

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ (REACTIVITY OF SOLIDS)

- Роль идеальной структуры
- Роль дефектов
- Обратная связь
- Роль механических напряжений

# ***ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ***

- Что такое реакционная способность?
- Что влияет на реакционную способность твердых веществ?
- Как можно управлять реакционной способностью твердых веществ?

# Реакционная способность твердых веществ:

- Происходит ли реакция вообще?
- Каковы продукты реакции?

Химический состав,  
Молекулярная структура,  
Кристаллическая структура,  
Размер и форма частиц

- Какова скорость реакции?  
каковы константа скорости,  
энергия активации, активационный объем?
- Каково пространственное развитие реакции?

Существуют ли различия в реакционной способности для растворов, расплава, аморфных и кристаллических полиморфов?

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Что на нее влияет?

- Кристаллическая структура (идеальная + дефекты)

*Структура – определенная взаимосвязь, взаиморасположение составных частей*

- Кристаллическая структура (идеальная + дефекты)

*Структура – совокупность устойчивых связей объекта*

- Кристаллическая структура (идеальная + дефекты)

*Структура – материальная конструкция, предназначенная для сопротивления механической нагрузке*

# Реакционная способность

Что на нее влияет?

- Относительное расположение соседних молекул / ионов

*Топохимический принцип*

- Ближайшее окружение в кристалле

*Концепция реакционной полости*

- Существование / отсутствие сходства между кристаллическими структурами исходного реагента и продукта

*Топотаксиальные реакции*

# Реакционная способность

Что на нее влияет?

- Способность структуры к релаксации

*Топохимический принцип (модифицированный)*

*Концепция эластичной реакционной полости*

*Топотаксиальные реакции (размерные эффекты, влияние условий)*

*Обратная связь*

*Коллективные / кооперативные эффекты*

# Реакционная способность твердых веществ:

- Происходит ли реакция вообще?
- Каковы продукты реакции?

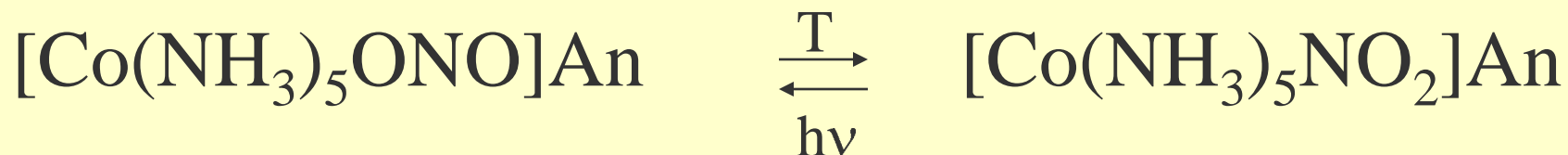
Химический состав,  
Молекулярная структура,  
Кристаллическая структура,  
Размер и форма частиц

- Какова скорость реакции?  
каковы константа скорости,  
энергия активации, активационный объем?
- Каково пространственное развитие реакции?

Существуют ли различия в реакционной способности для растворов, расплава, аморфных и кристаллических полиморфов?

- Происходит ли реакция?

**Внутрисферная связевая изомеризация в комплексах Co(III)**



**Раствор:** 75% red-ox разложение + 25% связевая изомеризация

**Кристаллы:** An = 2Cl<sup>-</sup>, 2Br<sup>-</sup>, 2I<sup>-</sup>, 2F<sup>-</sup>, Cl(NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, 2(NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, etc.  
⇒ 100% связевая изомеризация

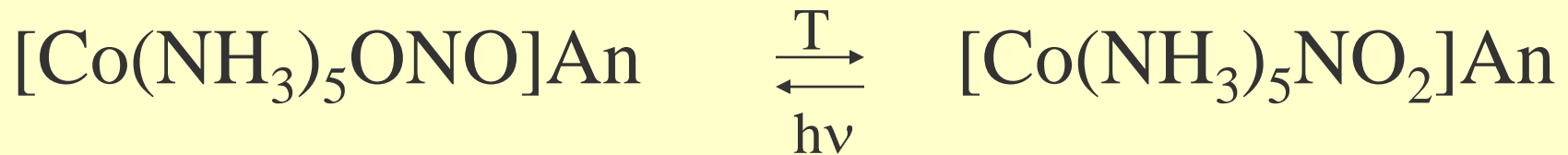
An = (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> ⇒ нет фотоизомеризации, 100% red-ox разложение

An = (SiF<sub>6</sub>)<sup>2-</sup> ⇒ неполная фотоизомеризация (40%), нет red-ox разложения



## • Происходит ли реакция?

Внутрисферная связевая изомеризация в комплексах Co(III)



**Раст** Кристаллическая структура (непосредственное окружение)  
+ релаксация структуры;

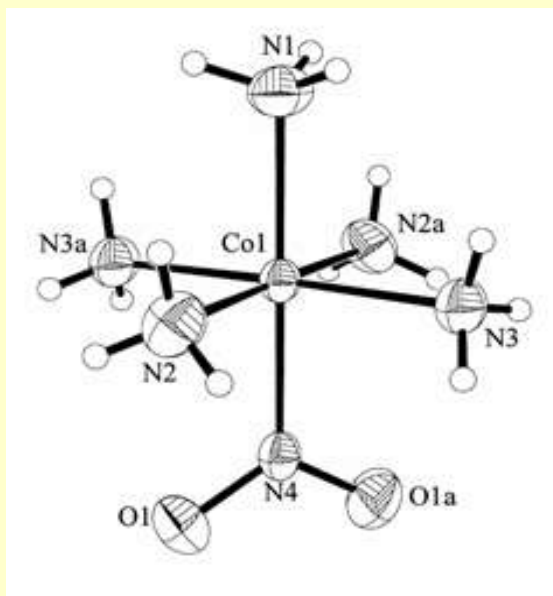
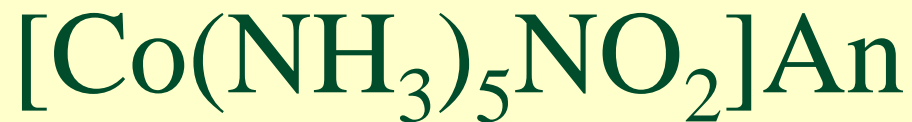
Концепция активной и эластичной реакционной полости

**Кристаллы:**  $\Rightarrow$  100% связевая изомеризация

An =  $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$   $\Rightarrow$  нет фотоизомеризации, 100% red-ox разложение

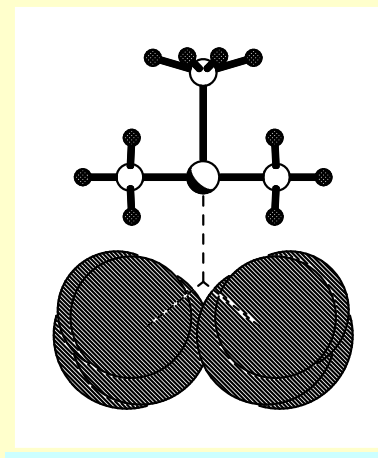
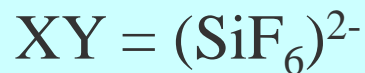
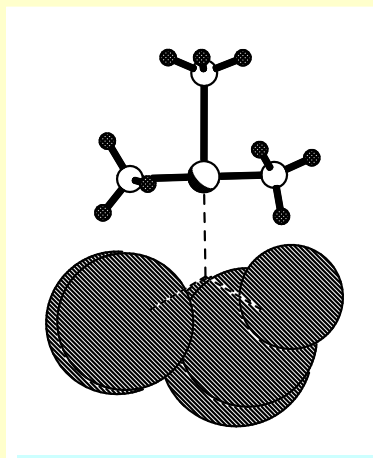
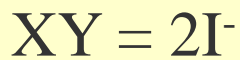
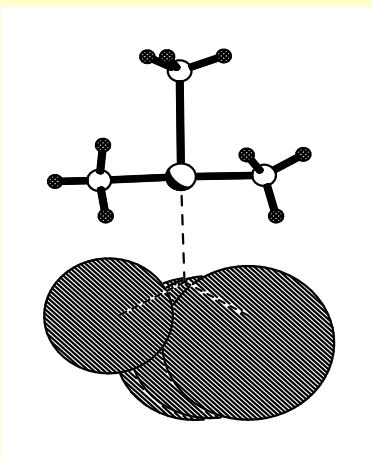
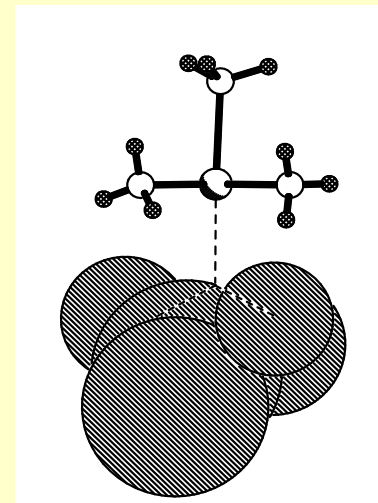
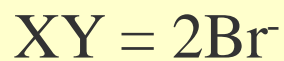
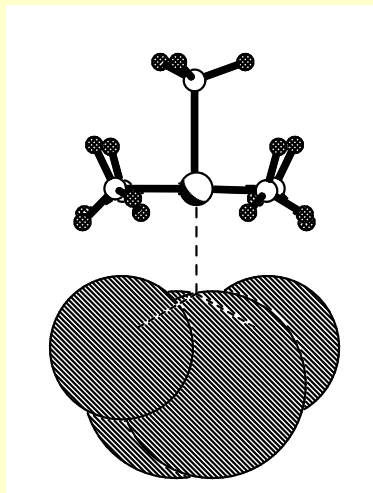
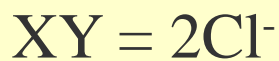
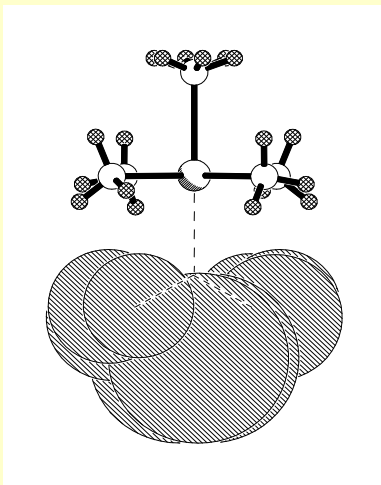
An =  $(\text{SiF}_6)^{2-}$   $\Rightarrow$  неполная фотоизомеризация (40%), нет  
red-ox разложения

Пример

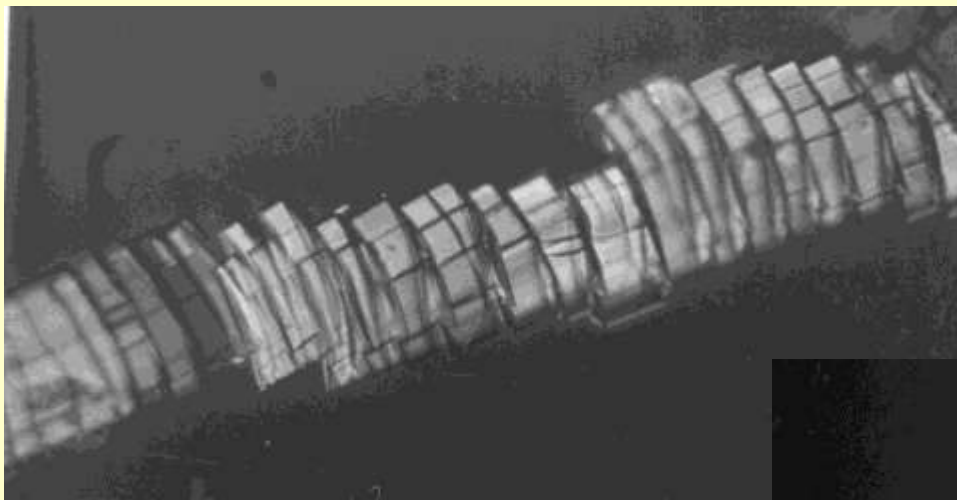


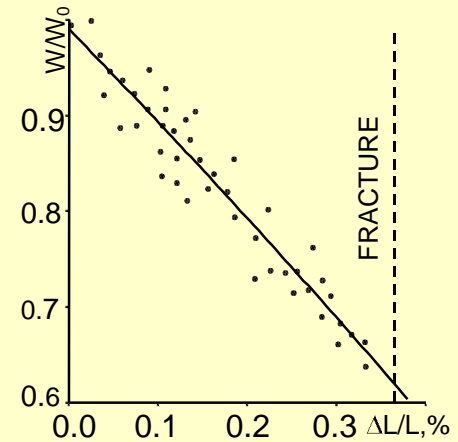
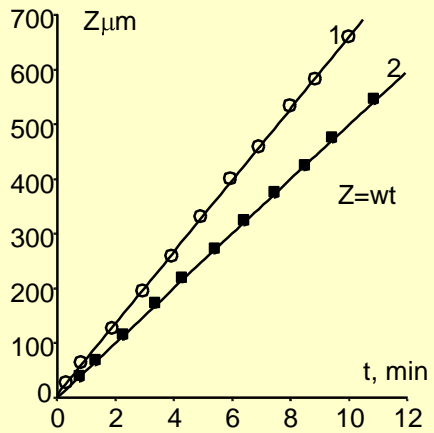
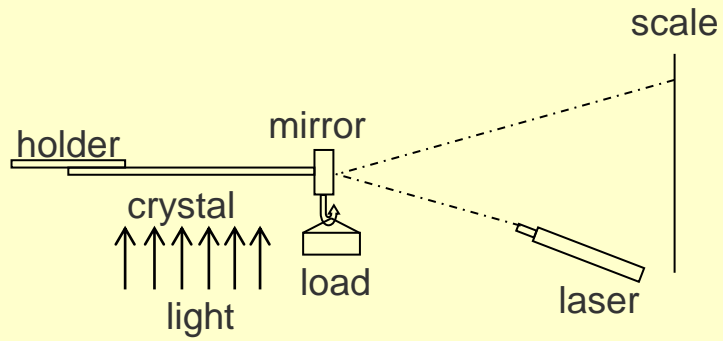
- Внешнесферные ионы:  
 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $(\text{NO}_3)^-$ ,  $(\text{SiF}_6)^{2-}$ ,  $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ ;
- Водородные связи:  
 $\text{NH}\dots\text{O}$ ,  $\text{NH}\dots\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}\dots\text{Br}^-$ ,  $\text{NH}\dots\text{I}^-$ ,  
 $\text{NH}\dots\text{F}^-$

