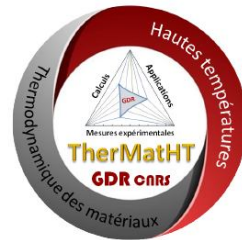


Données et modélisation thermodynamiques du verre et du liquide dans le système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$

Pierre Benigni CNRS - IM2NP

Atelier commun
GDR TherMatHT – USTV



« Thermodynamique des Verres »
Lyon, 11 octobre 2018



Plan de l'exposé

- Rappel sur le 2-state model
 - Exemple du Pb
- Les « end-members »
 - SiO_2
 - Na_2O
- Le système binaire $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$
 - T_g
 - Incrément enthalpique et C_p
 - Enthalpie de mélange (liquide et verre)
 - Activité
- Na_2O à l'état vitreux hypothétique
- Limites et évolutions du 2-state model
- Perspectives : extension à B_2O_3

« 2 state model »

Description du « 2-State model »

- Objectif du modèle
 - Améliorer la description SGTE classique des liquides surfondus et introduire la transition vitreuse
- Modèle développé par Agren et al.
- Principales hypothèses
 - Le liquide et le verre sont une phase unique
 - Cette phase est une solution idéale composée 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 ξ = fraction d'atomes « liquid-like », l'enthalpie libre molaire du liquide/verre s'écrit

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

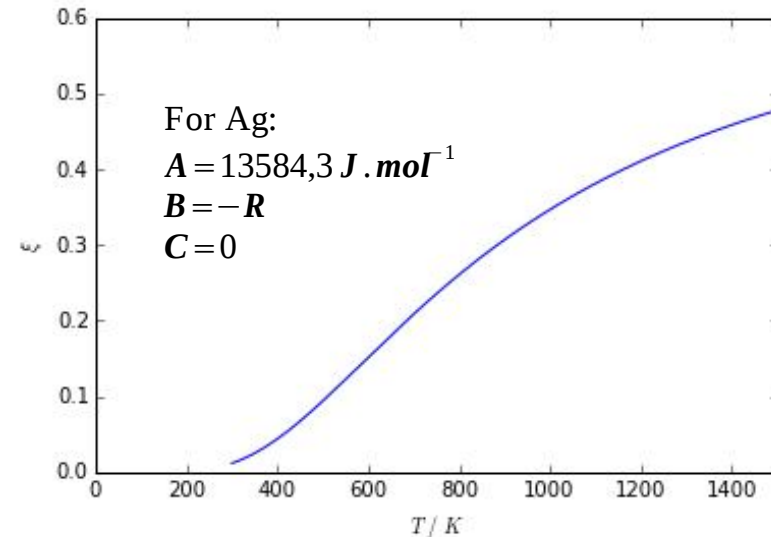
$$G_m^{liq} - G_m^{sol} = \Delta G_d = A + BT + CT \ln T + \dots$$

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

« 2-State model »

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

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



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

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

- 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 :

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

- A partir des descriptions des verres A et B purs, le modèle 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).

Exemple :

A thermodynamic description of data for pure Pb from 0 K using the expanded Einstein model for the solid and the two state model for the liquid phase

A.V. Khvan^{a,*}, A.T. Dinsdale^{b,d}, I.A. Uspenskaya^c, M. Zhilin^{a,c}, T. Babkina^c, A.M. Phiri^a

Cristal

$$0 < T < 600.61 \text{ K}$$

$$G = -7697.6474 + \frac{3}{2}R \cdot \theta_E - 3RT \ln \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)} - \frac{+3.926E-03}{2}T^2 - \frac{+1.225E-05}{6}T^3 - \frac{-3.663E-08}{12}T^4 - \frac{+4.705E-11}{20}T^5$$

$$\theta_E = 63.6306 \text{ K}$$

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

$$G = -7697.6474 - 1001.34 + \frac{3}{2}R \cdot \theta_E - 3RT \ln \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)} + 26.16438T - 4.05647T \ln(T) + \frac{-1.781E+17}{30}T^{-5} + \frac{6.36209E+33}{132}T^{-11}$$

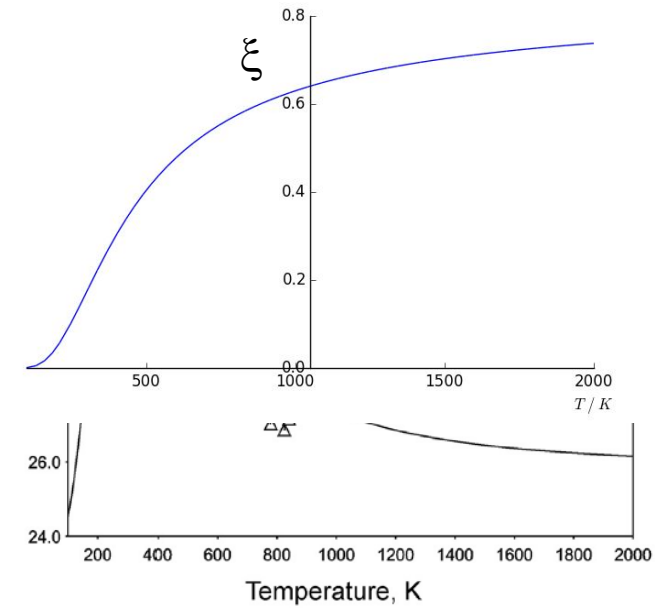
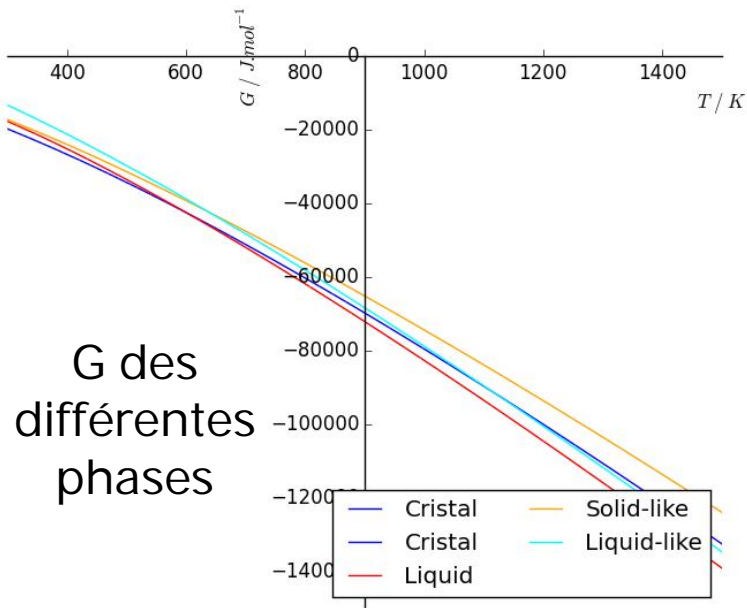
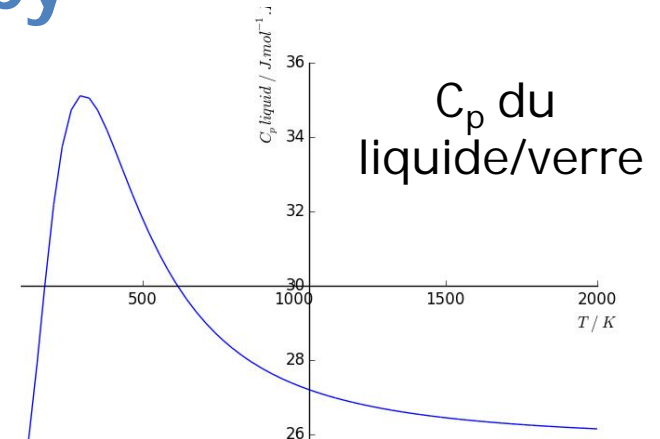
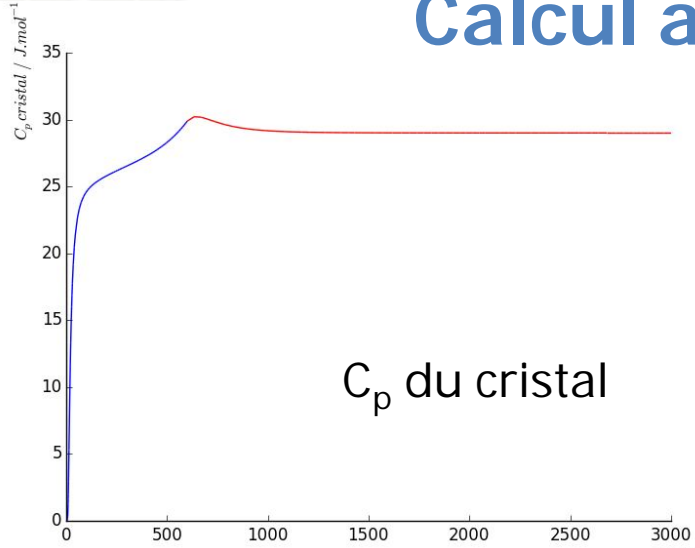
Liquide/verre

$$G = -5391 + \frac{3}{2}R\theta_E + 3RT \ln \frac{(e^{\theta_E/T} - 1)}{e^{\theta_E/T}} \quad \text{« Solid-like »}$$

$$\Delta G_{dif} = G_m^{liq} - G_m^{sol} = 7000 - 4.518T - T \ln T \quad \text{Différence entre « solid-like » et « liquid like »}$$

- Toutes les fonctions thermodynamiques du verre peuvent être calculées de manière analytique explicite
 - Par exemple avec un logiciel de calcul symbolique

Calcul avec Sympy

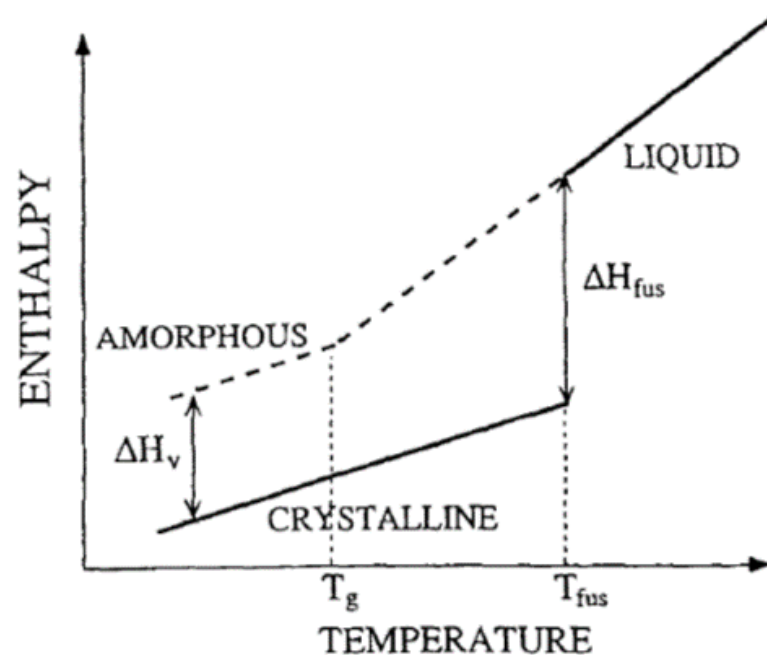




Les oxydes unaires à l'état vitreux

Description thermodynamique schématique d'un verre unaire

- Si l'on s'intéresse uniquement au couple de variables thermodynamiques (T, S)



$$\Delta H_v = \Delta H_f - (C_{liq_p} - C_{cr_p})(T_{fus} - T_g)$$

SiO₂ vitreux

- Enthalpie de formation par rapport aux éléments

Références	$\Delta_f H^{298}(\text{vitr. SiO}_2)/\text{kJ mol}^{-1}$
Richet et al. (1982) – table 12	–901,554
USGS 1452 – 3 rd printing (1984), page 221	–903,2 ± 2,092
Tables de Gurvich – vol. 2 (1991)	–901,4 ± 1,1

