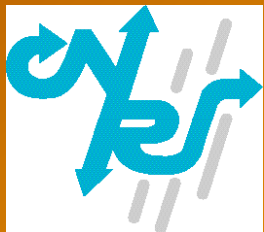


Quel paramètre chimique contrôle la viscosité ?

Le rôle des formateurs et modificateurs

Daniel R. Neuville

Physique des Minéraux et Magmas
CNRS-IPGP



Comprendre la viscosité des magmas ?

Deux possibilités :

- étudier toutes les laves volcaniques disponibles à la surface terrestre, faire des catalogues de viscosité.... **Mais comment connaître la viscosité d'une lave ou d'un magma dans l'intérieur de la terre, ou sur une autre planète ?**

- nous avons opter pour une autre approche : nous étudions les propriétés, viscosité par exemple, de systèmes chimiques simples et nous obtenons des résultats extrapolables à des systèmes plus complexes. En effectuant des études sur des systèmes simples et naturels, il est possible de comprendre les mécanismes qui contrôlent les propriétés et la structure d'un magma, d'une lave volcanique ou d'un verre industriel. Ces paramètres sont directement extrapolables à des systèmes non accessibles, tels que les magmas à grande profondeur ou des laves extraterrestres. **C'est l'approche que nous avons choisi de développer.** Dans la suite de la présentation, nous allons vous présenter les éléments qui contrôlent la viscosité.

Quel paramètres contrôlent la viscosité ?

Effet chimique

- composition chimique
- température

-les formateurs de réseau :



-les éléments intermédiaires :



-les éléments modificateurs :



- le Fer.... Fe^{2+} ... Fe^{3+} ...

- pression

Effet mécanique

- cristaux en suspension (inclusions solides)
- bulles en suspension
- volatils dissous ($\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 \dots$)

L'effet chimique...

Nous allons voir dans cette partie, l'influence de la composition chimique et de la température sur la viscosité.

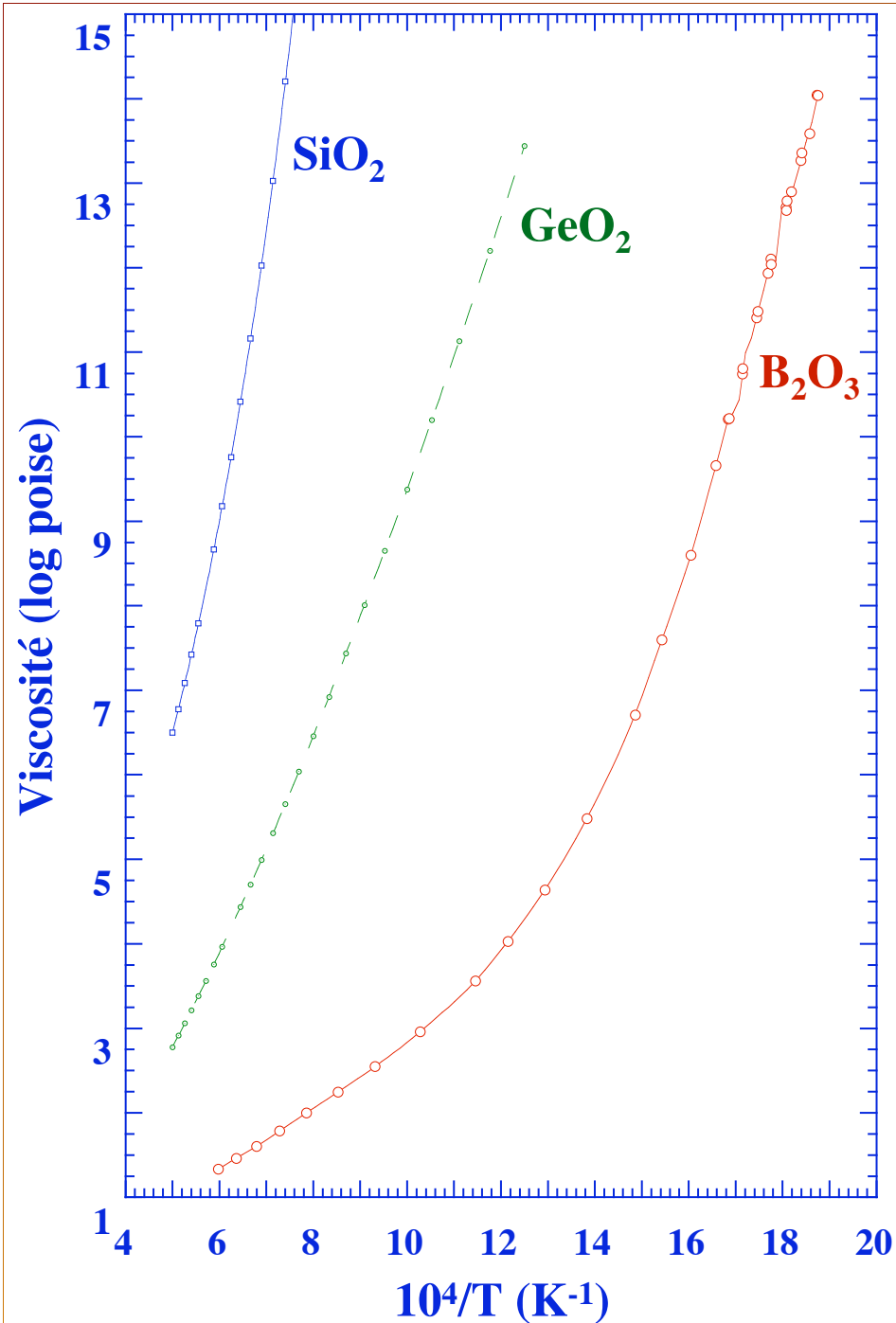
Les formateurs de réseau ...



Les éléments formateurs sont généralement de petits atomes, qui généralement entourés de 3 ou 4 oxygènes avec une liaison covalente forte.

Une **liaison covalente** est une liaison chimique dans laquelle chacun des atomes liés met en commun un ou plusieurs électrons de ses couches externes. C'est ce qui produit l'attraction mutuelle entre atomes.

Une **liaison ionique** est le lien causé par le transfert d'un ou de plusieurs électrons de valence (de la couche électronique externe) entre un atome (donneur) et un autre atome (receveur).



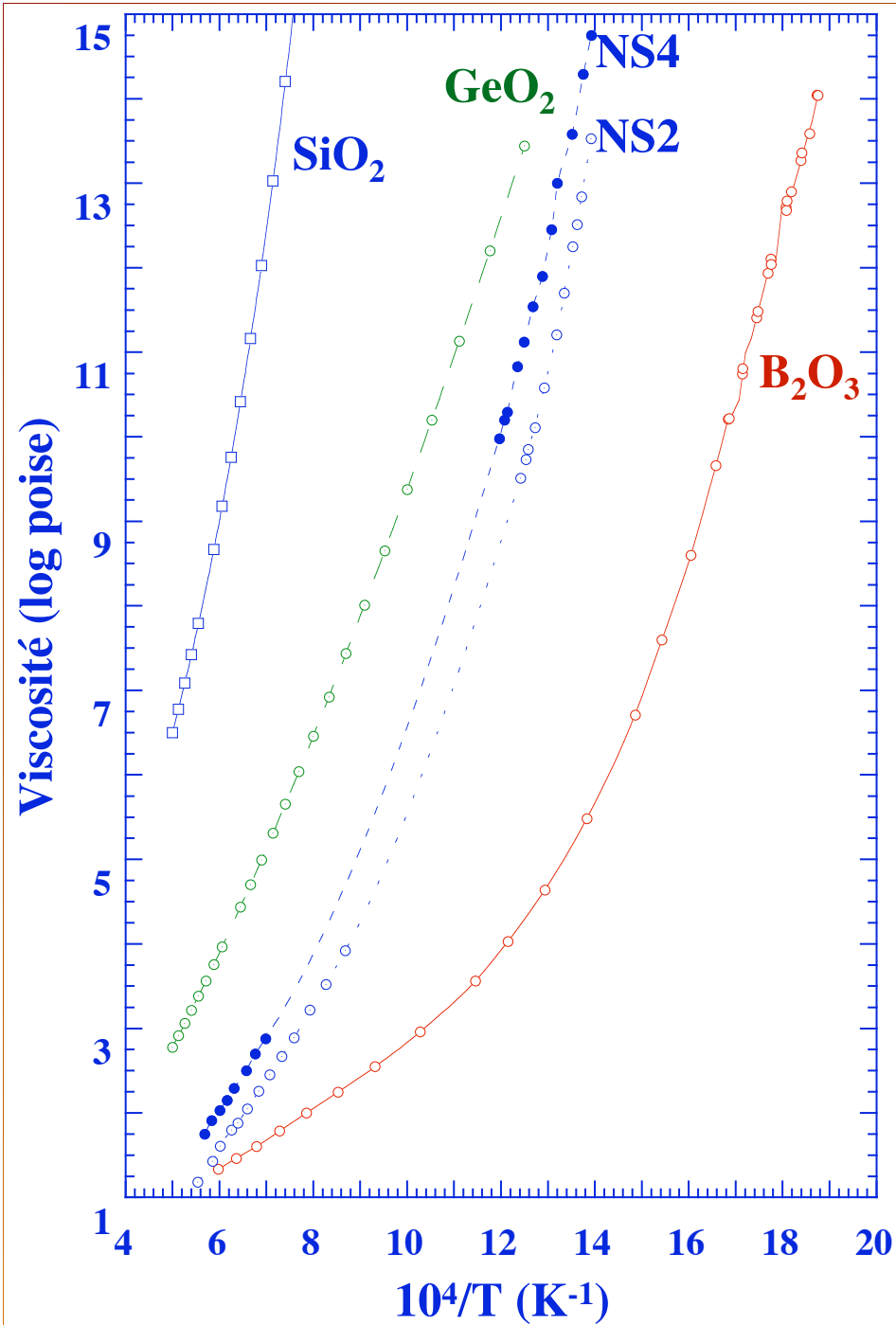
Formateurs de réseau

SiO₂ liaison covalente
tétraèdre SiO₄

GeO₂ liaison covalente
tétraèdre GeO₄

B₂O₃ liaison covalente
Triangle BO₃ et
tétraèdre BO₄

La différence de viscosité s'explique par la différence de force dans les liaisons chimiques Si-O, Ge-O et B-O



