

Zadanie 4.1. Dla danych związków, zapisz proces formowania defektów przy założeniu niestechiometryczności tych związków. Dla każdego z nich rozważ przypadki:

- 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:

- MgO
- TiO_2
- Cu_2O

Zadanie 4.2. Wiedząc, że tlenek chromu charakteryzuje niedobór atomów metalu ($\text{Cr}_{2-y}\text{O}_3$), wyprowadź zależności na stężenia wszystkich typów defektów ($[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$, $[e^-]$, $[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}]$, $[h^\bullet]$, $[O_i'']$, $[V_{Cr}''']$) w postaci funkcji ciśnienia tlenu. Znane są wartości wszystkich stałych szybkości reakcji zdefektowania (K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K_F , K_F' , K_S , K_S' , K_e)

Zadanie 4.3. Wiedząc, że tlenek cyrkonu charakteryzuje niedobór atomów utleniacza (ZrO_{2-y}), wyprowadź zależności na stężenia wszystkich typów defektów ($[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$, $[e^-]$, $[Zr_i^{4\bullet}]$, $[h^\bullet]$, $[O_i'']$, $[V_{Zr}^{4'}]$) w postaci funkcji ciśnienia tlenu. Znane są wartości wszystkich stałych szybkości reakcji zdefektowania (K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K_F , K_F' , K_S , K_S' , K_e)

Zadanie 4.4. Dla Ni_{1-y}O wyznacz stężenie wakancji kationowych oraz dziur elektronowych dla przypadków niskiej, średniej i wysokiej temperatury.

Zadanie 4.5. Dla Mn_{1-y}S wyznaczono doświadczalnie zależność:

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

Oblicz entalpię i entropię formowania dominujących defektów.

Zadanie 4.6. Po całkowitym przesiarkowaniu próbki miedzi o masie początkowej 256 mg, uzyskano 321 mg siarczku miedzi, Cu_{2-y}S . Wiedząc, że masa atomowa miedzi wynosi 64, a siarki 32, odstępstwo od stechiometrii, y , w omawianym siarczku wynosi: