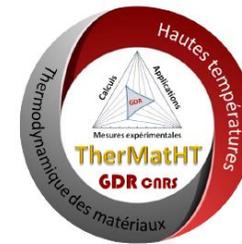


# 2-State Model

Pierre Benigni

Atelier « Thermodynamique des verres »

Atelier commun



Marcoule, 11 octobre 2019





# Plan

- 1-state model
- 2-state model d'Agren
- Analyse et critiques du 2-state model
- Variantes du 2-state model
- Extension aux verres binaires et multiconstitués
- Conclusions

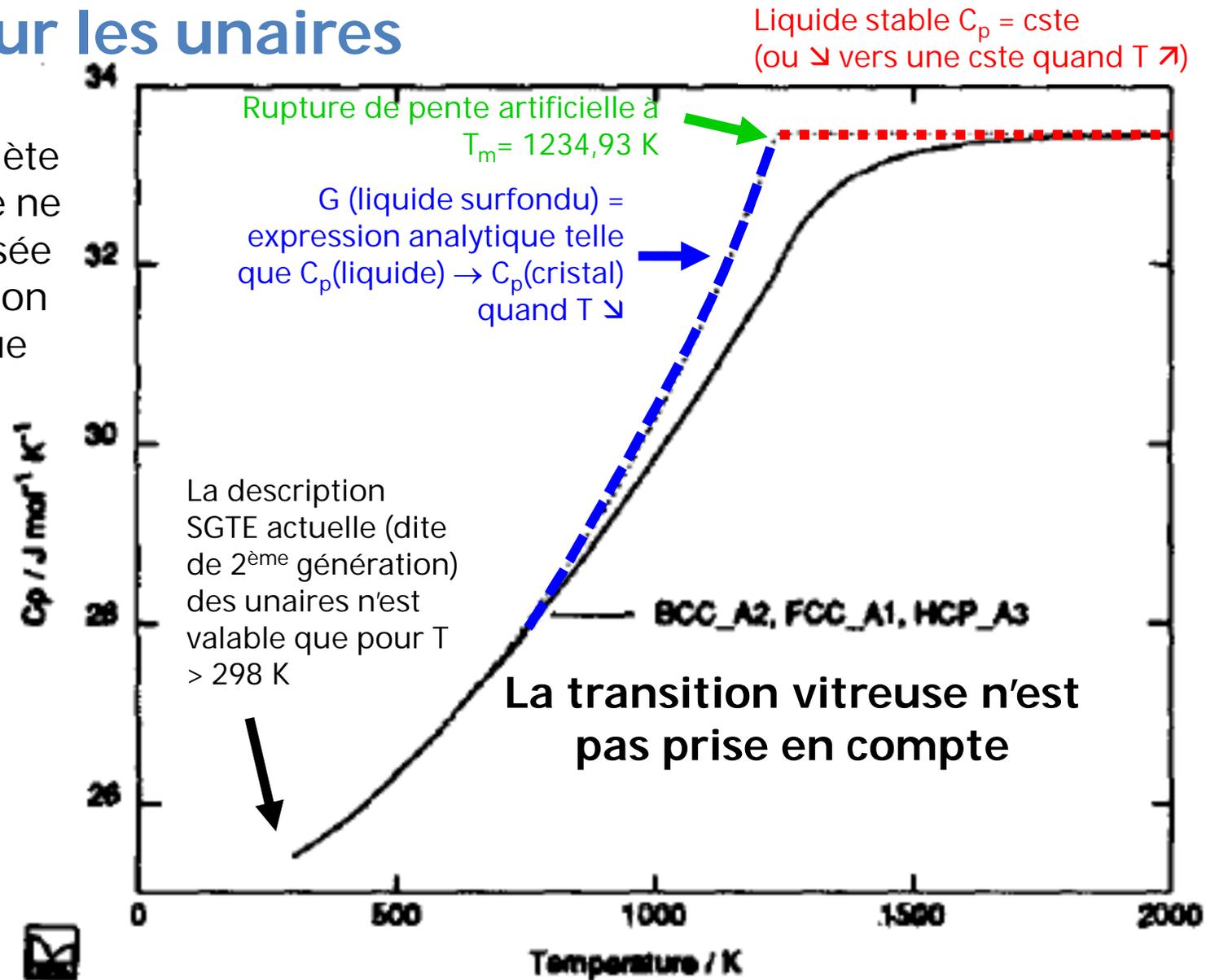


# 1-state model

# Inconvénients des modélisations

## 1-state pour les unaires

La courbe complète  $C_p(T)$  d'un liquide ne peut pas être lissée par une expression analytique unique



Ag data from A. T. Dinsdale, *Calphad* **15**, 317 (1991)

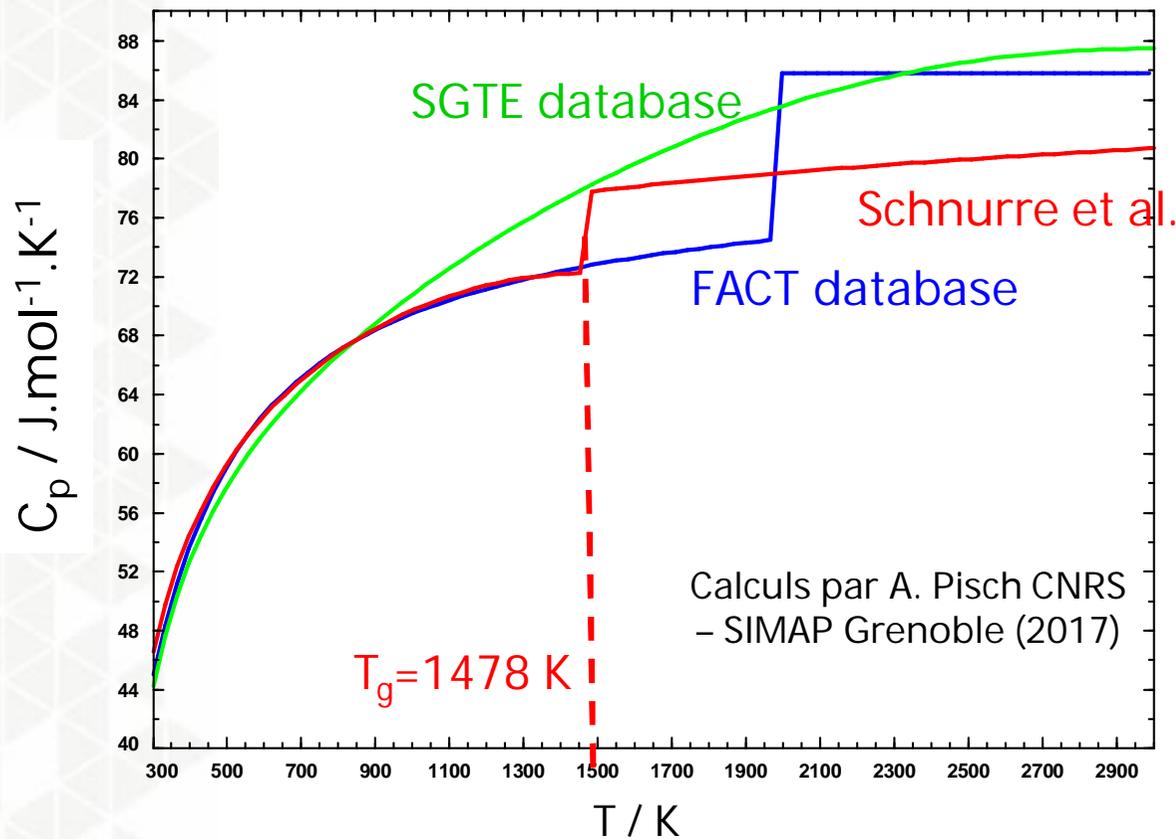
# Tentatives pour améliorer la description unaire – cas de SiO<sub>2</sub>

$$G_{\text{SiO}_2}^{\text{L}} = -9.1911513996 \times 10^5 + 318.651821118 \cdot T - 52.80500652 \cdot T \cdot \ln T - 0.013894085 \cdot T^2 + 1.609929477 \times 10^{-6} \cdot T^3 + 6.17817813 \times 10^5 \cdot T^{-1}$$

273 < T < 1478 Verre

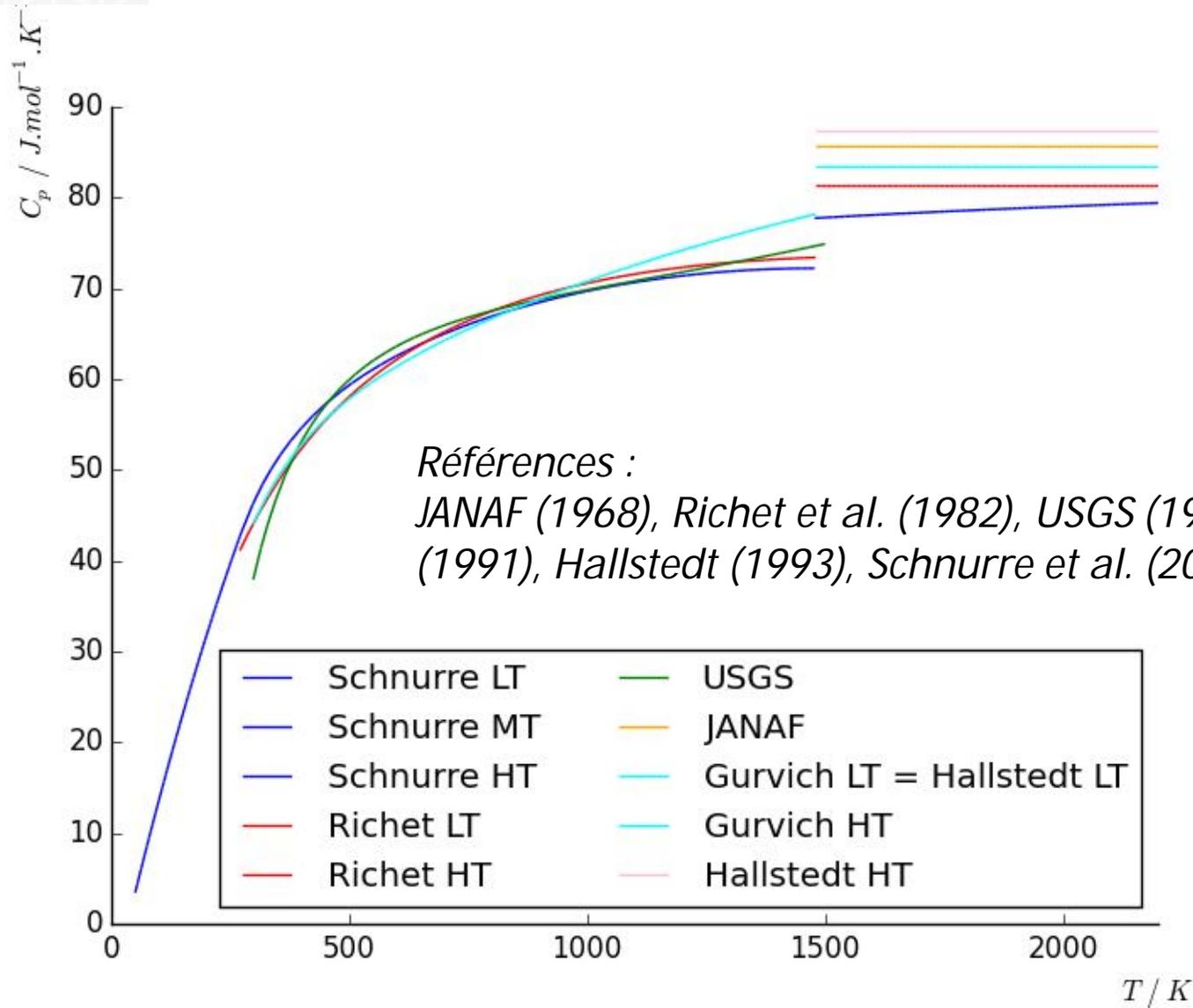
$$G_{\text{SiO}_2}^{\text{L}} = -9.35481224 \times 10^5 + 479.632422808 \cdot T - 75.461508414 \cdot T \cdot \ln T - 1.206802642 \times 10^{-3} \cdot T^2 + 3.37604755 \times 10^{-8} \cdot T^3 + 9.26045761 \times 10^5 \cdot T^{-1}$$

1478 < T < 6000  
Liquide stable et  
liquide surfondu

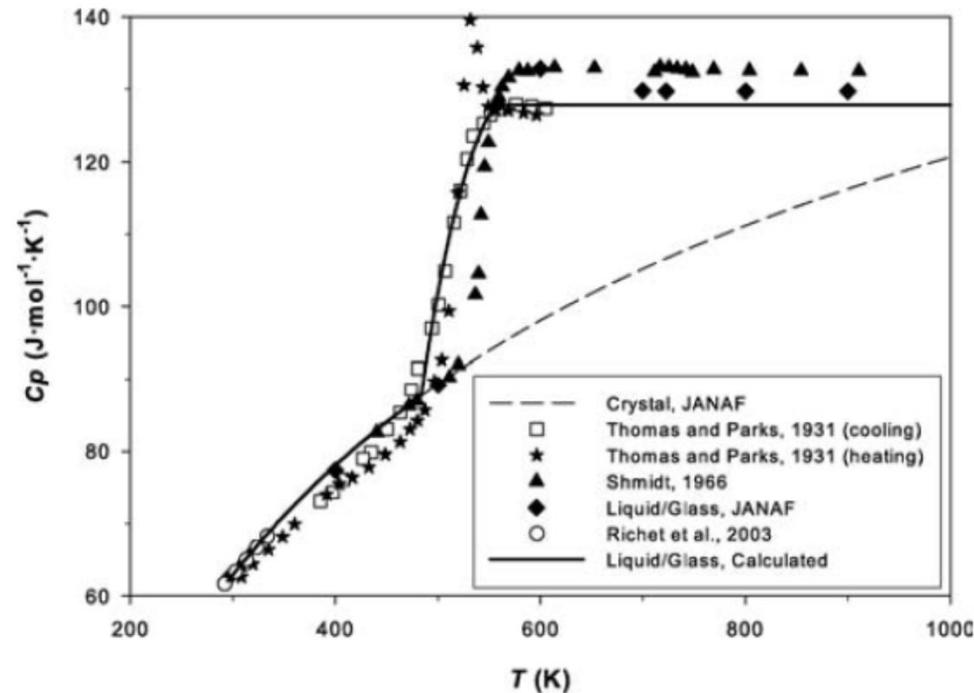


*S.M. Schnurre, J. Gröbner, R. Schmid-Fetzer, Thermodynamics and phase stability in the Si-O system, J. Non. Cryst. Solids. 336 (2004) 1-25*

# Capacité thermique de SiO<sub>2</sub> vitreux et liquide



## Modélisation 1-state de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'après Decterov et al. (2007)

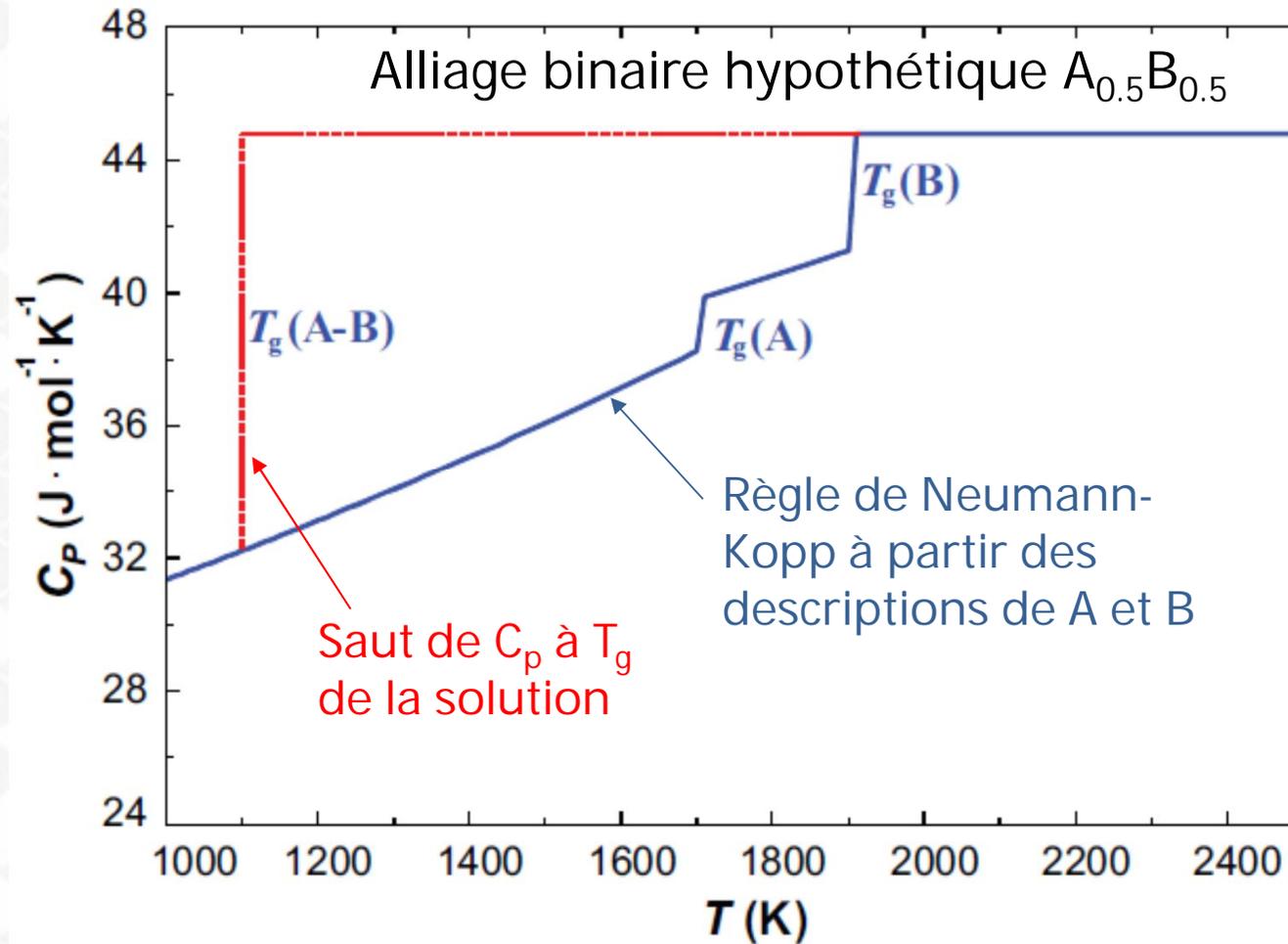


$$C_p \text{ (in } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)} = a + b(10^{-3}) T + c(10^5) T^{-2} + d(10^{-9}) T^2 + eT^{-0.5} + f(10^8) T^{-3}$$

| Compound                               | $\Delta H_{298.15}^0$ | $S_{298.15}^0$ | $a$      | $b$      | $c$      | $d$ | $e$      | $f$ |
|--|-----------------------|----------------|----------|----------|----------|-----|----------|-----|
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (liquid) |                       |                |          |          |          |     |          |     |
| 298–484 K                              | –1 253 359            | 77.9429        | 187.0657 | 6.22849  | 7.10888  |     | –2319.65 |     |
| 484–557 K                              | –1 214 072            | 192.337        | 1263.646 | –1299.53 | –1294.49 |     | 127.808  |     |
| 557–2000 K                             | –1 264 033            | 50.3148        | 127.7794 |          |          |     |          |     |

Decterov, S. A., Swamy, V., & Jung, I.-H. (2007). Thermodynamic modeling of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems. *International Journal of Materials Research*, 98(10), 987–994. <https://doi.org/10.3139/146.101555>

# Inconvénients des modèles 1-state pour les solutions binaires



C. a. Becker, J. Ågren, M. Baricco, Q. Chen, S. a. Deckerov, U.R. Kattner, et al., *Phys. Status Solidi*. 52 (2014) 33–52



# Description du 2-state model d'Agren

# Objectif et hypothèses du modèle

- Objectif du modèle
  - Améliorer la description SGTE classique des liquides surfondus et introduire la transition vitreuse
- Principales hypothèses
  - Le liquide et le verre sont une phase unique, solution de 2 types d'entités (atomes, molécules...)
    - Entités « liquid-like », qui ont des degrés de liberté en translation
    - Entités « solid-like », qui n'en ont pas
  - Les fractions de « solid-like » et de « liquid-like » varient avec T,
    - Quand  $T \searrow$ , les entités liquid-like perdent progressivement leurs degrés de liberté en translation et deviennent solid-like
- Si  $\xi$  = fraction d'atomes « liquid-like », l'enthalpie libre molaire du liquide/verre s'écrit

$$G_m^L = (1 - \xi) G_m^{sol} + \xi G_m^{liq} + RT (\xi \ln \xi + (1 - \xi) \ln (1 - \xi))$$

$$G_m^{liq} - G_m^{sol} = \Delta G_d = A + BT + CT \ln T + \dots$$

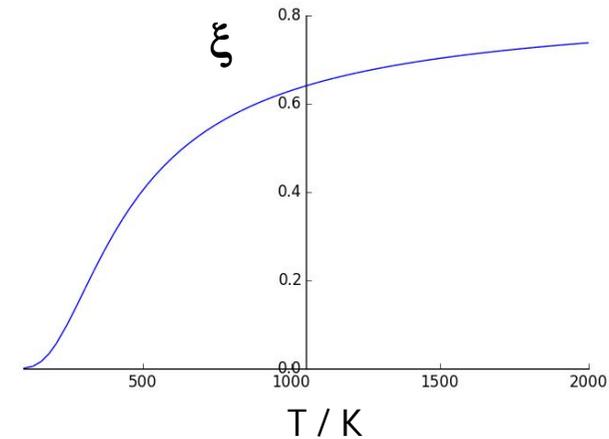
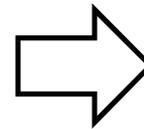
$$G_m^L = G_m^{sol} + \xi \Delta G_d + RT (\xi \ln \xi + (1 - \xi) \ln (1 - \xi))$$