Formateurs de réseau

SiO_2 liaison covalente

tétraèdre SiO_4

Na_2O casse le réseau

Viscosité diminue

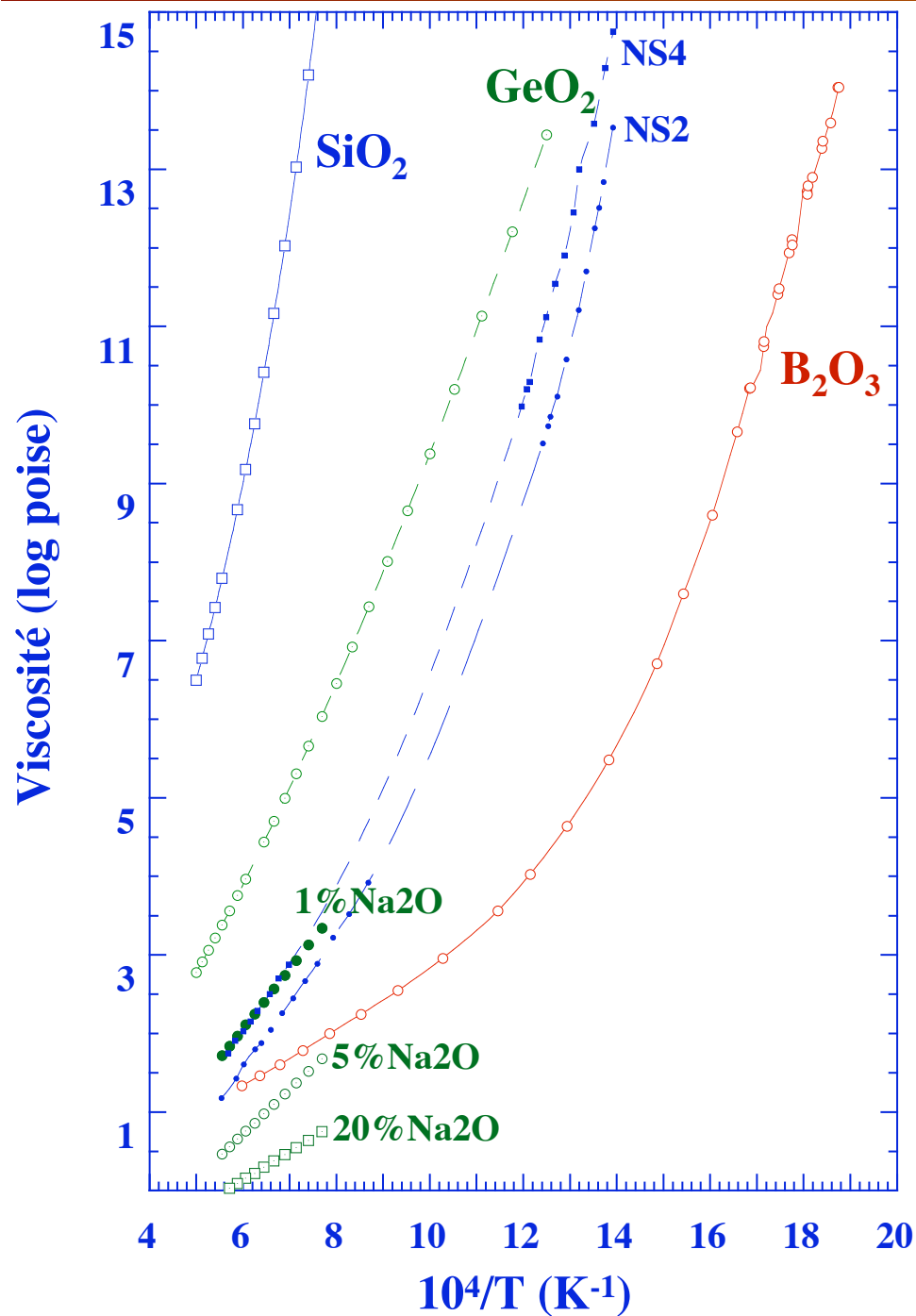
GeO_2 liaison covalente

tétraèdre GeO_4

B_2O_3 liaison covalente

Triangle BO_3 et

tétraèdre BO_4



Formateurs de réseau

SiO₂ liaison covalente

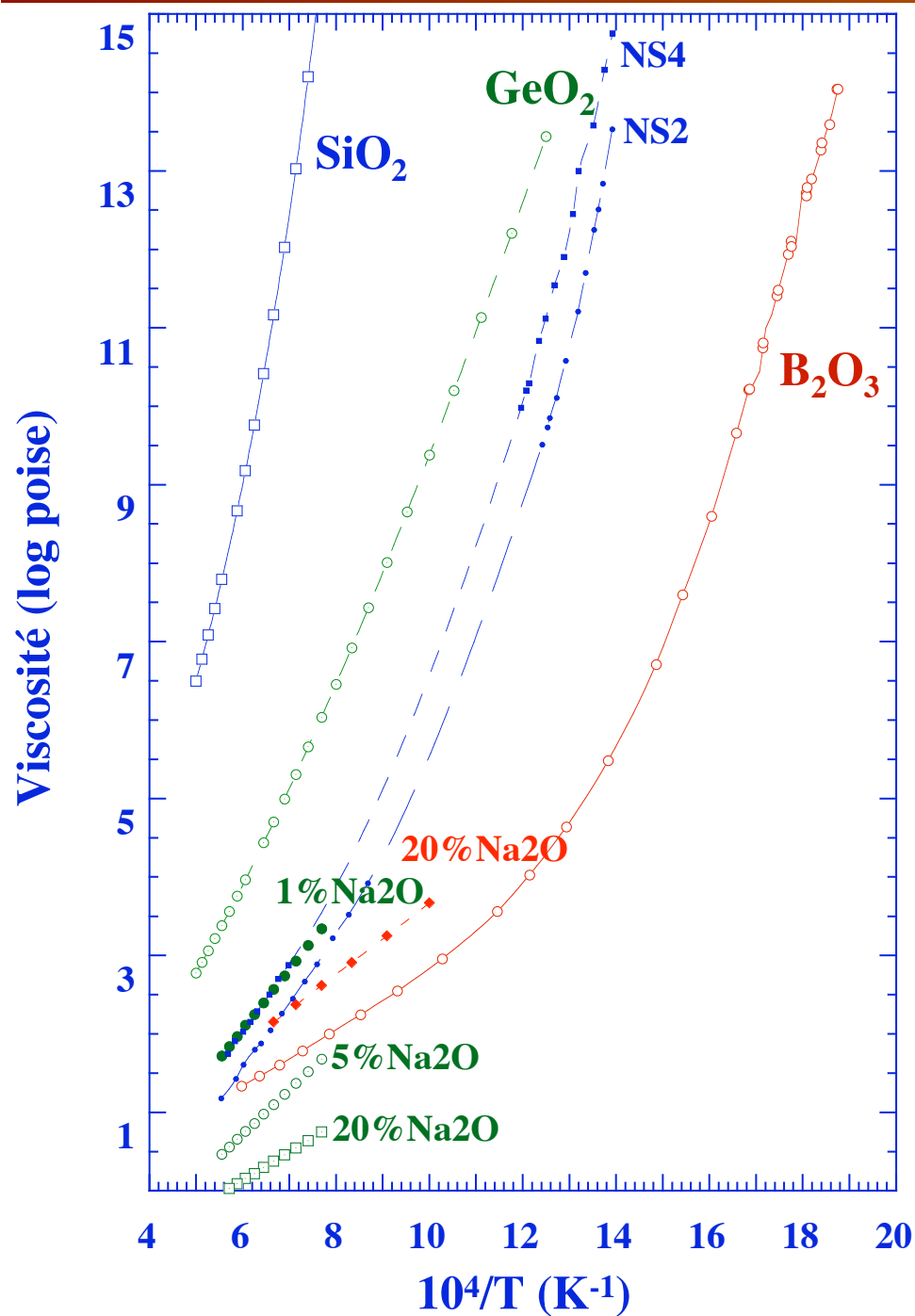
tétraèdre SiO₄
 Na₂O casse le réseau
 Viscosité diminue

