



Physique des verres et des liquides : Quelques avancées récentes

Pascal Richet
Physique des Minéraux et des Magmas,
Institut de Physique du Globe de Paris

Collaboration : T. Atake, Y. Linard, B.O. Mysen, D.R. Neuville, A. Nidaira,
J. Roux, J. Sipowska, I. Yamashita

Relations structure - propriétés : entropie

Propriété fondamentale des liquides et des verres

$$(\partial G / \partial T)_p = - S$$

Changements de structure à $T > T_g$: augmentation de S

Al (Si) : $^{\text{IV}}\text{Al}$, $^{\text{V}}\text{Al}$, $^{\text{VI}}\text{Al}$; B : $^{\text{III}}\text{B}$, $^{\text{III}}\text{B}_{\text{bx}}$ et $^{\text{IV}}\text{B}$

=> changements tels que $\Delta S = - R \sum x_i \ln x_i > 0$

Entropies de configuration (S^{conf}) et de vibration (S^{vib})

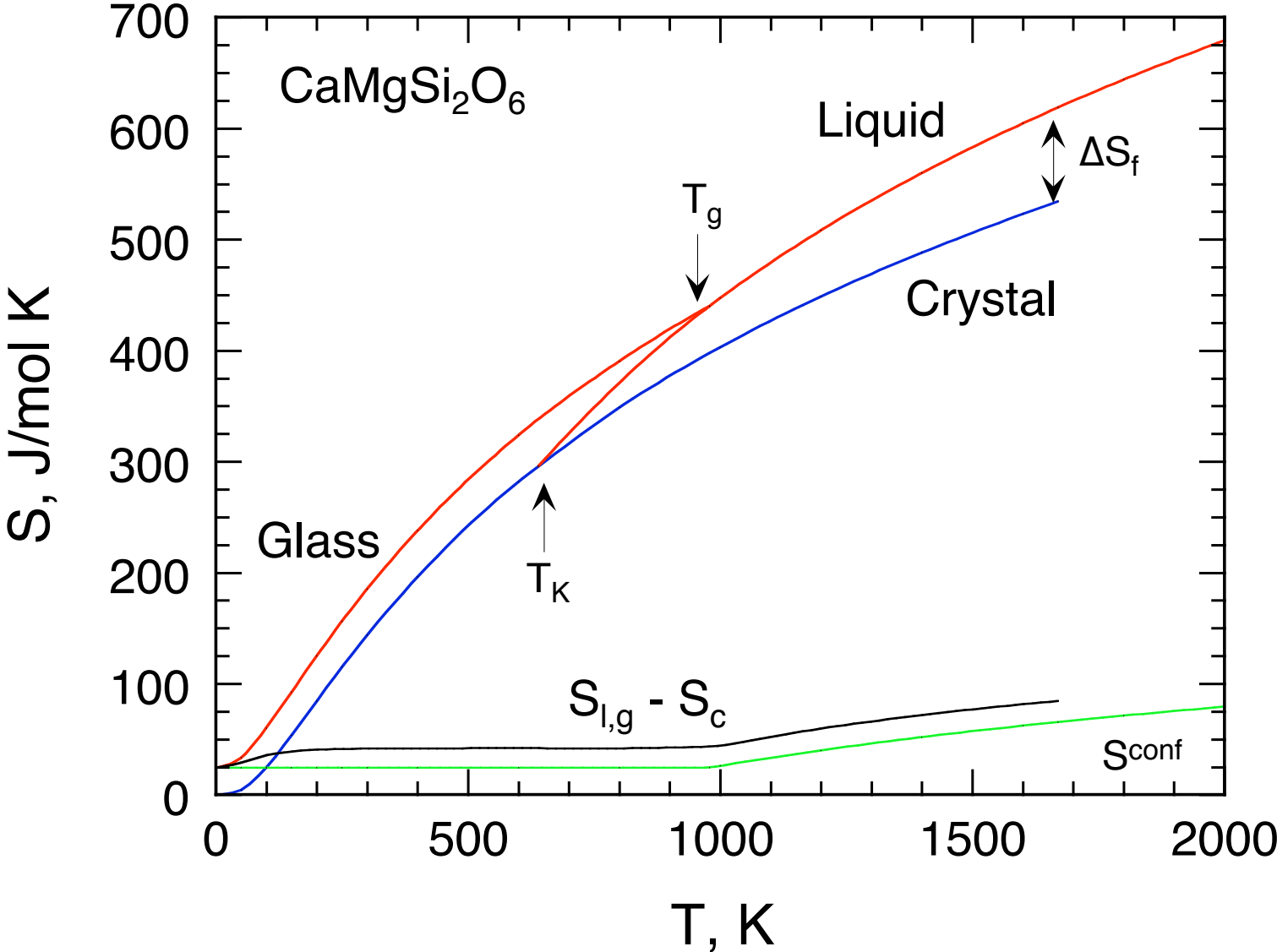
Rôle de S^{conf} dans viscosité

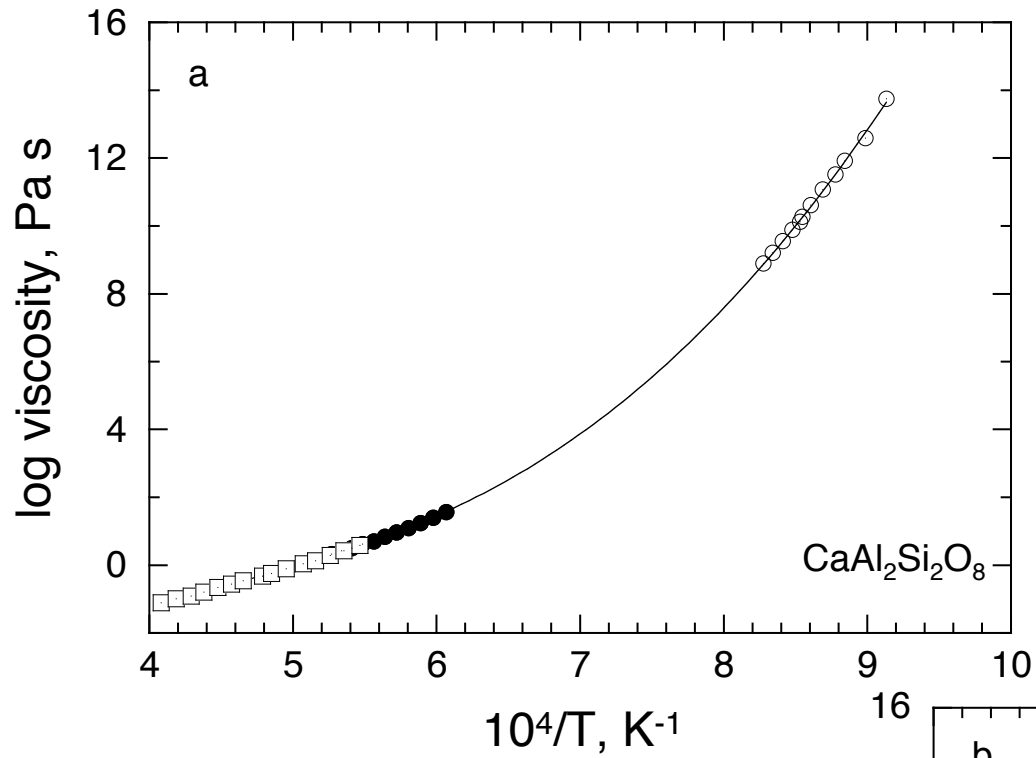
$$\log \eta = A_e + B_e / T S^{\text{conf}}$$

Lien entre S^{vib} et ordre à courte et moyenne distance

Relations originales entre S^{conf} et S^{vib} ...