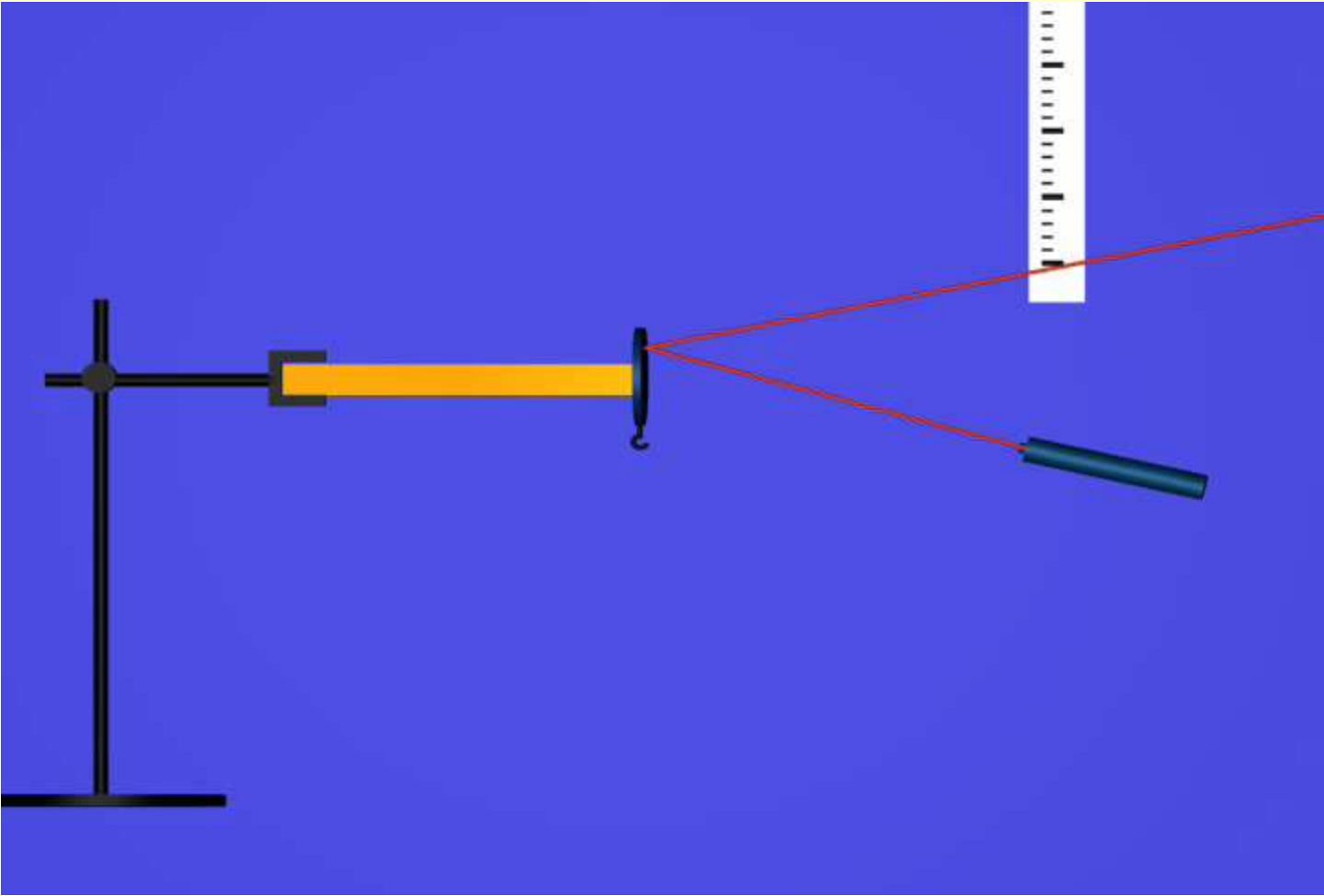
«Свободное пространство» вокруг нитро-лиганда  
в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY}$



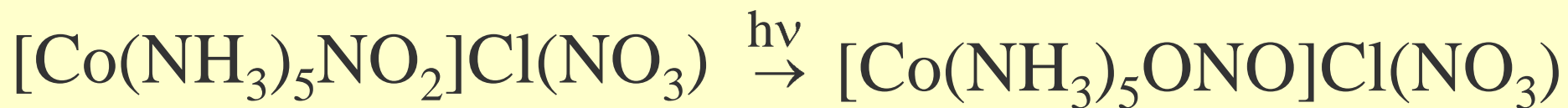
# Связевая изомеризация в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$







# Влияние упругого нагружения на связевую изомеризацию



$$\Delta V < 0 (!)$$

НО

$$V^\# > 0$$

Квантовый выход  
*падает* (!) в упруго  
сжатой области кристалла

# Отклик кристалла на реакцию:

## Макроскопический уровень

- Изгиб кристалла
- Разрушение

## Микроскопический уровень

- Изменения межатомных взаимодействий



- Сдвиги колебательных полос

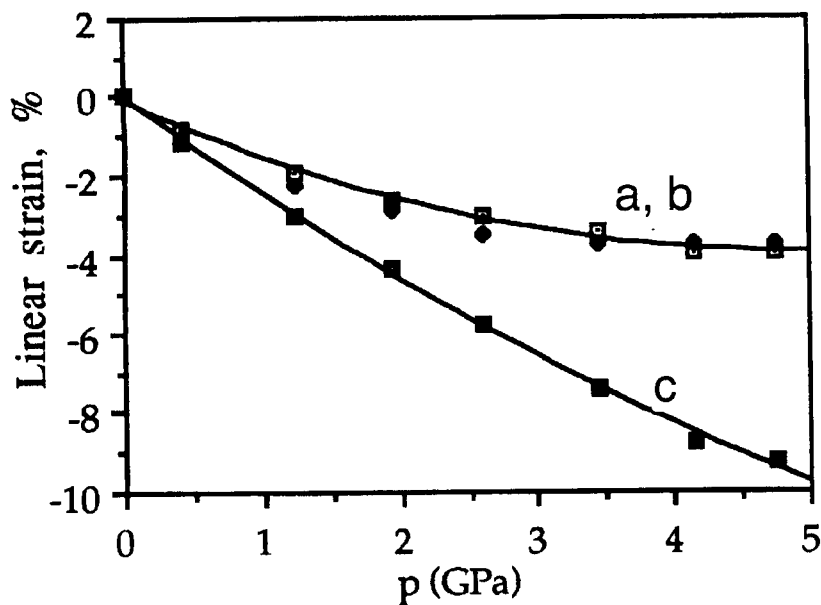
- Деформация структуры



Деформация структуры, вызванная  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{XY}$  связевой изомеризацией

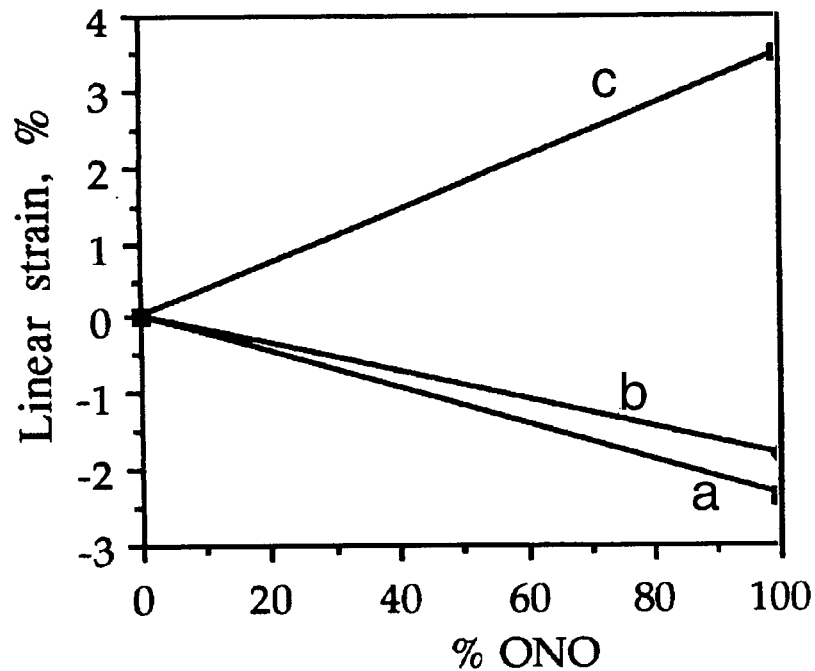
	XY				
	2Cl <sup>-</sup>	2Br <sup>-</sup>	2I <sup>-</sup> (в Pnma)	Cl <sup>-</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	2(NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>
$\Delta a/a(\%)$	+0.13(4)	+0.94(7)	≈0.0	-2.34(5)	-1.47(8)
$\Delta b/b(\%)$	+2.0(1)	+1.37(5)	-1.2(1)	-1.8(1)	-1.47(8)
$\Delta c/c(\%)$	-3.42(5)	-3.47(5)	-0.92(8)	+3.51(7)	+2.56(5)
$\Delta\beta(^{\circ})$	-4.78(2)	-4.52(3)	-	-	-
$\Delta V/V(\%)$	-0.95(6)	-0.84(6)	-2.1(2)	-0.7(1)	-0.4(1)
$\Delta l_1/l_1(\%)$	+3.01(2)	+3.38(4)	≈0.0	+3.51(7)	+2.56(5)
$\Delta l_2/l_2(\%)$	+1.99(2)	+1.37(2)	-0.92(8)	-1.8(1)	-1.47(8)
$\Delta l_3/l_3(\%)$	-5.96(2)	-5.59(3)	-1.2(1)	-2.34(5)	-1.47(8)

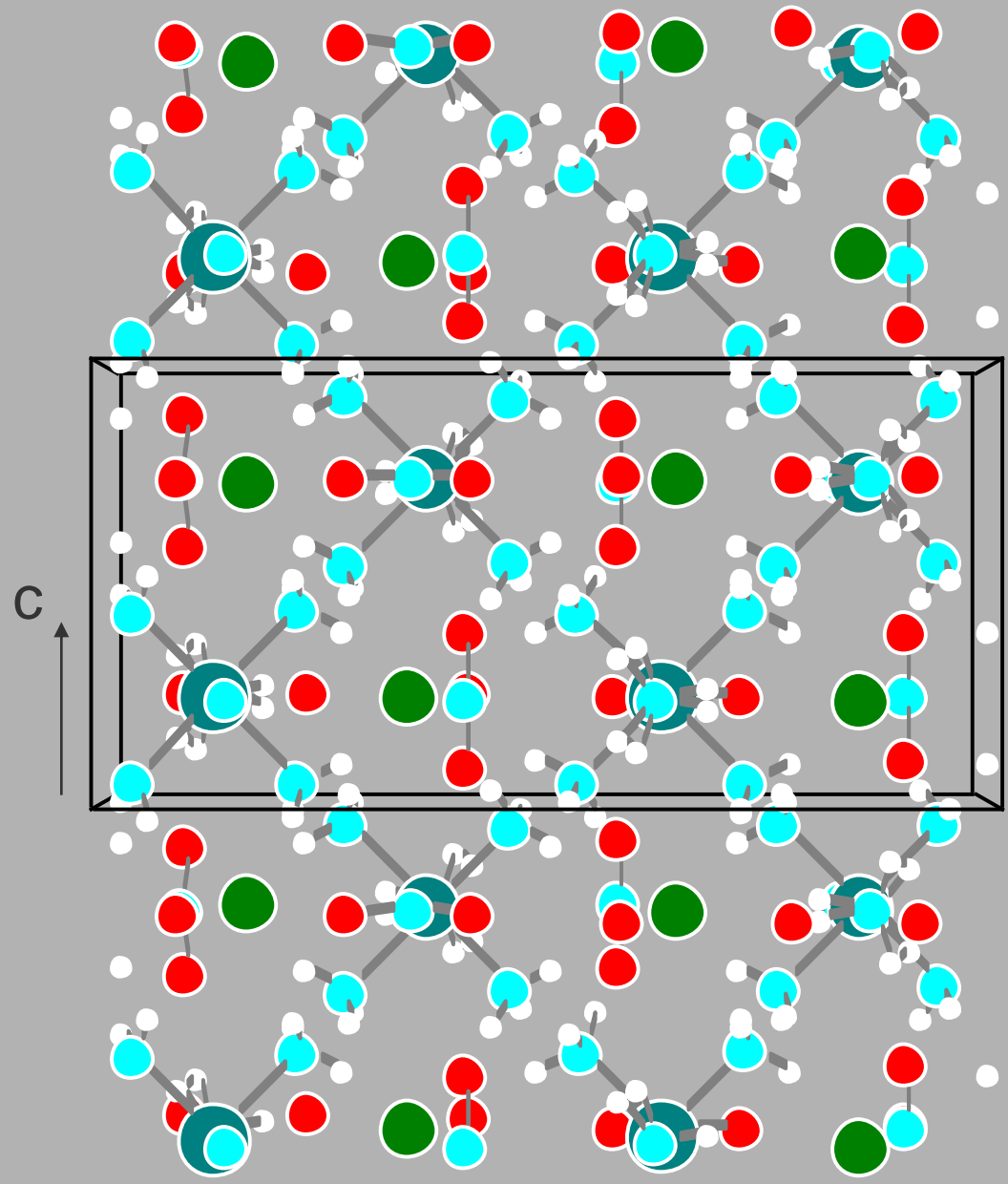
# *Lattice strain in $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3)$*



Гидростатическое давление

Нитро - нитрито связевая  
фотоизомеризация





# Реакционная способность твердых веществ:

- Происходит ли реакция вообще?
- Каковы продукты реакции?