# Calcul des fonctions thermodynamiques

- A chaque  $T$ , la fraction de « liquid-like » peut être déterminée par minimisation de l'enthalpie libre

$$\frac{\partial G_m^L}{\partial \xi} = 0 \Rightarrow \xi = \frac{\exp(-\Delta G_d / RT)}{1 + \exp(-\Delta G_d / RT)}$$

Cas du Pb :  $\Delta G_{dif} = G_m^{liq} - G_m^{sol} = 7000 - 4.518T - T \ln T$



- Toutes les autres fonctions ( $S$ ,  $H$ ,  $C_p$ ) peuvent être calculées de manière explicite à partir de l'expression de  $G$ , en utilisant les relations thermodynamiques classiques

$$H_m^L = H_m^{sol} + \xi \Delta H_d \qquad C_p^L = C_p^{sol} + \xi \frac{d \Delta H_d}{dT} + \Delta H_d \frac{d \xi}{dT}$$

- Le verre idéal « solid-like » dans lequel toutes les entités structurales ont perdu leurs degrés de liberté en translation est défini par rapport au cristal sous la forme :

$$G_m^{sol} = G_m^{crys} + a + dT^2$$

# Exemple d'application : cas du Pb d'après Khvan et al. (2018)

G du cristal

$$0 < T < 600.61 \text{ K} \quad \theta_E = 63.6306 \text{ K}$$

$$G = -7697.6474 + \frac{3}{2}R\theta_E - 3RT \ln \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)} - \frac{+3.926E-03}{2}T^2 - \frac{+1.225E-05}{6}T^3$$

$$- \frac{-3.663E-08}{12}T^4 - \frac{+4.705E-11}{20}T^5$$

$$600.61 \text{ K} < T$$

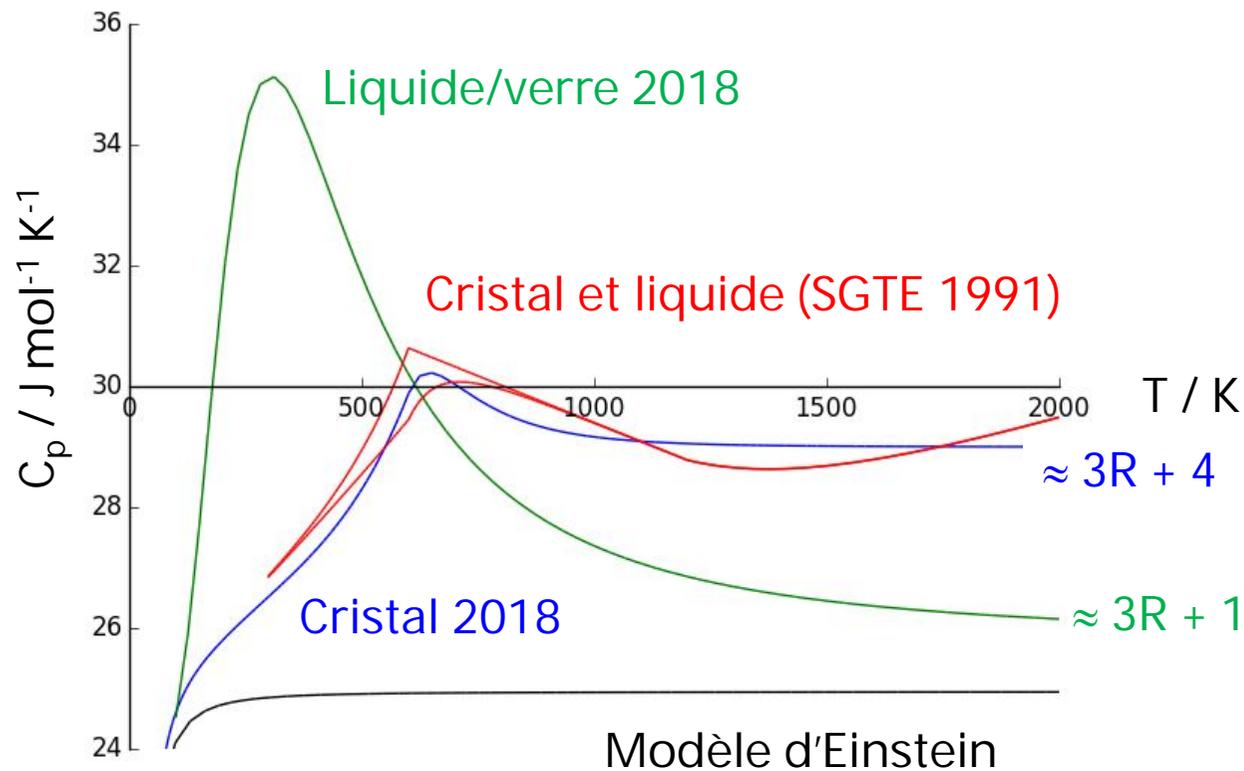
$$G = -7697.6474 - 1001.34 + \frac{3}{2}R\theta_E - 3RT \ln \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)} + 26.16438T - 4.05647T \ln(T)$$

$$+ \frac{-1.781E+17}{30}T^{-5} + \frac{6.36209E+33}{132}T^{-11}$$

G du liquide/verre

$$G_m^{sol} = -5391 + \frac{3}{2}R\theta_E + 3RT \ln \frac{(e^{\theta_E/T} - 1)}{e^{\theta_E/T}}$$

$$\Delta G_{dif} = G_m^{liq} - G_m^{sol} = 7000 - 4.518T - T \ln T$$





# **Analyse et critiques du 2-state model**

# Exemples de paramétrages A, B, C du modèle

- Issus de descriptions CALPHAD récentes pour les bases de 3<sup>ème</sup> génération :
  - **Mn** d'après Bigdeli et al. (2015)

$$\Delta G_d = 5.04936966E+04 - 8.314T - 1.07778322T \ln(T)$$

- **Co** d'après Li et al. (2017)

$$4.5280761E+04 - 8.3145 * T - 4.1714485E-01 * T * \ln(T)$$

- **Pb** d'après Khvan et al. (2018)

$$7000 - 4.518T - T \ln T$$

- **C** d'après Bigdeli et al. (2018)

$$\Delta G_d = 1.15458819E+02 - 3.49955761E+01 * T + 1.41746933E-01 * T * \ln(T)$$

- **Sn** d'après Khvan et al. (2019)

$$7317.41566 - 18.3219791T$$

# Expressions analytiques de la capacité thermique de configuration du liquide

$$C_p^L - C_p^{sol} = \xi \frac{d\Delta H_d}{dT} + \Delta H_d \frac{d\xi}{dT} \quad \text{avec} \quad \Delta G_d = A + BT + CT \ln T \quad \text{et} \quad \xi = \frac{\exp(-\Delta G_d/RT)}{1 + \exp(-\Delta G_d/RT)}$$

**→ 2 contributions au  $C_p$  de configuration**

Hypothèse 1 :  $A, B, C \neq 0$

$$\Delta G_d = A + BT + CT \ln T, \quad \Delta S_d = -B - C - C \ln T, \quad \Delta H_d = A - CT, \quad \frac{d\Delta H_d}{dT} = -C$$

$$C_p^L - C_p^{sol} = -C\xi + R \left( \frac{\Delta H_d}{RT} \right)^2 \frac{\exp(-\Delta G_d/RT)}{(1 + \exp(-\Delta G_d/RT))^2}$$

Hypothèse 2 :  $A, B \neq 0, C = 0$

$$\Delta G_d = A + BT, \quad \Delta S_d = -B, \quad \Delta H_d = A, \quad \frac{d\Delta H_d}{dT} = 0$$

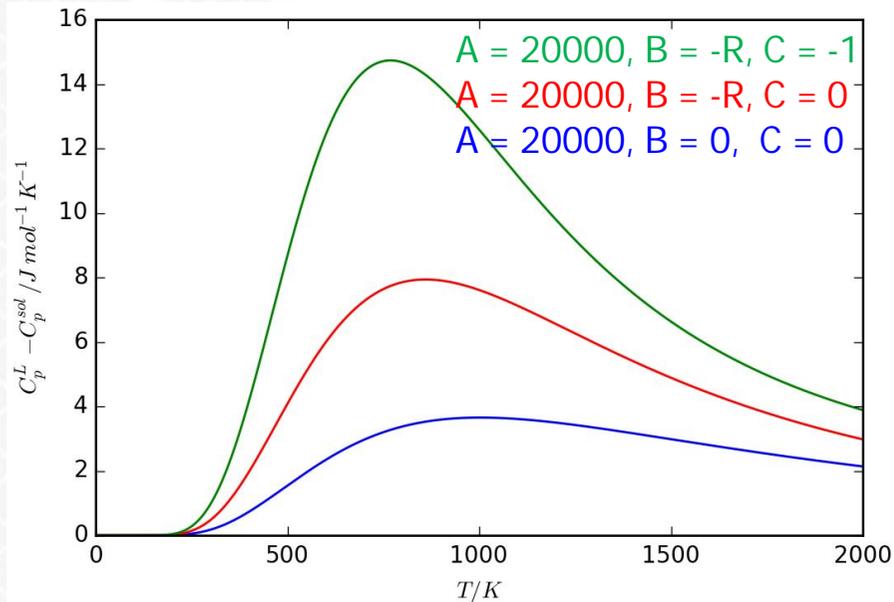
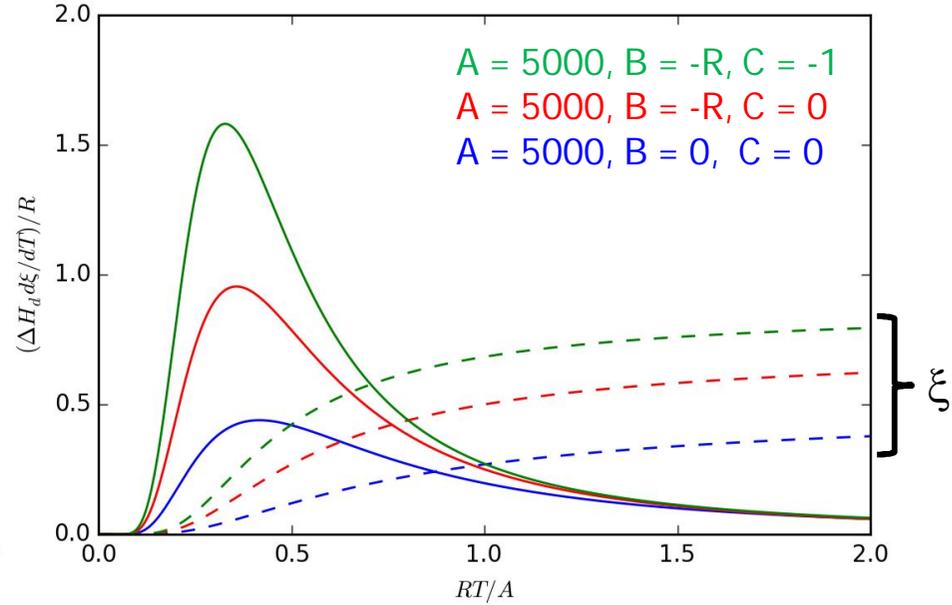
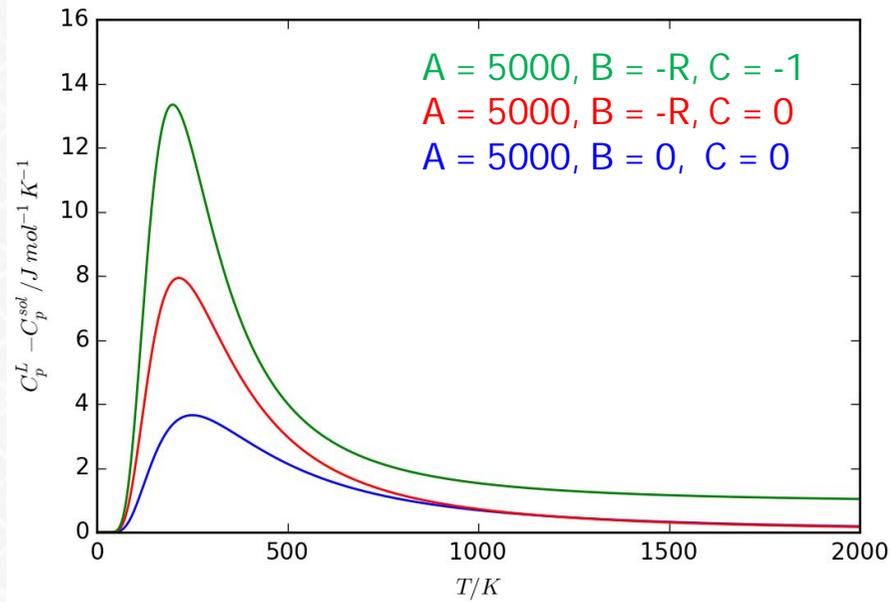
$$C_p^L - C_p^{sol} = R \left( \frac{\Delta H_d}{RT} \right)^2 \frac{\exp(-\Delta G_d/RT)}{(1 + \exp(-\Delta G_d/RT))^2}$$

Hypothèse 3 :  $A \neq 0, B = C = 0$

$$\Delta G_d = A, \quad \Delta S_d = 0, \quad \Delta H_d = A, \quad \frac{d\Delta H_d}{dT} = 0$$

$$C_p^L - C_p^{sol} = R \left( \frac{\Delta H_d}{RT} \right)^2 \frac{\exp(-\Delta H_d/RT)}{(1 + \exp(-\Delta H_d/RT))^2}$$

# Effet des paramètres A, B et C sur la capacité thermique de configuration du liquide



- **A** permet de faire varier la température du maximum et la largeur du pic (mais pas de manière indépendante)
- **B** permet de faire varier sa hauteur
- **C** fait varier la hauteur du pic et crée une différence de  $C_p$  entre solid-like et liquid-like

## Critiques du 2-state model

- Dans le système  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  le rapport Prigogine-Defay :

