

Fizykochemia ciała stałego (egzamin lato 2017)

Podstawowe:

R. Balluffi, S. M. Allen, W. C. Carter "Kinetics of Materials" (Wiley, 2005)

S. Mrowec, Teoria Dyfuzji w Stanie Stałym, (PWN, Warszawa 1989).

H. Schmalzried, Reakcje w stanie stałym (PWN, Warszawa 1978) lub późniejsze w j. angielskim..

King-Ning Tu, J. W. Mayer, L. C. Feldman, "Electronic Thin Film Science for Electrical Engineers and Materials Scientists"

S. Mrowec, Defekty struktury i dyfuzja atomów w kryształach jonowych (PWN, Warszawa 1974).

1. Ewolucja fizykochemii ciała stałego: Einstein, Frenkel, Wagner, Schottky, Darken
 - 1.1. Mechanizm tworzenia, miejsce występowania w kryształach i zależności opisujące zdefektowanie Frenkla
 - 1.2. Mechanizm tworzenia, miejsce występowania w kryształach i zależności opisujące zdefektowanie Schottky'ego
 - 1.3. Równanie dyfuzji w chemii, fizyce i termodynamice, podaj elementarną postać i zastosowania.
 - 1.4. Definicja współczynnika dyfuzji własnej, omów równanie definiujące i równanie konstytutywne.
 - 1.5. Relacja Arrheniusa – zastosowania, wyjaśnienie sensu fizycznego i równanie.
 - 1.6. Praktyczne zastosowania chemii defektów punktowych w chemii ciała stałego i inżynierii materiałowej.
 - 1.7. Energia aktywacji dyfuzji, definicja, od czego zależy, przykład.
 - 1.8. Równania konstytutywne na strumień dyfuzji (Fick, Nernst-Planck, Onsager, Darken...)
2. Termodynamika ciała stałego: równania Gibbsa, Gibbsa-Duhema i stanu, diagramy fazowe
 - 2.1. Równanie Gibbsa, jego sens i zastosowania.
 - 2.2. Równanie Gibbsa-Duhema: istota i zastosowania.
 - 2.3. Fundamentalne kanoniczne równanie termodynamiki i co z niego wynika
 - 2.4. Definicja i sposób obliczania ciśnienia dysocjacyjnego tlenków metali (dowolny tlenek).
 - 2.5. Diagram Richardsona-Ellinghama - równanie bazowe, warunki zachodzenia reakcji, odczyt ciśnień parcjalnych, temperatur i entalpii Gibbsa.
3. Chemia defektów punktowych: postulaty i prawa zachowania, notacja Krögera-Vinka, defekty samoistne i domieszki, tlenki o złożonej strukturze defektów
 - 3.1. Notacja Krögera-Vinka
 - 3.2. Wymienić główne typy i zapisać w formie równań reakcje tworzenia zdefektowania samoistnego ciał stałych
 - 3.3. Wyprowadzić zależność określającą stężenie defektów punktowych w funkcji ciśnienia utleniacza we wskazanym tlenku lub siarczku o znanym wzorze (nie)stechiometrycznym, np. $Fe_{1-y}O$, $Cu_{2-y}O$, ZrO_{2-y} , $Fe_{3+y}O_4$ i inne
 - 3.4. Wyprowadzić zależność określającą stężenie defektów punktowych w funkcji ciśnienia utleniacza i stężenia domieszki we wskazanym tlenku lub siarczku o znanym wzorze (nie)stechiometrycznym, np. $Fe_{1-y}O$, $Cu_{2-y}O$, ZrO_{2-y} , i inne
 - 3.5. Wyznaczanie współczynników dyfuzji własnej metoda znaczników izotopowych.
 - 3.6. Efekt fotochromowy
 - 3.7. Podaj przykłady kilku tlenków lub siarczków o różnym typie dominującego zdefektowania (Frenkel, Schottky...)
 - 3.8. Roztwory substytucyjne: definicja, kryteria tworzenia, przykłady.
4. Mechanizmy dyfuzji, dyfuzja samoistna, prawa Ficka, strumień Nernsta-Plancka, relacja Nernsta-Einsteina.