GeO₂ liaison covalente

tétraèdre GeO₄
 Na₂O casse le réseau
 Viscosité diminue

B₂O₃ liaison covalente

Triangle BO₃ et
 tétraèdre BO₄



Formateurs de réseau

SiO₂ liaison covalente

tétraèdre SiO₄

Na₂O casse le réseau

Viscosité diminue

GeO₂ liaison covalente

tétraèdre GeO₄

Na₂O casse le réseau

Viscosité diminue

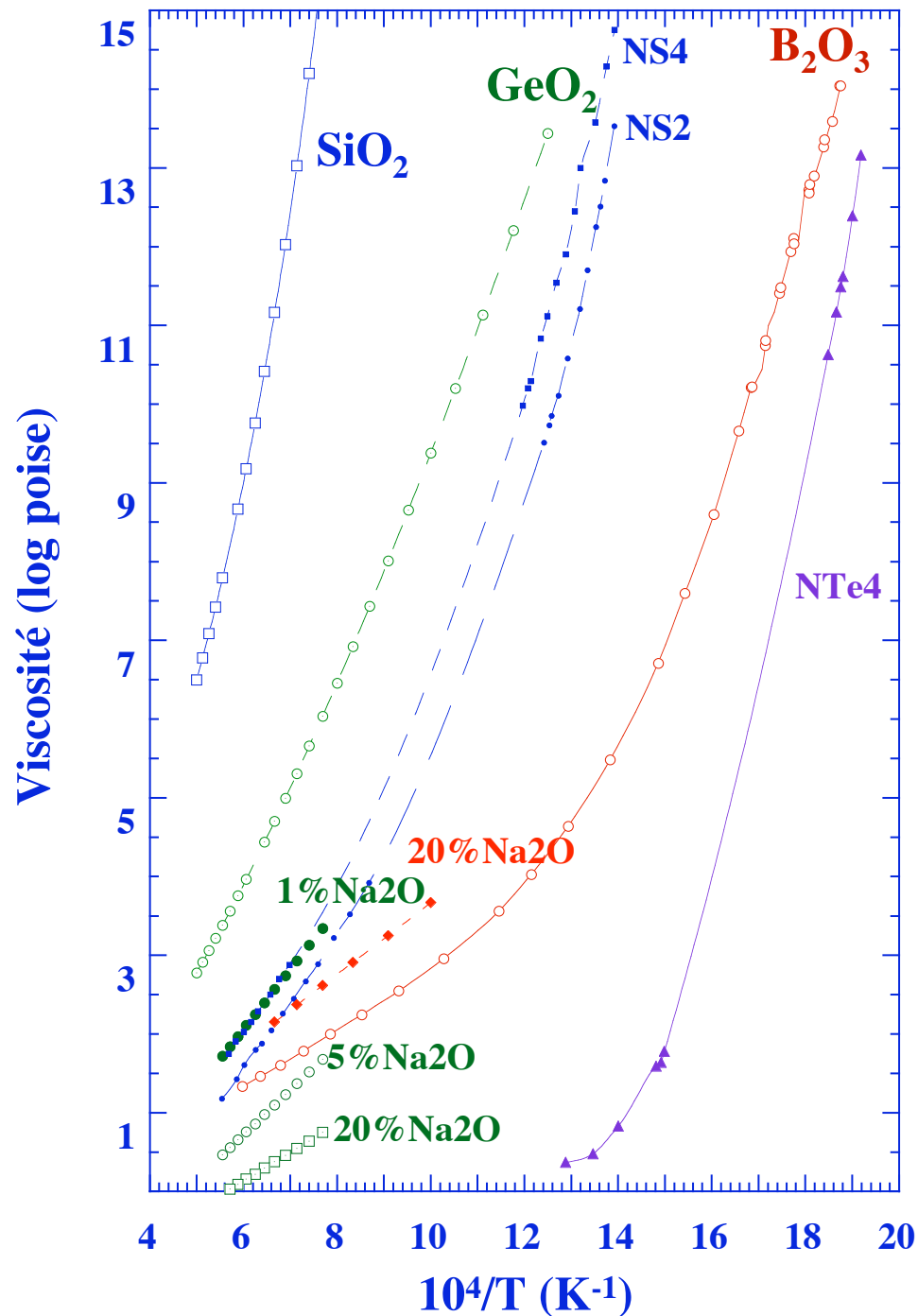
B₂O₃ liaison covalente

Triangle BO₃ et

tétraèdre BO₄

Na augmente la teneur en BO₄

La viscosité augmente



Formateurs de réseau

SiO₂ liaison covalente

tétraèdre SiO₄
 Na₂O casse le réseau
 Viscosité diminue

GeO₂ liaison covalente

tétraèdre GeO₄
 Na₂O casse le réseau
 Viscosité diminue

B₂O₃ liaison covalente

Triangle BO₃ et
 tétraèdre BO₄ plus rigide
 Na₂O augmente la teneur en BO₄
 La viscosité augmente

TeO₂ liaison ionique

Très faible viscosité

Résumé : Les formateurs de réseau

SiO_2 : Tétraèdre SiO_4 , réseau fortement connecté, viscosité et T_g élevée, = liquide fort

ajout d'alcalin => casse le réseau silicaté => chute de la viscosité et des T_g .

GeO_2 : Tétraèdre GeO_4 , réseau fortement connecté, viscosité et T_g élevée, = liquide fort,

viscosité plus faible que SiO_2 , car liaison Si-O plus forte Ge-O

ajout d'alcalin => casse le réseau silicaté => chute de la viscosité et des T_g .

B_2O_3 : Triangle plan BO_3 , faible connectivité, les plans de triangle peuvent bouger les uns par rapport aux autres... faible viscosité = liquide fragile

ajout de d'alcalin => Passage de triangle BO_3 en tétraèdre BO_4 qui rigidifie le réseau, augmentation de la connectivité => augmentation de la viscosité et de T_g .

Les éléments modificateurs.....

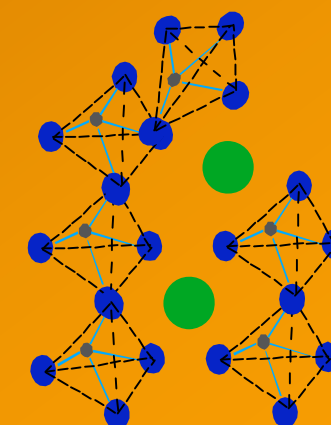
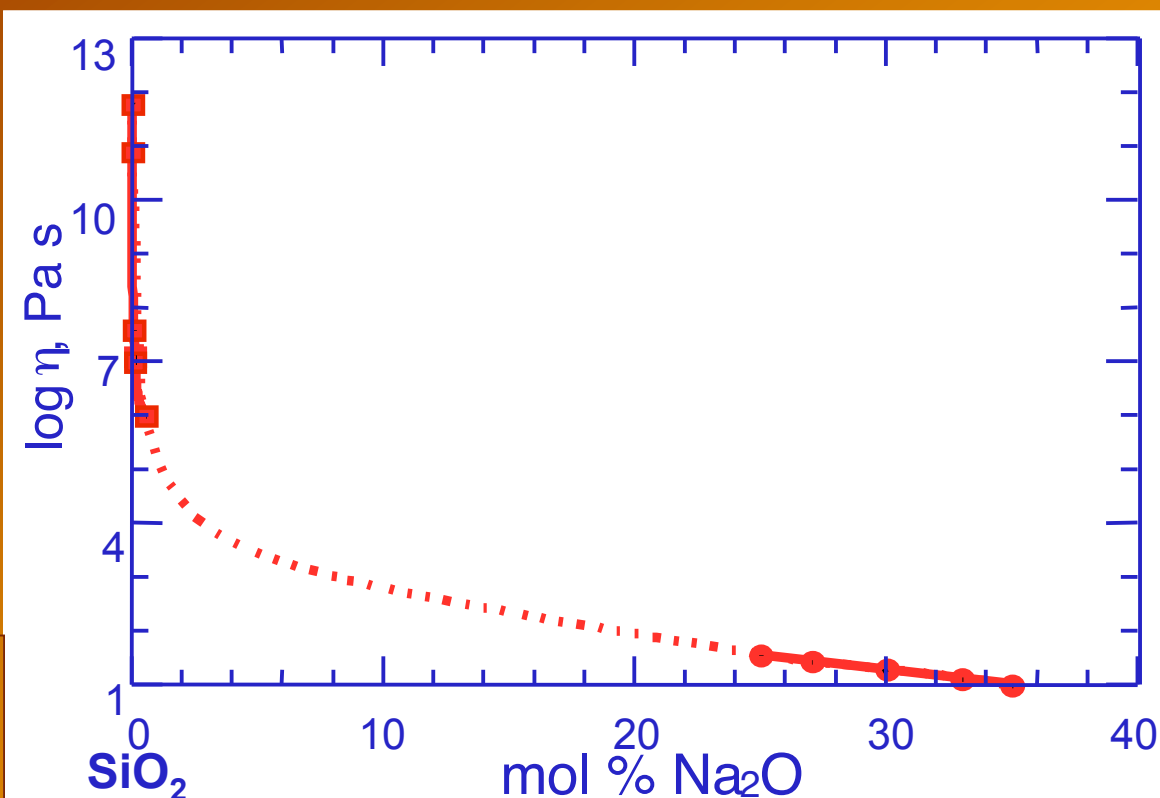
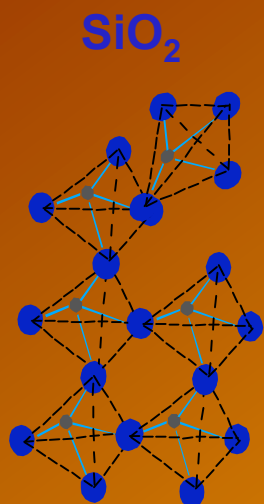
Alcalin, Alcalinoterreux,

Nous avons vu dans la partie précédente le rôle des éléments formateurs de réseau. Dans cette partie, nous allons essayer de comprendre le rôle des éléments modificateurs de réseaux (éléments casseur de réseau). Nous allons d'abord regarder comment on peut mélanger deux éléments de la même famille entre eux, les alcalins (Na, K) ou les alcalinoterreux (Ca, Mg). Pour essayer de comprendre ces comportements nous allons encore regarder comment varie les viscosités sur des systèmes chimiques simples.

Nous venons de voir qu'un réseau composé de formateur (SiO_2 par exemple) est un réseau fortement connecté qui possède une viscosité très élevée. Avec l'ajout de sodium, Na_2O on va casser les liaisons Si-O-Si et créer des liaisons Si-O-Na-O-Si qui sont plus fragiles.

Le réseau sera moins rigide et donc la viscosité sera plus faible. Dans la figure ci-dessous, on peut voir clairement comment la viscosité de la silice chute rapidement avec l'ajout de Na_2O .

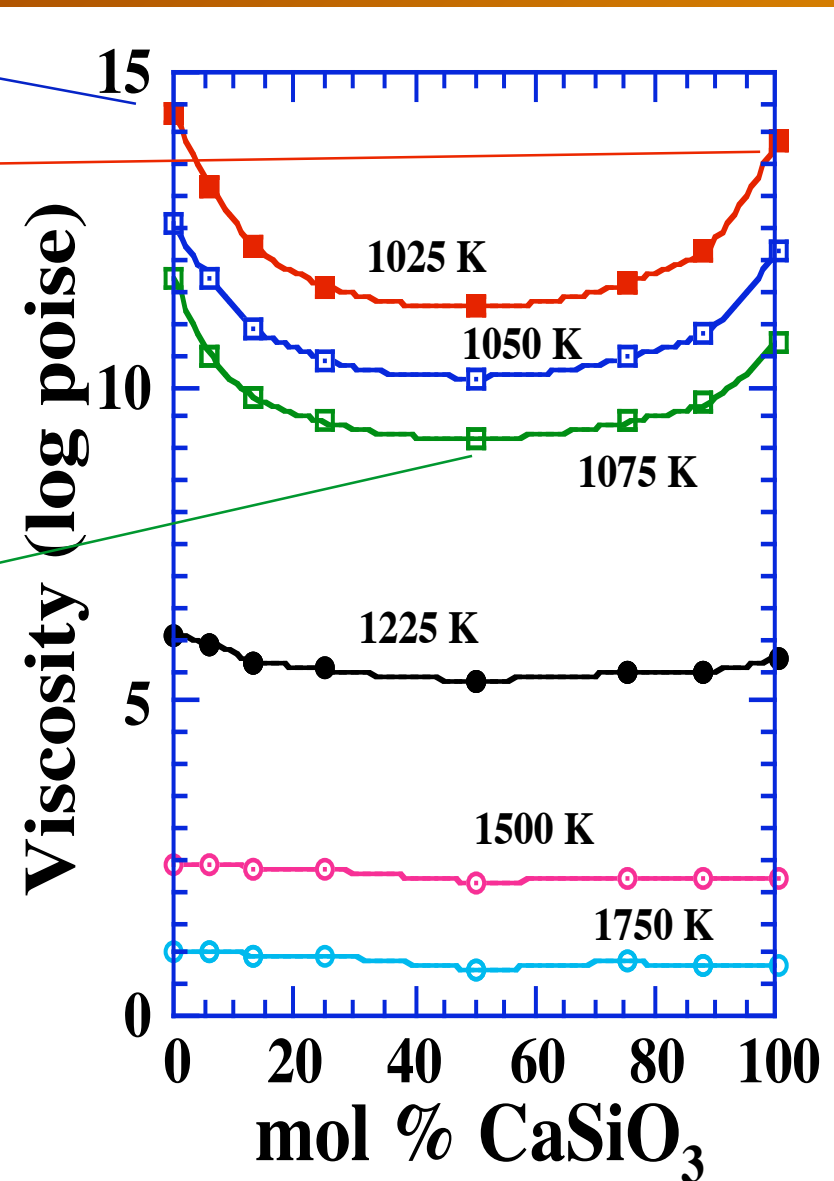
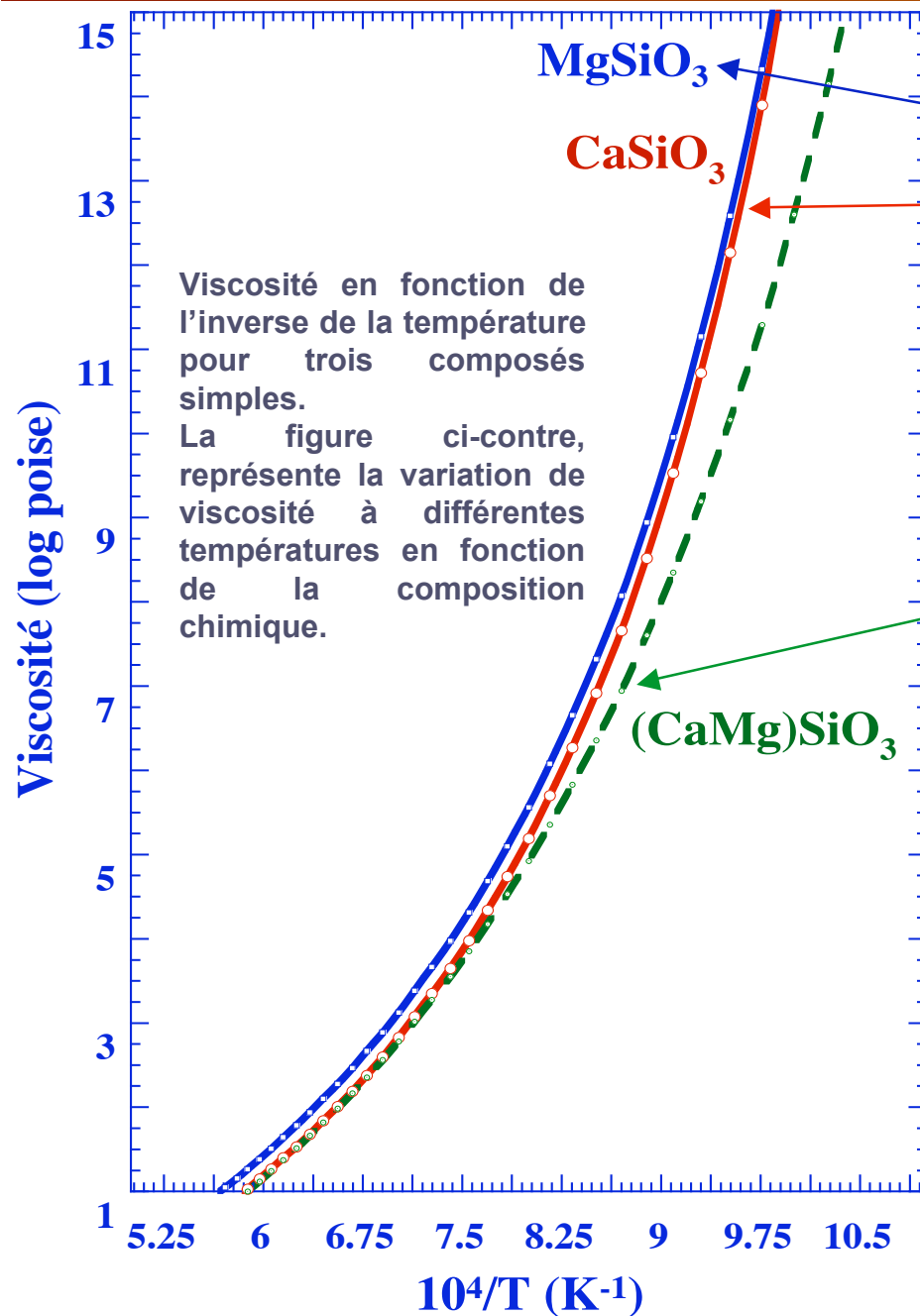
=> Nous allons essayer de comprendre maintenant comment se comporte les éléments modificateurs de réseau qui sont essentiellement des alcalinoterreux* et des alcalins**.

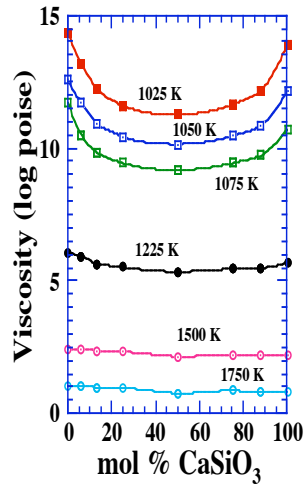


* alcalinoterreux: éléments de la seconde colonne de la classification périodiques des éléments chimiques. Ces éléments peuvent perdre facilement 2 électrons, on aura les ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

** alcalins : éléments de la première colonne. Ces éléments perdent eux, 1 électron. On aura les ions Li^+ , Na^+ , K^+ ...

Mélange d'alcalinoterreux : Ca/Mg





Dans la figure page précédente (et ci-contre) on voit un minimum de viscosité pour les faibles températures (au voisinage de T_g) et pour les compositions mélangée 1/2 CaSiO_3 et 1/2 MgSiO_3 . Ce minimum peut-être interprété en utilisant la théorie entropique des processus de relaxation qui permet de relier la viscosité à une grandeur thermodynamique du liquide : l'entropie de configuration qui correspond à une image de la structure du liquide. La silice, verre composé de tétraèdre SiO_4 , possède une entropie de configuration très faible, car les atomes sont peu désordonnés. En ajoutant d'autres atomes, on va augmenter ce désordre et donc augmenter l'entropie de configuration. Plus l'entropie de configuration est faible et plus la viscosité sera forte.

Un peu d'équation: La théorie entropique des processus de relaxation, permet de relier la viscosité à l'entropie de configuration par la formule suivante:

$$\log \eta = A_e + B_e / TS^{\text{conf}}(T)$$

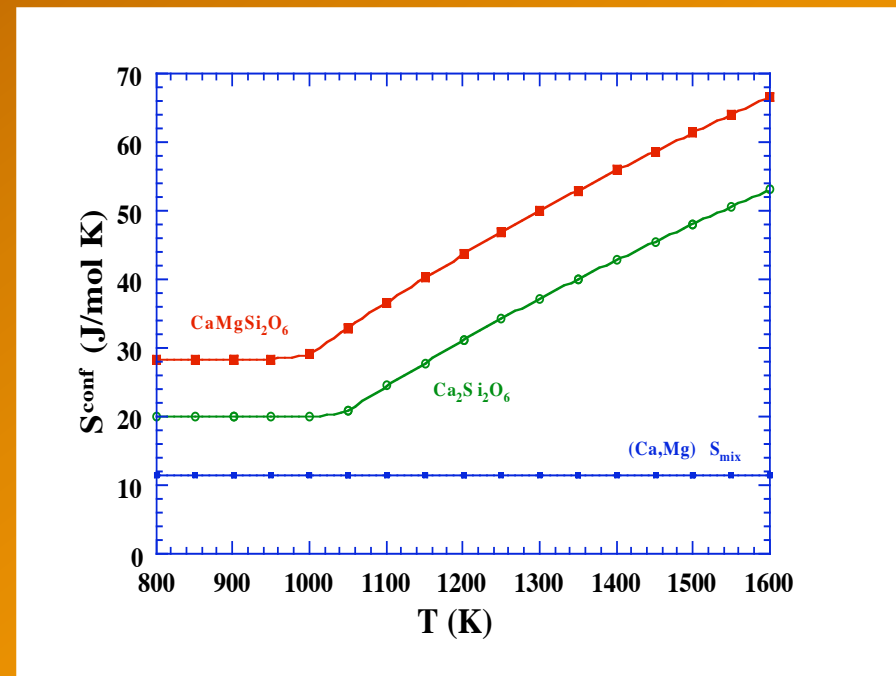
η est la viscosité, S^{conf} l'entropie de configuration, T , la température et A_e et B_e deux constantes.

Le terme S^{conf} correspond à la somme d'un terme constant $S^{\text{conf}}(T_g)$ et d'un terme qui varie avec la température.

$$S^{\text{conf}}(T) = S^{\text{conf}}(T_g) + \int_{T_g}^T C_p^{\text{conf}} / T dT .$$

$$\text{avec } C_p^{\text{conf}} = C_p^l - C_{pg}(T_g)$$

qui correspond à la différence entre la chaleur spécifique du liquide et du verre à T_g .