- Température de transition vitreuse T_g

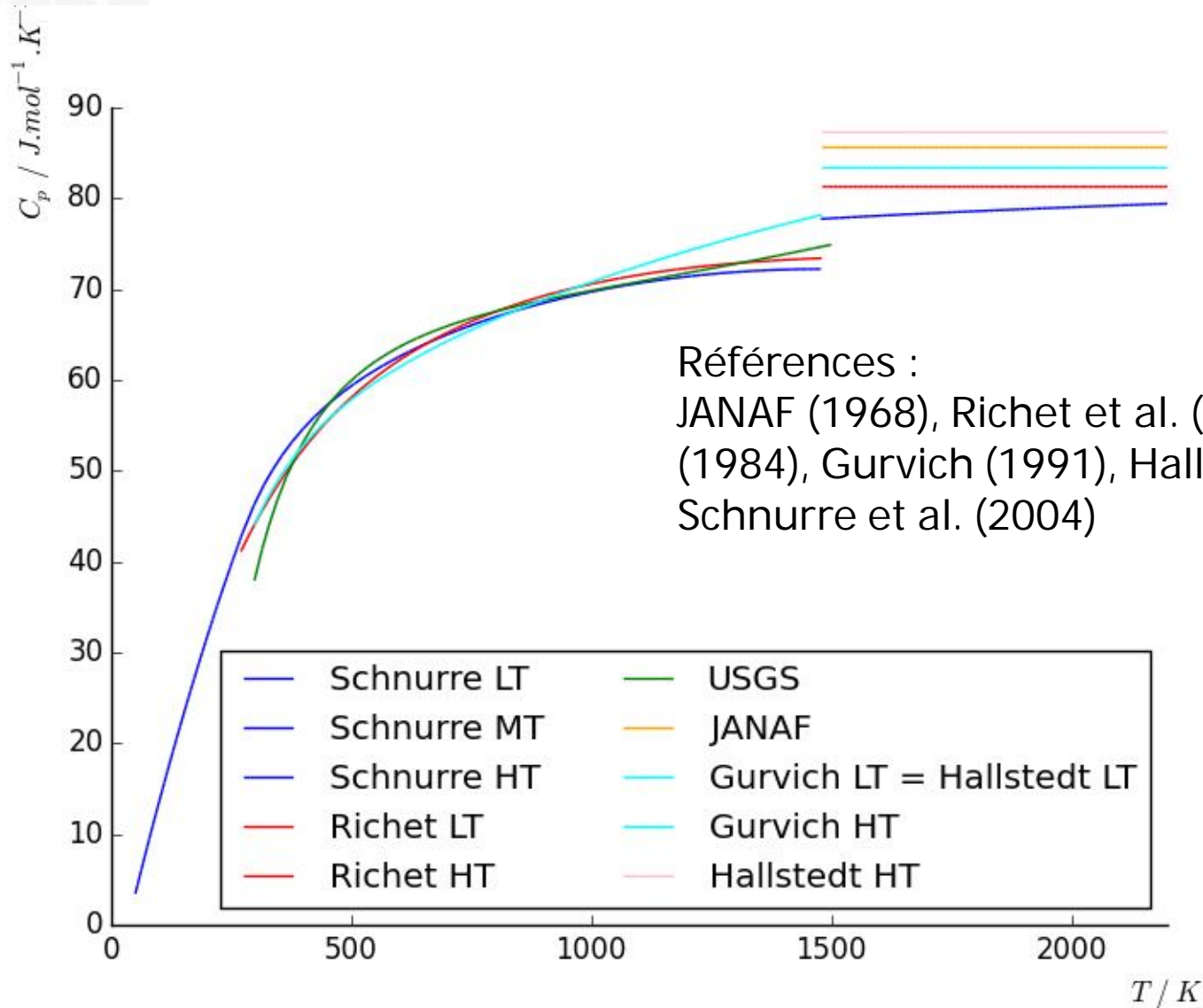
– Richet et Bottinga (1986) $q_0 = 20 \text{ K min}^{-1}$

T _g / K		
q/q ₀ = 1	q/q ₀ = 10 ²	q/q ₀ = 10 ⁴
1480	1608	1761

– Yue (2015) : la teneur en eau diminue le T_g de SiO₂

- anhydre T_g = 1480 K
- 1 ppm d'hydroxyl (et impuretés métalliques < 20 ppm), T_g = 1434 K
- T_g décroît aussi avec le nombre de cycles en DSC.

Capacité thermique de SiO₂ vitreux et liquide



Références :
JANAF (1968), Richet et al. (1982), USGS (1984), Gurvich (1991), Hallstedt (1993), Schnurre et al. (2004)

« 2 state model » de Golczewski et al. (1998)

- Modèle développé pour les oxydes
 - 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 de Agren et al., 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 SiO₂

Ecart constant de C_p entre le verre idéal et le cristal

AMORPHOUS SiO₂

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

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

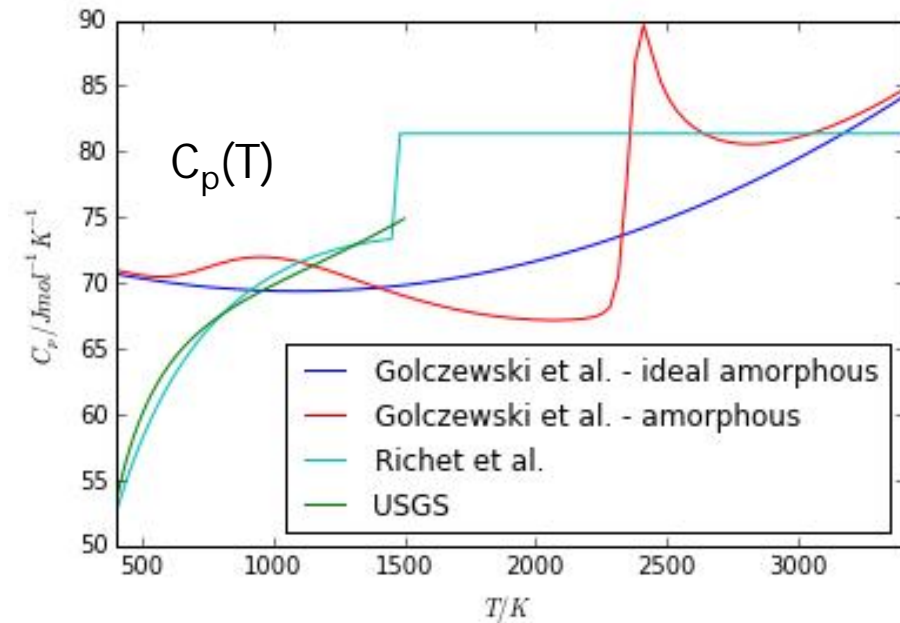
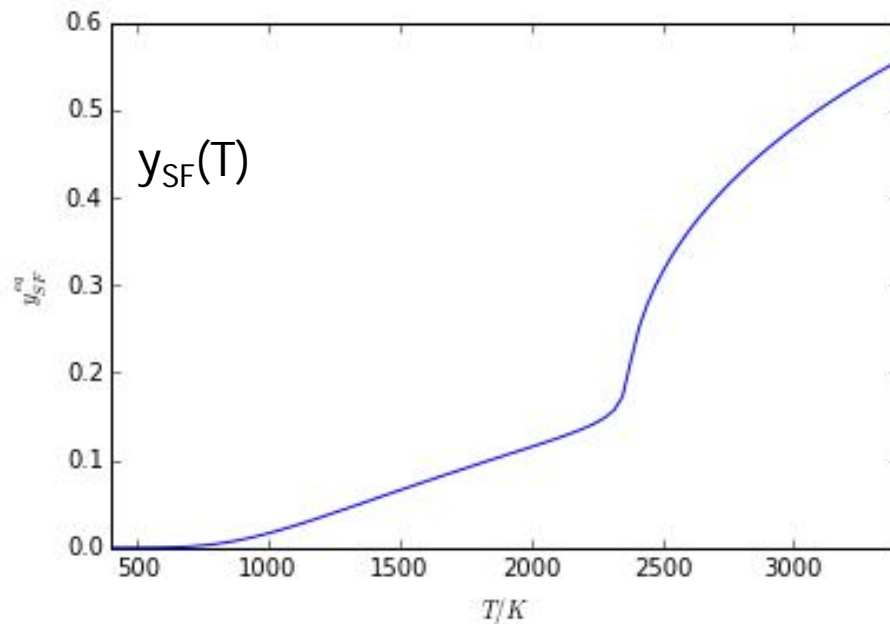
$$\begin{aligned} &= -943127.51 + 493.26056 T - 77.5875 T \ln T + 0.003040245 T^2 \\ &\quad - 4.63118 \cdot 10^{-7} T^3 + 2227.125 T^{-1} \end{aligned}$$

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

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

Calcul des fonctions thermodynamiques de 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 $y_{\text{SF}}(T)$)
 - 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 SiO_2

Na₂O

- Température de fusion du cristal

Références	Méthode	T_{fus}/K
Bunzel et Kohlmeyer (1947)	ATS + observation visuelle	1193
Brewer et Margrave (1955)	Examen visuel d'échantillons ayant été chauffés à différentes T	1190 ± 10
Bouaziz et al. (1966)	ATD	1405 ± 4
JANAF 4 th ed. (1968)	Compilation	1405
Maupré (1978)	ATD	1333
USGS (1979)	Compilation	1193
USBM 677 (1984)	Compilation	1405
Wriedt (1987)	Compilation	1407 ± 4
Smith et al. (2017)	Optimisation CALPHAD	1405

Na₂O

- Incrément enthalpique : mesures par calorimétrie de chute avec calorimètre isopéribolique à bloc de Cu

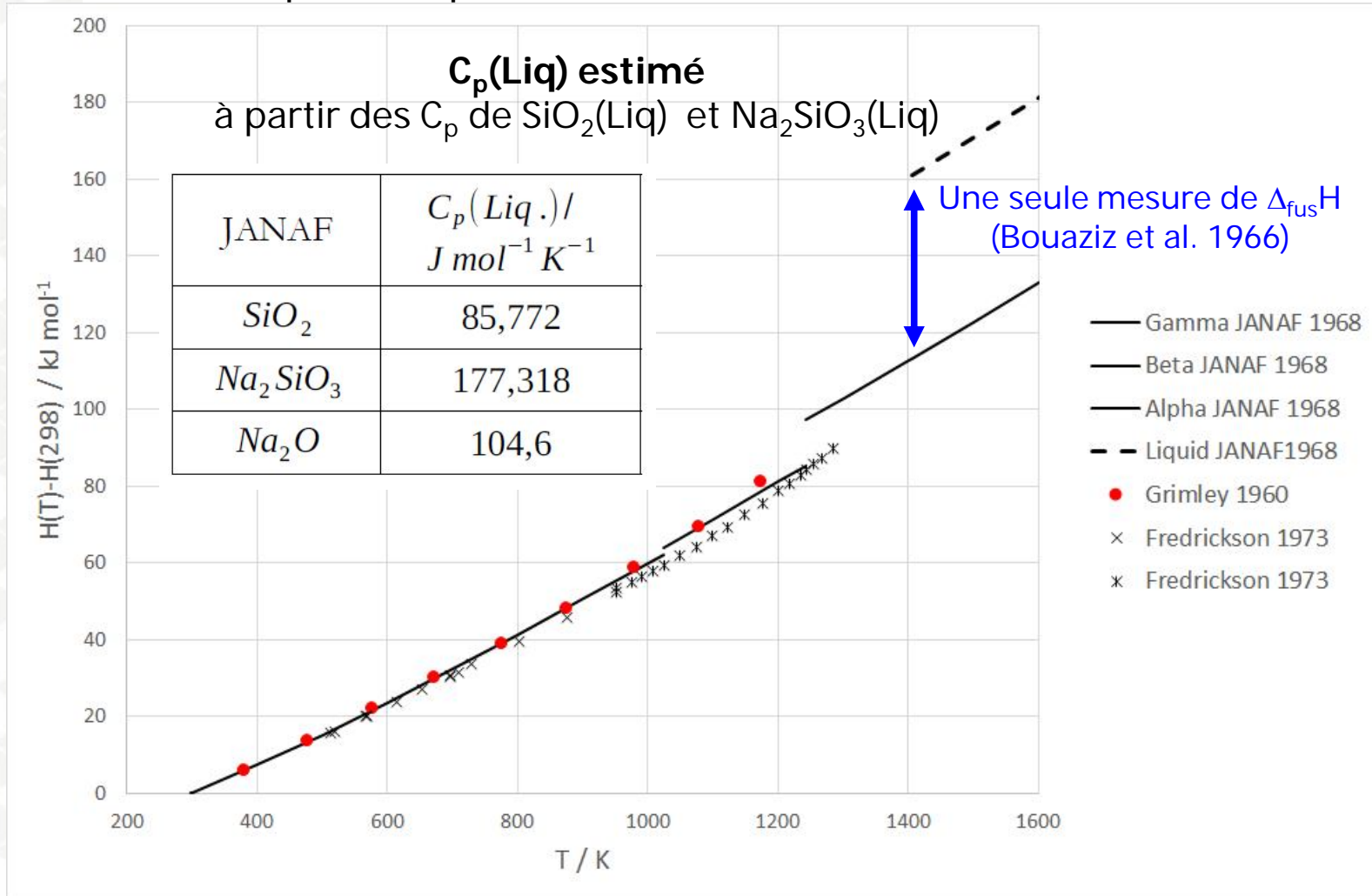
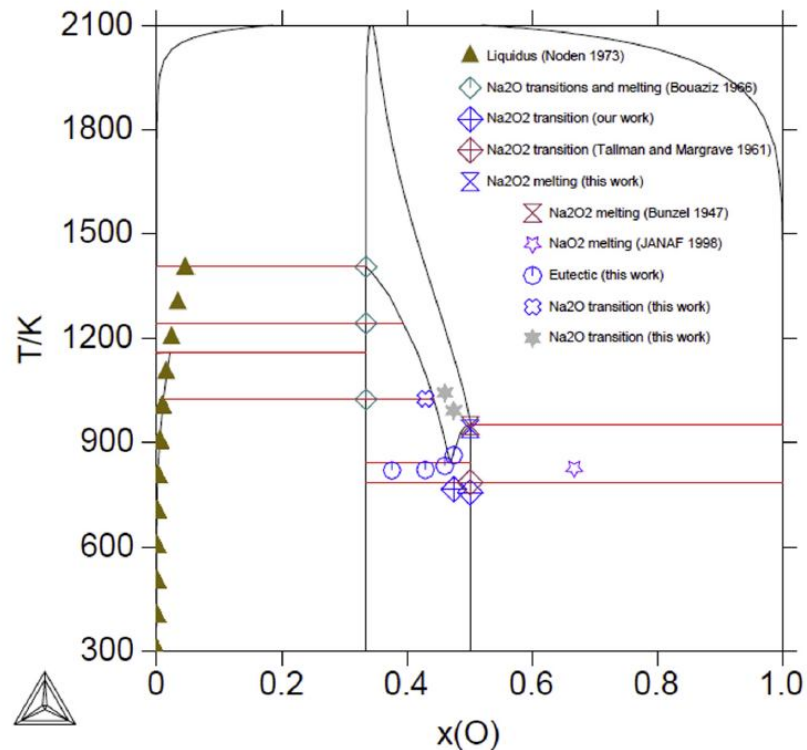