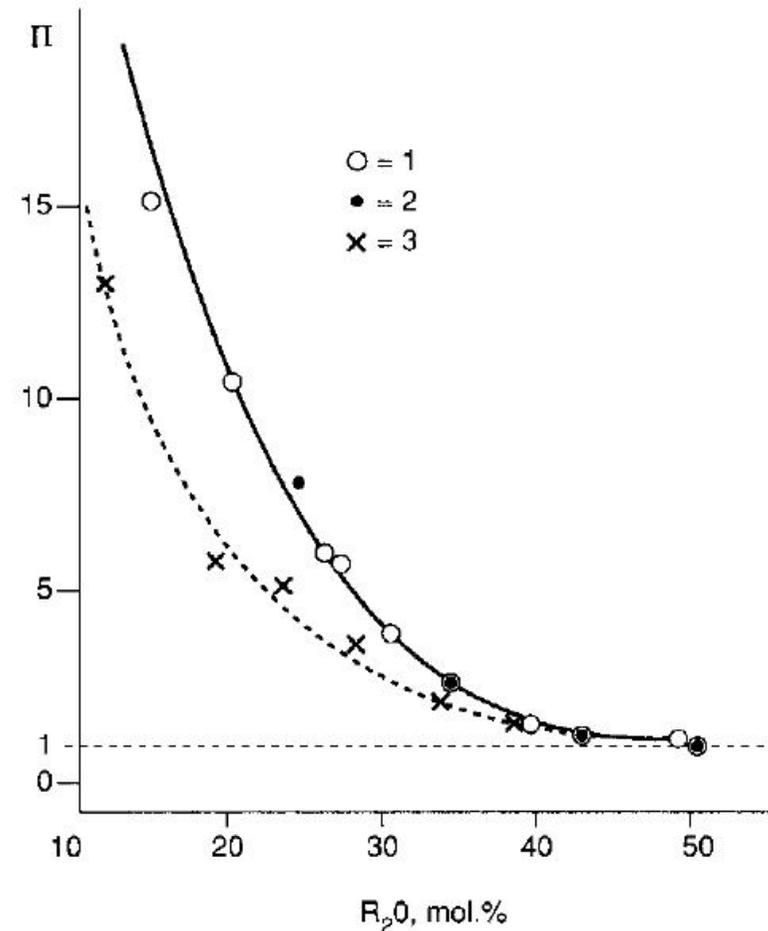
$$\Pi = \frac{\Delta C_p \Delta \kappa_T}{T_g V_{T_g} (\Delta \alpha)^2} > 1$$

- Le 2-state model, qui ne fait intervenir qu'une seule variable interne, serait a priori insuffisant si l'on souhaite modéliser l'effet de la pression, en plus de celui de la température, sur l'énergie libre du liquide et du verre
  - Cette limite ne sera pas pénalisante si l'objectif de modélisation est restreint au domaine des basses pressions
- Dans le cadre du 2-state model, le  $C_p$  de configuration s'exprime sous la forme

$$\frac{C_p^{conf}}{R} = \left( \frac{\Delta H_d}{RT} \right)^2 \frac{\exp(-\Delta G_d/RT)}{(1 + \exp(-\Delta G_d/RT))^2}$$

- (Nemilov 1995) souligne que cette fonction ne rend pas bien compte des évolutions des courbes expérimentales sur un large intervalle de température

Evolution de  $\Pi$  en fonction de la teneur en oxyde alcalin dans  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  (1, 2) et  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$  (3) d'après (Nemilov, 1995)



## Différence d'enthalpie libre entre verre idéal (100 % solid-like) et cristal

- Dans toutes les modélisations récentes qui ont été examinées, cette différence est écrite sous la forme :

$$\Delta G_{crys}^{sol} = G_m^{sol} - G_m^{crys} = a + dT^2$$

$$\Delta S_{crys}^{sol} = -2dT \quad , \quad \Delta H_{crys}^{sol} = a - dT^2 \quad , \quad \Delta C_{p,crys}^{sol} = -2dT$$

On en déduit à  $T=0K$  :  $\Delta S_{crys}^{sol} = 0$  ,  $\Delta H_{crys}^{sol} = a$  ,  $\Delta C_{p,crys}^{sol} = 0$

- La forme analytique retenue conduit à annuler à 0 K les différences de capacité thermique et d'entropie entre le cristal et le verre idéal
  - L'omission du terme  $cT \ln T$  dans l'expression de  $\Delta G_{crys}^{sol}$  est justifiée car  $\lim_{T \rightarrow 0} C_p^{glass}(T) = 0$
  - **L'absence d'entropie résiduelle à 0 K pour le verre idéal est difficile à justifier !**
  - Il paraît donc indispensable d'introduire un terme entropique dans cette différence soit :

$$\Delta G_{crys}^{sol} = G_m^{sol} - G_m^{crys} = a + bT + dT^2 + \dots$$



# Variantes du 2-state model

## 2-state model de Golczewski et al. (1998)

- Modèle développé pour les silicates
  - Les unités structurales du liquide et du verre ne sont pas des atomes simples
  - Un composant virtuel appelé « Structural Fluctuation (SF) » est introduit dans l'expression de G de l'oxyde vitreux avec  $y_{SF}$  = fraction de SF

$$G_{OX}^{am} = G_{OX}^{id} + y_{SF} G_{SF} + RT (y_{SF} \ln y_{SF} + (1 - y_{SF}) \ln (1 - y_{SF})) + G^{ex}$$

- Avec  $G_{SF} = \Delta E - RT$        $G_{SF} / J mol^{-1} = 60000 - R (T / K)$

- Par rapport au modèle d'Agren, la seule différence formelle réside dans la présence du terme d'excès

$$G^{ex} = y_{SF} (1 - y_{SF}) (L_0 + L_1 (1 - 2 y_{SF}))$$

- Valeurs des paramètres pour SiO<sub>2</sub>

Ecart constant de C<sub>p</sub> entre le verre idéal et le cristal

### AMORPHOUS SiO<sub>2</sub>

$$G^{id}(SiO_2) = G^{cr}(SiO_2) + 5219.1293 - 37.25216 T - 4.8831 T \ln T$$

$$G^{cr}(SiO_2) \quad 543 < T < 3300$$

$$\begin{aligned} &= -943127.51 + 493.26056 T - 77.5875 T \ln T + 0.003040245 T^2 \\ &\quad - 4.63118 \cdot 10^{-7} T^3 + 2227.125 T^{-1} \end{aligned}$$