S^{conf} en fonction de la température pour le composé CaSiO_3 un terme de mélange (voir page suivante)

Dans la figure page précédente, on a vu que S^{conf} augmente beaucoup avec la température. En se reportant à l'équation de viscosité, on voit que plus le terme S^{conf} sera grand et plus la viscosité sera faible.

Mais comment varie S^{conf} avec la composition chimique d'un liquide?

Dans la figure ci-contre, est reporté la variation de S^{conf} avec la quantité de CaSiO_3 (point rouge, résultats obtenus à partir des mesures de viscosité).

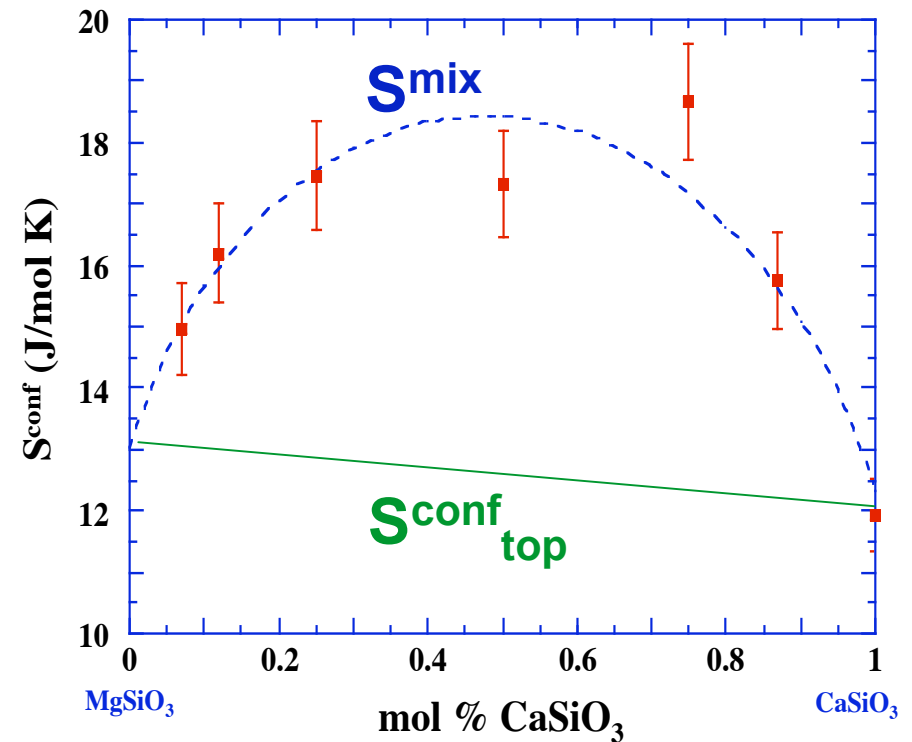
La courbe **bleu**, qui permet de modéliser la variation de S^{conf} peut s'écrire comme :

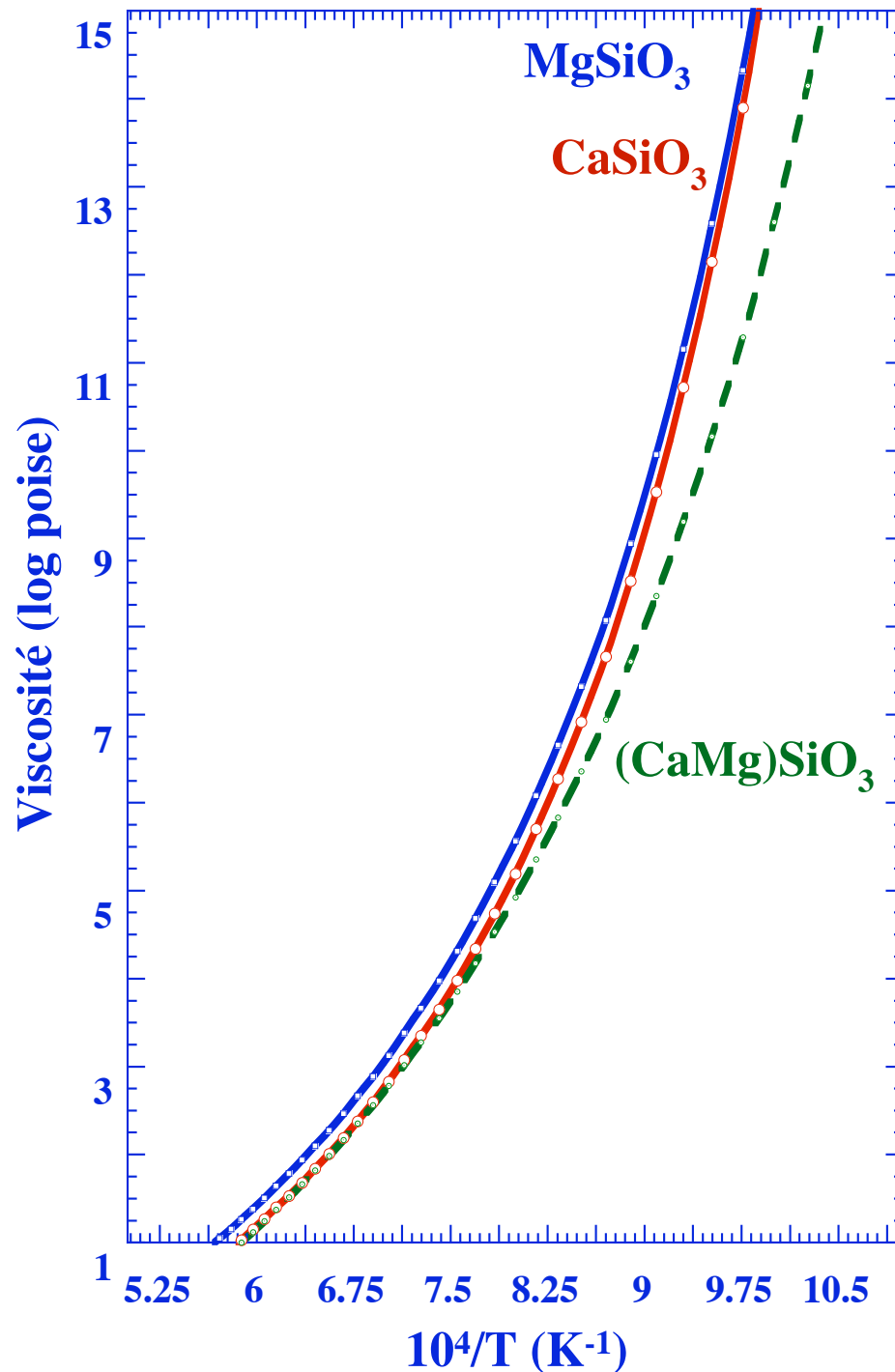
$$S^{\text{conf}}(T_g) = S^{\text{mix}} + \sum x_i S_i^{\text{conf}}(T_g)$$

Avec l'**entropie topologique** qui correspond au mélange de l'entropie de configuration de MgSiO_3 et CaSiO_3 . $S^{\text{conf}}_{\text{top}} = \sum x_i S_i^{\text{conf}}(T_g)$.

Le terme **d'entropie chimique** correspond à un mélange idéal (mélange des gaz parfait) dans lequel on considère un échange parfait entre chaque atome de Mg et de Ca. Ce terme peut s'écrire comme : $S^{\text{mix}} = -nR \sum X_i \ln X_i$; avec n , le nombre d'atome échangé, R la constante de Boltzmann et le terme de mélange $X_i = \text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ qui caractérise l'avancement du changement de un Mg par un Ca. Chaque Mg est donc remplacé aléatoirement par un Ca.

Grâce à l'entropie de configuration, on obtient donc une information sur la façon dont sont répartis les atomes de Mg et de Ca dans le silicate fondu.





Grâce aux quelques équations données précédemment, il est maintenant possible de comprendre pourquoi la viscosité de **(CaMg)SiO₃** est plus faible que celle de **MgSiO₃** et de celle de **CaSiO₃**. Ces différences de viscosité s'expliquent simplement en terme d'entropie de configuration. On peut donc prédire l'entropie de configuration et la viscosité d'un silicate fondu simple lorsque on mélange des alcalinoterreux* entre eux.

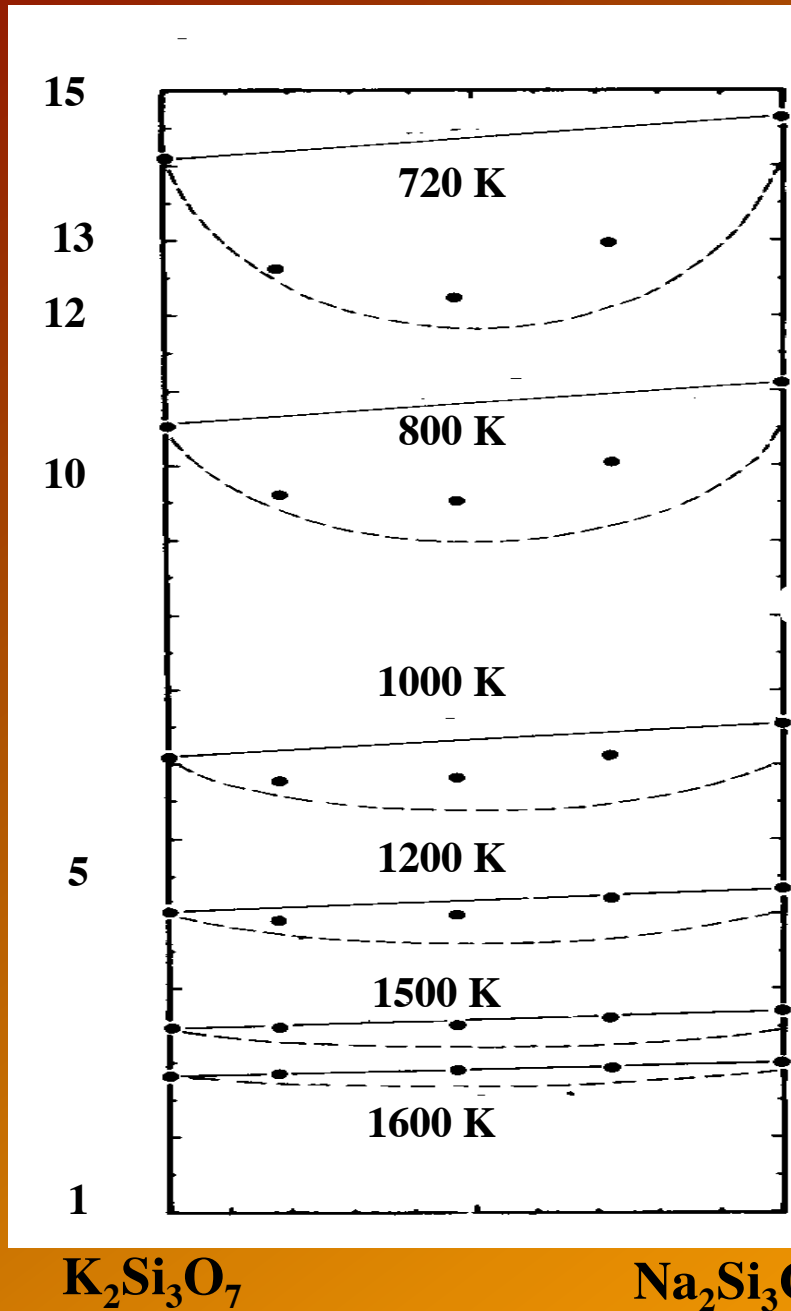
Le comportement que nous venons de décrire est observé également lorsque on mélange des alcalins** entre eux, Na/K par exemple (voir page suivante).

