

## Schmelzen und Glasübergang als Mischungsprozesse

Hans-Juergen Hoffmann

### Adresse:

Institut für Werkstoffwissenschaften und –technologien: Glaswerkstoffe

Technische Universität Berlin

Englische Strasse 20

10587 Berlin

Deutschland

**Tel:** 030/314-22352

**Email:** hoffmann.glas@tu-berlin.de

**Schlüsselworte:** Glastransformation, Glasübergang, Entropie von Glas, Mischungsentropie, Kauzmann-Paradoxon

### Zusammenfassung

Schmelzen chemisch gebundener Festkörper wurde vor kurzem durch Übergänge von Elektronen in höhere Energiezustände erklärt. Es wird nun gezeigt, dass Kristalle infolge solcher Übergänge in viele Teile oder Untereinheiten zerlegt werden, die aus einem oder wenigen Atomen bestehen. Die meisten chemischen Elemente haben daher molare Schmelzentropien  $\Delta S_m$  im Bereich der universellen Gaskonstante  $R$  oder darunter, was für Mischungen aus wenigen Teilchensorten von insgesamt einem Mol erwartet wird. Nur im Fall von Kristallen mit  $sp^3$ - und ähnlichen Hybridbindungen zwischen den Atomen ist die Schmelzentropie viel grösser. Diese Beobachtung kann durch eine starke Änderung des Phononspektrums der geschmolzenen Festkörper zusätzlich zur Zerlegung in mischende Untereinheiten gedeutet werden. Kühlt man die Schmelze unter die Glastransformationstemperatur  $T_g$  ab, werden die Zerlegungsprodukte in der Schmelze eingefroren. Die eingefrorene Mischungsentropie kann aus der unterkühlten Schmelze bzw. dem schließlich gebildeten Glas durch Wärmeleitung nicht abgeführt werden und bleibt daher im Glas bis zum absoluten Nullpunkt der Temperatur gespeichert. Ableitung ist nur möglich, wenn die Bestandteile zuvor umgeordnet werden bzw. kristallisieren. Da die Entropie oberhalb und in der Nähe von  $T_g$  eingefroren wird, wird mit der Entropie gleichzeitig Enthalpie eingefroren, was in der Literatur oftmals vernachlässigt wird. Die spezifischen Mengen an eingefrorener Entropie und Enthalpie sind für ein Glas nicht eindeutig, sondern hängen von seinem Relaxationszustand ab.