

Energy and Entropy of Crystals, Glasses and Melts

Hans Jürgen Hoffmann

Institut für Werkstoffwissenschaften und -technologien : Glaswerkstoffe

Technische Universität Berlin

Englische Strasse 20, D-10587 Berlin

Hoffmann.Glas@TU-Berlin.de

Zusammenfassung

Die molare Entropie S und Enthalpie (Energie) H von Kristallen, Gläsern und Schmelzen von Einkomponenten-Systemen gleicher Zusammensetzung werden in geeigneter Weise dargestellt, wobei mögliche Übergänge aus der Schmelze in den kristallinen und glasartigen Zustand eingeschlossen werden. Im Vergleich zum stabilen Kristall sind Enthalpie und Entropie eines Glases für die Temperatur $T \rightarrow 0K$ um ΔH_0 bzw. ΔS_0 grösser. S und H von Gläsern entsprechen einer stetigen Fortsetzung der Entropie und Enthalpie von Schmelzen zu tieferen Temperaturen. Kristallisation erfolgt als spontaner Prozess unter Entropieproduktion.

Extrapolation der Entropien der Schmelzen und Festkörper vom Bereich der Schmelztemperatur zu tiefen Temperaturen ist als Ausgangspunkt von Kauzmann's Paradoxon zweifelhaft und irreführend, da beträchtliche Abweichungen zu experimentellen Entropiefunktionen von Gläsern und Kristallen auftreten. Solch eine Extrapolation ist kein Grund für eine „Entropiekatastrophe“, wie sie in „Kauzmann's Paradoxon“ postuliert wird, da die Enthalpiedifferenz zwischen unterkühlter Schmelze und entsprechenden Kristallen unbeachtet bleibt und die Entropien in beiden Zuständen nicht durch einen isothermen Prozess verbunden sind.

Zur Darstellung werden numerische Daten eines Debye-Modells mit molaren Grössen verwendet. Die molare Entropie ist eine universelle Funktion des Verhältnisses T/T_D , wobei T_D die Debye-Temperatur in der bekannten Formel für die spezifische Wärmekapazität C_D ist. Zwischen $0K$ und T_D nimmt die entsprechende molare Entropie um $1.36 \times 3R \approx 4R$ unabhängig von T_D zu. Oberhalb T_D steigt sie mit $3R \times \ln(T/T_D)$ an. Als Funktionen von T/T_D skalieren die Entropiekapazität C_D/T mit $1/T_D$ und die Enthalpie mit T_D . Die Entropiekapazität hat bei $T/T_D = 0.28$ ein Maximum von $2.033 \times 3R/T_D$.