En comprenant les mécanismes de mélange des éléments entre eux, on pourra mettre en place un modèle de prédiction des viscosités d'une lave volcanique.

* alcalinoterreux: éléments de la seconde colonnes de la classification périodiques des éléments chimiques. Ces éléments peuvent perdre facilement 2 électrons, on aura les ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

** alcalins : éléments de la première colonne. Ces éléments perdent eux, 1 électron. On aura les ions Li^+ , Na^+ , K^+ ...

Mélange entre alcalins : Na/K



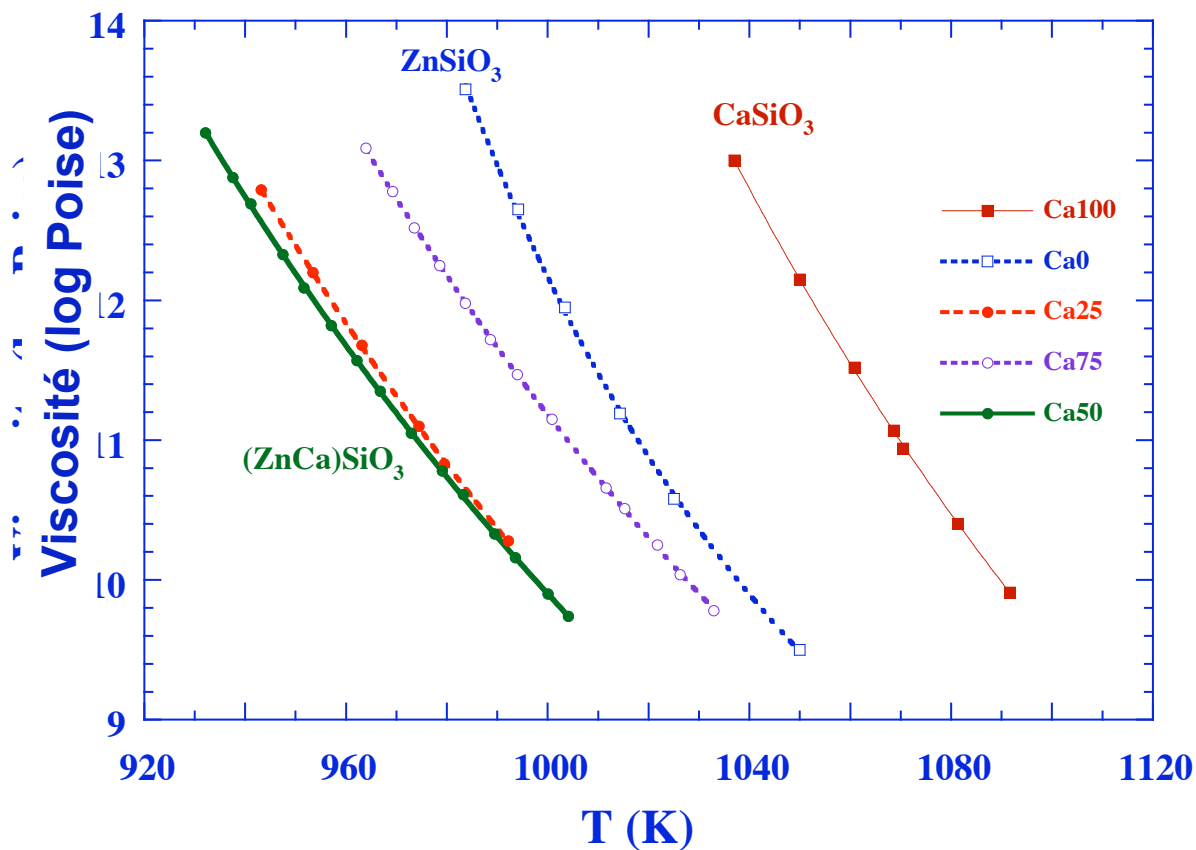
Dans la figure ci-contre, on observe la variation de viscosité pour un mélange Na/K. On voit clairement que les viscosités obéissent aux mêmes lois que dans le cas du mélange Ca/Mg.

On peut donc modéliser maintenant la viscosité de silicate fondu pour des mélanges simples entre alcalinoterreux ou entre alcalins.

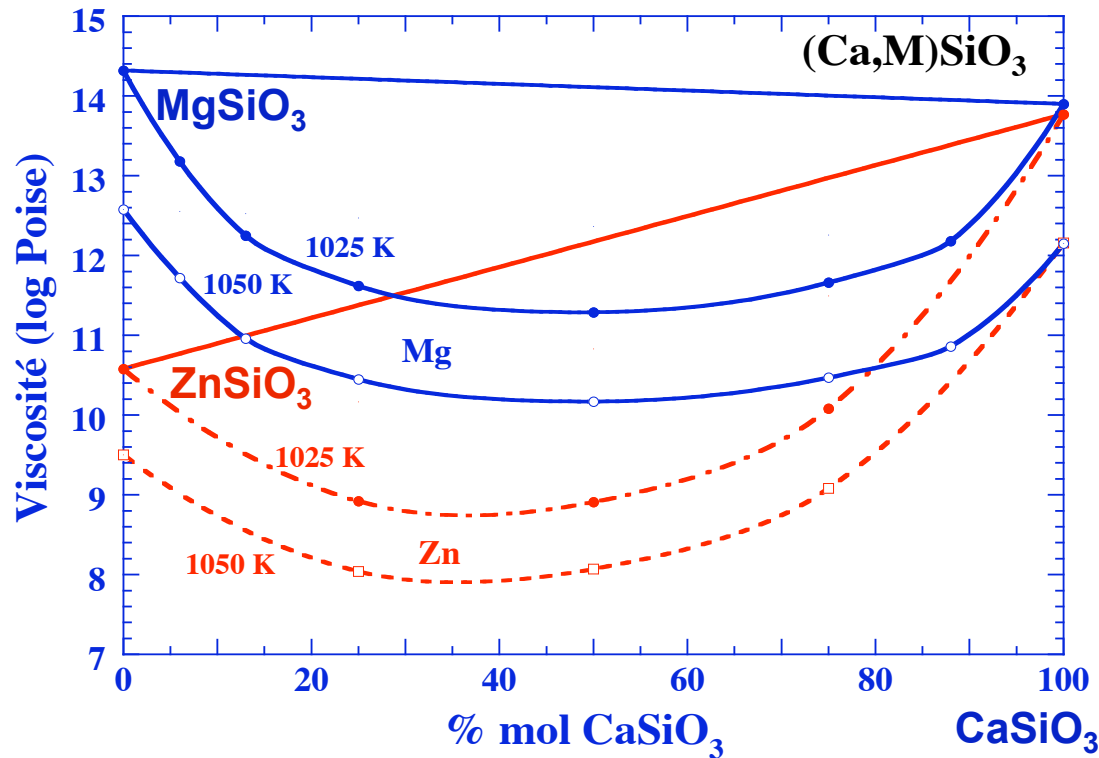
Mais est ce que cela fonctionne aussi pour d'autres éléments chimiques?

Le stockage des déchets domestiques est un enjeu important pour les années à venir. Pour les gérer, une possibilité est la vitrification (transformer en verre les déchets). Dans les déchets domestiques, on trouve en grande quantité du zinc, Zn, qui est un métal faiblement toxique.

En étudiant la mélange Ca/Zn dans un silicate fondu simple, on peut voir que le Zn obéit aux mêmes lois que nous avons montré précédemment.



Viscosité de CaSiO₃, ZnSiO₃ et des compositions mélangées en fonction de la température, on observe que la viscosité du mélange Ca/Zn est plus faible que celle des composés purs.