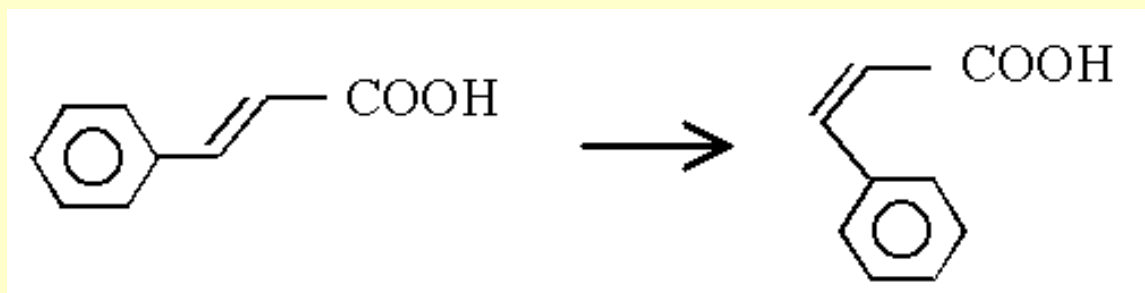
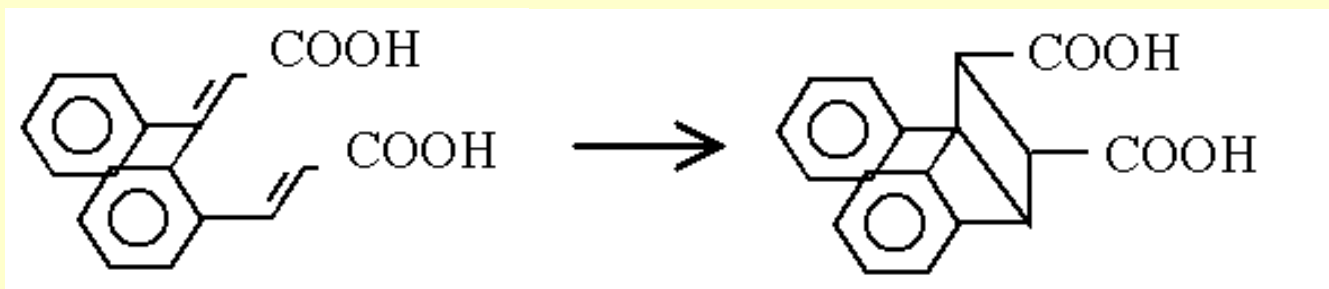
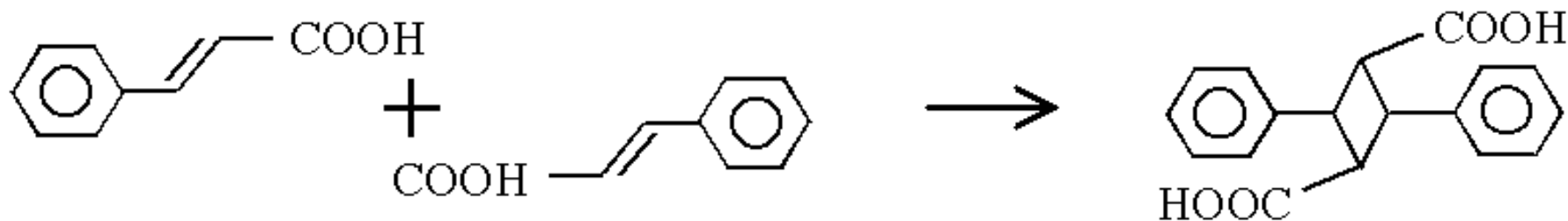
Химический состав,  
Молекулярная структура,  
Кристаллическая структура,  
Размер и форма частиц

- Какова скорость реакции?  
каковы константа скорости,  
энергия активации, активационный объем?
- Каково пространственное развитие реакции?

Существуют ли различия в реакционной способности для растворов, расплава, аморфных и кристаллических полиморфов?

# • Каковы продукты реакции?

## Молекулярная структура



Что происходит с кристаллической структурой?

# Реакционная способность твердых веществ:

- Происходит ли реакция вообще?
- Каковы продукты реакции?

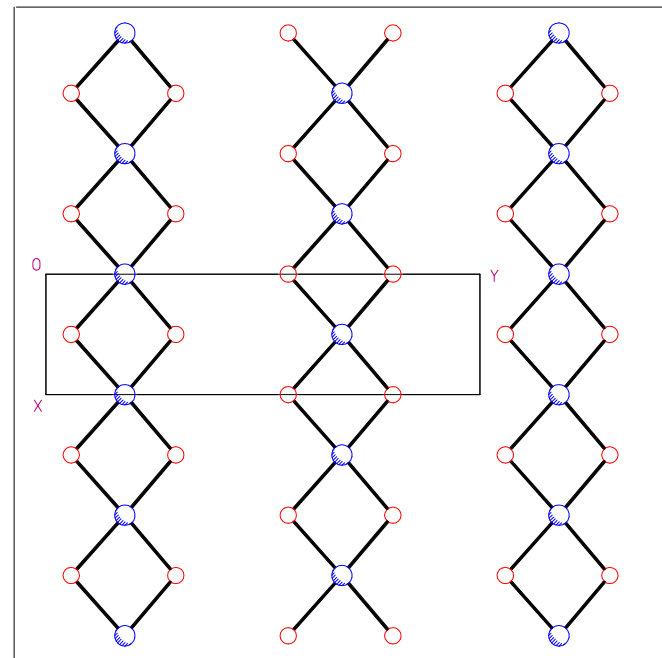
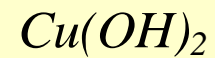
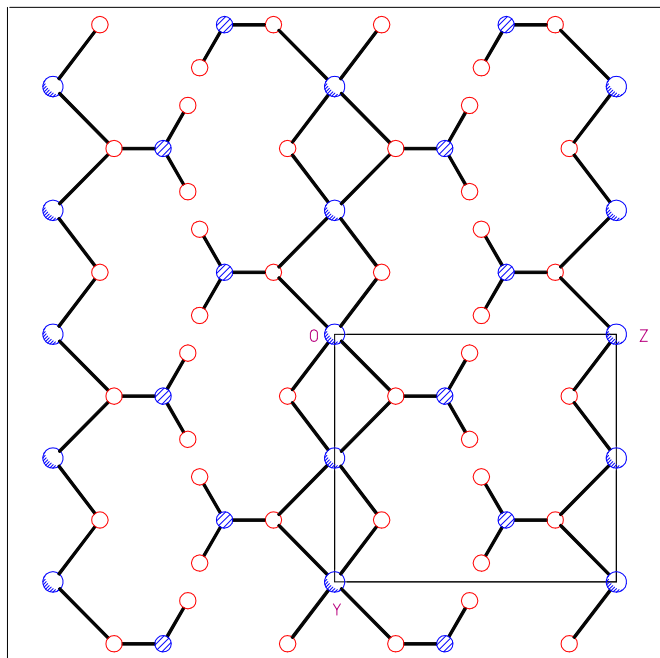
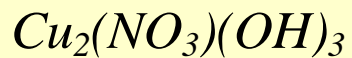
Химический состав,  
Молекулярная структура,  
Кристаллическая структура,  
Размер и форма частиц

- Какова скорость реакции?  
каковы константа скорости,  
энергия активации, активационный объем?
- Каково пространственное развитие реакции?

Существуют ли различия в реакционной способности для растворов, расплава, аморфных и кристаллических полиморфов?

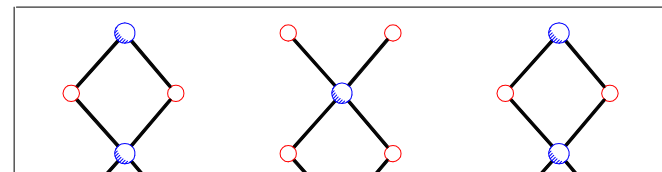
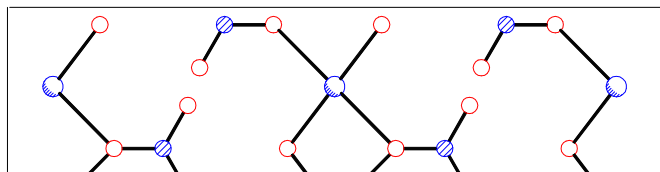
# • Каковы продукты реакции?

## Кристаллическая структура

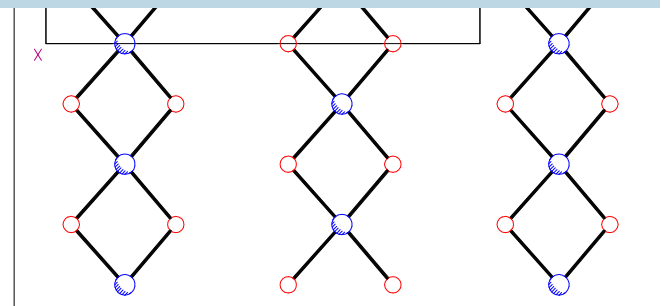
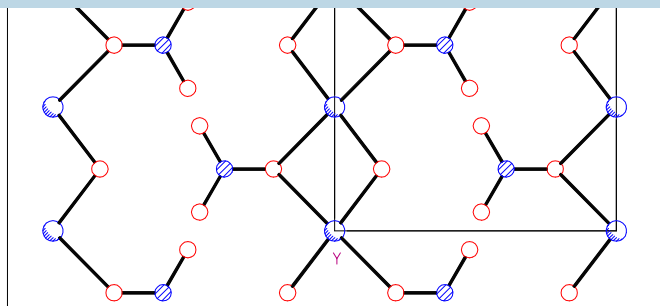


# • Каковы продукты реакции?

Существование / отсутствие сходства между кристаллическими структурами реагента и продукта

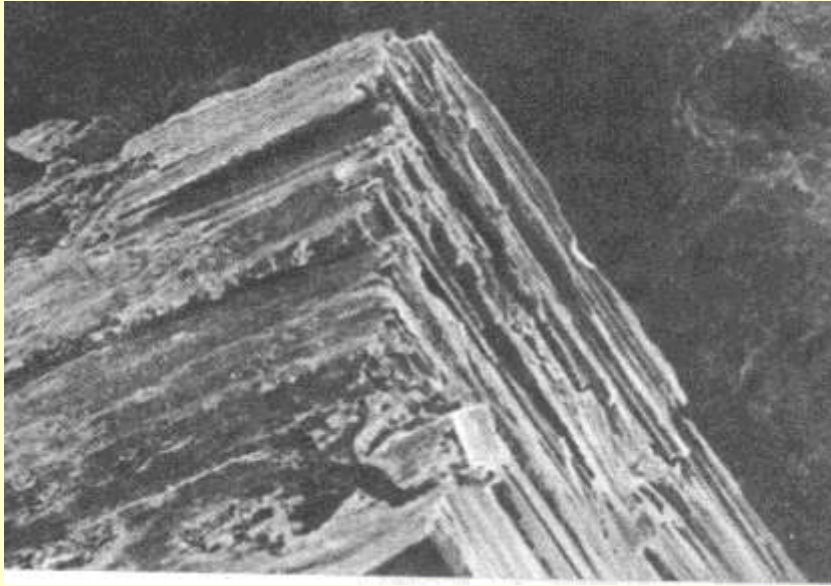


Структура как взаимосвязь устойчивых элементов объекта (as a framework)



Топотаксиальные реакции (размерные эффекты, влияние условий)





**Псевдоморфоза** –  
кристалл,  
превратившийся в другое  
вещество  
(или смесь веществ) без  
изменения своей внешней  
формы

Дифракционная картина, полученная от псевдоморфоз, часто напоминает дифракционную картину для монокристаллов из-за высокой упорядоченности кристаллитов, однако удельная поверхность и, как следствие, химическая и каталитическая активность псевдоморфоз на порядки выше, чем монокристаллов.

**Метод предшественника (прекурсора).**

# Кристаллические структуры продуктов твердофазных реакций

- Из разных предшественников могут быть получены разные кристаллические структуры
- В различных условиях могут быть получены разные кристаллические структуры
- Часто образуются метастабильные, неравновесные кристаллические структуры

## Разные предшественники:

- разные соединения

Кристаллизация  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

- разные полиморфы одного и того же соединения

Фотодимеризация коричных кислот

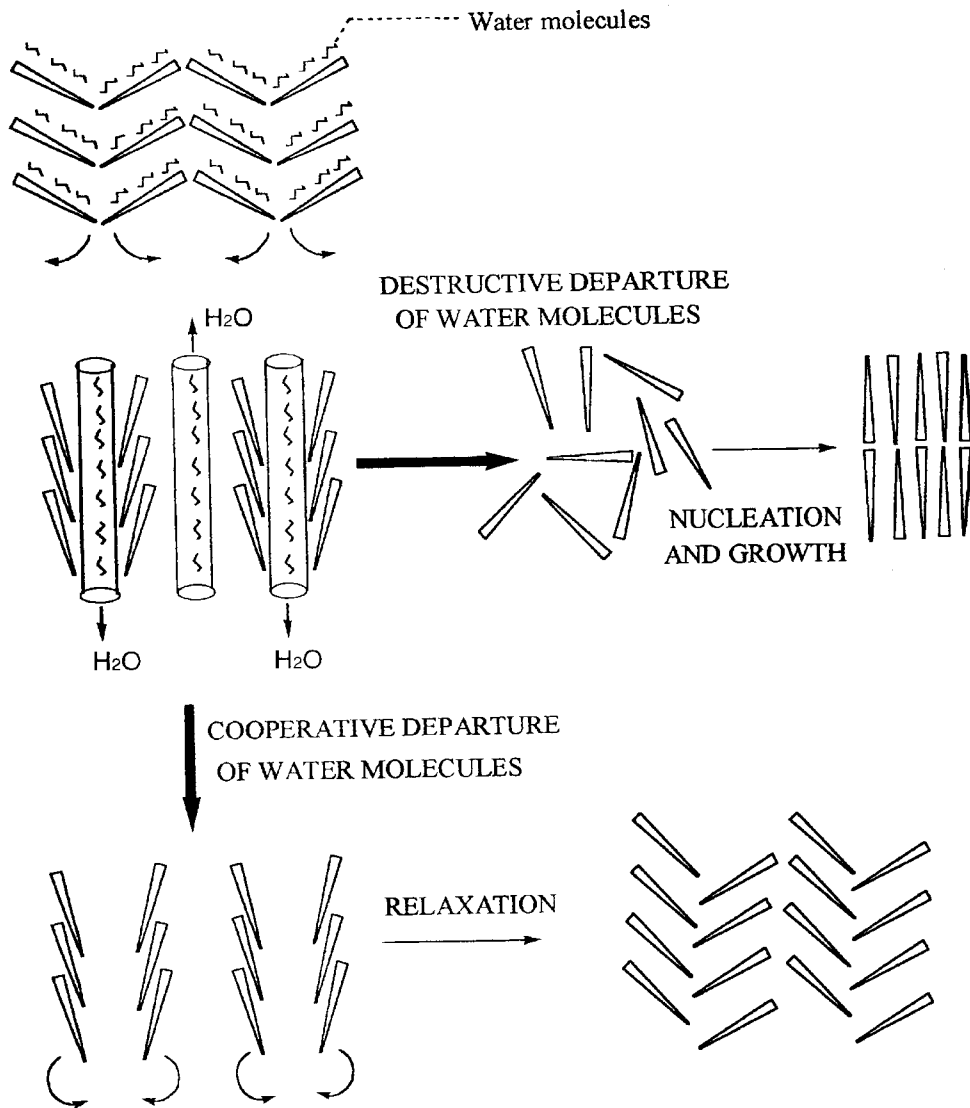
- одна и та же модификация одного и того же соединения, но

- разный размер частиц,

- разная форма кристаллов (габитус)

Окисление  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

# Разные условия:



Дегидратация в вакууме часто дает аморфные продукты,  
Дегидратация в парах воды – кристаллические.

Изменение условий дегидратации может давать новые полиморфы – продукты дегидратации

# Применение к $\alpha$ -лактозе

Эксипиент для са. 2000 фармацевтических продуктов

Три кристаллические формы: моногидрат и две безводные формы ( $\alpha_S$  и  $\alpha_H$ )

$\alpha_H$  : получают нагреванием моногидрата при 120°C в течение 2-3 часов;

гигроскопична (обратимая дегидратация)

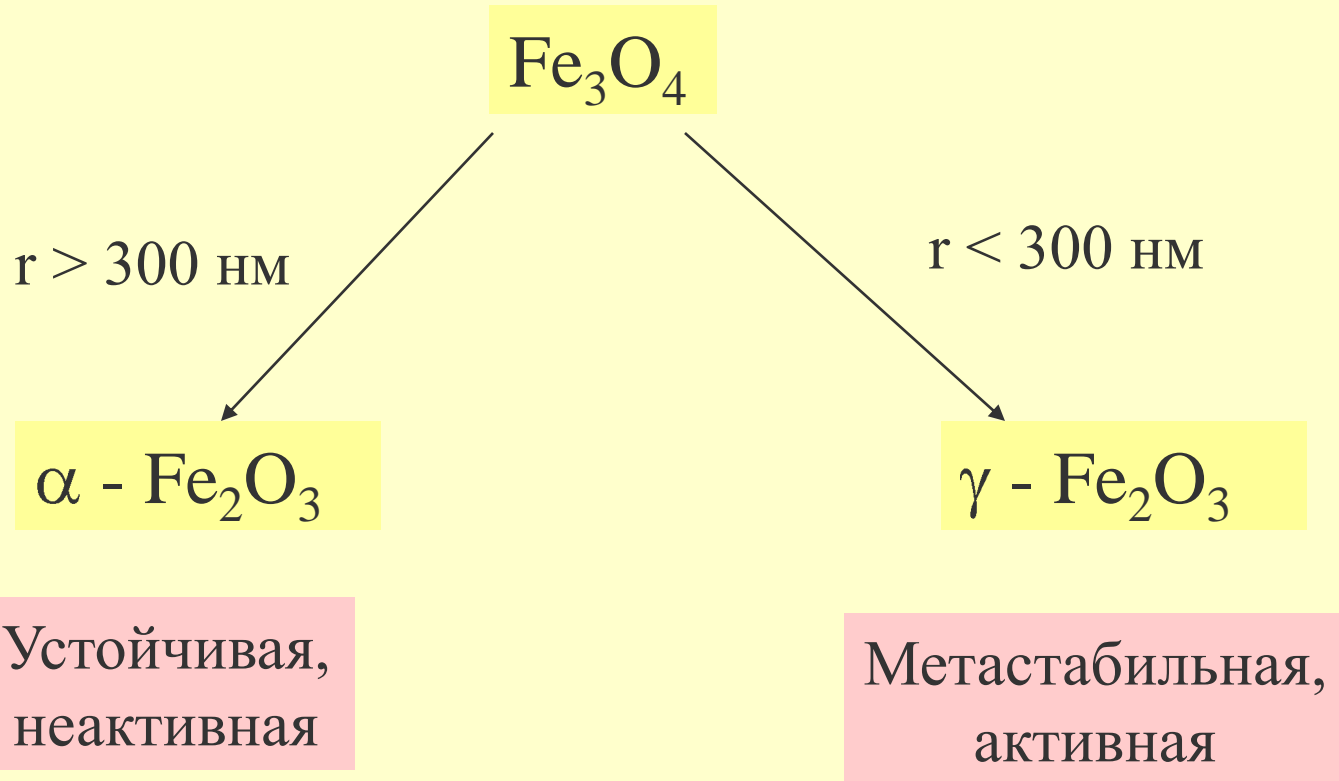
Дегидратация, дающая  $\alpha_H$  – топотаксиальная реакция

$\alpha_S$ : получают из суспензии моногидрата в EtOH в течении 24 часов при 25°C, или при нагревании при са. 170°C;

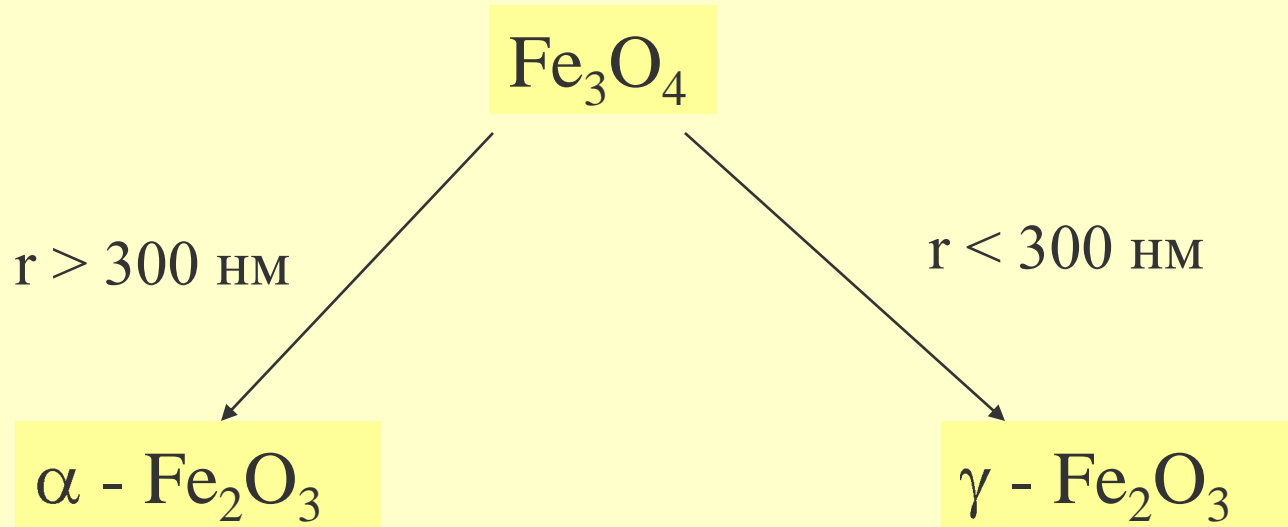
Устойчивая форма (необратимая дегидратация)

Дегидратация, дающая  $\alpha_S$  - реорганизация структуры, образование и рост зародышей

# Размерные эффекты:



## Размерные эффекты:



Маленькие частицы выдерживают механические напряжения, возникающие в ходе топотаксиального превращения в метастабильную  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с сохранением структурного остова исходного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

В более крупных частицах механические напряжения вызывают рекристаллизацию в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с другим типом упаковки атомов кислорода, чем в исходном  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

# Разные структуры – разные свойства

	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
<b>цвет</b>	<b>коричневый</b>	<b>кирпичный</b>
<b>магнитные свойства</b>	<b>Ферро-магнетик</b>	<b>Пара-магнетик</b>
<b>Катализ разложения <math>\text{H}_2\text{O}_2</math></b>	<b>Очень сильный</b>	<b>Очень слабый</b>
<b>Влияние на рост <i>Lepisepticum bacteria</i></b>	<b>Очень сильное</b>	<b>отсутствует</b>
<b>Влияние на продолжительность жизни <i>pneumococcs</i> (Dubos-Baudisch test)</b>	<b>Сильно возрастает</b>	<b>отсутствует</b>



# Некоторые физические и химические свойства, которыми могут различаться полиморфы

- температура плавления
- давление паров
- твердость, спайность
- оптические, электрические, магнитные свойства, окраска
- колебательные спектры
- ЯМР спектры
- молекулярные конформации
- фотохимическая реакционная способность
- термическая устойчивость
- фильтруемость, способность к сушке
- таблетруемость
- скорость растворения
- биодоступность

# Разные структуры – разные свойства

Особое значение – для фармации

Примеры:

## Novobiocin

кристаллический

аморфный

плохо растворим

плохо усваивается

терапевтически неактивен

хорошо растворим

хорошо усваивается

терапевтически активен

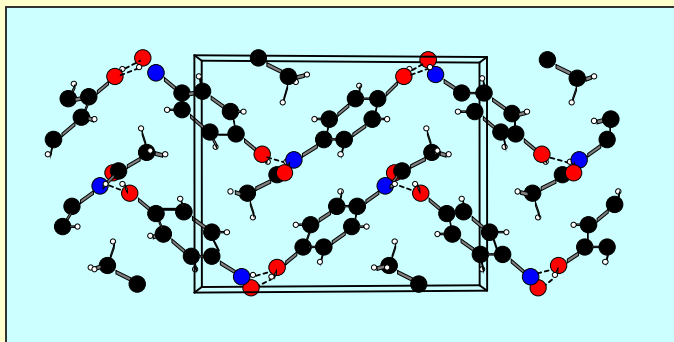
# Разные структуры – разные свойства

Особое значение – для фармации

Примеры (продолжение):

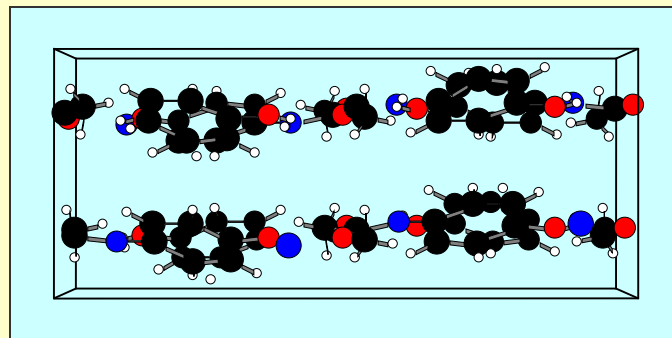
## Парацетамол

Полиморф I (моноклинный)



менее активный  
устойчивый  
плохо таблетруется

Полиморф II (ромбический)



более активный  
нестабильный  
хорошо таблетруется

# Реакционная способность твердых веществ:

- Происходит ли реакция вообще?
- Каковы продукты реакции?

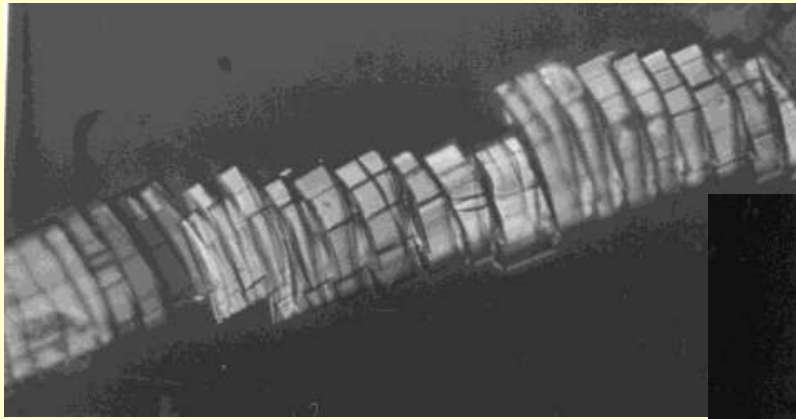
Химический состав,  
Молекулярная структура,  
Кристаллическая структура,  
Размер и форма частиц

- Какова скорость реакции?  
каковы константа скорости,  
энергия активации, активационный объем?
- Каково пространственное развитие реакции?

Существуют ли различия в реакционной способности для растворов, расплава, аморфных и кристаллических полиморфов?

# • Каковы продукты реакции?

## Размер и форма частиц



Связевая изомеризация  
в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$



Продукты твердофазных реакций могут быть монокристаллами, кристаллическими / аморфными порошками с различным размером и формой частиц. Это важно для свойств продукта, для работы твердотельных устройств и для эксплуатации материалов

# Реакционная способность твердых веществ:

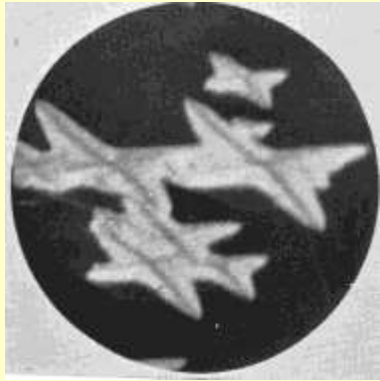
- Происходит ли реакция вообще?
- Каковы продукты реакции?

Химический состав,  
Молекулярная структура,  
Кристаллическая структура,  
Размер и форма частиц

- Какова скорость реакции?  
каковы константа скорости,  
энергия активации, активационный объем?
- Каково пространственное развитие реакции?

Существуют ли различия в реакционной способности для растворов, расплава, аморфных и кристаллических полиморфов?

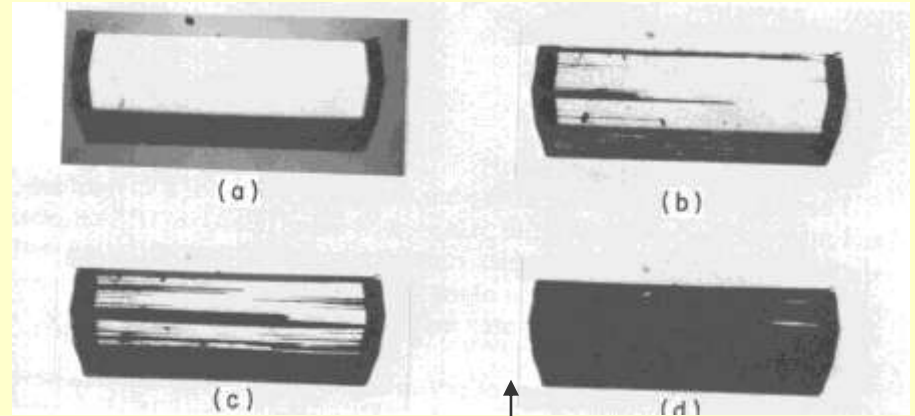
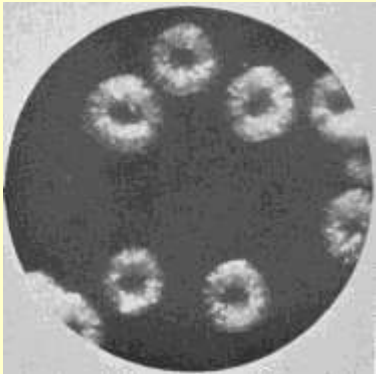
# Каково пространственное развитие реакции?