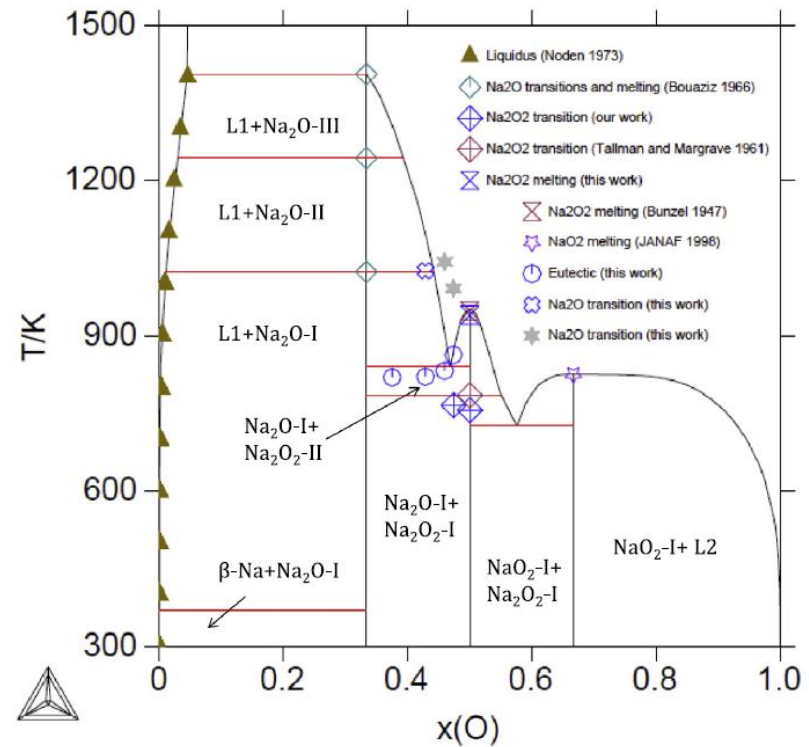
Diagramme de phases Na-O

- Optimisation CALPHAD de Smith et al. (2017)

Avec la phase gaz



En excluant la phase gaz

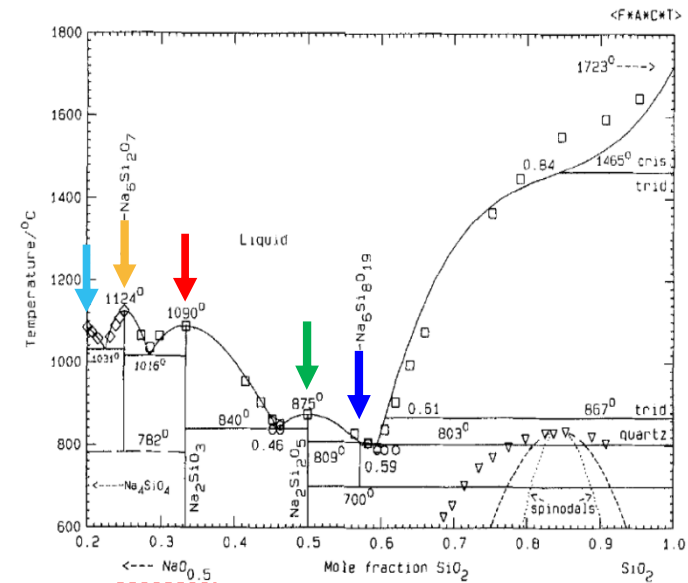




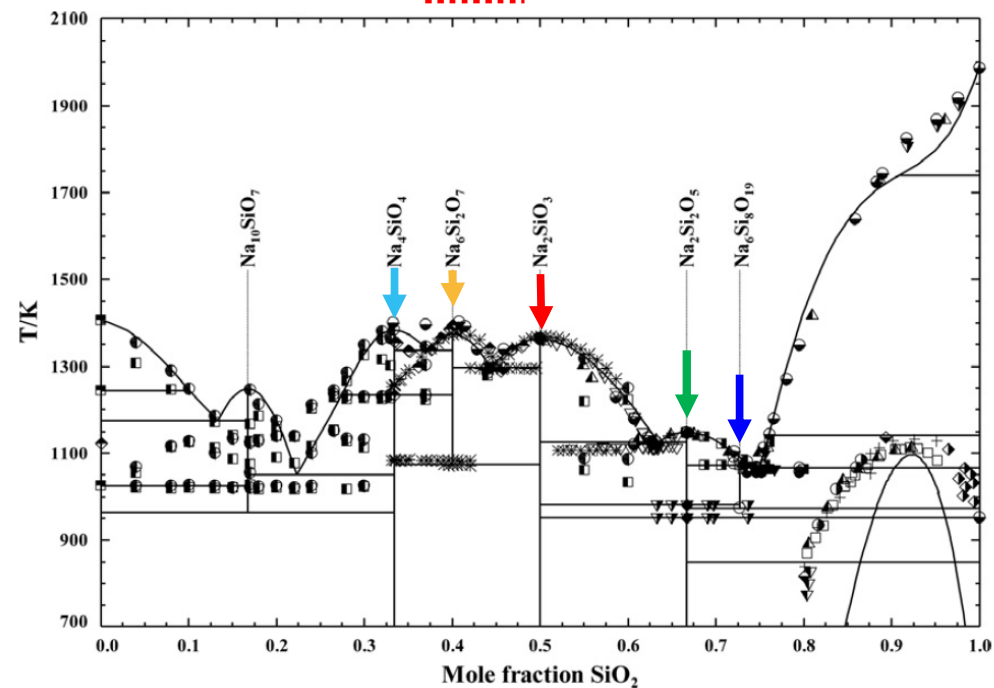
Le système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$

Optimisations CALPHAD et diagrammes de phases

- Wu et al. (1993)



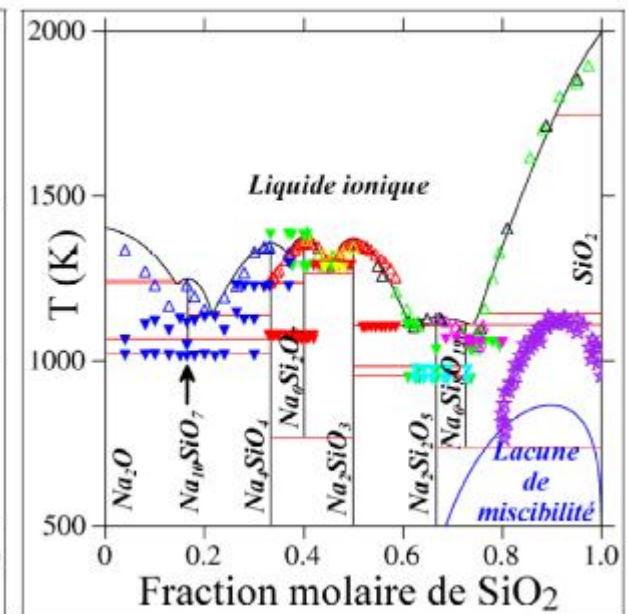
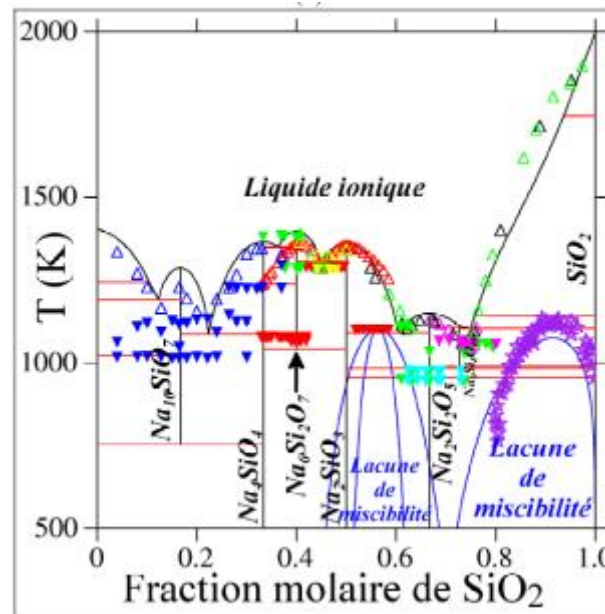
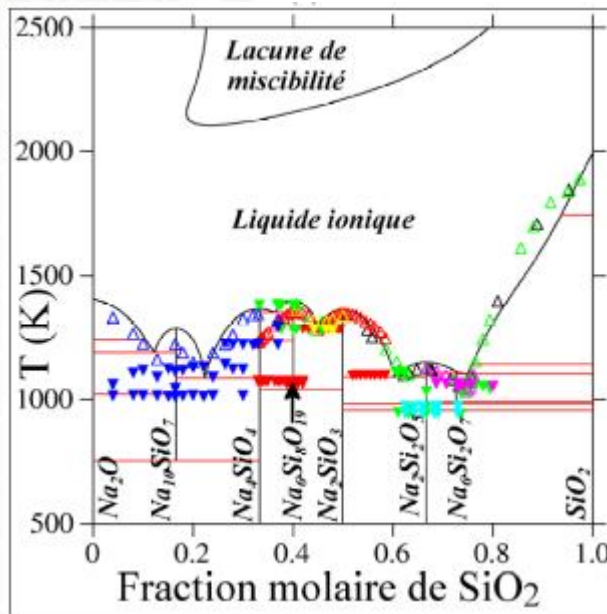
- Lambotte et Chartrand (2011)



Optimisations CALPHAD et diagrammes de phases

- Zhang et al. (2013)

