

Zad. 4.1. Dla danych związków, zapisz proces formowania defektów, stałe równowagi reakcji, ogólny warunek elektroobojętności oraz szczególne jego wersje dla poszczególnych przypadków. Dla każdego ze związków rozważ:

- Nadmiar metalu ($\text{Me}_{n+y}\text{X}_m$)
- Niedobór utleniacza ($\text{Me}_n\text{X}_{m-y}$)
- Niedobór metalu ($\text{Me}_{n-y}\text{X}_m$)
- Nadmiar utleniacza ($\text{Me}_n\text{X}_{m+y}$)

Związki:

- Cu_2S
- MgO
- Cr_2S_3
- CeO_2
- Nb_2O_5
- CaTiO_3 (perowskit typu ABO_3 , potraktuj obie pozycje kationowe zbiorczo)

Zad. 4.2. Wyznacz stężenie defektów elektronowych i dominujących defektów jonowych w funkcji ciśnienia parcjalego utleniacza dla następujących związków:

- Cu_{2+y}S
- ZnO_{1-y}
- $\text{Fe}_{2-y}\text{O}_3$
- TiO_{2+y}

Załącz, że wartości stałych równowagi są znane.

Zad. 4.3. Wyznacz stężenie wszystkich defektów i ich zależności od ciśnienia parcjalego utleniacza dla związków:

- $\text{La}_2\text{O}_{3-y}$
- Ni_{1+y}O

Załącz, że wartości stałych równowagi są znane.

Zad. 4.4. Wyznacz nachylenie linii na diagramie Brouwera dla:

a) niezjonizowanych, jednokrotnie zjonizowanych i dwukrotnie zjonizowanych międzywęzłowych wakancji tlenowych w $\text{Cu}_2\text{O}_{1-y}$

b) niezjonizowanych, jednokrotnie zjonizowanych, dwukrotnie zjonizowanych i trójrotnie zjonizowanych kationów międzywęzłowych w $\text{Cr}_{2+y}\text{S}_3$

Zad. 4.5. Wyznacz stężenie wakancji kationowych oraz dziur elektronowych dla tlenku Ni_{1-y}O dla przypadków niskiej, średniej i wysokiej temperatury.

Zadanie 4.6. Dla $Mn_{1-y}S$ wyznaczono doświadczalnie zależność:

$$y = [V''_{Mn}] = 4.77 \cdot 10^{-2} p_{S_2}^{\frac{1}{6}} \exp\left(\frac{-41.5 \frac{kJ}{mol}}{RT}\right)$$

Oblicz entalpię i entropię formowania dominujących defektów.

Zad. 4.7. W Cu_2O obserwujemy zdefektowanie chemiczne w kierunku niedomiaru metalu, przy czym dla danego ciśnienia parcjalego tlenu $p_{O_2}^*$, stosunek stężeń $[h^\bullet]/[e^-]$ wynosi x . Oblicz, ile wyniesie ten stosunek dla ciśnienia parcjalego a) większego 5-krotnie b) mniejszego 5-krotnie.

Zad. 4.8. Po całkowitym przesiarkowaniu próbki kobaltu o masie początkowej 236 mg, uzyskano 389 mg siarczku kobaltu, $Co_{1-y}S$. Wiedząc, że masa atomowa kobaltu wynosi 59, a siarki 32, oblicz odstępstwo od stechiometrii y w omawianym siarczku.

Zad. 4.9. Korzystając z równań reakcji zdefektowania chemicznego dla związku typu MeX oraz reguły przekory, udowodnij, że stężenie elektronów będzie maleć, a dziur elektronowych rosnąć, wraz ze wzrostem ciśnienia utleniacza.

Zad. 4.10.* Określ stężenia i zależności ciśnieniowe dla wakancji tlenowych, kationów międzywęzłowych oraz elektronów w $Ce_{1+y}O_{2-x}$ zakładając:

a) pełną jonizację defektów

b) pełną jonizację wakancji i dwukrotną jonizację kationów międzywęzłowych

Podpowiedź: rozważ osobno zakresy dominacji obu typów defektów jonowych