$\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$   
in vacuo

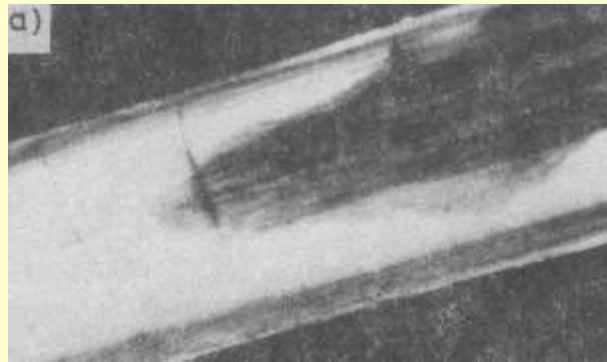


$\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$   
in  $\text{H}_2\text{O}$

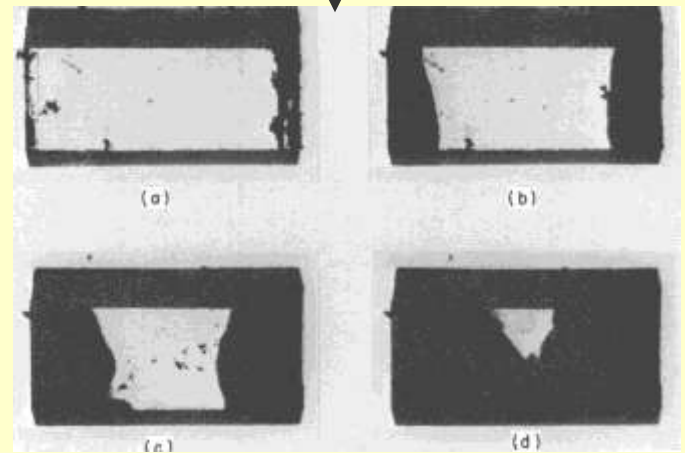


thymine hydrate

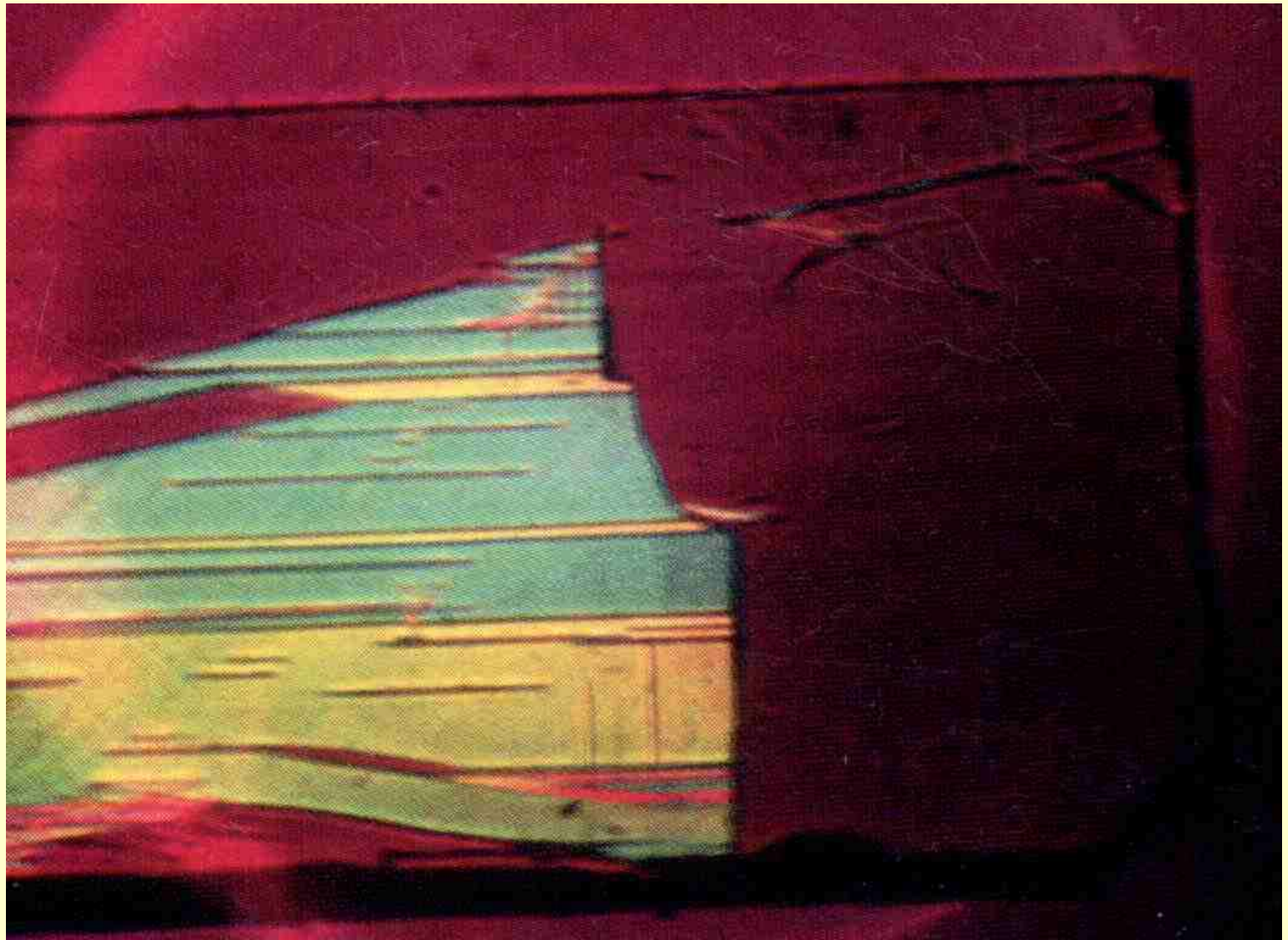
cytosine hydrate



$\text{CoPy}_2\text{Cl}_2$





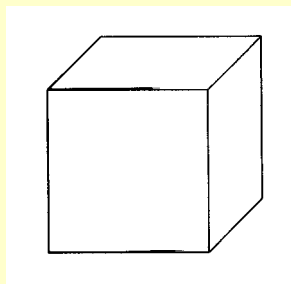




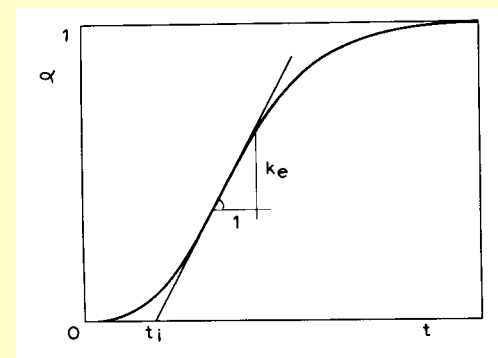
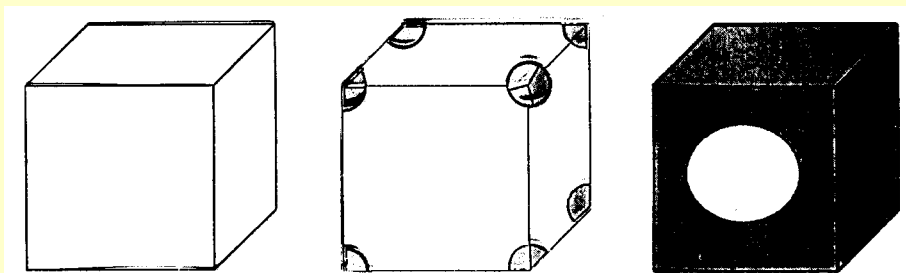
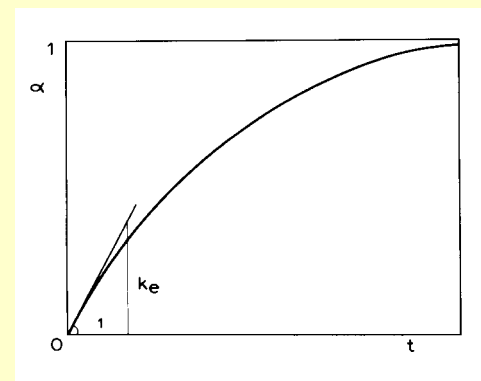
# Описание кинетики должно учитывать пространственное развитие реакции



Реакция во всем объеме



$S$  – поверхность,  
на которой идет реакция



Постоянно изменяется размер реакционной зоны

$$S(t) = \int_0^t \sigma \left[ \int_y^t g(x) dx \right]^n \left( \frac{dN}{d\tau} \right)_{\tau=y} dy$$

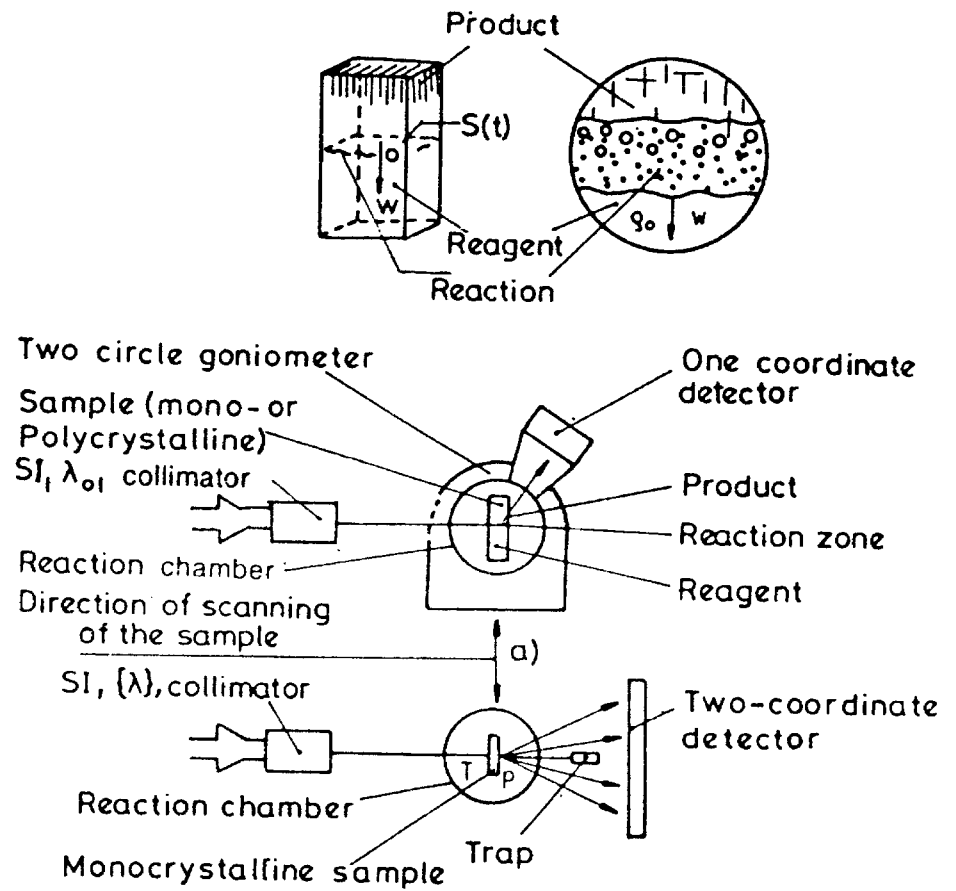
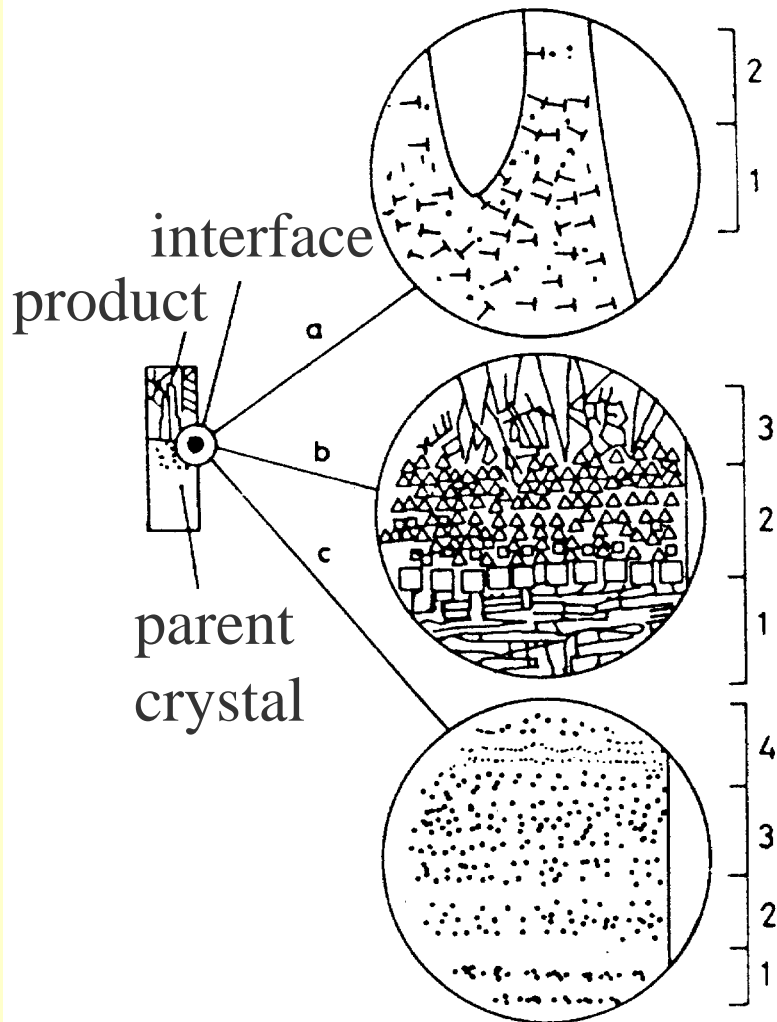
$\alpha$  – степень  
превращения

# Проблемы нахождения констант скорости и энергий активации

Главные проблемы нахождения констант скорости:

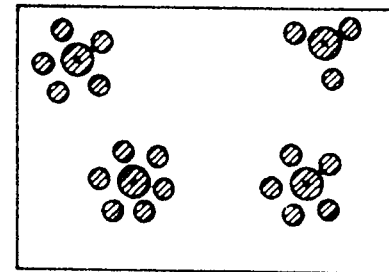
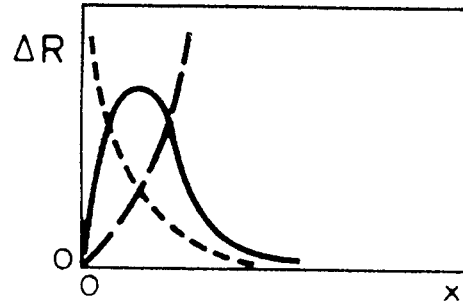
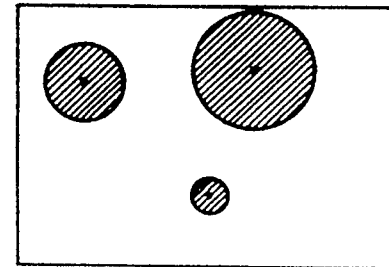
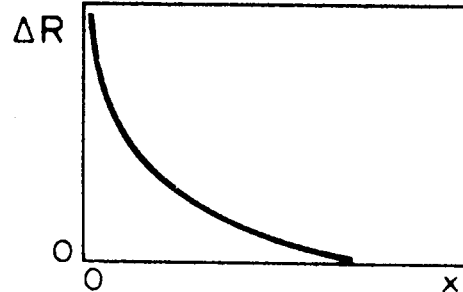
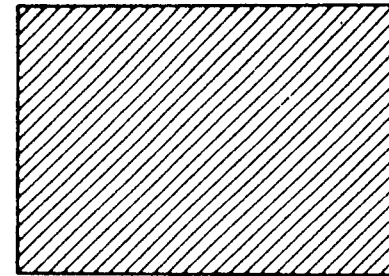
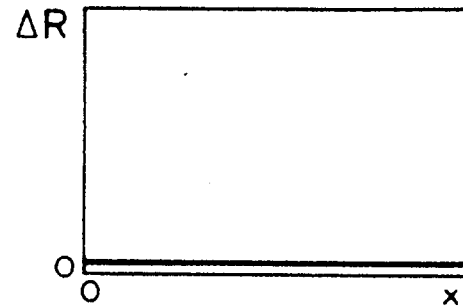
- Реакции часто гетерогенны, они начинаются на «активных центрах» (локализация) и продолжаются вблизи них (автолокализация).  
Как следствие, скорость реакции следует нормировать на размер области, где идет реакция
- Реакционная зона диффузна, ее размер изменяется по ходу реакции  
(interface → interphase)
- Константы скорости не постоянны из-за отрицательной или положительной обратной связи

# Interface → interphase



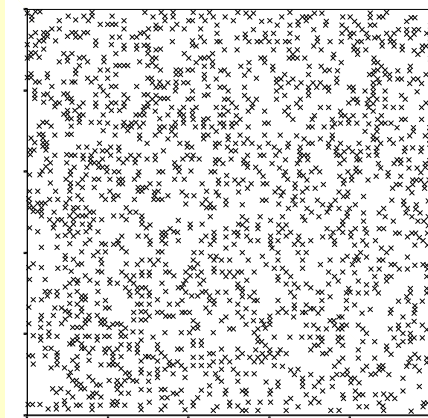
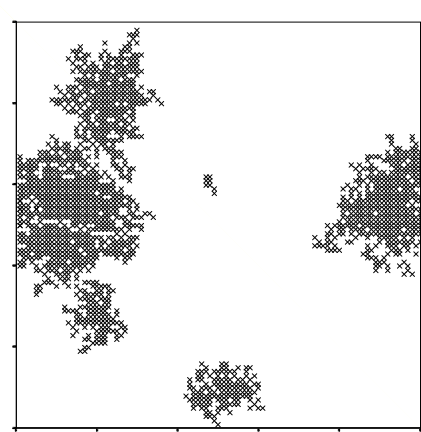
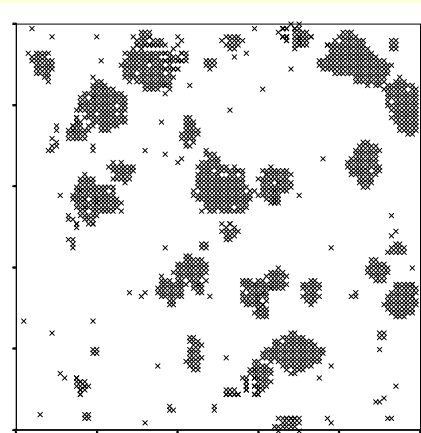
# Локализация и автолокализация твердофазных реакций

Положительная / отрицательная обратная связь

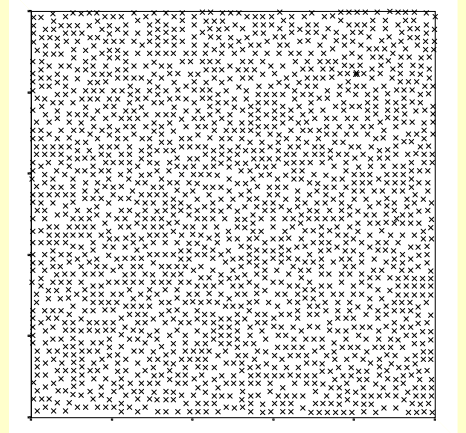


# Локализация и автолокализация твердофазных реакций

## Положительная / отрицательная обратная связь



Нет обратной связи



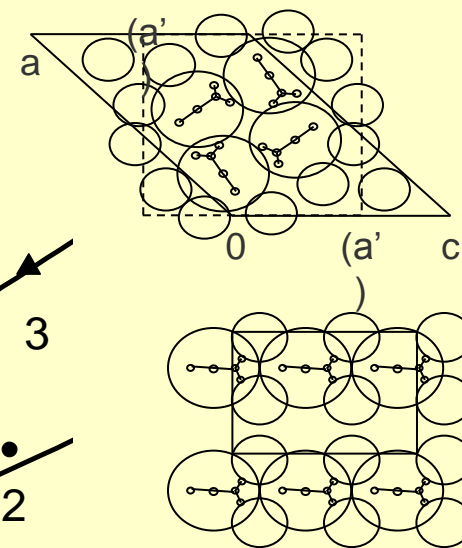
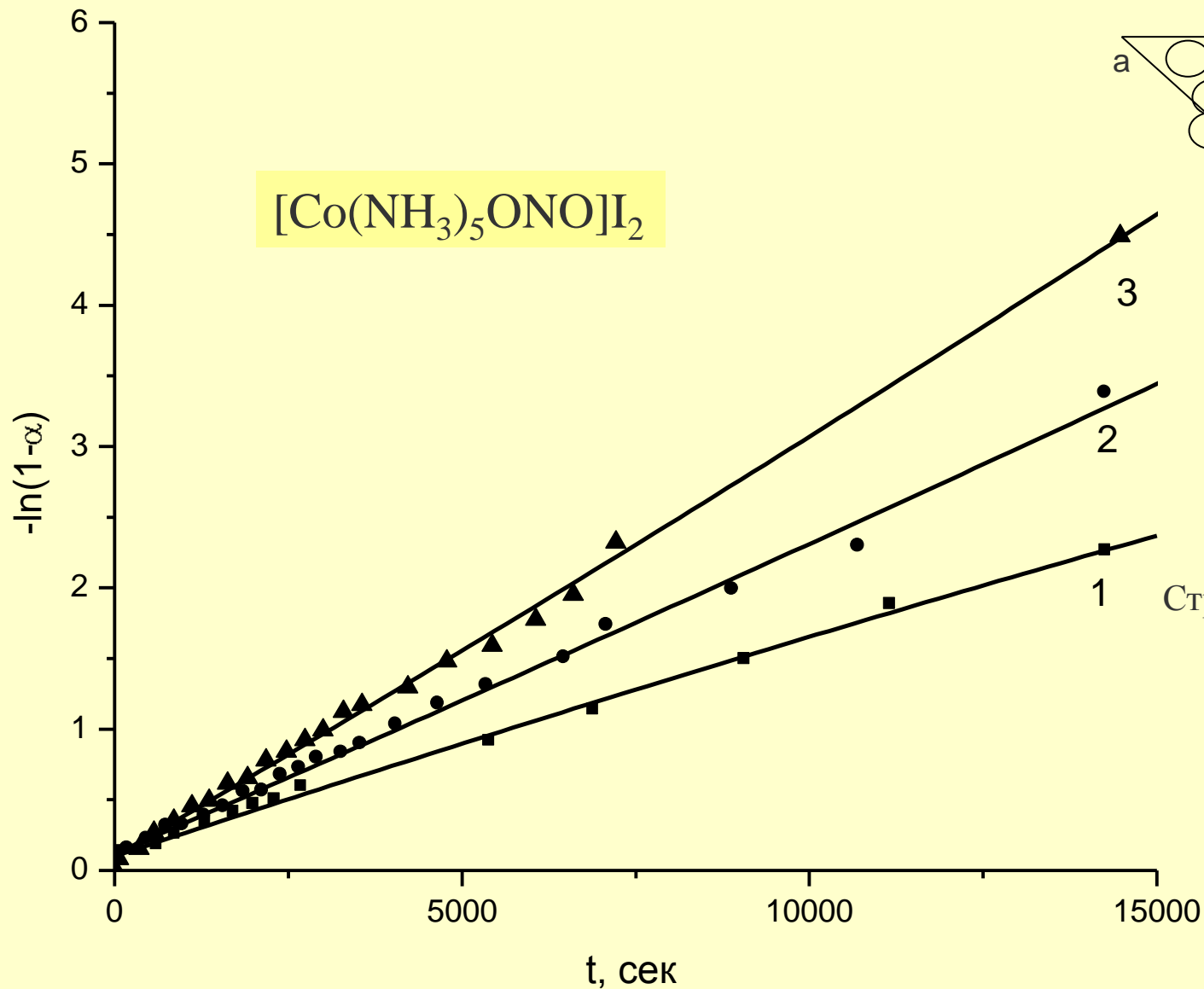
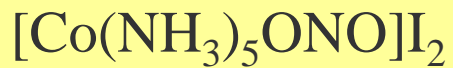
Отрицательная  
обратная связь

Положительная обратная связь

# Кинетика твердофазных реакций

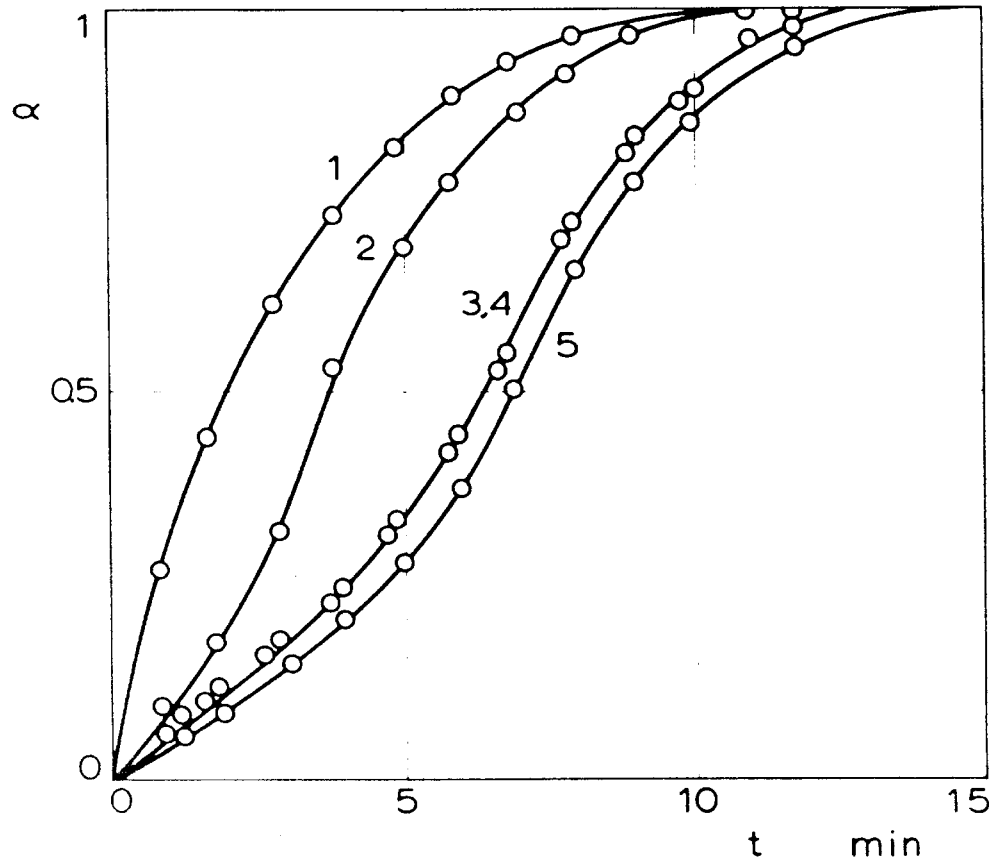
- Разные скорости реакции в разных полиморфах
- Разные скорости реакции в разных образцах (один и тот же полиморф):
  - биографические эффекты
  - размерные эффекты
  - влияние формы кристалла
- Проблемы нахождения констант скорости и энергии активации
- Необычное влияние температуры и давления
- Влияние окружения / среды на реакции в твердых телах

# Изомеризация в разных полиморфах



Структура неизвестна

# Влияние старения



1 - свежеприготовленный

2 - хранился 1 день

3 - хранился 4 дня

4 - хранился 10 дней

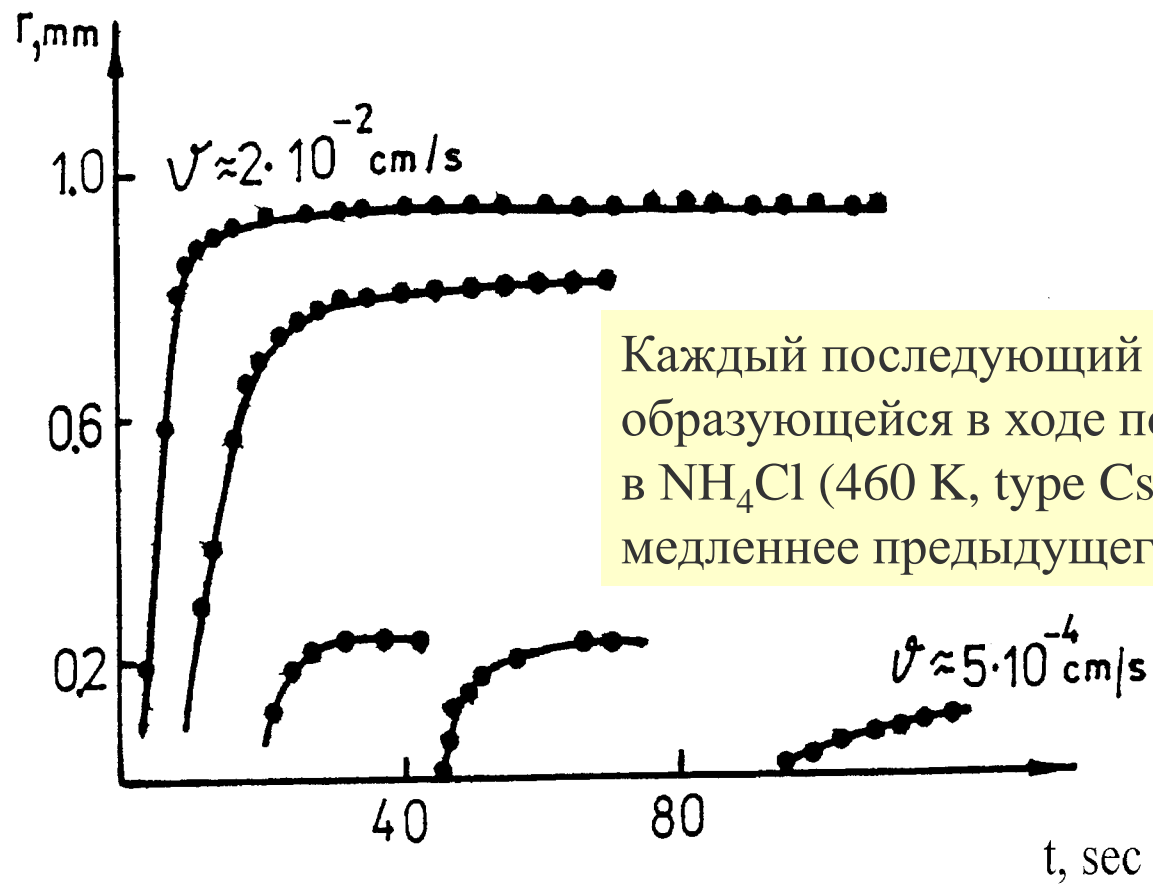
5 - хранился 30 дней

Химический состав и структура не изменяются. Изменяется концентрация дислокаций.