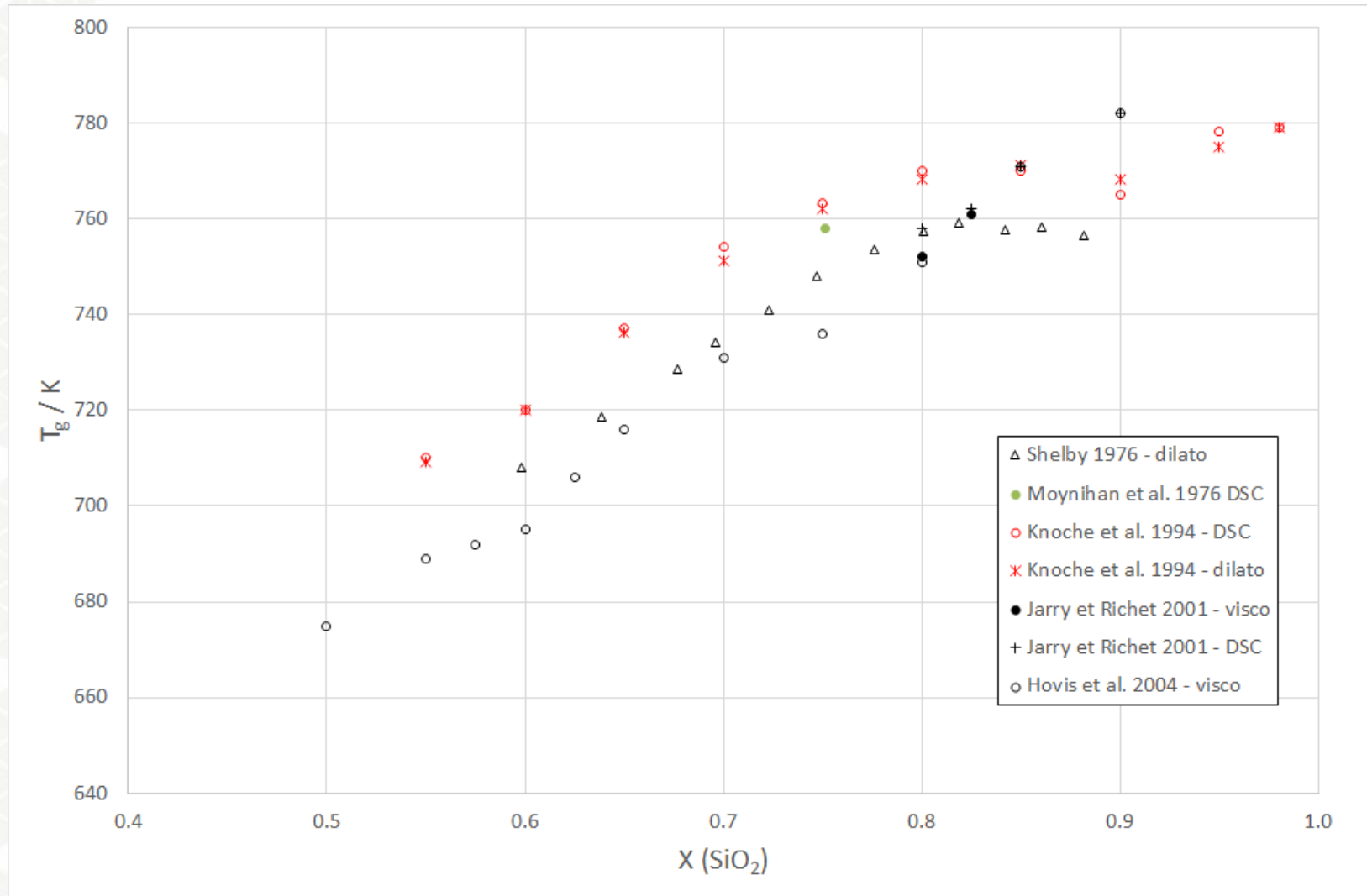
- Bordier (2015)



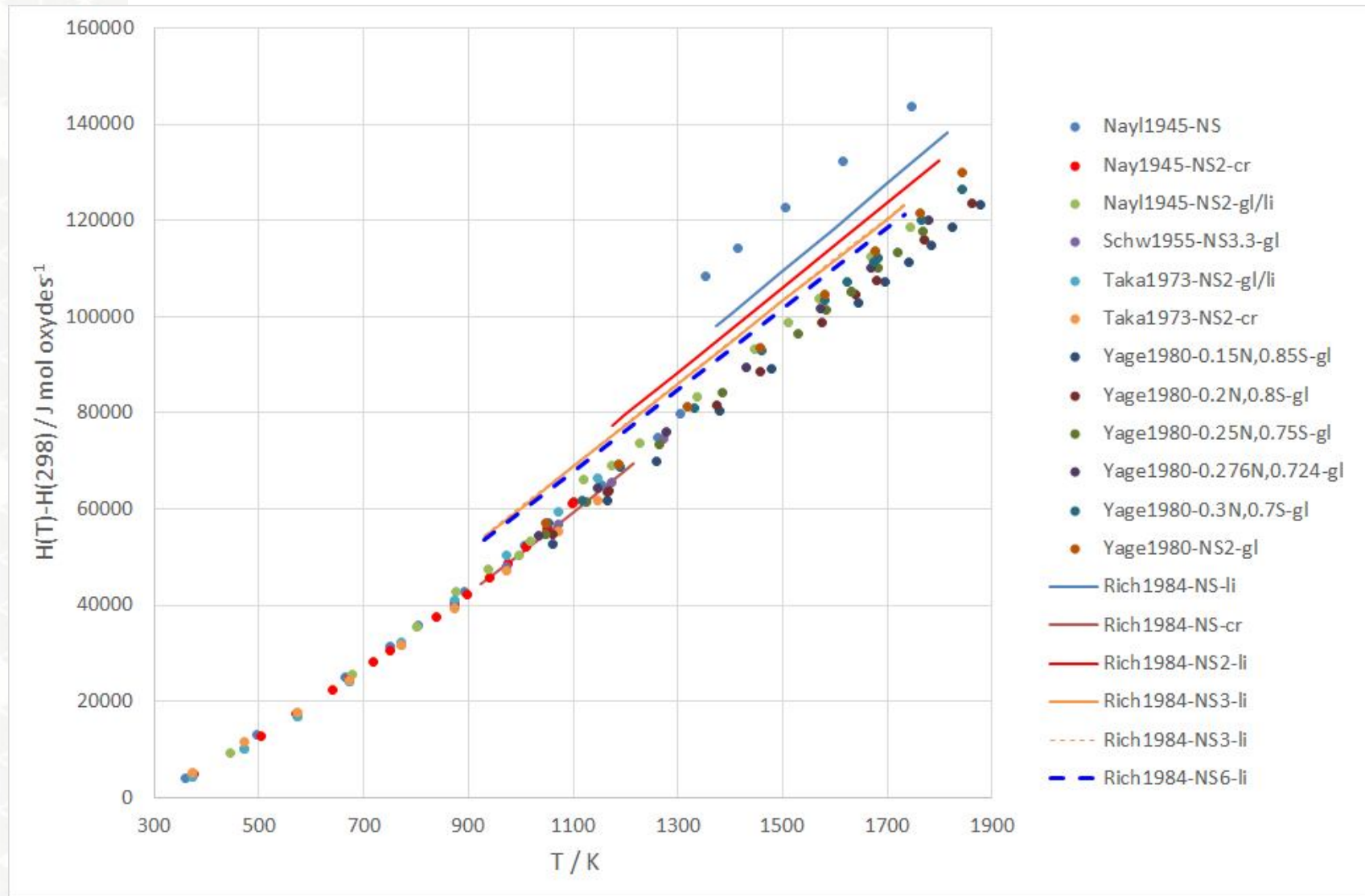
Optimisations CALPHAD et descriptions du liquide

Référence	Description du liquide	Remarques
(Wu et al., 1993)	Modified Quasi-chemical Model	5 composés , lacune métastable subsolidus calculée plus étroite que les mesures mais le point critique est bien reproduit
(Lambotte & Chartrand, 2011)	Modified Quasi-chemical Model in the Quadruplet Approximation (MQM-QA) FNN = pairs, SNN = quadruplets Quadruplet = 2 cations + 2 anions	6 composés , lacune métastable subsolidus calculée plus étroite que les mesures mais le point critique est bien reproduit
(Zhang, Schmetterer, & Masset, 2013)	Liquide ionique à 2 sous réseaux : $(Na^+)_P(O^{2-}, SiO_4^{4-}, SiO_2^0, Va)_Q$ Espèce associée à la composition de l'orthosilicate :	6 composés, modèle du liquide avec 8 paramètres ajustables, 2 lacunes artificielles, mauvais accord sur les activités dans le liquide
(Bordier, 2015)	$Na_4SiO_4 = 2Na_2O - SiO_2$	6 composés, modèle du liquide avec 9 paramètres ajustables, lacune métastable subsolidus mal reproduite

Evolution de T_g avec la composition



Incrément enthalpique



Capacité thermique du liquide

- D'après Richet et al. (1984)
 - Pas de C_p d'excès entre SiO_2 et NS

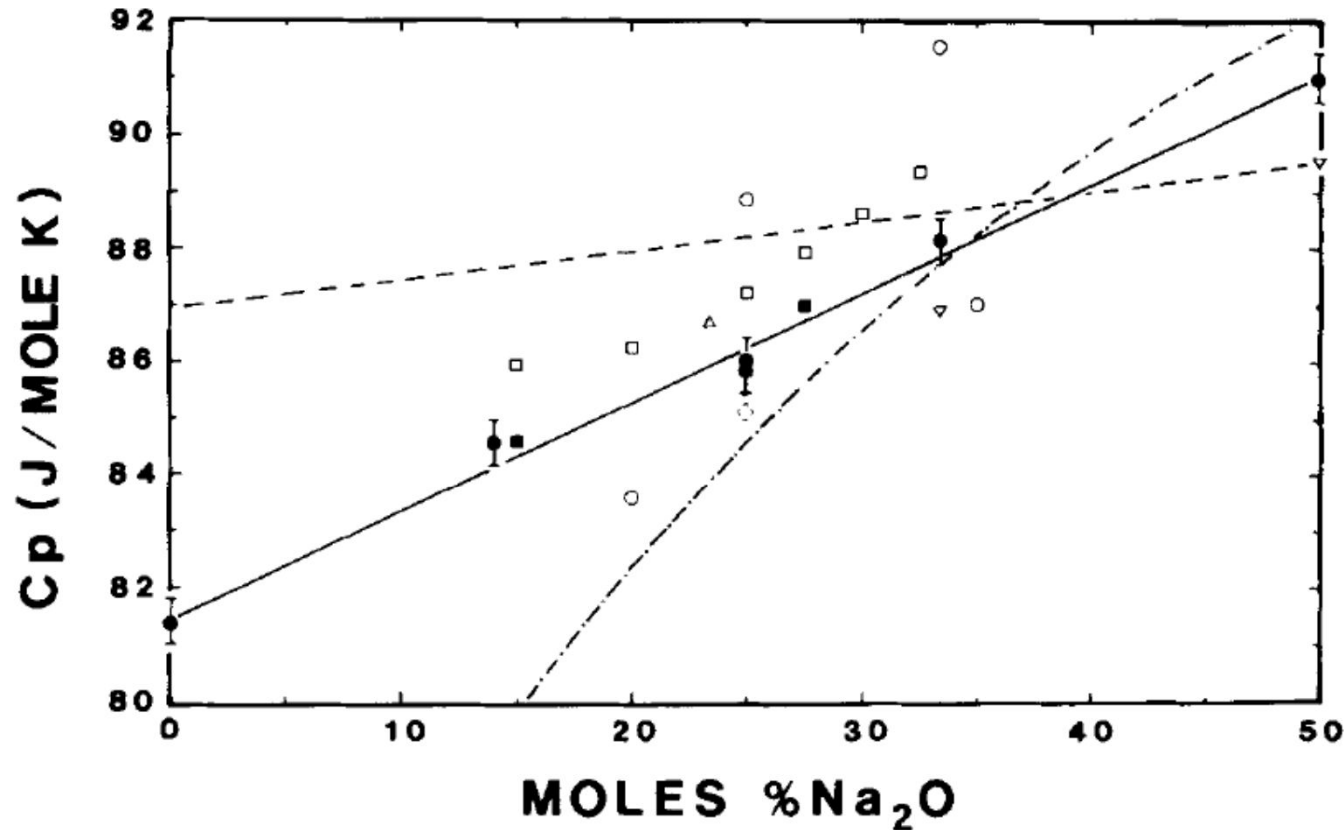


Fig. 2. Heat capacity of Na_2O - SiO_2 liquids. Data are taken from (■) Ref. 7, (◇) Ref. 11, (▽) Ref. 4, (□) Ref. 12, (△) Ref. 13, (○) Ref. 14, and (●) present work. Curves represent values predicted by the models of (---) Ref. 15, (- · -) Ref. 16, and (—) present work.

Capacité thermique du verre

- Revue des modèles : exposé D. Neuville atelier 2017
- Exemple : modèle additif de Richet et al. (1987)

$$C_{Pg} = \sum_i x_i \bar{C}_{Pi} \quad \text{where } x_i \text{ is the mole fraction of oxide } i \text{ in the glass considered.}$$

Attention les puissances fractionnaires ne sont pas permises dans tous les logiciels CALPHAD

Coefficients of partial molar heat capacities of oxides in silicate glasses:

$$C_{Pi} = a_i + b_i T + c_i / T^2 + d_i / T^{1/2} \quad (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})^{*1}$$

	a_i	$10^3 b_i$	$10^{-5} c_i$	d_i	$\Delta T^{(*2)}$ (K)	$\Delta x^{(*3)}$
SiO ₂ ^(*4)	127.200	-10.777	4.3127	-1,463.9	270-1,600	33-100
Na ₂ O	70.884	26.110	-3.5820	0	270-1,170	0-33
K ₂ O	84.323	0.731	-8.2980	0	270-1,190	0-17
CaO	39.159	18.650	-1.5230	0	270-1,130	0-50
MgO	46.704	11.220	-13.280	0	270-1,080	0-50
Al ₂ O ₃	175.491	-5.839	-13.470	-1,370	270-1,190	0-33
TiO ₂	64.111	22.590	-23.020	0	300-800	0-17
FeO	31.770	38.515	-0.012	0	300-800	0-40
Fe ₂ O ₃	135.250	12.311	-39.098	0	300-800	0-13
B ₂ O ₃ ^(*5)	215.151	-3.435	15.836	-2,920	270-510	100
H ₂ O	81.437	0.098	-31.094	0	298-423	18

*¹For other oxides, use the heat capacities of the crystalline phases (see text.).