- 4.1. Podstawowe mechanizmy dyfuzji w ciałach stałych, narysuj schemat i objaśnij: międzywęzłowy (3 typy), wakacyjny, pierścieniowy, kompleksy defektów...
- 4.2. Prawa Fick'a, wyprowadź, objaśnij zapisz w minimum 2 różnych postaciach, np. R3, R1, różne współczynniki dyfuzji, itd.
- 4.3. Strumień Nernsta-Plancka, a strumień Fick'a: podobieństwa, różnice, od strumienia Fick'a do Plancka lub na odwrót (wyprowadzenie).
- 4.4. Związek pomiędzy dyfuzyjnością, a ruchliwością (relacja Nernsta-Einsteina): wyjaśnienie i wyprowadzenie.
- 4.5. Oszacuj współczynniki dyfuzji samoistnej w ciałach stałych dla głębokości wnikania 10^{-2} , 1 i 10^2 μm i czasu 1 godzina.
5. Równanie dyfuzji, a prawo zachowania masy, drogi szybkiej dyfuzji
 - 5.1. Prawo zachowania masy (wyprowadzenie) i 2 wybrane formy tego prawa
 - 5.2. Drogi szybkiej dyfuzji, podaj przykłady dla wybranych materiałów
 - 5.3. II prawo Fick'a. Czym jest w stosunku do prawa zachowania masy? Jakie założenia muszą być spełnione aby obowiązywało?
 - 5.4. Termodynamiczne wyprowadzenie wyrażenia na strumień Nernsta-Plancka.
 - 5.5. Dyfuzja po granicach ziaren, przedstaw wybrany model.
6. Reaktywność ciał stałych, modele reakcji heterogenicznych, parowanie, zastosowania
 - 6.1. Kinetyka reakcji heterogenicznej kontrolowanej dyfuzją sieciową (bez pola elektrycznego). Podaj (lub wyprowadź) elementarną postać dla kinetyki parabolicznej.
 - 6.2. Zależność szybkości reakcji od temperatury
 - 6.3. Obliczanie stałej szybkości reakcji dla wybranej reakcji przebiegającej wg. prawa parabolicznego.
 - 6.4. Diagram fazowy układu dwuskładnikowego i odczyt składu produktu reakcji (R1).
7. Elektrochemia ciała stałego, sensory i inne zastosowania
 - 7.1. Równania opisujące transport masy i ładunku w ciałach stałych
 - 7.2. Zasada działania ogniwa stałego.
 - 7.3. Zasada działania sensora z elektrolitem stałym
8. Dyfuzja wzajemna w roztworach stałych, efekt Kirkendalla, metoda Darkena i metody dla układów wieloskładnikowych, przykłady
 - 8.1. Metoda Darkena – dyfuzja wzajemna w roztworach stałych
 - 8.2. Model Darkena dla stopów wieloskładnikowych
 - 8.3. Efekt Kirkendalla
9. Reakcje chemiczne w wielofazowych układach dwuskładnikowych: skład produktów reakcji na podstawie diagramu fazowego
10. Dyfuzja w roztworach stałych trójskładnikowych, ścieżka dyfuzji.
11. Metoda wyznaczania współczynnika dyfuzji własnej (samodyfuzji).
12. Równanie(a) stanu ciała stałego
13. Metoda markerów w chemii ciała stałego, podaj przykład.
14. Przewodzenie ciepła (dla różnych warunków brzegowych).
- 15. Wybrany problem z literatury przedmiotu. (wybrany przez zdającego z obszaru chemii ciała stałego i wykraczać poza zakres materiału przekazanego przez prowadzących).**