Термическое разложение  $\text{PbC}_2\text{O}_4$

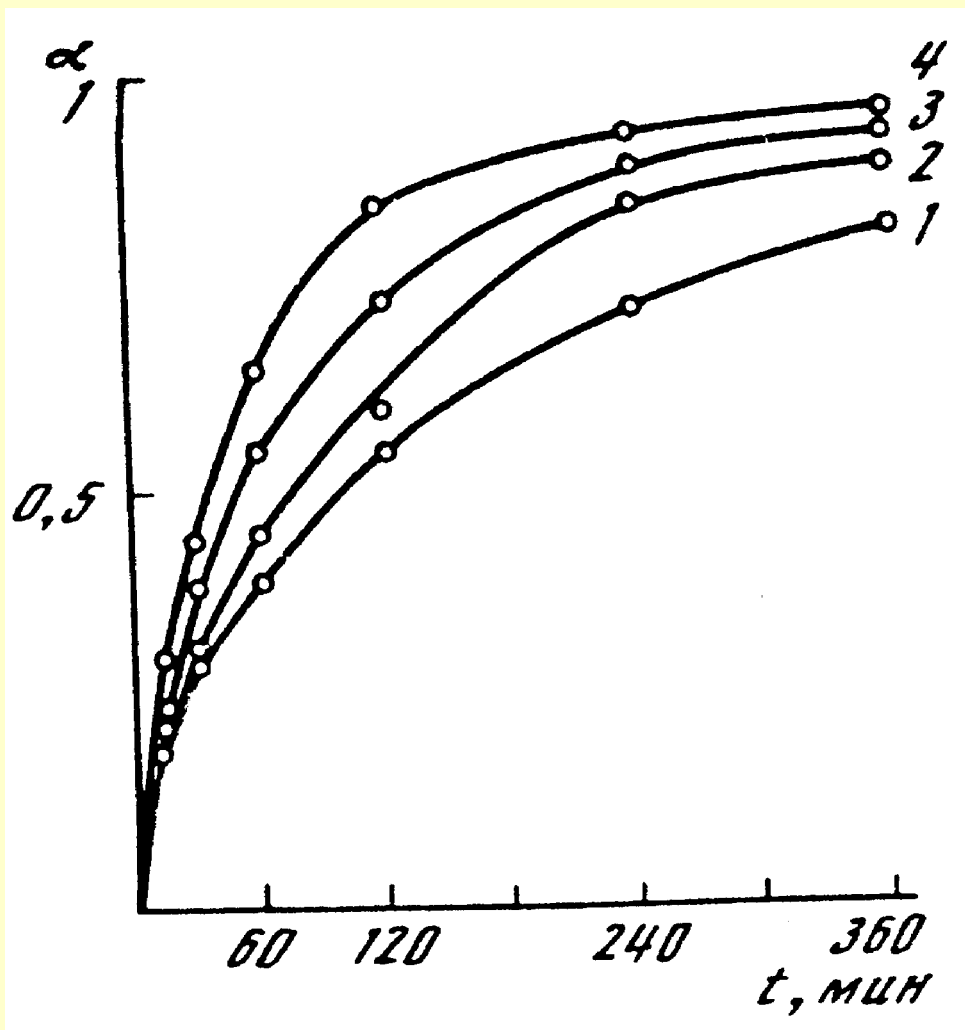


# Особый вид старения - «само-наклеп» кристалла в ходе твердофазного превращения



Каждый последующий зародыш новой фазы, образующейся в ходе полиморфного превращения в  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (460 К, type CsCl  $\rightarrow$  type NaCl), растёт медленнее предыдущего

# Размерный эффект

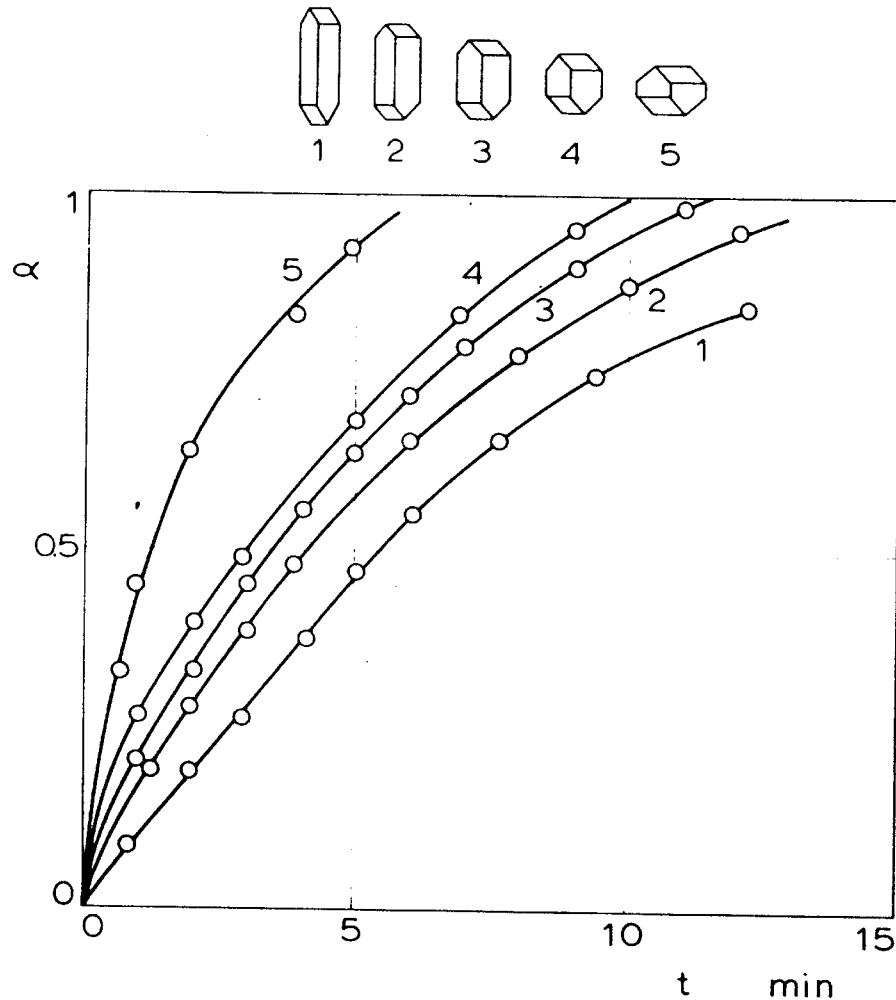


- 4 -  $> 20$  мкм
- 3 - 10-20 мкм
- 2 - 1-10 мкм
- 1 -  $< 1$  мкм

Иногда влияние размера частиц реагента на скорость реакции весьма необычно: скорость реакции может быть выше для более крупных частиц.

Интеркаляция  $\text{LiCl}$  в  $\text{Al}(\text{OH})_3$

# Влияние формы частиц



Скорость реакции может различаться для разных граней. В этом случае изменения формы кристалла заметно скажется на скорости процесса.

Дегидратация  $\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$

Влияние биографии (старение, допирование, предварительная химическая или механическая обработка, предварительное облучение)

Влияние формы кристалла

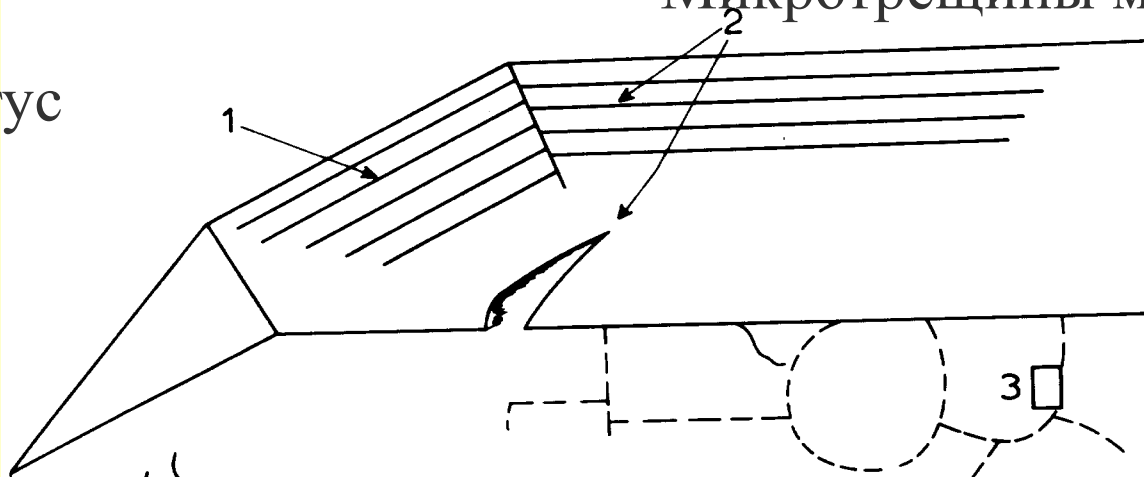
Размерные эффекты

**Влияние дефектов**

```
graph TD; A[Влияние биографии (старение, допирование, предварительная химическая или механическая обработка, предварительное облучение)] --> D[Влияние дефектов]; B[Влияние формы кристалла] --> D; C[Размерные эффекты] --> D;
```

# Микротрещины и фигуры роста

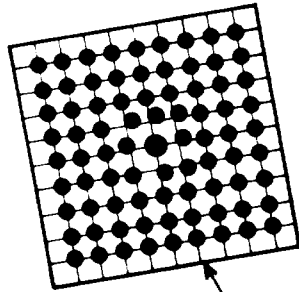
Габитус



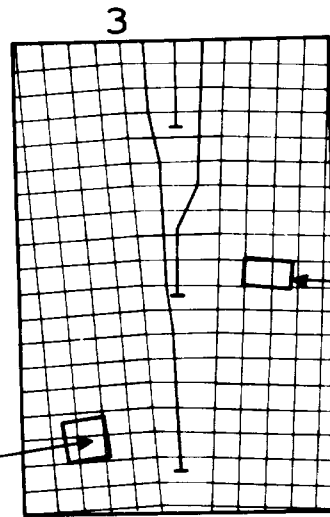
Дислокации



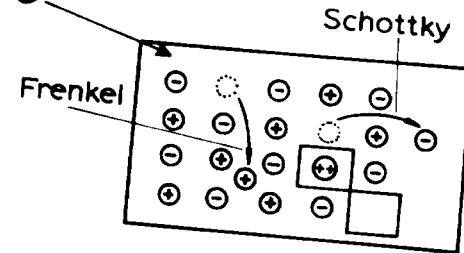
Гетерогенные примеси



Гомогенные примеси



Точечные дефекты



Method	Defects formed					
	Extended defects				Point defects	
	Surface	Habit	Heterophase impurities	Dislocations	Impurities	Vacancies, interstitials
Variation in the growth rate	////	////		////	////	////
Doping		////			////	////
Ageing				////		
Chemical Ageing			////		////	
Preliminary Chemical Treatment			////			
Preliminary Irradiation			////	////	////	////
Preliminary Mechanical Treatment	////		////	////		////

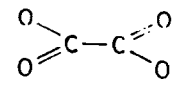

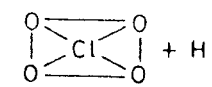
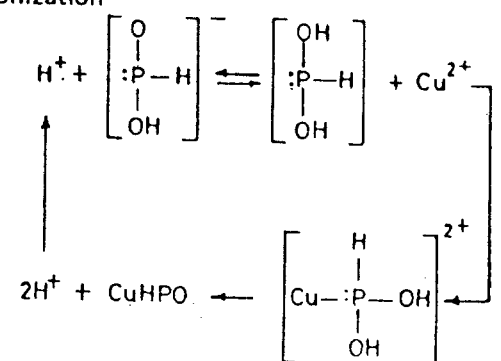
# Дефекты в твердых телах

1. Любые несовершенства в кристаллах повышают их свободную энергию и реакционную способность
2. На каждую конкретную реакцию прямо или косвенно может влиять лишь определенный вид дефектов



3. Необходимо знать механизм реакции, чтобы подобрать влияющие на нее дефекты
4. Знание о том, какие дефекты влияют на реакцию, позволяет понять механизм

# Примеры

Defects	Reaction	Mechanism of influence
[Ag <sup>i</sup> ]	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{t} 2\text{Ag} + 2\text{CO}_2$	 <p>Distance from C-C bond to Ag<sub>i</sub><sup>+</sup> = 2.05 Å to Ag<sup>+</sup> = 2.55 Å, as a result probability of charge transfer channeling from C-C to silver ion increased</p>
[H <sup>i</sup> ]	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$  $1/2\text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_2 + 1/2\text{O}_2$	 + H <p>Decrease of stability of ClO<sub>4</sub> as a result of protonization</p>
[H <sup>+</sup> ]	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \rightarrow \text{Cu}^+$ $1/2\text{P}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}$	 <p>Decrease of stability of anion as a result of protonization</p>
[ClO <sub>3</sub> ]	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$	$\text{ClO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HClO}_3$ $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $\text{ClO}_2 + \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ Regeneration of the proton acceptor