*²Temperature interval of the experimental data used to derive C_{Pi} .

*³Range of mole fractions of this oxide in the data of Table II (see text for B₂O₃ and H₂O).

*⁴ C_p equation for pure SiO₂ glass (Richet et al., 1982).

*⁵ C_p equation for pure B₂O₃ glass derived from the C_p measurements of Shmidt (1966) and Tarasov et al. (1967).

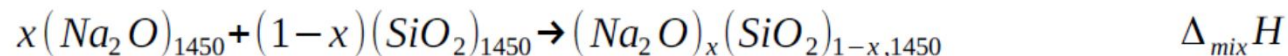
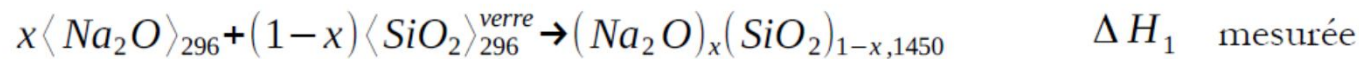


Enthalpie de mélange du liquide

Détermination de $\Delta_{\text{mix}}H$ du liquide par calorimétrie de chute-réaction à 1450 K

M. Fan, Thermochemical study of the melts Na₂O-SiO₂, Na₂O-GeO₂, Na₂O-B₂O₃ and Li₂O-B₂O₃, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, RWTH, Aachen, 1991, p. 98.

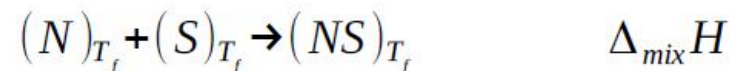
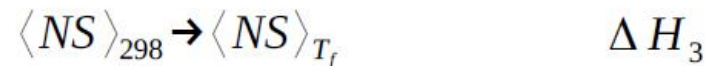
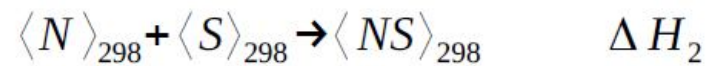
- A 1450 K :
 - SiO₂ pur est vitreux car T_g (SiO₂ refroidi à 20 K/min) = 1480 K,
 - les échantillons binaires sont liquides
- Cycle thermodynamique pour convertir les mesures brutes en enthalpie de mélange du liquide



$$\Delta_{\text{mix}}H = \Delta H_1 - x \Delta H_2 - (1-x)(\Delta H_3 + \Delta H_4)$$

Méthode alternative de Lambotte et Chartrand pour estimer $\Delta_{\text{mix}}H$ liquide aux compositions NS et NS2

- Cycle thermodynamique, **exemple pour NS** ($T_f = 1363$ K) :

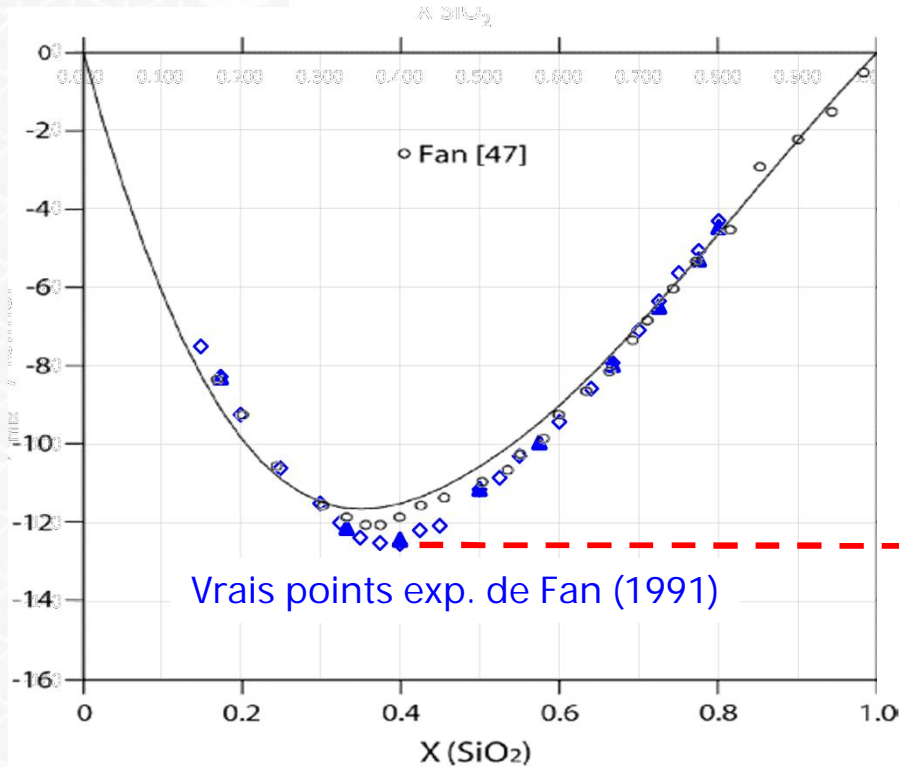


$$\Delta_{\text{mix}}H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_3 - \Delta H_4$$

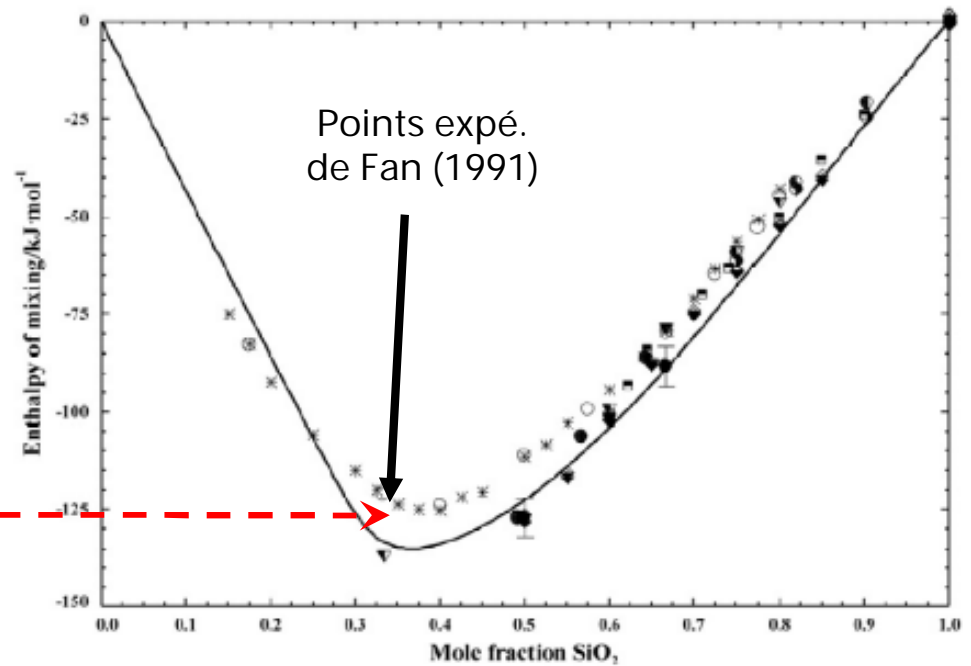
- Calcul analogue faisable pour NS2

Enthalpie de mélange dans le liquide

D'après Zhang et al. (2013)



D'après Lambotte et Chartrand (2011)

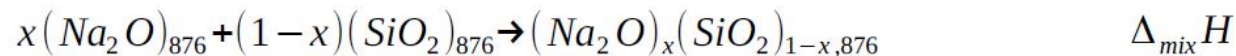
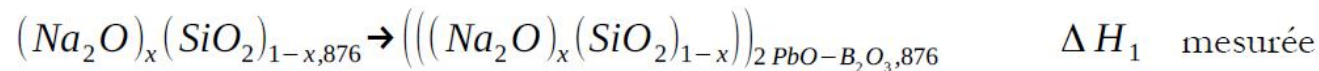


Composition	$\Delta_{mix}H$ $/\text{kJ mol}^{-1}$	Écart par rapport à Fan $/\text{kJ mol}^{-1}$
Métasilicate NS	-127,16	15,71
Disilicate NS2	-89,42	10,18

Détermination de $\Delta_{mix}H$ du liquide par calorimétrie de dissolution isotherme à 876 K dans $2PbO-B_2O_3$

To cite this article: J. Rogez & J. C. Mathieu (1985) Enthalpie de Formation dans le Système $Na_2O-K_2O-SiO_2$, Physics and Chemistry of Liquids, 14:4, 259-272, DOI: [10.1080/00319108508080990](https://doi.org/10.1080/00319108508080990)

- A 876 K :
 - les échantillons binaires sont liquides
 - SiO_2 pur est vitreux car $T_g(SiO_2 \text{ refroidi à } 20 \text{ K/min}) = 1480 \text{ K}$
- Cycle thermodynamique



$$\Delta_{mix}H = x\Delta H_2 + (1-x)(\Delta H_3 + \Delta H_4) - \Delta H_1$$

ΔH_1 et ΔH_3 dissolutions isothermes dans $2\text{PbO-B}_2\text{O}_3$

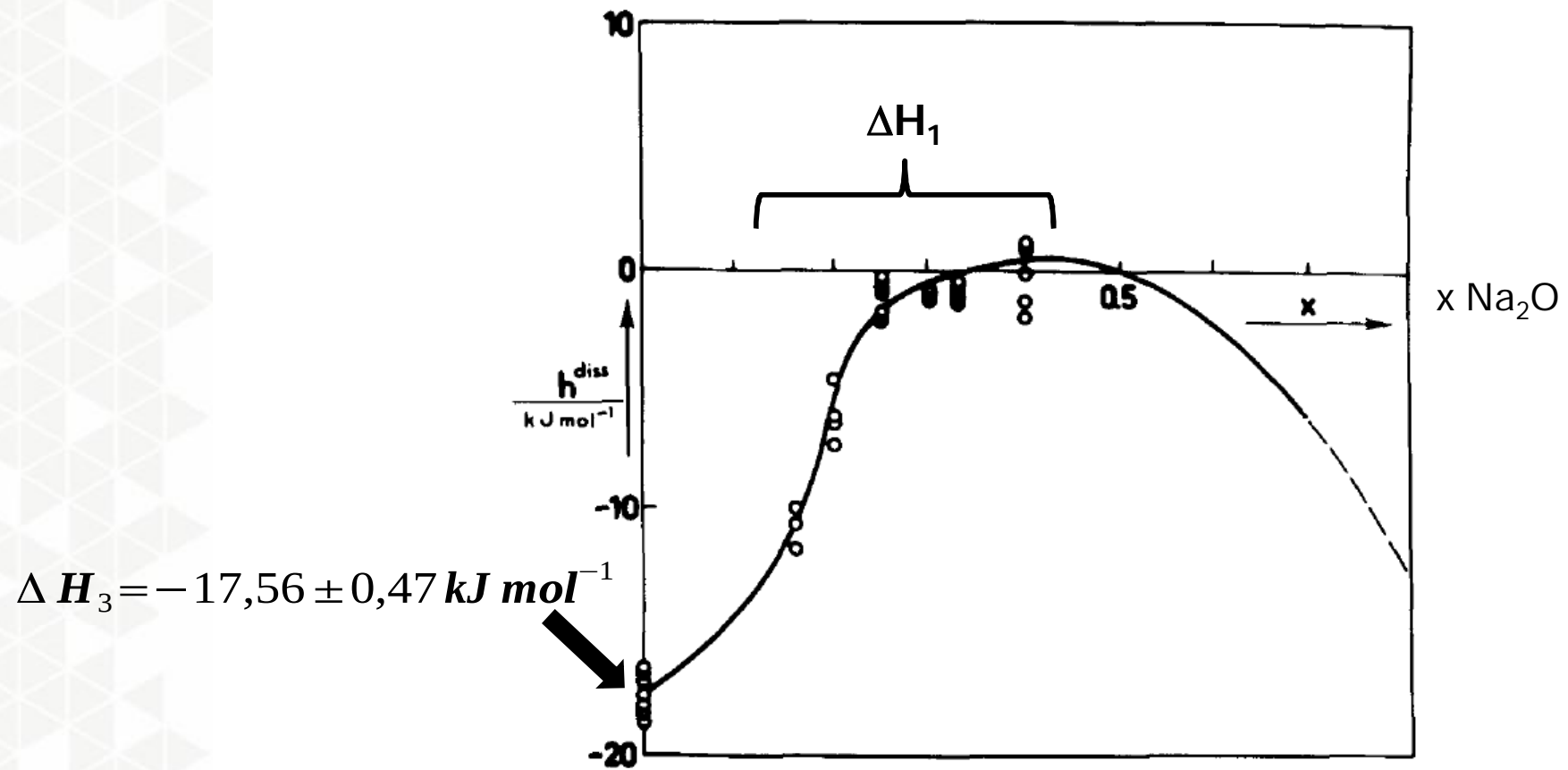
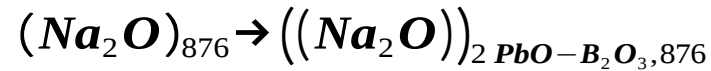
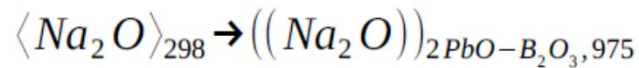


FIGURE 2 Enthalpie de dissolution des composés $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{(1-x)}$ liquides dans $2\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ à 876 K; $\rho = \infty$.