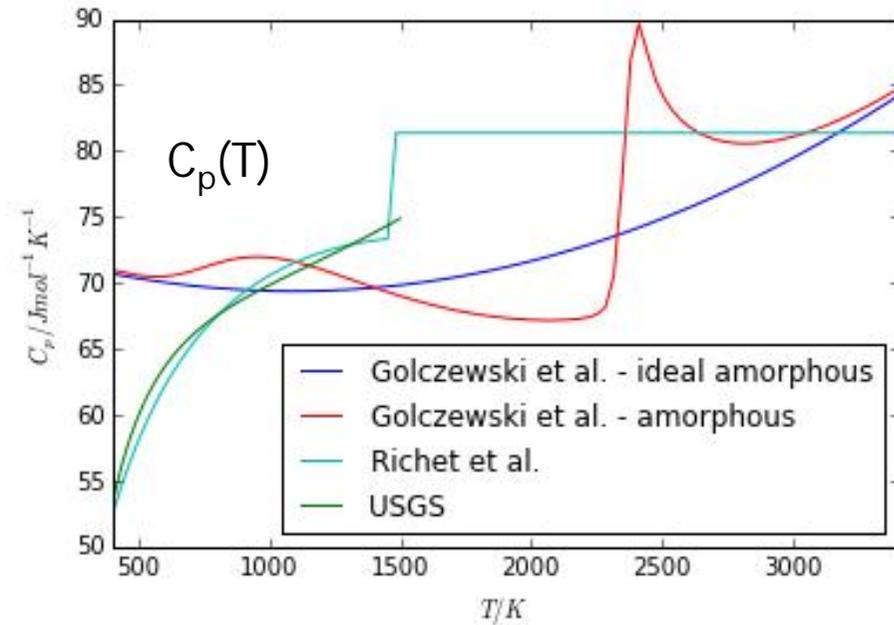
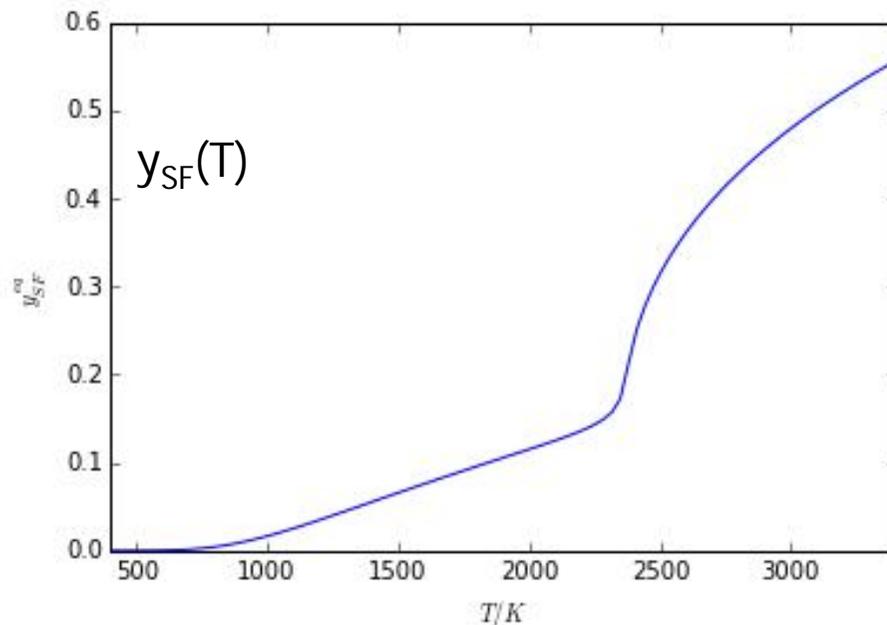
$$L_0(SiO_2, SF) = + 59837.817 - 463.76576 T + 55.090386 T \ln T$$

$$L_1(SiO_2, SF) = - 24666.399 + 30.098861 T$$

Golczewski, J. A., Seifert, H. J., & Aldinger, F. (1998). A Thermodynamic Model of Amorphous Silicates. *Calphad*, 22(3), 381–396.

# Calcul des fonctions thermodynamiques de $\text{SiO}_2$ avec le modèle de Golczewski et al. (1998)

- L'introduction du terme d'excès nécessite de rechercher numériquement la fraction  $y_{SF}$  qui minimise  $G$  à chaque  $T$  (pas d'expression explicite  $y_{SF}(T)$ )
  - Calcul numérique programmé en python



- Erreur(s) probable(s) dans les valeurs des paramètres reportées dans l'article original car l'allure des courbes  $C_p(T)$  est irréaliste et la valeur de  $T_g$  ne correspond pas à  $\text{SiO}_2$
- Les auteurs proposent aussi une méthodologie intéressante pour estimer les données thermodynamiques des oxydes simples vitreux hypothétiques  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  à partir des données connues sur  $\text{SiO}_2$ , la wollastonite, l'anorthite, le diopside à l'état vitreux

## Autres variantes du 2-state model

- Angell et Rao (1972) ont proposé d'introduire une dépendance en température de la différence d'enthalpie entre les deux états sous la forme :

$$\Delta H_d(T) = \Delta H_0 + \Delta H_1(T) \quad \text{avec} \quad \Delta H_1(T) = \frac{\Delta H_1(0)}{1 + \exp((T - T_r)/D)}$$

- Des variantes dans lesquelles les constituants de la solution liquide forment une solution non idéale ont été développées pour traiter la séparation de phase liquide/liquide dans l'eau surfondue (C. Austen Angell 1971), (Holten and Anisimov 2012), (Biddle et al. 2017)
- Exemple : modèle à 2 états de Holten et Anisimov (2012), l'eau surfondue = mélange de 2 liquides, A de densité élevé et B de densité faible

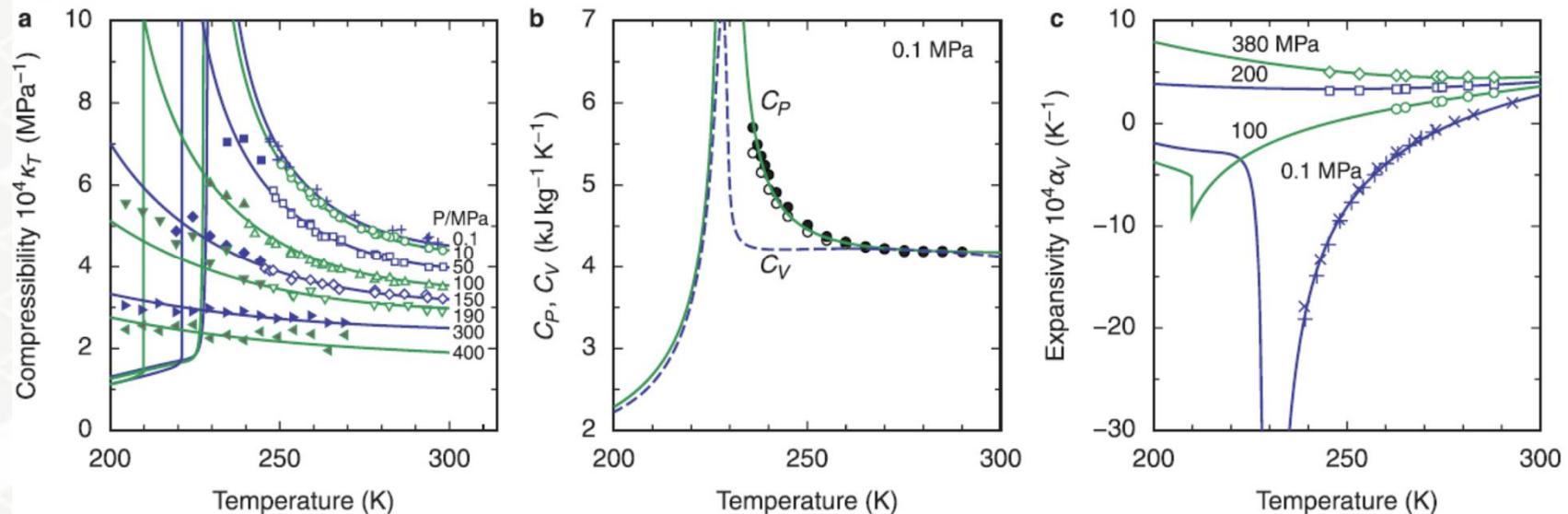
$$G = G^A + xG^{BA} + RT(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x) + \omega x(1 - x))$$