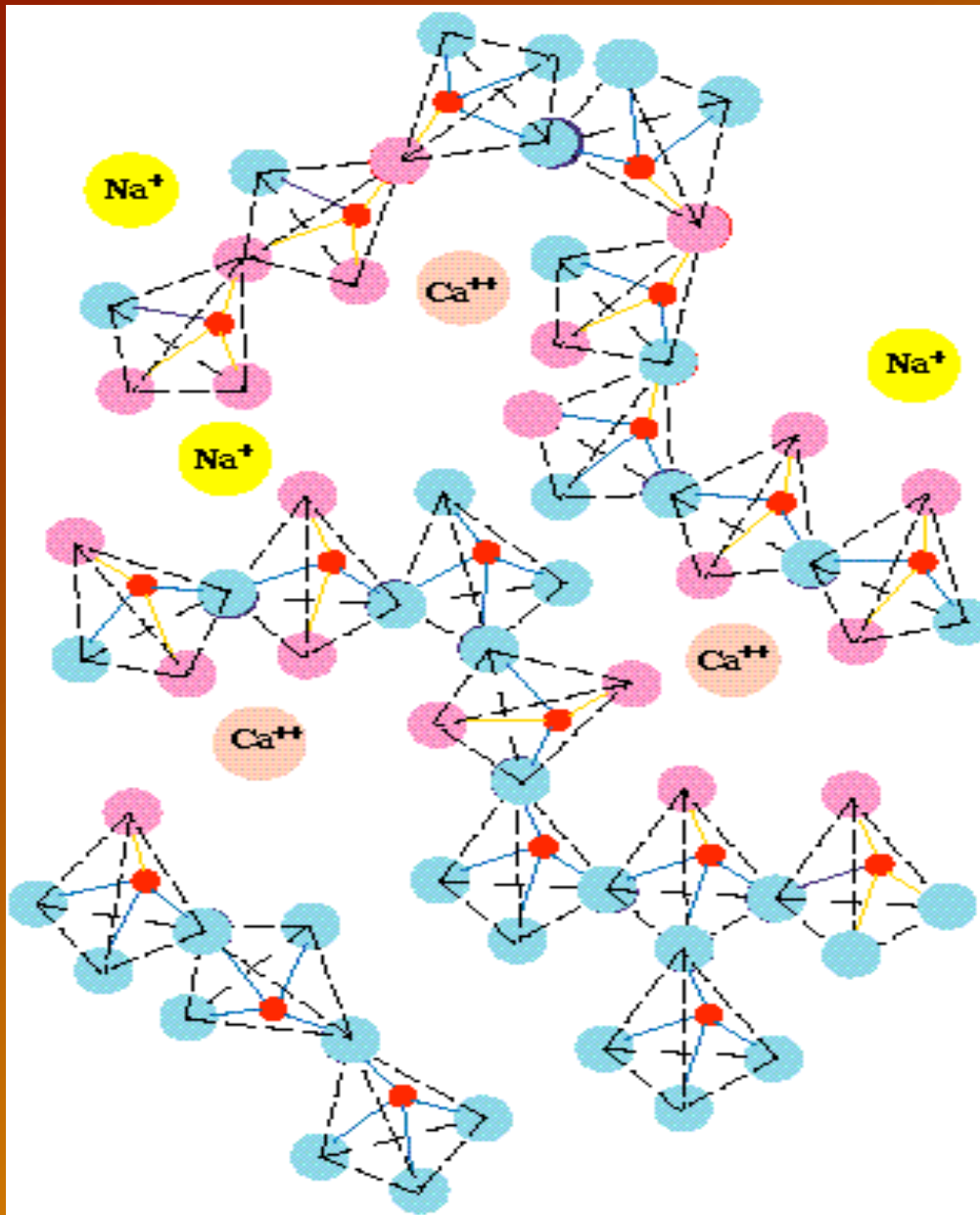


Dans la figure ci-contre, on voit que le mélange Mg/Ca ou Zn/Ca provoque tout les deux un minimum de viscosité, et donc un maximum d'entropie de configuration.

Ces résultats permettent d'envisager que Mg, Ca, et Zn se comporte de la même façon au niveau structural et au niveau des propriétés de mélange.

Allons plus loin... on sait grâce à des mesures de Résonance Magnétique Nucléaire que Mg est en coordinance 4 (entouré de 4 oxygènes) alors que Ca d'après des données d'absorption de rayon X est en coordinance 6. Le zinc est en coordinance 4 d'après des mesures d'absorption de rayon X. L'ensemble de ces résultats permet de dire que ces éléments en coordinance 4 et 6 sont dans les deux cas, des modificateurs de réseau (ils cassent le réseau silicaté). La viscosité d'un silicate fondu diminue donc avec l'ajout de Ca, Mg et Zn. Grâce à ces résultats, on peut imaginer stocker le Zn dans des verres dans certaines proportions.

Que se passe-t-il lors d'un échange entre alcalin et alcalinoterreux ?



Nous avons vu comment des éléments d'une même famille (alcalin **ou** alcalinoterreux) ou avec un même environnement structural (Si et Al entouré de 4 oxygènes pontants) se mélangent. Mais comment des éléments modificateurs (alcalins **et** alcalinoterreux) de réseau se mélangent alors qu'ils ont des charges différentes. Dans les pages suivantes nous allons essayer de répondre à cette questions.

Nous allons regarder maintenant comment se mélange un alcalin et un alcalinoterreux, en prenant l'exemple du mélange Na^+ et Ca^{2+} . Ce diagramme $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ est un des mieux connus car il correspond au verre à vitre fabriqué depuis plus d'un siècle par l'industrie verrière (zone bleu). Le premier diagramme de phase a été établi par Morey et Bowen (1925) et les premières mesures de viscosité par English (1923).

Le verre à vitre correspond aujourd'hui environ 60 millions de tonnes annuels.

$\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$

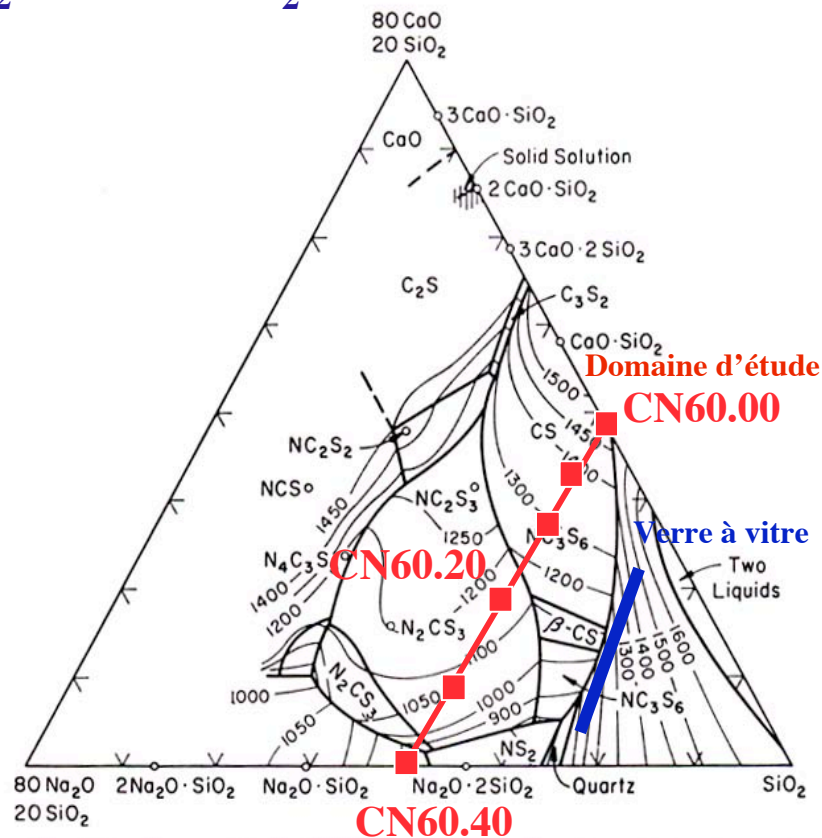


FIG. 481.—System $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$. N = Na_2O ; C = CaO ; S = SiO_2 .
The area NS-CS- SiO_2 after Morey and Bowen, Fig 482.
E. R. Segnit, *Am. J. Sci.*, 251 [8] 590 (1953).

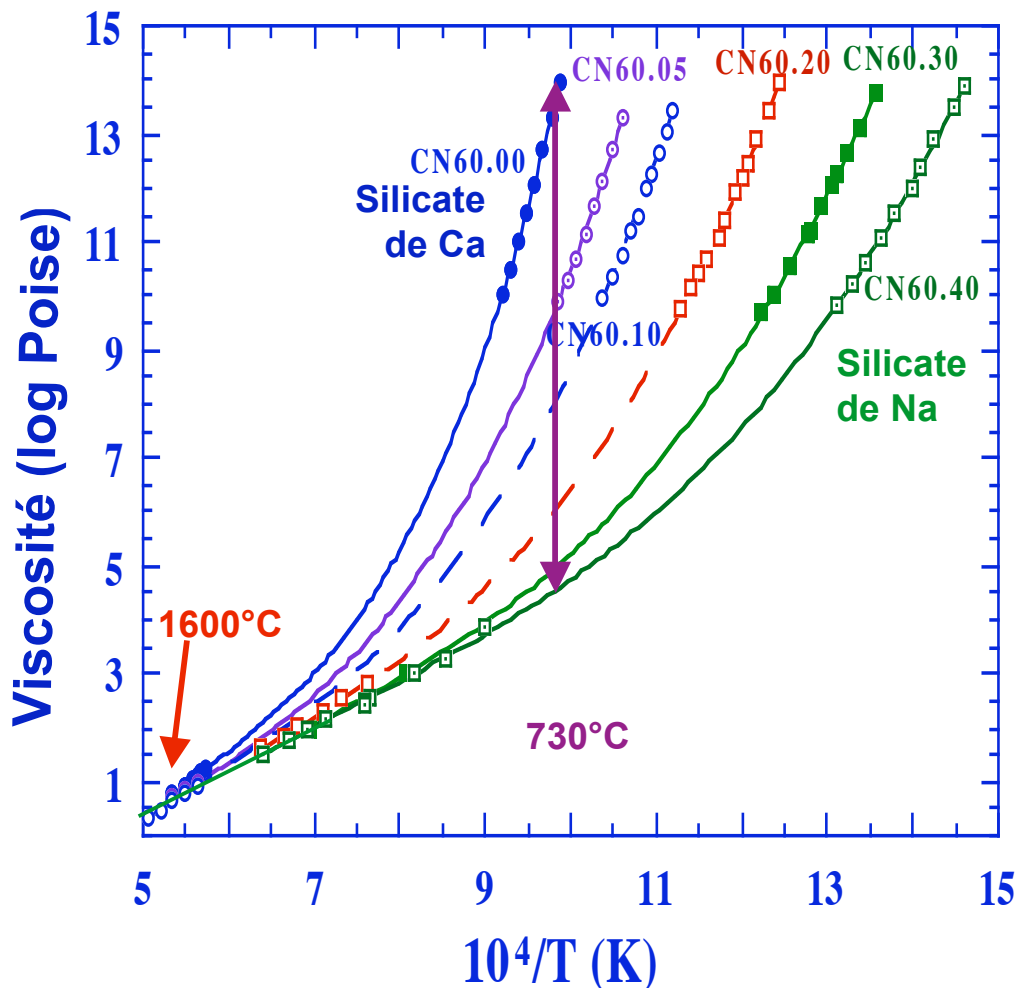
Pour essayer de comprendre les propriétés et la structure de ces silicates fondus, nous allons regarder comment les ?? varient entre un pur silicate de sodium et un de calcium.