Estimation de ΔH_2



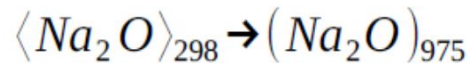
- Na_2O étant très réactif cette enthalpie ne peut pas être mesurée directement
- Une enthalpie de chute dissolution à 975 K publiée par (Kiseleva, Navrotsky, Belitsky, & Fursenko, 1996), a été obtenue en passant par le carbonate, plus facile à manipuler que l'oxyde



$$\Delta H_a = -113,10 \pm 0,83 \text{ kJ/mol}$$

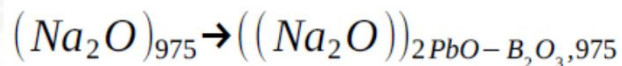
(Kiseleva et al., 1996)

- D'après les données JANAF :



$$\Delta H_b = 115,94 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- On en déduit :



$$\Delta H_c = \Delta H_a - \Delta H_b$$

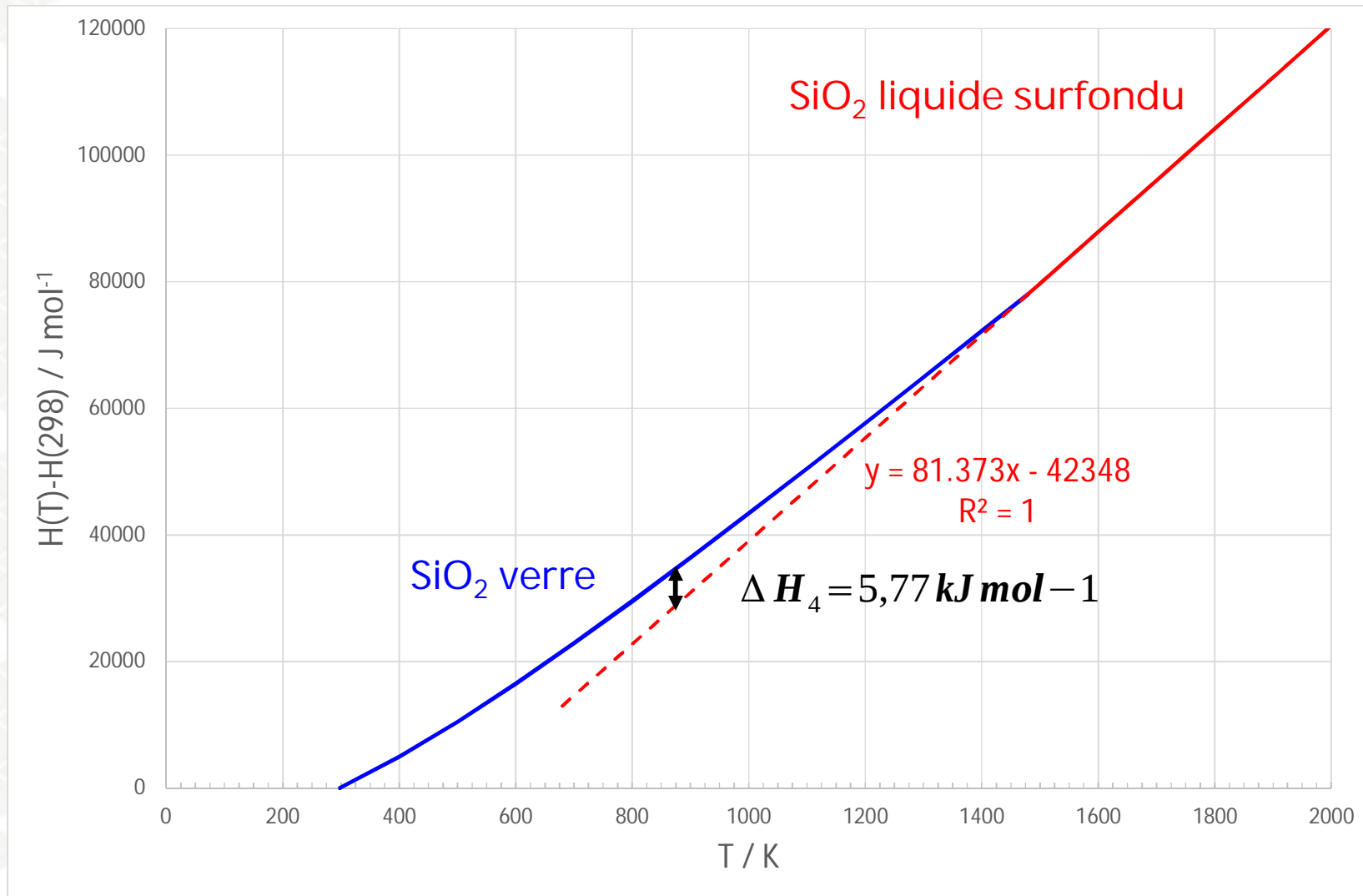
$$\Delta H_c = -113,10 - 115,94 = -229,04 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- En faisant l'hypothèse raisonnable que cette enthalpie de dissolution isotherme reste constante entre 975 et 876 K :

$$\Delta H_2 = \Delta H_c = -229,04 \text{ kJ mol}^{-1}$$

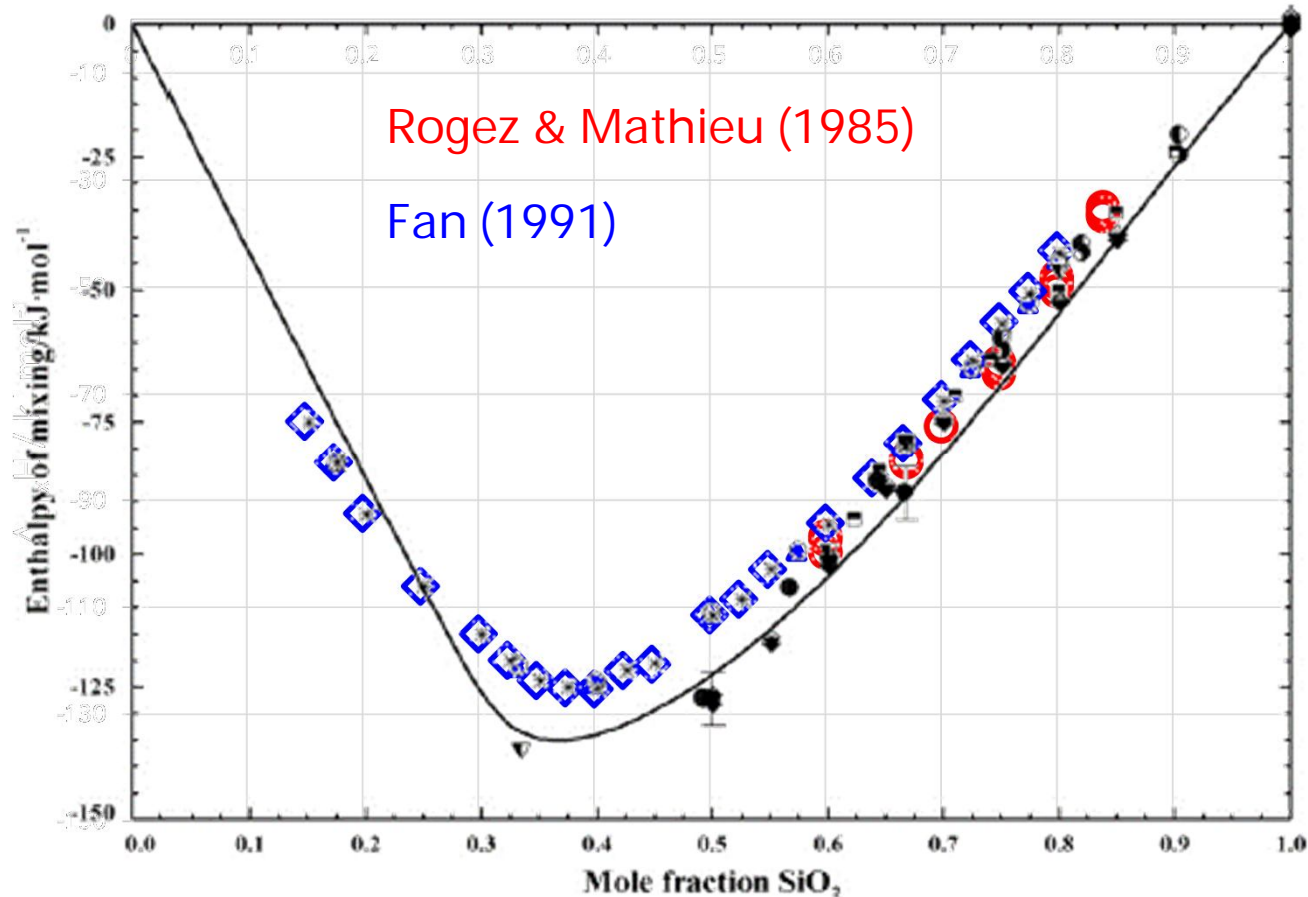
Estimation de ΔH_4 $(\text{SiO}_2)_{876} \rightarrow (\text{SiO}_2)_{876}^{\text{verre}}$

- D'après Richet et al. (1982)



Enthalpie de mélange dans le liquide

- Adapté d'après Lambotte et Chartrand (2011)



Enthalpie partielle de mélange $\Delta\bar{H}_{SiO_2}$ dans le liquide par calorimétrie de réaction directe à haute température

- Mesures de Morishita et al. (2004) avec calorimètre Setaram HT-1500 à 1465 et 1663 K

Thermodynamic Cycle for Calculating $\Delta\bar{H}_{SiO_2}$

SiO_2 (quartz, 298 K) = SiO_2 (in melt, T)	$\Delta_{drop\ solution}H_{SiO_2}$	(a)	Mesurée
SiO_2 (glass, 298 K) = SiO_2 (quartz, 298)	$-\Delta_{vitrification}H_{SiO_2}(= -\Delta_{fus}H_{SiO_2})$	(b)	JANAF
SiO_2 (liquid, T) = SiO_2 (glass, 298 K)	$-\Delta_{298}^T H_{SiO_2}$	(c)	JANAF
SiO_2 (liquid, T) = SiO_2 (in melt, T)	$\Delta\bar{H}_{SiO_2}$	(d)	Calculée
$\Delta\bar{H}_{SiO_2} = \Delta_{drop\ solution}H_{SiO_2} - \Delta_{vitrification}H_{SiO_2} - \Delta_{298}^T H_{SiO_2}$			

- D'après Lambotte et Chartrand (2011)

