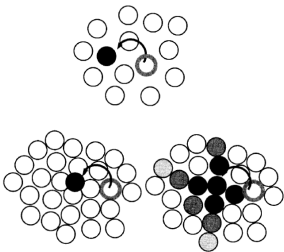
Région de réarrangement coopératif



- ▶ Hautes températures et faibles densités vs basses températures et hautes densités
- ▶ Nombre de molécules au voisinage z^*

Caractéristiques de la transition vitreuse

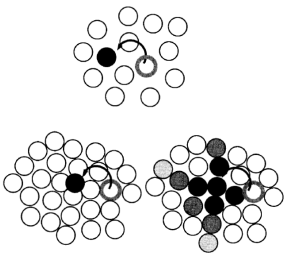
Région de réarrangement coopératif



- ▶ Hautes températures et faibles densités vs basses températures et hautes densités
- ▶ Nombre de molécules au voisinage z^*
- ▶ Energie de déplacement d'une molécule $\Delta\mu$

Caractéristiques de la transition vitreuse

Région de réarrangement coopératif



- ▶ Hautes températures et faibles densité vs basses températures et hautes densités
- ▶ Nombre de molécules au voisinage z^*
- ▶ Energie de déplacement d'une molécule $\Delta\mu$
- ▶ "Barrière d'activation" = $z^* \Delta\mu$

Caractéristiques de la transition vitreuse

Temps de relaxation et température

- ▶ Temps de relaxation = temps nécessaire pour atteindre l'équilibre après perturbation (entre la milliseconde et la seconde pour les polymères liquides)

Caractéristiques de la transition vitreuse

Temps de relaxation et température

- ▶ Temps de relaxation = temps nécessaire pour atteindre l'équilibre après perturbation (entre la milliseconde et la seconde pour les polymères liquides)
- ▶ Loi de Vogel-Fulcher (loi empirique) pour des liquides qui ne cristallisent pas :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

Caractéristiques de la transition vitreuse

Temps de relaxation et température

- ▶ Temps de relaxation = temps nécessaire pour atteindre l'équilibre après perturbation (entre la milliseconde et la seconde pour les polymères liquides)
- ▶ Loi de Vogel-Fulcher (loi empirique) pour des liquides qui ne cristallisent pas :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

- ▶ $\tau_{\text{config}} \nearrow$ si $T \rightarrow T_0$

Caractéristiques de la transition vitreuse

Temps de relaxation et température

- ▶ Temps de relaxation = temps nécessaire pour atteindre l'équilibre après perturbation (entre la milliseconde et la seconde pour les polymères liquides)
- ▶ Loi de Vogel-Fulcher (loi empirique) pour des liquides qui ne cristallisent pas :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

- ▶ $\tau_{\text{config}} \nearrow$ si $T \rightarrow T_0$
- ▶ $\eta \nearrow \Rightarrow \tau \nearrow$

Sources

- ▶ Soft Condensed Matter, Jones
- ▶ Fundamentals of Soft Matter Science, Linda Hirst
- ▶ Wikipedia, {Glass transition, Glass}, consulté vers le 14/11/2017