Nous allons regarder un domaine différent de celui du verre à vitre car on ne peut pas obtenir de pur silicate de calcium, à cause d'une zone de démixtion*.

Nous allons donc mélanger un silicate de sodium et un de calcium.

* Démixtion : coexistence de deux liquides de composition chimique différente à l'échelle micrométrique.

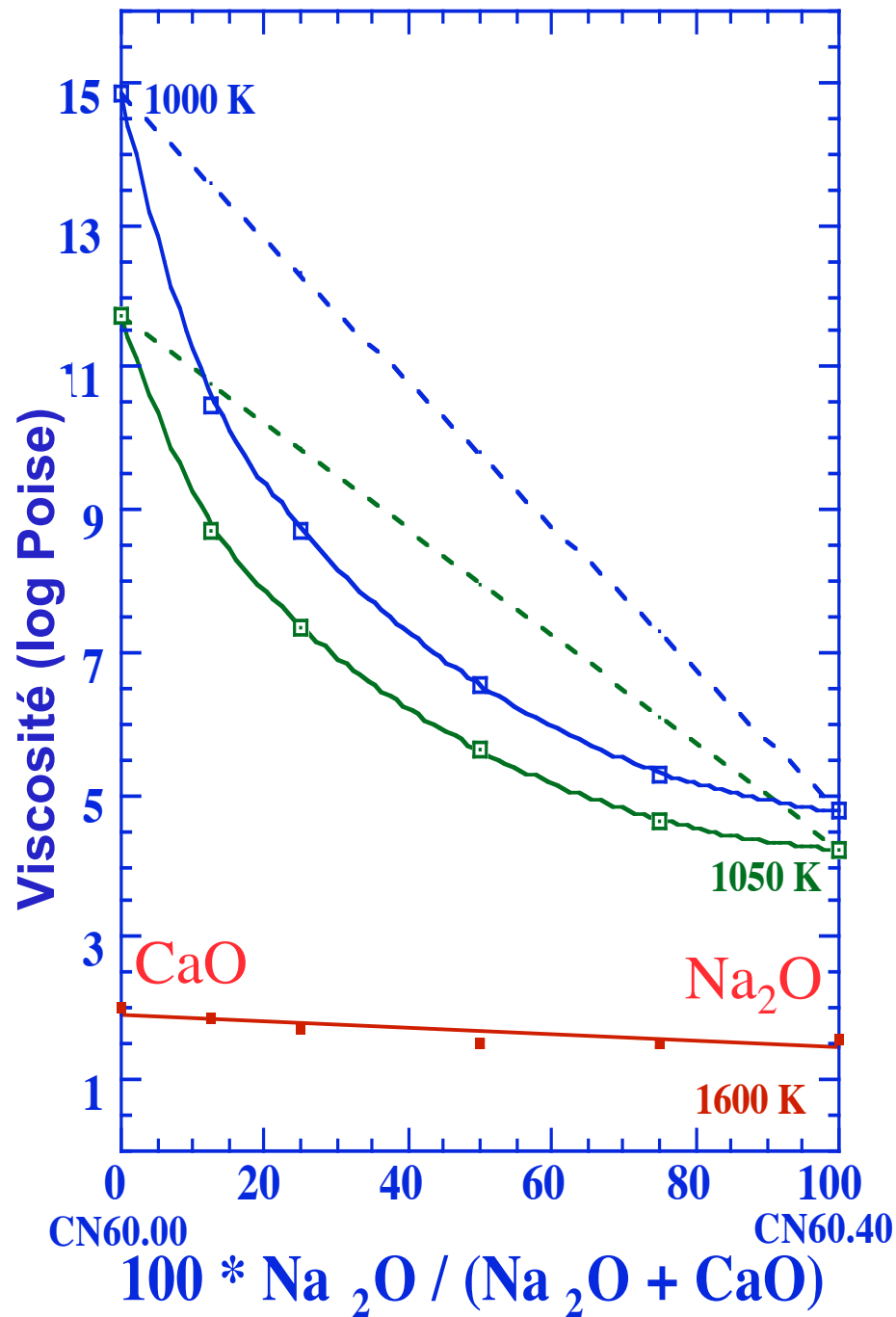
Nous avons fait varier la teneur en Na de 0 à 40 dans le produit CN60.40, le second chiffre indique la quantité de sodium. Dans la figure ci-dessous, nous voyons clairement que la viscosité d'un silicate fondu sodique est plus faible que celle d'un calcique à basse température. On peut voir clairement que pour une même température (730°C) la viscosité diffère de presque 10 ordres de grandeur entre le silicate calcique et sodique. Par contre, à haute température (supérieure à 1600°C) la viscosité du silicate sodique est voisine de celle du silicate calcique.



On peut également remarquer que la variation de viscosité pour le silicate fondu calcique présente un comportement plus arrhénien* que le silicate fondu sodique.

CN60.X, 60 correspond à la teneur en silice, X la teneur en Na_2O et la teneur en calcium se calcule par $100-(60+X)$, ces teneurs sont exprimés en mole.

* Arrhénien : comportement d'une propriété qui se visualise par une droite dans un diagramme log de la propriété en fonction de l'inverse de la température, par exemple.

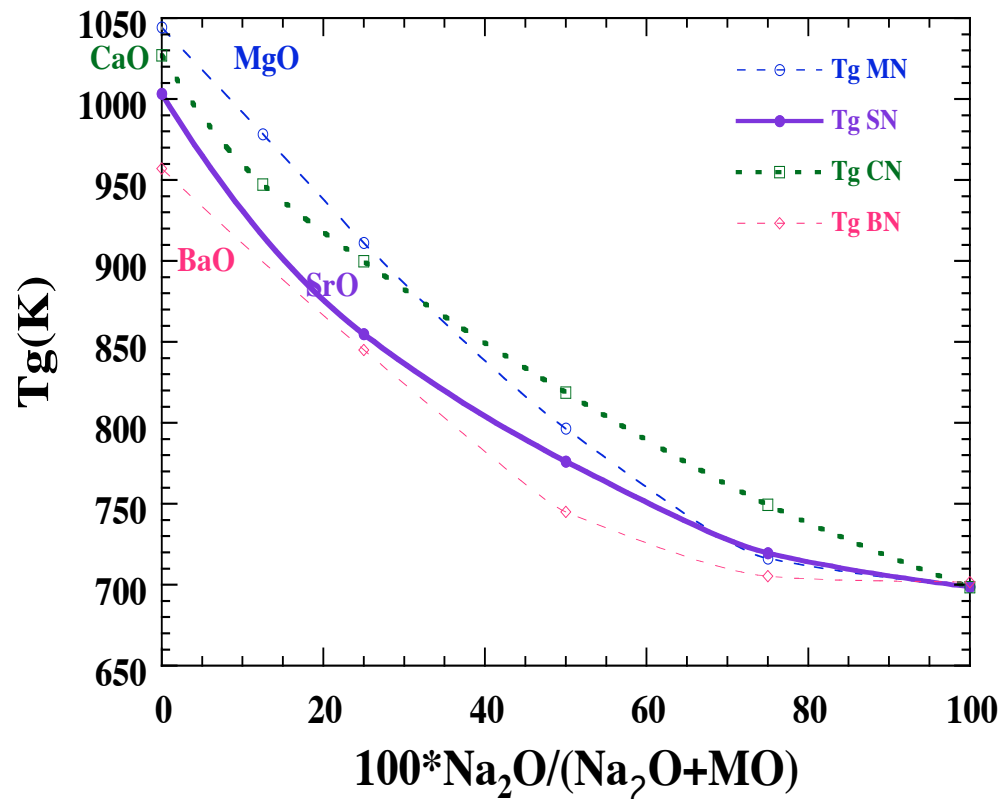


Sur la figure ci-contre, on voit clairement la différence importante de viscosité entre les silicates fondus **calciques** et **sodiques**.

Cette différence est d'autant plus grande que l'on regarde les basses températures. À haute température, l'écart est plus faible et même à très haute température (>1700°C) la viscosité de silicate fondu **sodique** est supérieure à celle observée pour des **calciques**.

À partir des mesures de viscosité pour chaque composition chimique, nous allons calculer les entropies de configuration. Nous vérifierons si comme dans les cas précédent, on peut expliquer leur variation simplement en faisant intervenir un terme de mélange idéal.

À l'aide des viscosités, nous avons calculé les températures de transition vitreuse pour tout les mélanges alcalins-Ca (figure ci-dessous). Nous constatons facilement que tout les mélanges se comportent de la même façon que le mélange Na/Ca. Les mélanges entre alcalin et alcalinoterreux sont donc nettement plus compliqués que les mélanges entre alcalins ou alcalinoterreux. Ces mélanges ne sont pas aléatoires et nécessitent donc des études structurales afin de mieux comprendre ces silicates fondus.



Pour conclure sur les modificateurs de réseau, nous pouvons définir 2 cas:

- mélange entre alcalin **ou** alcalinoterreux : mélange idéal, simple terme de mélange; on peut prédire les entropies de configuration et la viscosité. **Les atomes mélangés sont répartis aléatoirement.**
- mélange entre alcalin **et** alcalinoterreux: terme de mélange plus complexe, mais on peut prédire les entropies de configuration et la viscosité. **Les atomes mélangés ne sont pas distribués aléatoirement.**

Pour avoir plus d'informations:

Neuville D.R., (2005) Structure and properties in (Sr, Na) silicate glasses and melts. Phys Chem Glasses, 46, 112-119.

Neuville D.R. (2006) Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. Chem. Geol., 229, 28-42.

Lee S.K. and Stebbins J.F. (2003) Nature of cation mixing and ordering in Na-Ca silicate glasses and melts. J. Phys.

Chem. B 107, 3141-3148.