$x$  = fraction de molécules d'eau dans la structure B

$G^A(T, p)$  = enthalpie libre molaire de la structure A

$G^{BA}(T, p)$  = différence d'enthalpie libre entre les 2 états

$\omega(p)$  = paramètre d'interaction décrivant la non idéalité de l'entropie de mélange



## 2-state model avec 2 types de défauts

- Agren (1988) a proposé d'introduire deux types de défauts pour modéliser un liquide complexe tel que le glycérol
  - $x$  = fraction de molécules liquid-like
  - $y$  = fraction de molécules qui peuvent avoir des rotations
  - 3 degrés de liberté en rotation par molécule
  - Un degré de liberté en rotation apporte une contribution  $3/2R$  à la capacité thermique

$$\begin{aligned} G - G^\circ = & x(\Delta H_d - RT) + RT\{x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)\} \\ & + 3y(a + bT - (3/2)RT \ln T) + 3RT\{y \ln y \\ & + (1 - y) \ln(1 - y)\} \end{aligned}$$

- Les fractions de défauts à l'équilibre sont déterminées en résolvant les équations :

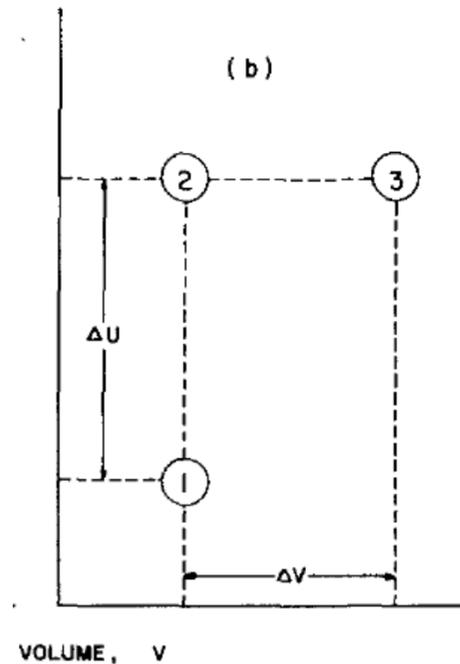
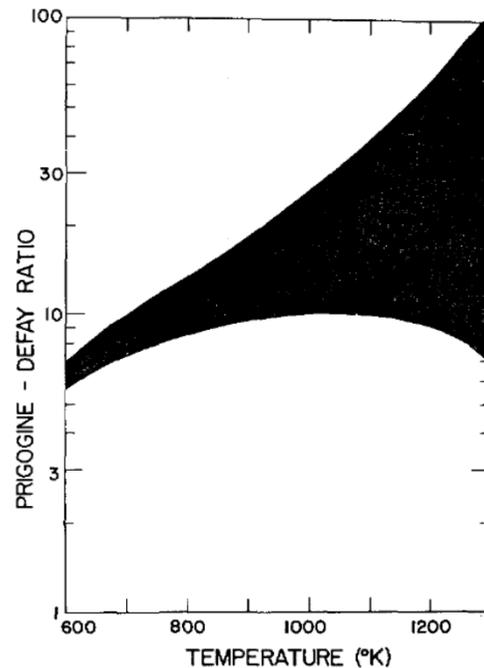
$$\partial \Delta G / \partial x = 0$$

$$\partial \Delta G / \partial y = 0$$

- $\Delta H_d$ ,  $a$  et  $b$  sont des paramètres ajustables

## Modélisation 3-state de $B_2O_3$ d'après Leidecker et al. (1971)

- Un modèle à 2 états permet de rendre compte des évolutions de  $\Delta\alpha$  et  $\Delta C_p$  en fonction de T
- Un modèle à 3 états est nécessaire pour prendre en compte les évolutions de la compressibilité isotherme



Leidecker, H. W., Simmons, J. H., Litovitz, T. A., & Macedo, P. B. (1971). Degenerate excited state in the structure of  $B_2O_3$ . *J. Chem. Phys.*, 55(1971), 2028. <https://doi.org/10.1063/1.1676369>



# **Extension aux verres binaires et multiconstitués**

# Verres binaires

- A partir des descriptions des verres A et B purs, **le 2-state model peut être étendu à un verre binaire A-B en utilisant un modèle de solution régulière :**

$$G_m^{sol} = x_A^L G_A^{sol} + x_B^L G_B^{sol} + x_A^L x_B^L L_{AB}^L$$

$$\Delta G_d = x_A^L \Delta G_d^A + x_B^L \Delta G_d^B + x_A^L x_B^L \Delta G_d^{AB}$$

*J. Agren, B. Cheynet, M. T. Clavaguera-mora, K. Hack, J. Hertz, F. Sommer, and U. Kattner, Calphad **19**, 449 (1995).*

- En pratique Ag-Cu (Jönsson et Agren 1988), Fe-Mn (Bigdeli et al. 2019) ont été traités sans termes d'excès compte tenu de l'absence d'information expérimentale permettant de caler d'éventuels paramètres d'excès

# Verres d'oxydes multiconstitués

- **SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO** : Golczewski, J. A., Seifert, H. J., & Aldinger, F. (1998). *A Thermodynamic Model of Amorphous Silicates*. *Calphad*, 22(3), 381–396.
- Les données enthalpiques de la cordiérite et du pyrope à l'état vitreux sont calculées par un modèle de solution idéale d'oxydes simples

$$G_{\text{glass}} = \sum_j [n_j (G_{\text{Ox}}^{\text{am}})_j + RT n_j \ln(n_j)]$$



# Conclusions sur le « 2-state model »

- Modèle adopté par la communauté CALPHAD pour décrire les liquides qui vitrifient
  - Le liquide et le verre sont traités comme une phase unique, solution de 2 types d'entités « liquid-like », qui ont des degrés de liberté en translation, et « solid-like », qui n'en ont pas
  - Ce modèle évite d'introduire une segmentation en température dans la description du  $C_p$  mais nécessite une ré-optimisation des unaires avant de pouvoir aborder les multi-constitués
  - Sa transposition dans les systèmes d'oxydes et en particulier les silicates a été très peu étudiée
  - Il existe des variantes plus ou moins complexes du « 2-state model »
  - Ce modèle reste purement thermodynamique et n'intègre absolument pas la dimension cinétique de relaxation de la transition vitreuse
- Le développement d'un modèle CALPHAD pour un verre d'oxydes multiconstitué considéré comme une solution d'oxydes simples à l'état vitreux
  - Ne nécessite pas de re-décrire les éléments en 2-state
  - Cependant, il n'existe aucune description satisfaisante des oxydes simples unaires  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  en « 2-state model » dans la littérature
  - Des optimisations nouvelles des oxydes simples sont à réaliser
    - avec une difficulté anticipée relative à l'estimation des propriétés thermodynamiques des oxydes modificateurs, comme  $\text{Na}_2\text{O}$ , à l'état vitreux hypothétique
  - Avant d'aborder les systèmes binaires et ternaires
- Couplage ultérieur avec un modèle diffusif
  - Quel lien peut-on établir entre les entités solid-like et liquid-like et la description de la mobilité dans le liquide ?