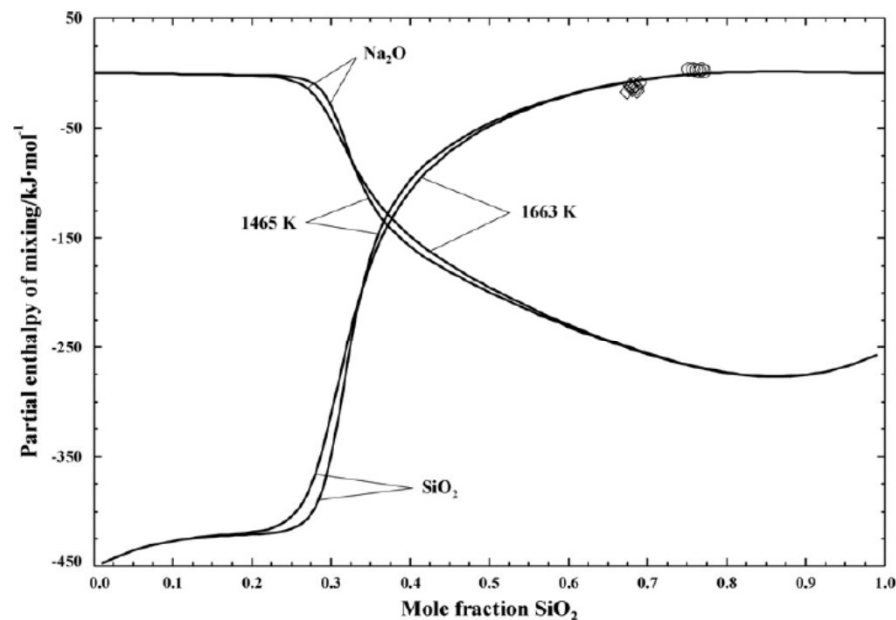
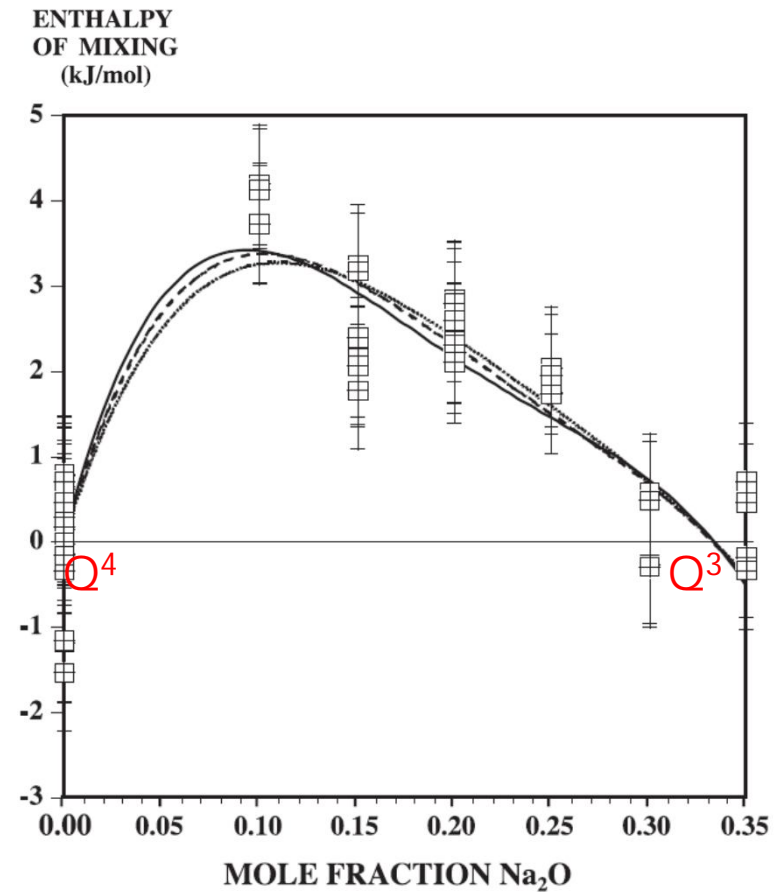
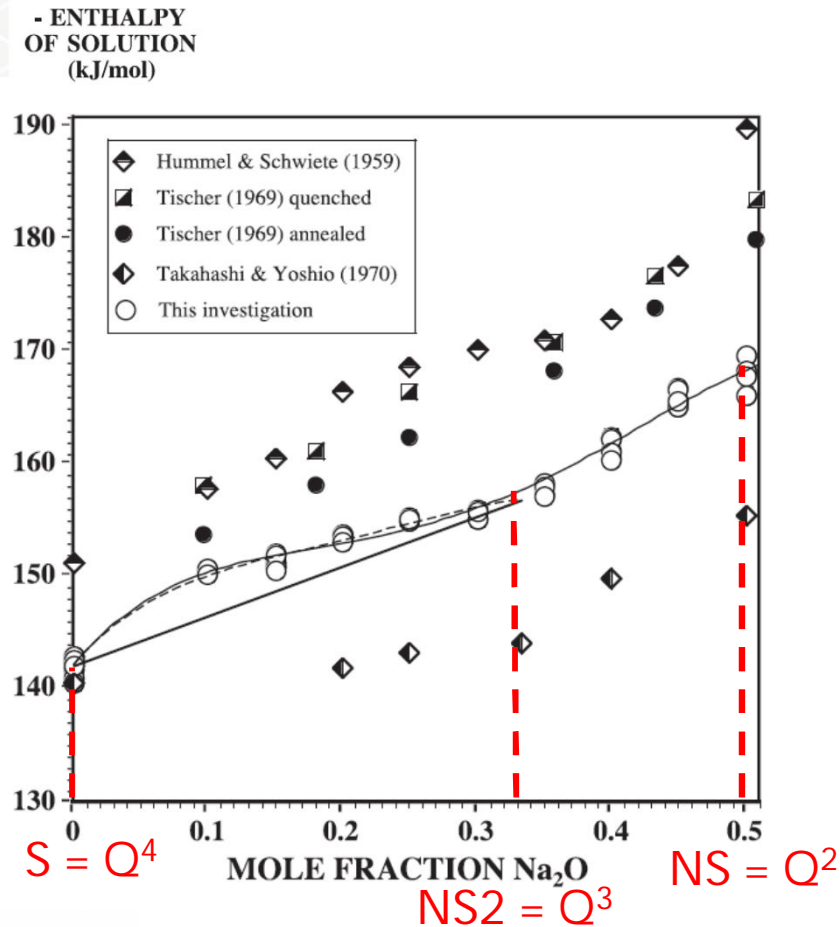


FIGURE 3. Calculated partial enthalpies of mixing of Na_2O and SiO_2 in the $(Na_2O + SiO_2)$ system. Experimental data: \diamond 1465 K and \circ 1663 K [83].

Détermination de $\Delta_{\text{mix}}H$ du liquide par calorimétrie de dissolution isotherme en bain acide

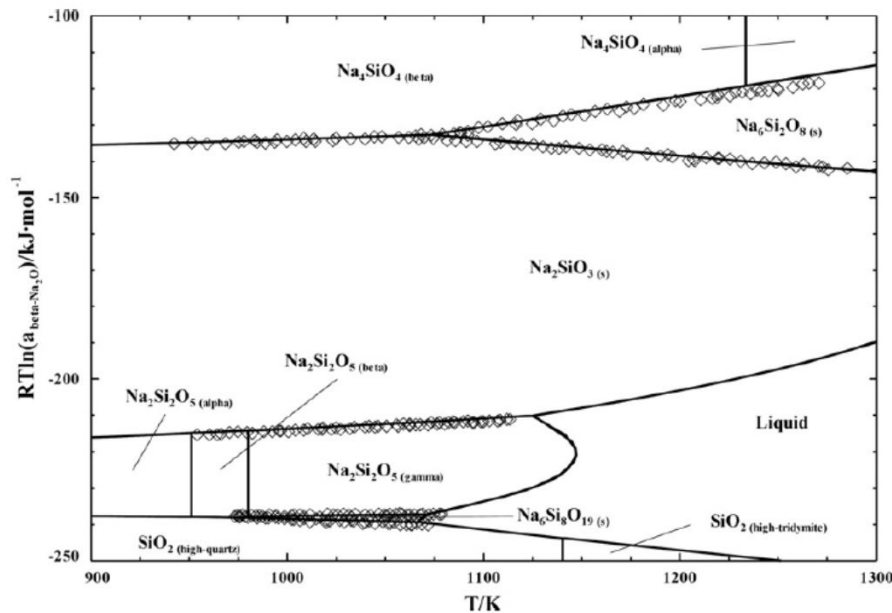
- D'après Hovis et al. (2004) :
 - Dissolution d'échantillons de verres en solution aqueuse de HF à 50°C
 - les points expérimentaux de Hovis et al. sont été ajustés à une valeur de T fictive = 1000 K correspondant à l'état liquide, les points extraits des autres études ne sont pas ajustés



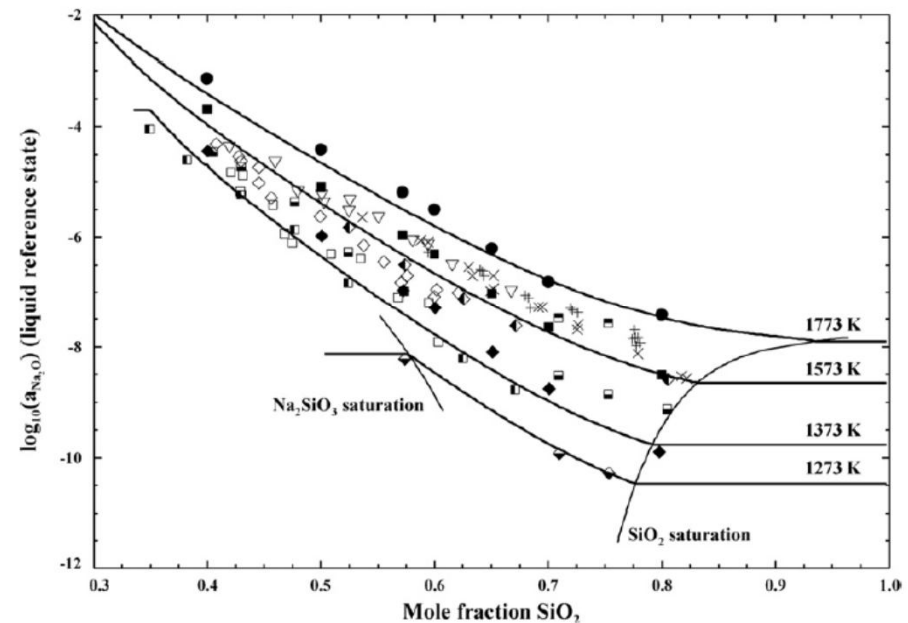
Mesures d'activité de Na₂O

- D'après Lambotte et Chartrand (2011)
 - Plus de 20 études expérimentales recensées utilisant diverses méthodes d'équilibres hétérogènes : pesée-effusion, spectrométrie de masse d'effusion, méthode de transpiration, mesure de FEM...

Potentiel chimique de Na₂O dans les domaines biphasés



Activité de Na₂O dans le liquide



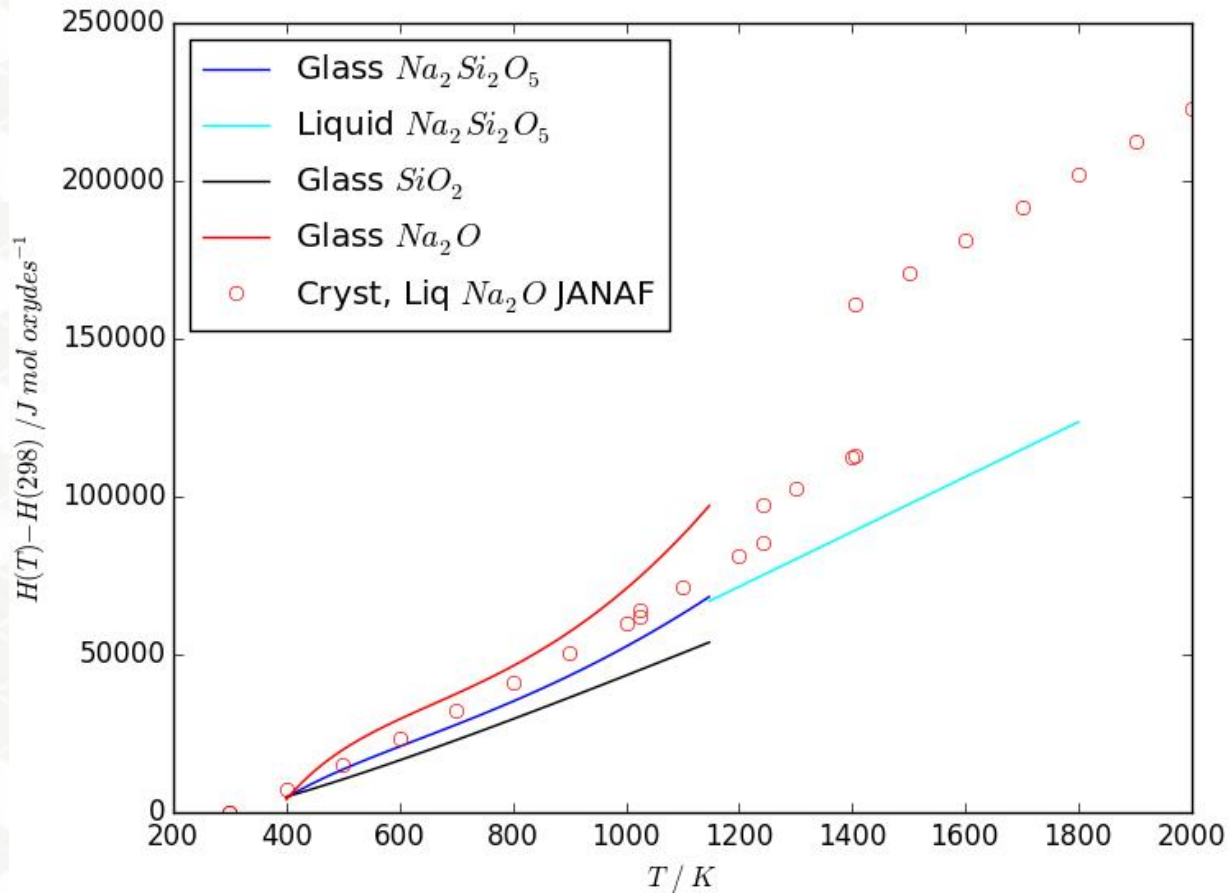


Estimation des grandeurs thermodynamiques de Na_2O vitreux hypothétique

Incrément enthalpique

- En utilisant l'hypothèse d'additivité sur les incréments enthalpique du verre, méthode de Golczewski et al. (1998)