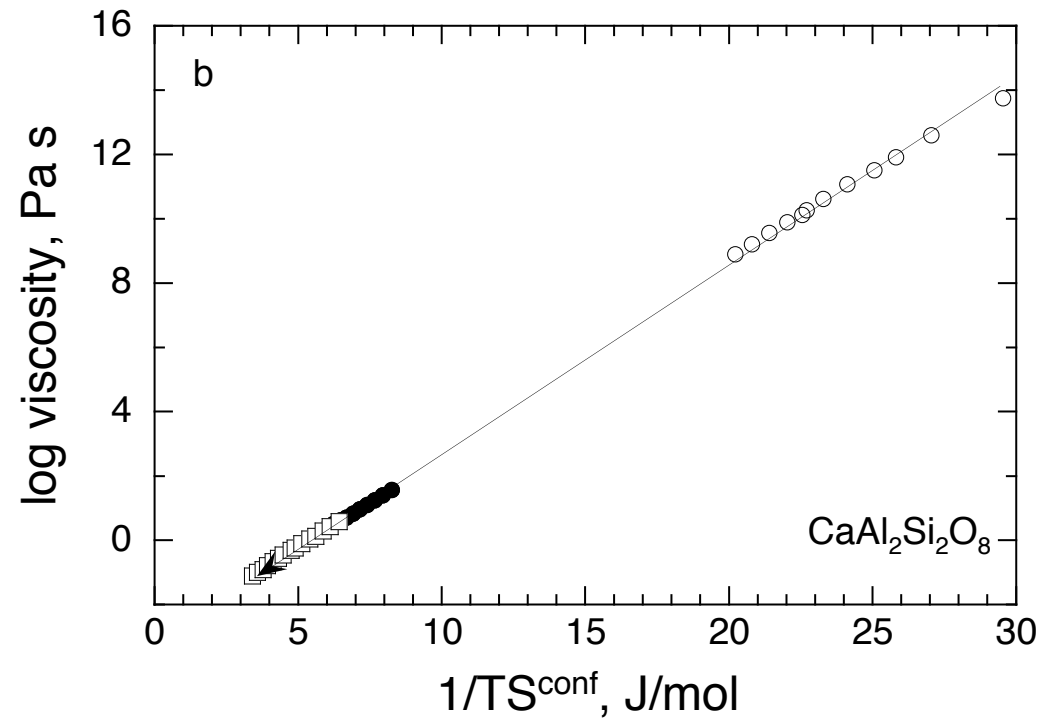
Détermination de S^{conf} et S^{vib} ?





Lien quantitatif entre
thermochimie et rhéologie

$$\log \eta = A_e + B_e/TS^{conf}$$



Controverse sur l'entropie des verres

Thèse "traditionnelle" :

- entropie, fonction continue à T_g
- déterminable pour verres par des mesures calorimétriques
- entropie résiduelle existant à 0 K
- systèmes désordonnés : cristaux moléculaires (H_2O , CO , etc.)

Prabhat Gupta et John Mauro

- irréversibilité de transition vitreuse
- perte de l'ergodicité, $S \neq k \ln \Omega$
- perte d'entropie dans domaine de transition $\Rightarrow S_0 = 0$

Opposition entre théoriciens et expérimentateurs...

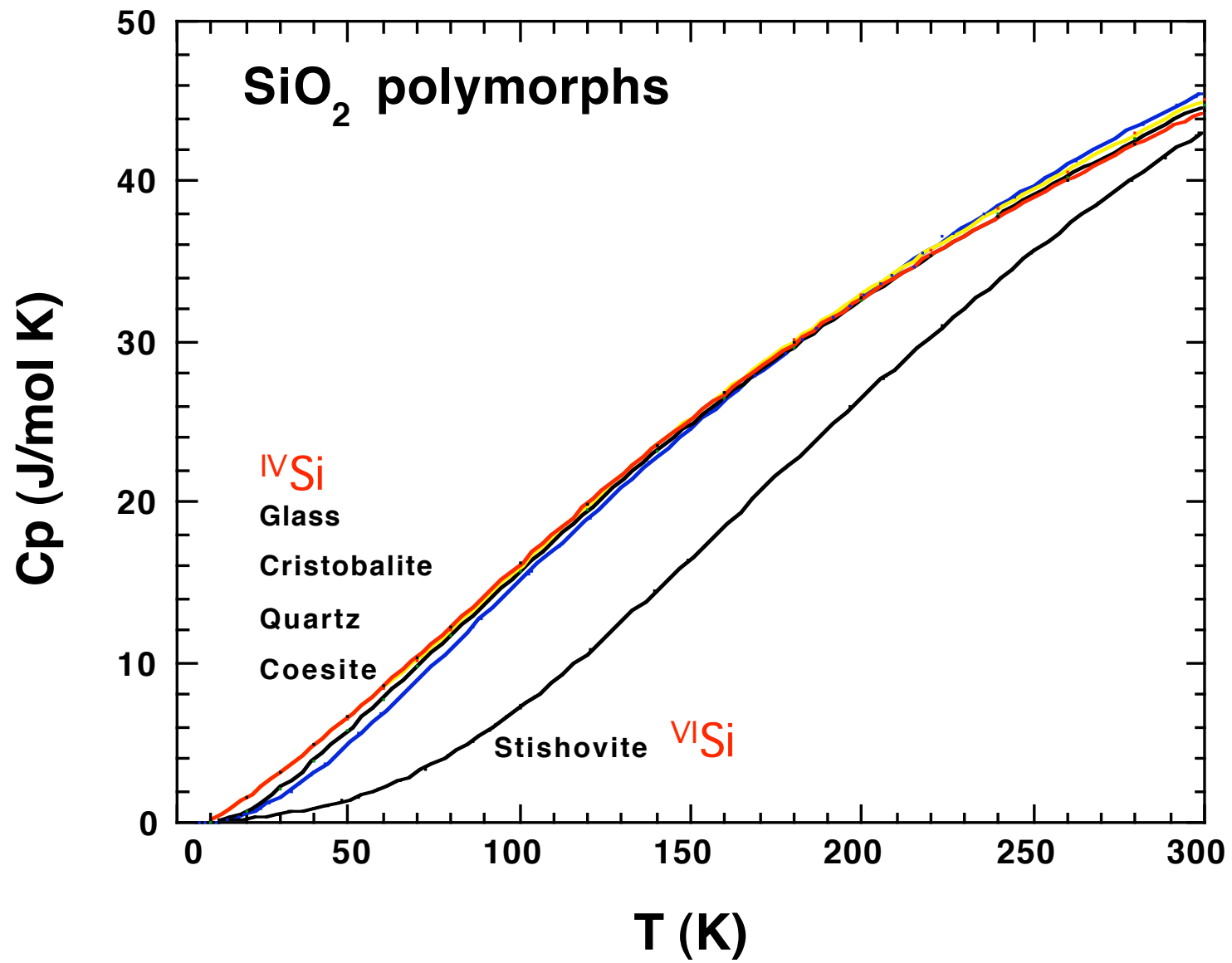


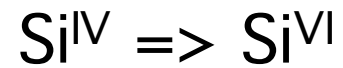
Comment expliquer

- accord entre calorimétrie et mécanique statistique ?
- prédictions structurales tirées de déterminations de S_0 ?
- $S_0(\text{NaAlSiO}_4) = 1,2 \text{ J/at K} < S_0(\text{SiO}_2) = 1,4 \text{ J/at K}$
⇒ entropie topologique uniquement,
ordre Si,Al complet, confirmé par mesures RMN

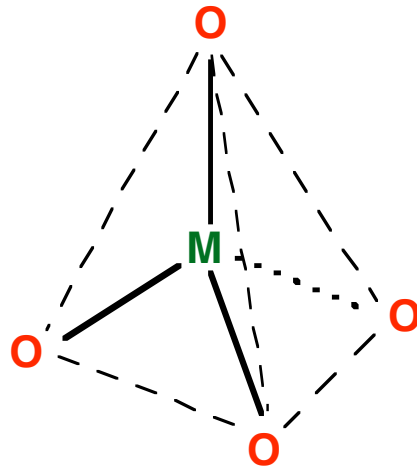


**Entropie à basse température ?
Influence de l'ordre à courte distance ?**

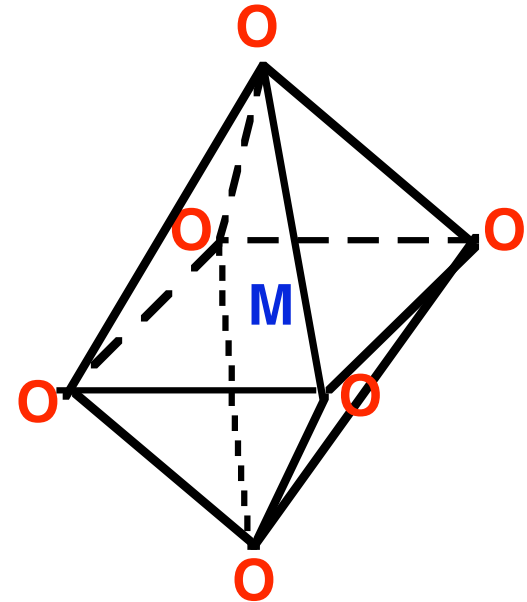




MO_4 (Quartz)

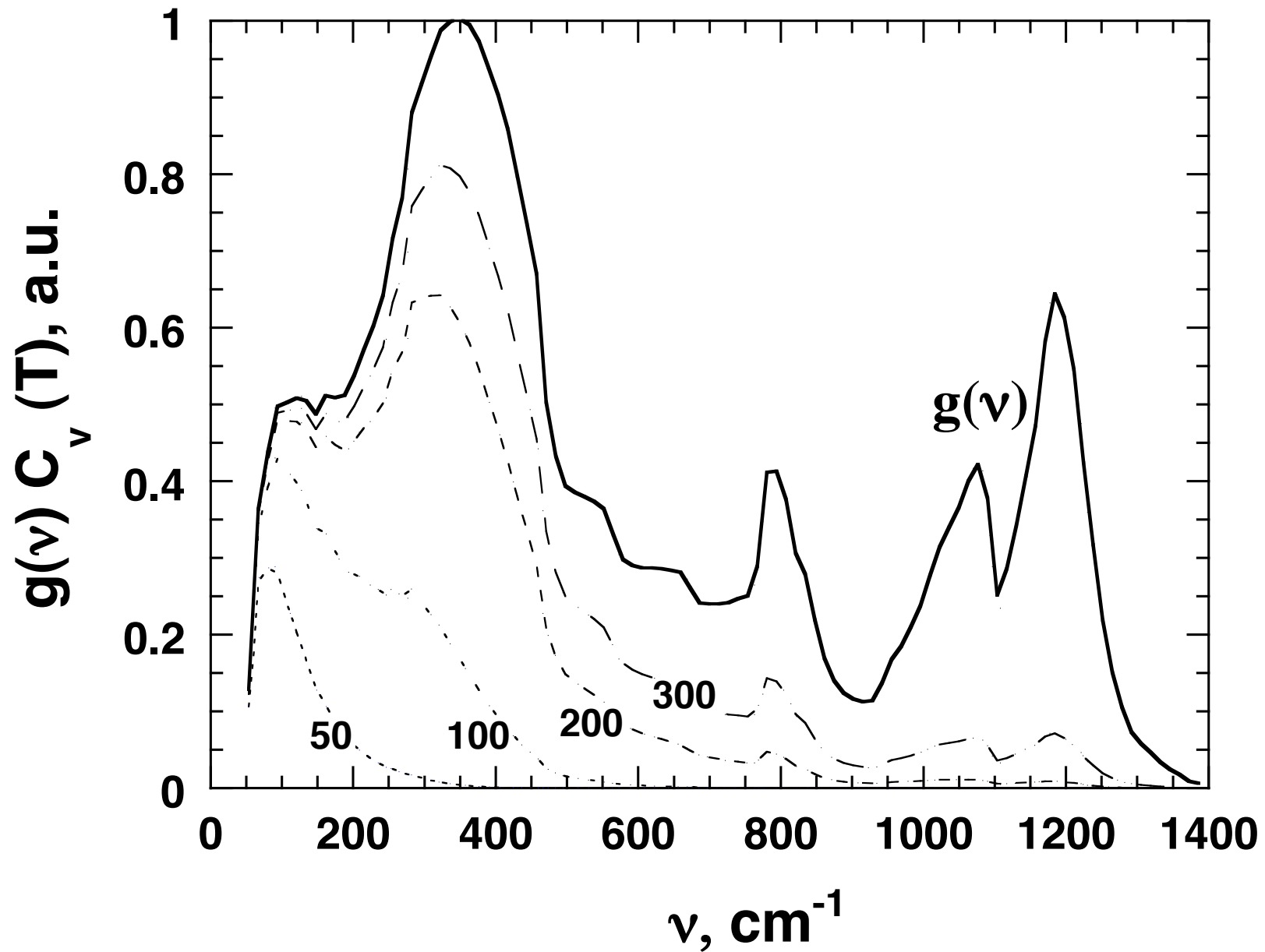


MO_6 (stishovite)



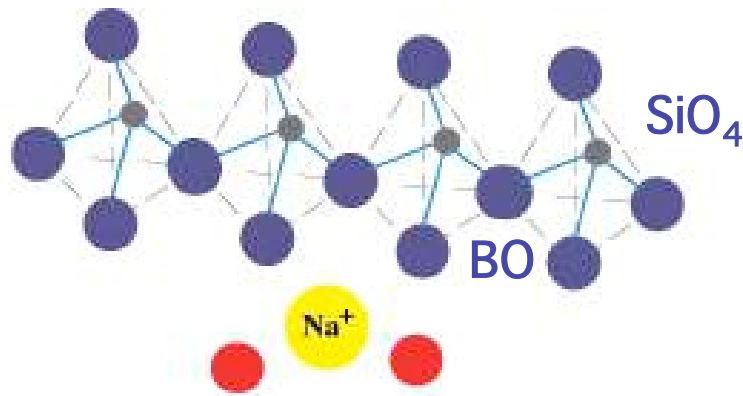
Longer MO bonds: lower frequencies for internal modes
Denser packing: higher frequencies for lattice modes
Net effect : entropy decrease from 43 to 26 J/mol K

SiO₂ glass: C_p and vibrational density of states



Formateurs (IVT) et modificateurs ($VIIM...$)

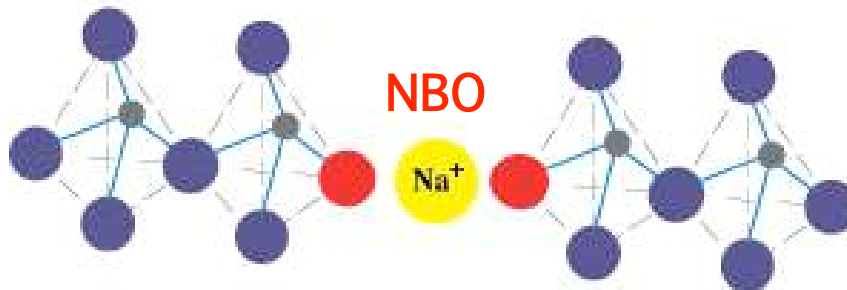
Dépolymérisation : oxygènes pontants => non-pontants



Compositions complexes:

Formateurs : Si^{4+} et $IVAl^{3+}$,
 $IVFe^{3+}$, $IIIB^{3+}$, IVB^{3+}

Mais VAl^{3+} , $VIAl^{3+}$, $VIFe^{2+}$
modificateurs

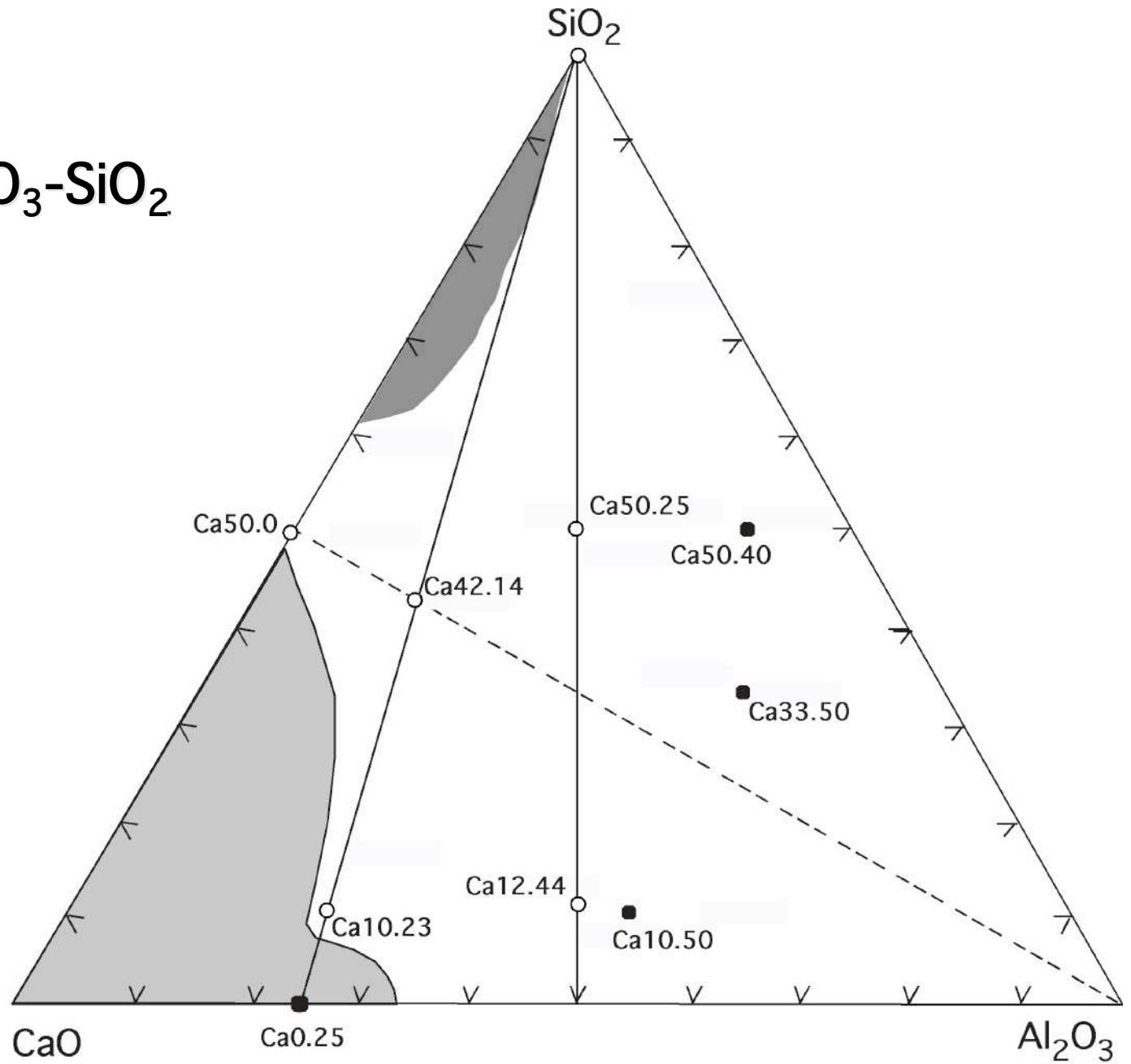


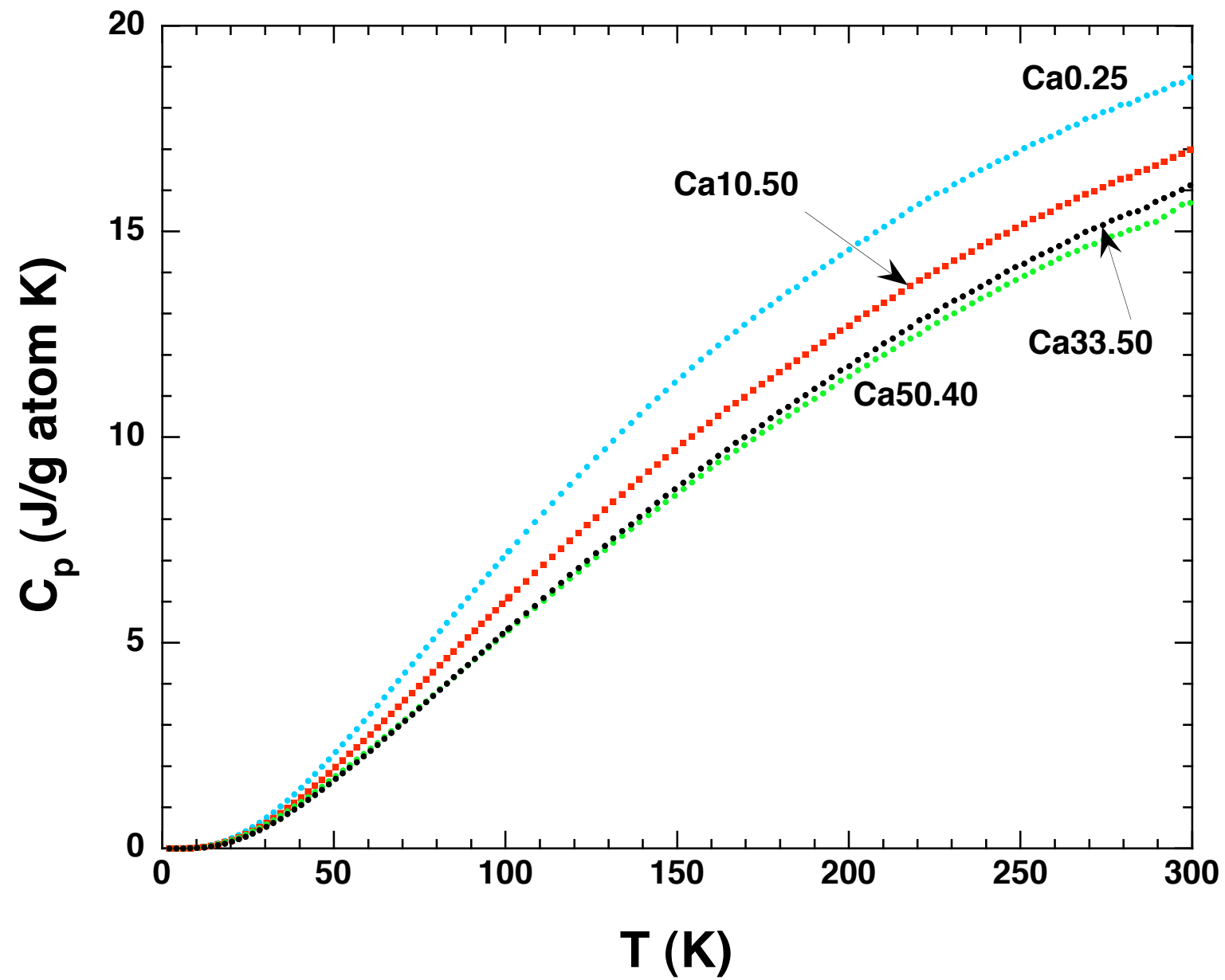
Influence de spéciation
de Al, Fe et B sur
propriétés physiques ?

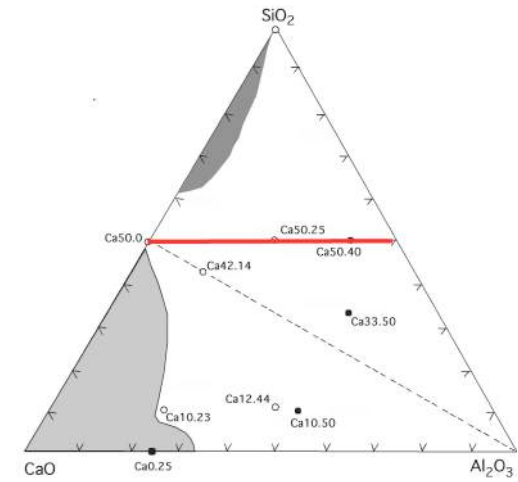
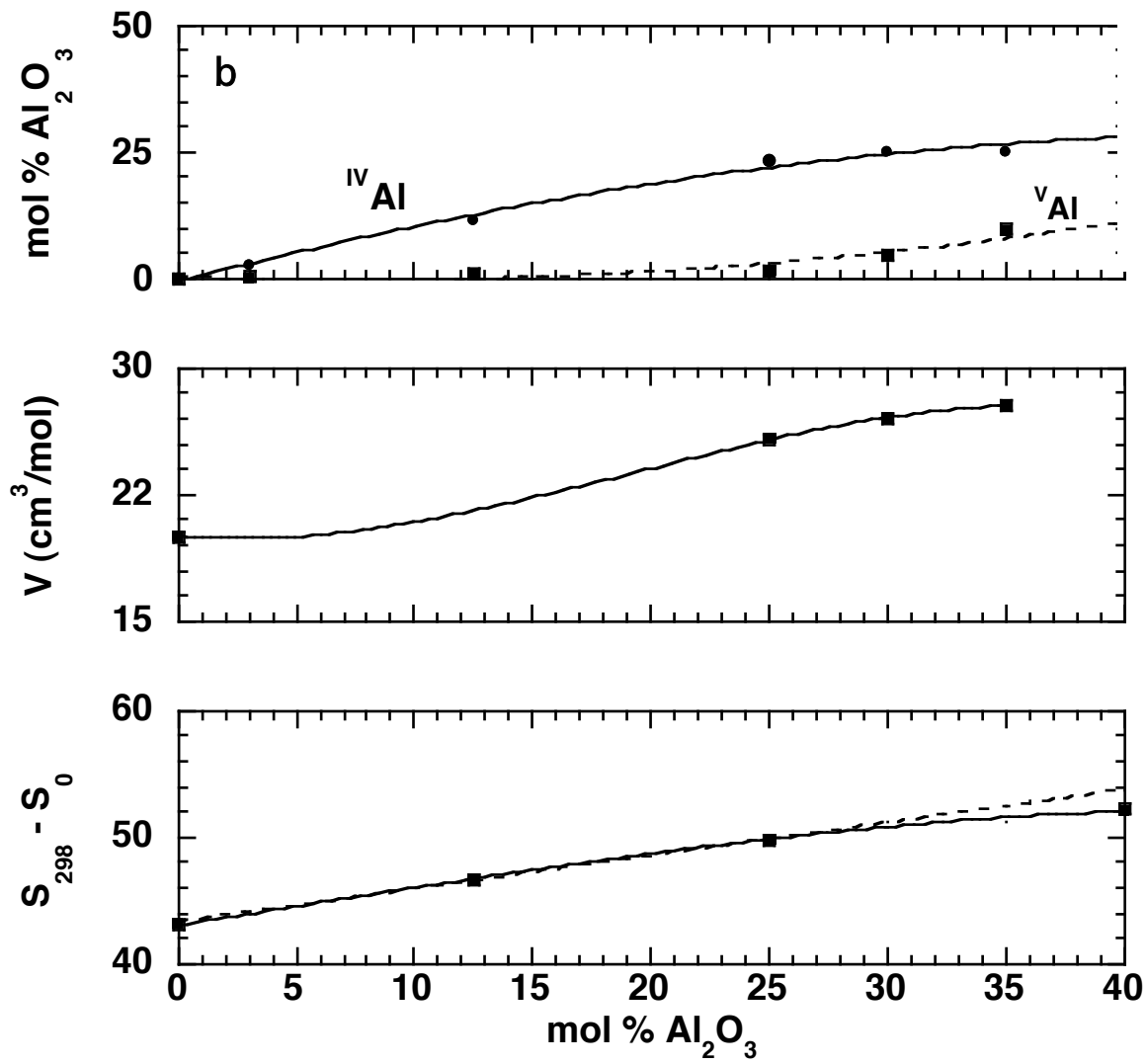
Al : étude systématique des verres $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
Fe : $(\text{Na}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$ et $\text{CaO}.Al_2\text{O}_3.\text{SiO}_2)$ + FeO ou Fe_2O_3
B : étude systématique des verres $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Spéciation de Al et B par spectroscopie RMN
Etat rédox de Fe par spectroscopie Mössbauer

CaO-Al₂O₃-SiO₂



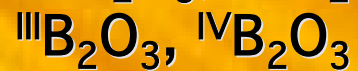
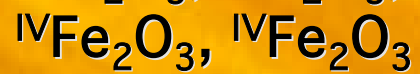




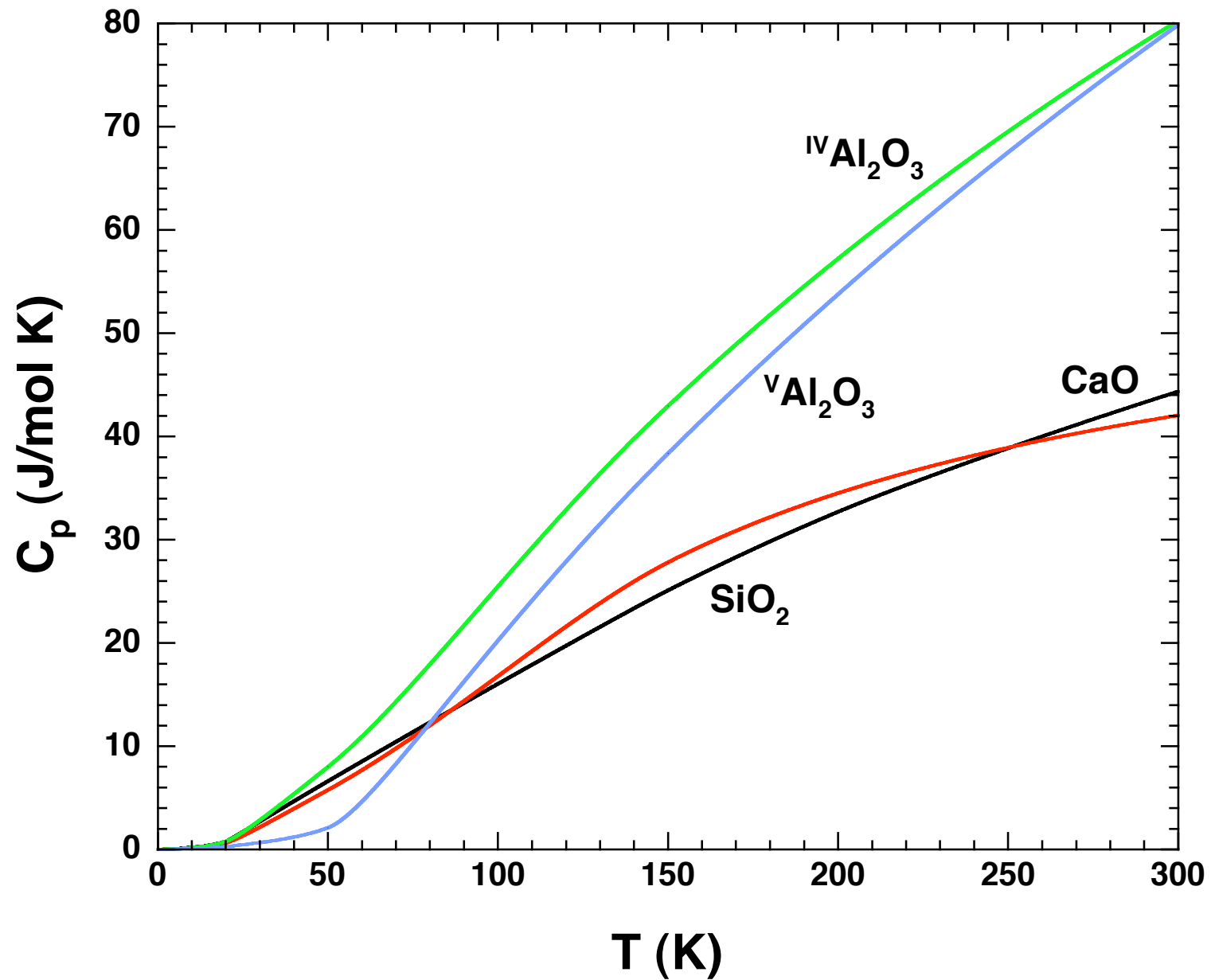
Dépendance vis-à-vis de la composition :

$$C_p = \sum x_i C_{pi} \text{ et } S_{298} - S_0 = \sum x_i (S_{298} - S_0)$$

x_i = fraction molaire de l'oxide i



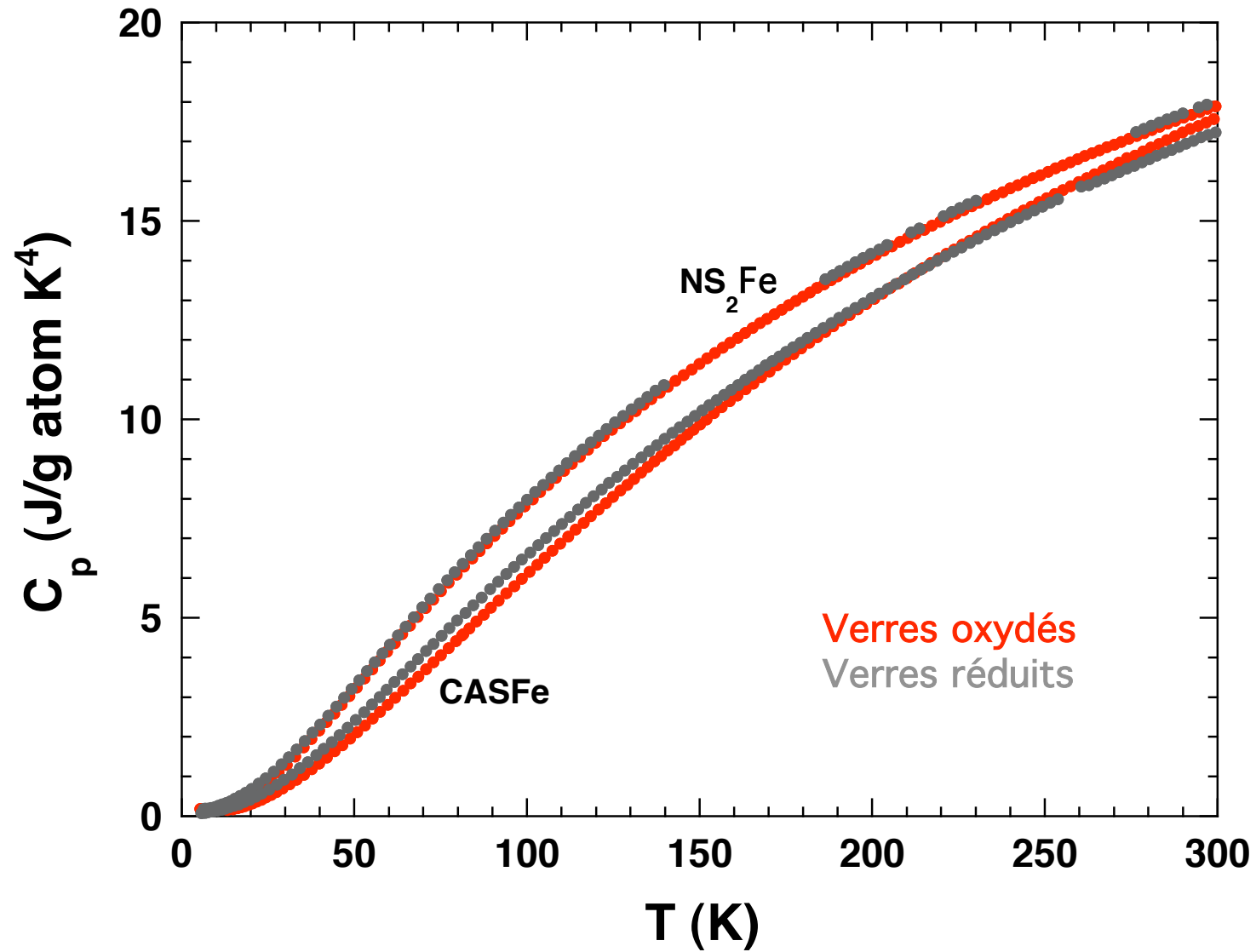
Capacités calorifiques molaires partielles



Entropies de vibration molaires
partielles des oxydes ($S_{298} - S_0$) :

${}^{\text{IV}}\text{SiO}_2$	43.37	
${}^{\text{VI}}\text{CaO}$	42.82	
${}^{\text{IV}}\text{Al}_2\text{O}_3$	72.8	
${}^{\text{V}}\text{Al}_2\text{O}_3$	48.5	-33 %
${}^{\text{VI}}\text{Al}_2\text{O}_3$	45.0	-38 %