$$N = NS2 - 2S$$



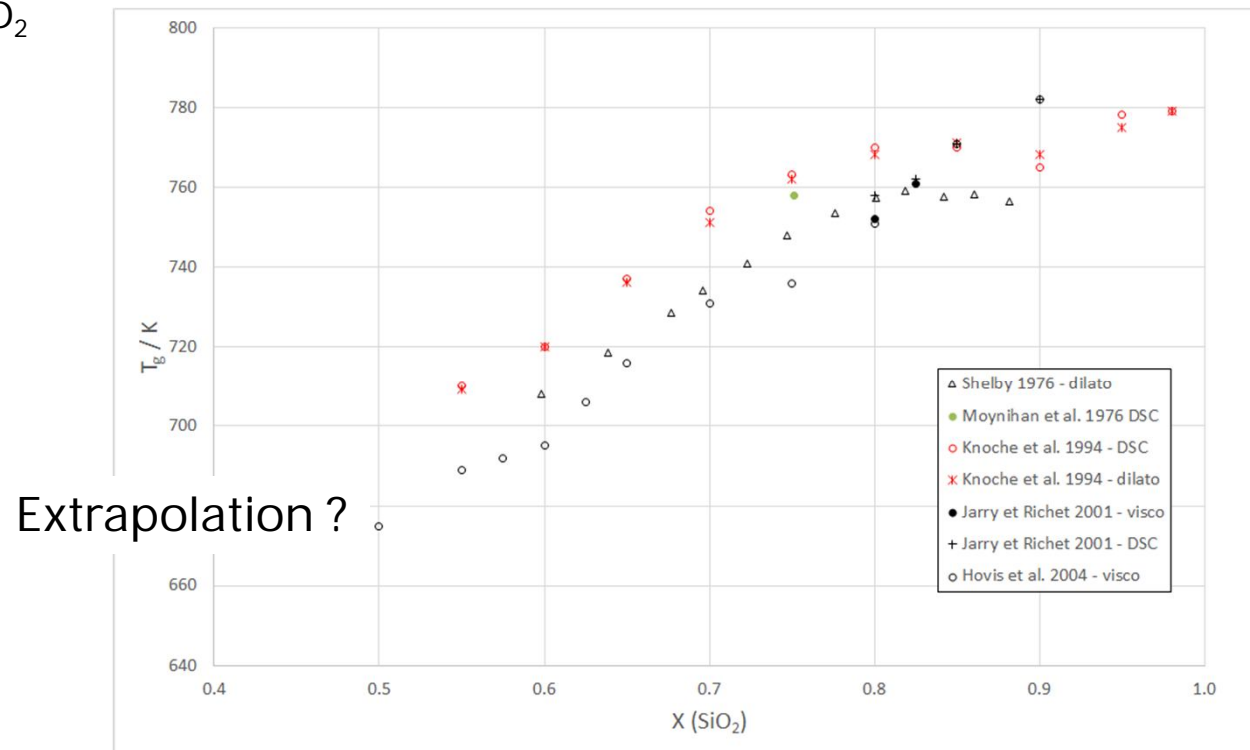
Données de NS2 vitreux = lissage de Naylor (1945)

Données de SiO_2 vitreux = lissage de Richet et al. (1982)

- Validité de la méthode à tester en utilisant les données d'incrément enthalpiques de verres à d'autres compositions binaires

Quelle T_g pour Na_2O ?

- Différentes méthodes d'estimation envisageables
- Règle de Beaman-Kauzmann : $T_g = \frac{2}{3} T_m = \frac{2}{3} \times 1405 = 937 \text{ K}$
- Extrapolations à concentration nulle en SiO_2 de propriétés de verres binaires
 - Mesures de T_g
 - Mesures de viscosité en considérant $T_g = T(\eta = 10^{13} \text{ poise})$
 -
 - Difficulté = c'est une extrapolation à longue portée car les mesures ne couvrent que l'intervalle 50-100 % SiO_2





Limites et évolutions du « 2-state model »

Critiques du 2-state model

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

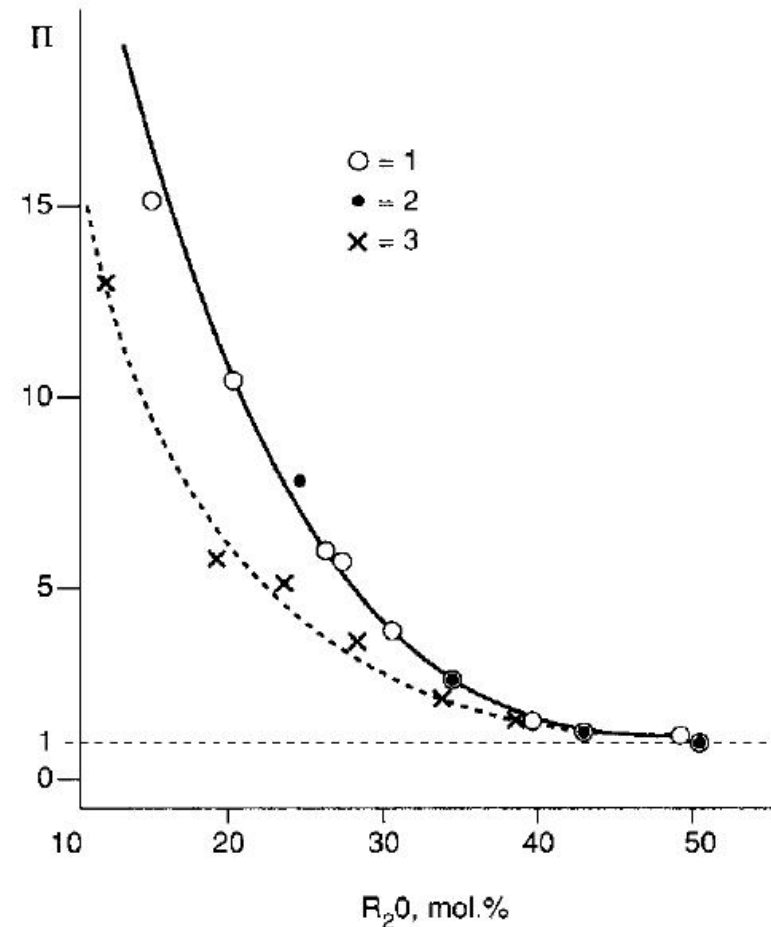
$$\Pi = \frac{\Delta C_p \Delta \kappa_T}{T_g V_{T_g} (\Delta \alpha)^2} > 1$$

- Le 2-state model, qui ne fait intervenir qu'une seule variable interne, sera 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 Π 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)



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
 - une solution vitreuse quaternaire d'oxydes (Golczewski, Seifert, and Aldinger 1998)
 - 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

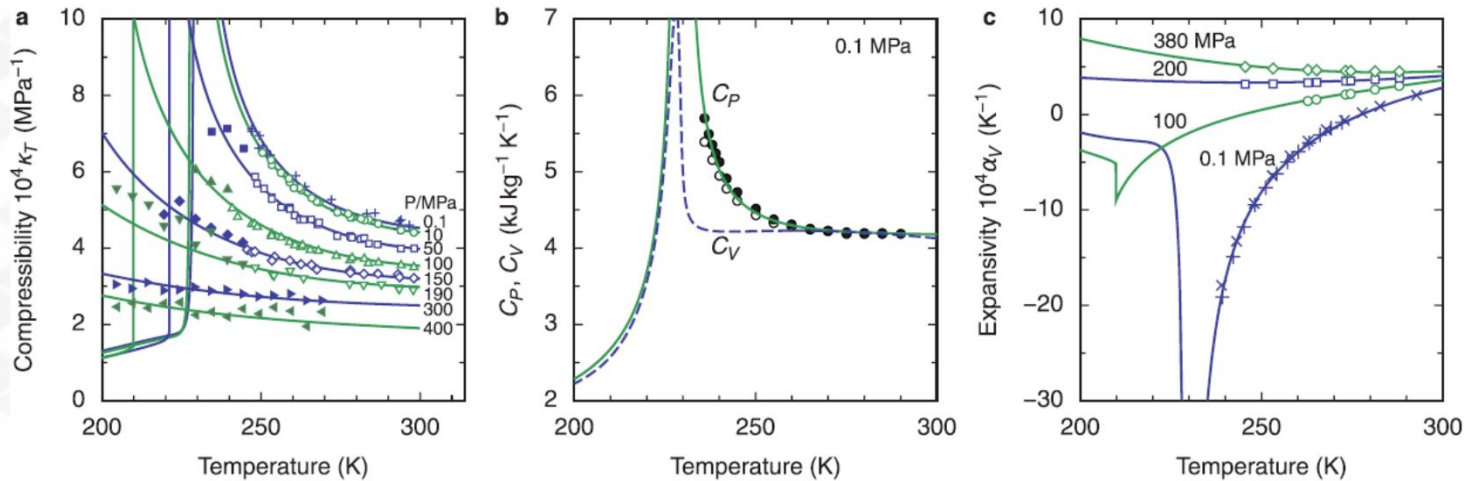
$$G = G^A + xG^{BA} + RT(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x) + \omega x(1 - x))$$

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

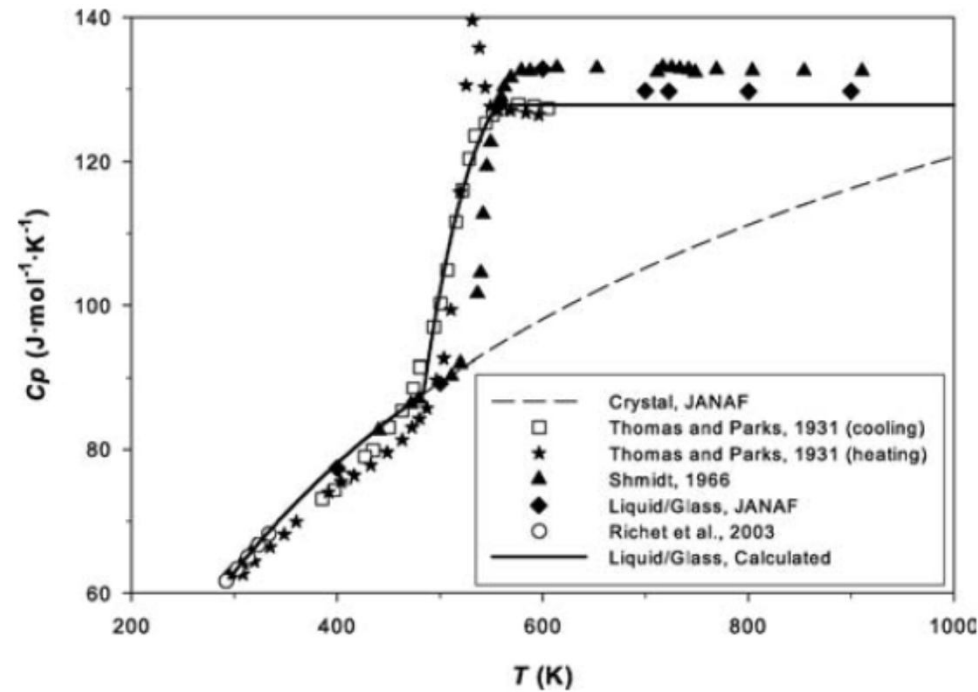
$\omega(p)$ = paramètre d'interaction décrivant la non idéalité de l'entropie de mélange





Perspectives : extension à B_2O_3

Modélisation 1-state de B₂O₃ d'après Dechterov et al. (2012)



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

Compound	$\Delta H_{298.15}^0$	$S_{298.15}^0$	a	b	c	d	e	f
B ₂ O ₃ (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					

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 ΔC_p en fonction de T
- Un modèle à 3 états est nécessaire pour prendre en compte les évolutions de la compressibilité isotherme