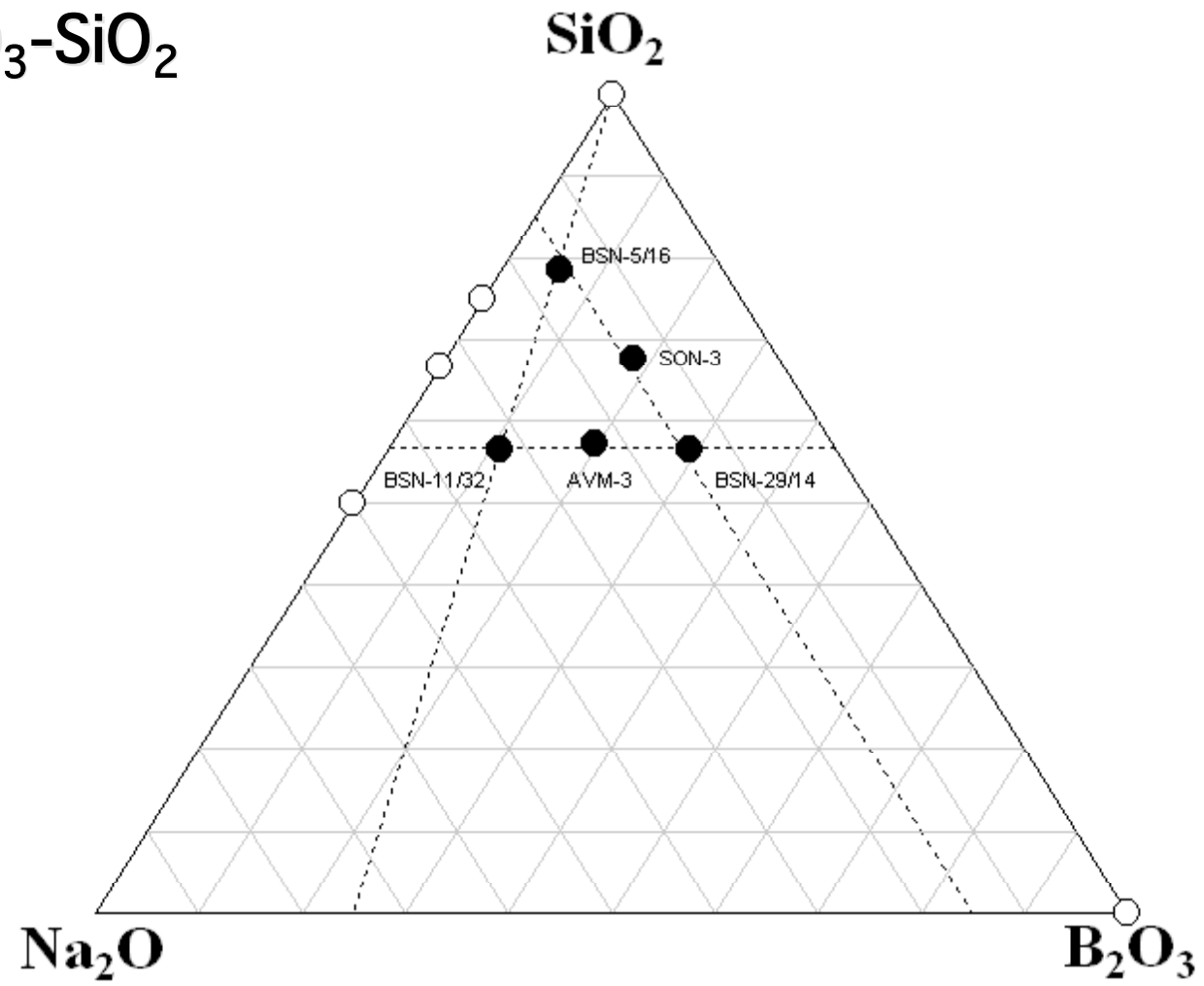
Influence de l'état rédox du fer



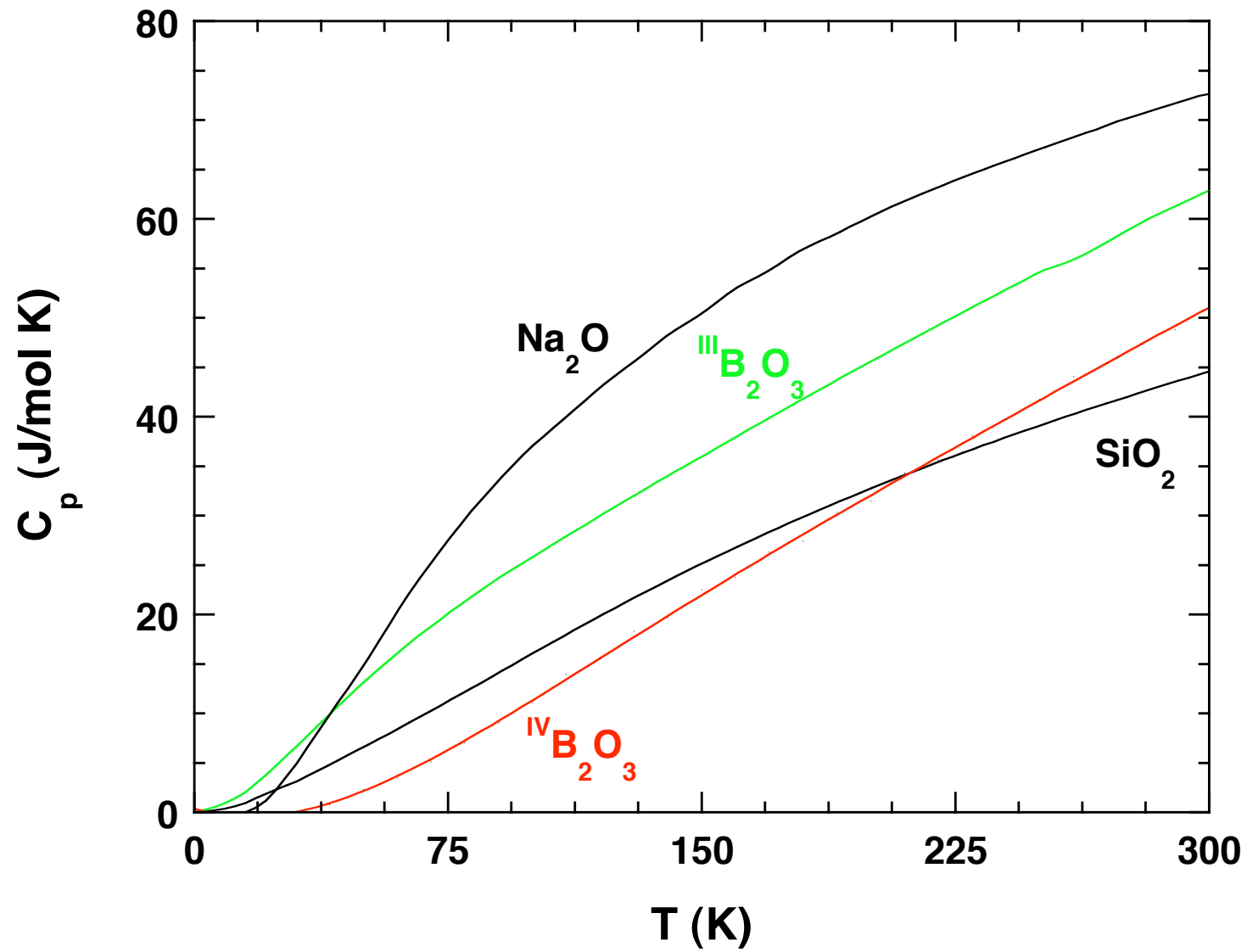
Entropies de vibration molaires
partielles des oxydes ($S_{298} - S_0$) :

${}^{\text{IV}}\text{SiO}_2$	43.37	
${}^{\text{VI}}\text{CaO}$	42.82	
${}^{\text{IV}}\text{Al}_2\text{O}_3$	72.8	
${}^{\text{V}}\text{Al}_2\text{O}_3$	48.5	-33 %
${}^{\text{VI}}\text{Al}_2\text{O}_3$	45.0	-38 %
${}^{\text{IV}}\text{Fe}_2\text{O}_3$	116.0	
${}^{\text{VI}}\text{FeO}$	56.7	

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$



Capacités calorifiques molaires partielles



Entropies de vibration molaires
partielles des oxydes ($S_{298} - S_0$) :

${}^{\text{IV}}\text{SiO}_2$	43.37	
${}^{\text{VI}}\text{CaO}$	42.82	
${}^{\text{IV}}\text{Al}_2\text{O}_3$	72.8	
${}^{\text{V}}\text{Al}_2\text{O}_3$	48.5	-33 %
${}^{\text{VI}}\text{Al}_2\text{O}_3$	45.0	-38 %
${}^{\text{IV}}\text{Fe}_2\text{O}_3$	116.0	
${}^{\text{VI}}\text{FeO}$	56.7	
${}^{\text{III}}\text{B}_2\text{O}_3$	70.5	
${}^{\text{IV}}\text{B}_2\text{O}_3$	34.9	-50 %

Conclusions

Capacité calorifique vibrationnelle/configurationnelle
(changements de coordinence induits par température)

Influence de coordinence de l'oxygène la plus forte pour
coordinances les plus faibles

Environnement de Si, Ca et Na indépendant
de spéciation de Al, Fe et B

Et aussi information sur pic de boson

Propriétés de vibration/configuration ?

${}^{\text{IV}}\text{B} \Rightarrow {}^{\text{III}}\text{B}$, $\Delta S = 35 \text{ J/mol K}$

$\Delta S \ln(T_2/T_1) \sim 15 \text{ J/mol K}$ entre 900 et 500 K

Fraction importante de C_p^{conf}

Effet vibrationnel se manifestant comme configurationnel

Distinction propriétés de vibration/configuration floue

Références

- Gupta, P.K. and J. Mauro, *J. Chem. Phys.*, **126**, 224504 (2007).
- de Ligny D., P. Richet and E.F. Westrum, Jr, Entropy of calcium and magnesium aluminosilicate glasses. *Chem. Geol.*, **128**, 113-128 (1996) & **140**, 151 (1997).
- Richet, P., Residual and configurational entropy: Quantitative checks through applications of Adam-Gibbs theory to the viscosity of silicate melts. *J. Non-Cryst. Solids*, **355**, 628-635 (2009).
- Richet P., R.A. Robie, J. Rogez, B.S. Hemingway, P. Courtial and C. Téqui, Thermodynamics of open networks: Ordering and entropy in NaAlSiO₄ glass, liquid and polymorphs. *Phys. Chem. Minerals*, **17**, 385-394 (1990)
- Richet P., R.A. Robie and B.S. Hemingway, Entropy and structure of silicate glasses and melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2751-2766 (1993).
- Richet, P., Nidaira, A., Neuville, D.R. and Atake, T., Aluminum speciation, vibrational entropy and short-range order in calcium aluminosilicate glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 3894-3904 (2009).
- Sipowska, J.T., Atake, T., Mysen, B.O. and Richet, P., Entropy and structure of oxidized and reduced iron-bearing silicate glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 3905-3913 (2009).

Merci!

Piton de la Fournaise, 2004