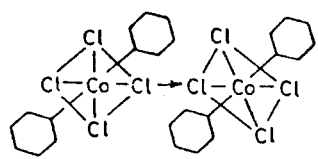


## Примеры (продолжение)

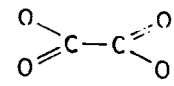

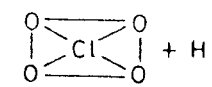
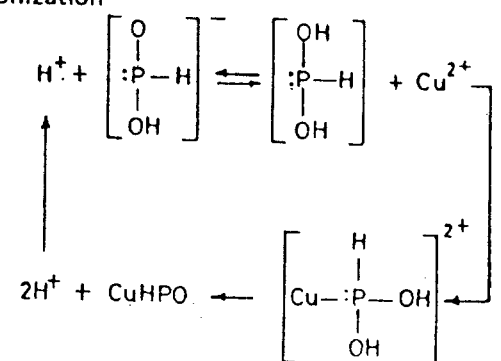
Defects	Reaction	Mechanism of influence
$[V_a^+]$	$AlH_3 \xrightarrow{h\nu} Al + 3/2 H_2$	$e^- + V_H^o \rightarrow F$ Trap of electron from conductivity band - first step of metallic nuclei formation Doping by $Zn^{2+}$ , $Mg^{2+}$ accelerated decomposition
Clusters of defects	$2Cu + 1/2O_2 \rightarrow Cu_2O$ $2AlH_3 \rightarrow 2Al + 3H_2$ $MgH_2 \rightarrow Mg + H_2$	$(100)Cu \parallel (111)Cu_2O$ $(001)AlH_3 \parallel (111)Al$ $(\bar{0}01)Mg \parallel (110)MgH_2$ Product $\parallel$ parent crystal; topotaxy

Defects	Reaction	Mechanism of influence
$[Ag_i^+]$	$Ag_2C_2O_4 \rightarrow 2Ag + 2CO_2$	Formation of silver nuclei as a result of migration $Ag_i^+$ as more mobile compared with $Ag^+$
$[V_{H_2O}]$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow$ $\rightarrow CuSO_4 \cdot (5-x)H_2O + xH_2O$	Water molecule migration through vacancy in the product lattice

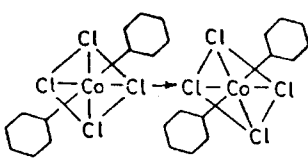
# Непрямое влияние дефектов

Defects	Reaction	Mechanism of influence
[⊥]	$\alpha\text{-CoPy}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \beta\text{-CoPy}_2\text{Cl}_2$ 	Local increase of free volume in lattice in vicinity of dislocation
[⊥]	$\text{MoO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{Br}_2$	Increase of residence time of molecule adsorbed at the surface of solids
[⊥]	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ $\text{HClO}_4 \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ $\text{ClO}_2 + \text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{ClO}_3 + \dots$	Separation of $\text{NH}_3$ and $\text{HClO}_4$ in pores formed by dislocation at the surface
[e/p]	$\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_4^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{MnO}_4^0 + \text{MnO}_4^{2+}$ $\downarrow$ $\text{MnO}_2 + \text{O}_2$	Charge of e/p equilibria at the contacts with heterophaseous additives
[ $V_{Ag}$ ]	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{CO}_2$	Interaction : $\text{Ag}_i^+ + V_{Ag} = \text{Ag}^+$ Doping by $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ or $\text{Cd}^{2+}$ . As a result the velocity of nucleation decreases
[ $V_H^o$ ]	$\text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + 3/2\text{H}_2$	Doping by $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ . Velocity of nucleation increases
[⊥]	$\beta\text{-NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \alpha\text{-NH}_4\text{Cl}$	Doping by $\text{Cu}^{2+}$ ions leads to formation of Cottrell cloud around dislocation and as a result the velocity of reaction increases
habitus	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Change of the ratio between {111} and {110} face

Прямое участие

Defects	Reaction	Mechanism of influence
[Ag <sup>i</sup> ]	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{t} 2\text{Ag} + 2\text{CO}_2$	 <p>Distance from C-C bond to Ag<sub>i</sub><sup>+</sup> = 2.05 Å to Ag<sup>+</sup> = 2.55 Å, as a result probability of charge transfer channeling from C-C to silver ion increased</p>
[H <sup>i</sup> ]	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$  $1/2\text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_2 + 1/2\text{O}_2$	 + H <p>Decrease of stability of ClO<sub>4</sub> as a result of protonization</p>
[H <sup>i</sup> ]	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \rightarrow \text{Cu}^+$ $1/2\text{P}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}$	 <p>Decrease of stability of anion as a result of protonization</p>
[ClO <sub>3</sub> ]	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$	$\text{ClO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HClO}_3$ $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $\text{ClO}_2 + \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ Regeneration of the proton acceptor

Непрямое участие

Defects	Reaction	Mechanism of influence
[⊥]	$\alpha\text{-CoPy}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \beta\text{-CoPy}_2\text{Cl}_2$ 	Local increase of free volume in lattice in vicinity of dislocation
[⊥]	$\text{MoO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{Br}_2$	Increase of residence time of molecule adsorbed at the surface of solids
[⊥]	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ $\text{ClO}_2 + \text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{ClO}_3 + \dots$	Separation of $\text{NH}_3$ and $\text{HClO}_4$ in pores formed by dislocation at the surface
[e/p]	$\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^0 + \text{MnO}_4^{2+}$ $\downarrow$ $\text{MnO}_2 + \text{O}_2$	Charge of e/p equilibria at the contacts with heterophaseous additives
[V <sub>Ag</sub> ]	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{CO}_2$	Interaction: $\text{Ag}_i^+ + \text{V}_{\text{Ag}} = \text{Ag}^+$ Doping by $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ or $\text{Cd}^{2+}$ . As a result the velocity of nucleation decreases
[V <sub>H</sub> ]	$\text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + 3/2\text{H}_2$	Doping by $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ . Velocity of nucleation increases
[⊥]	$\beta\text{-NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \alpha\text{-NH}_4\text{Cl}$	Doping by $\text{Cu}^{2+}$ ions leads to formation of Cottrell cloud around dislocation and as a result the velocity of reaction increases
habitus	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Change of the ratio between {111} and {110} face

## Пример: термическое разложение $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

Перхлорат аммония (ПА) разлагается с заметной скоростью в широком интервале температур 200 - 500°C.

Термостабильность ПА намного ниже, чем перхлоратов щелочных металлов (e.g.  $\text{RbClO}_4$  разлагается при 400°C). В отличие от перхлоратов щелочных металлов, термическое разложение перхлората аммония очень чувствительно к предварительному облучению, чистоте образца, механическому воздействию. Маленькие кристаллы ПА устойчивее крупных.

Несмотря на то, что в ходе термического разложения ПА образуются только газообразные продукты, так что поверхность не блокируется твердым продуктом, при температурах ниже 300°C реакция останавливается при степени превращения около 30% .

Проблема:

Важно для практических приложений

- как увеличить срок хранения?

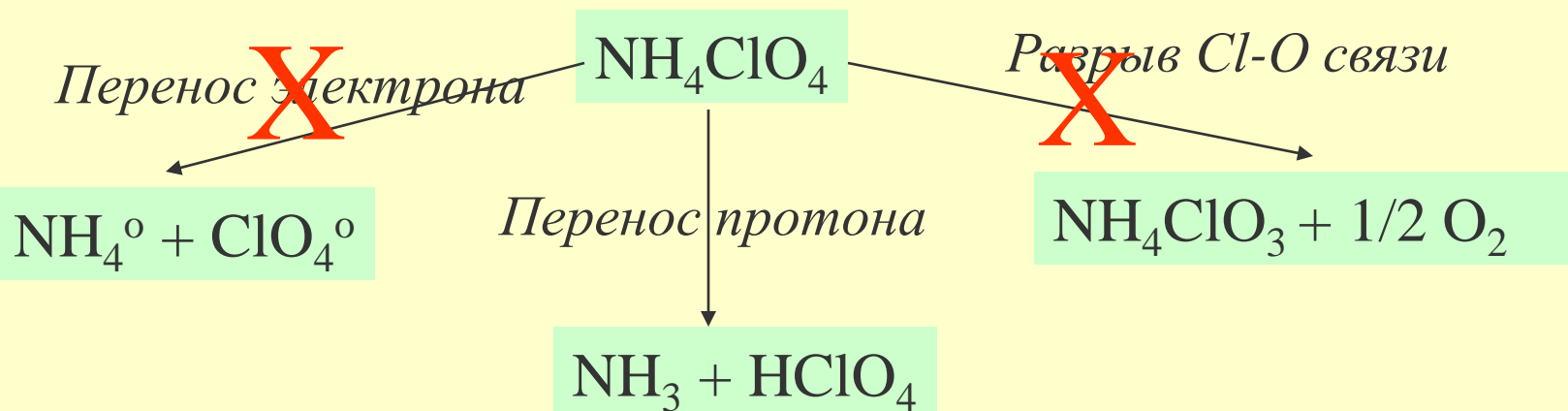
стабилизация

- как добиться полного протекания реакции?

повышение реакционной способности

Для решения проблемы нужно знать механизм реакции

# Химия разложения



- Какой из вариантов верен?

- Где локализованы данные стадии?

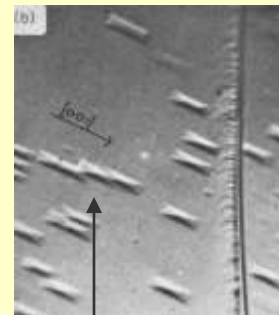
- Как можно влиять на реакцию?

# Локализация и автолокализация термического разложения перхлората аммония

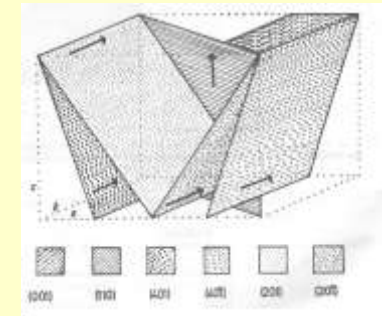
- Термическое разложение начинается на дислокациях.
- Во время разложения наблюдаются сигарообразные “зародыши”, вытянутые вдоль одного кристаллографического направления. Эти “зародыши” состоят из многих пузырьков и прекращают расти, достигнув определенного размера.
- Вблизи растущих “зародышей” образуются новые дислокации.
- Направления, в которых вытянуты “зародыши” совпадают с направлением скольжения дислокаций.



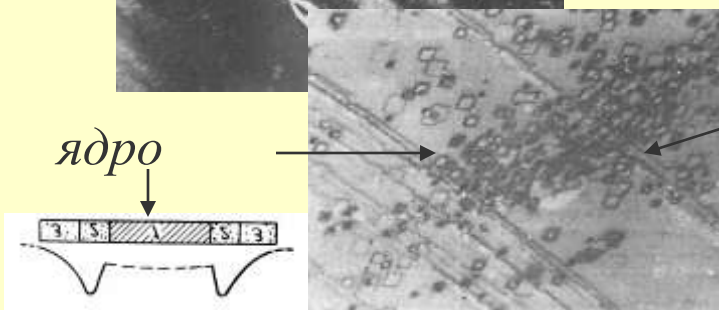
*Несколько ядер*



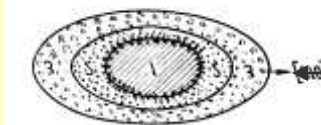
*Ямки травления*



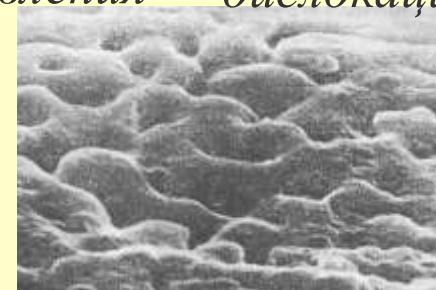
*Плоскости скольжения дислокаций*



*ядро*



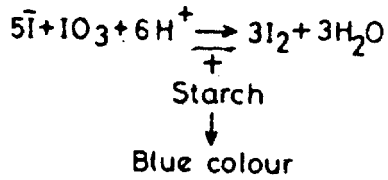
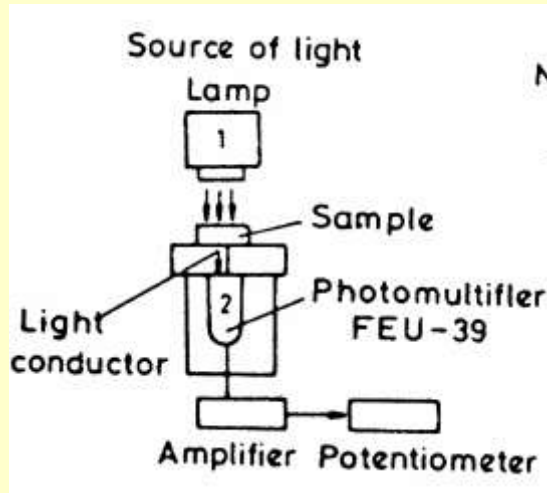
*Распределение напряжений вблизи ядра*



*Поверхность разложившегося кристалла*

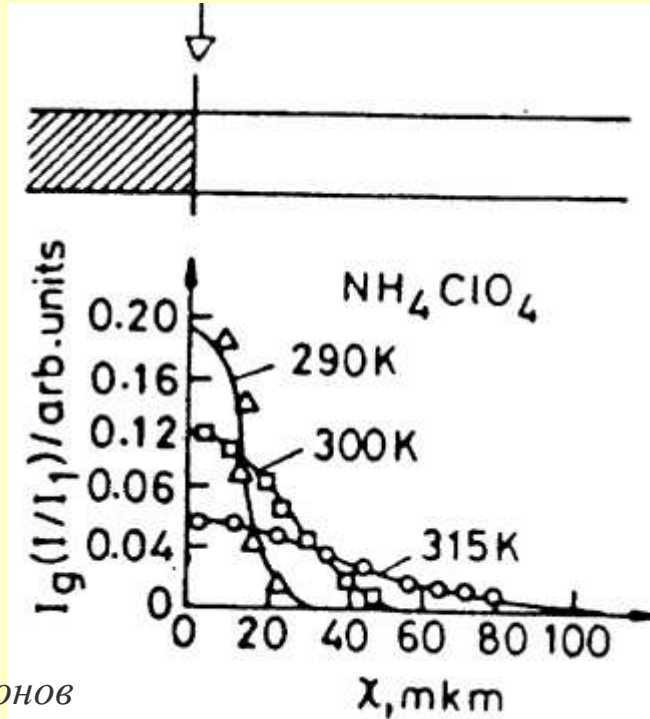


# Распределение протонов вблизи зародыша

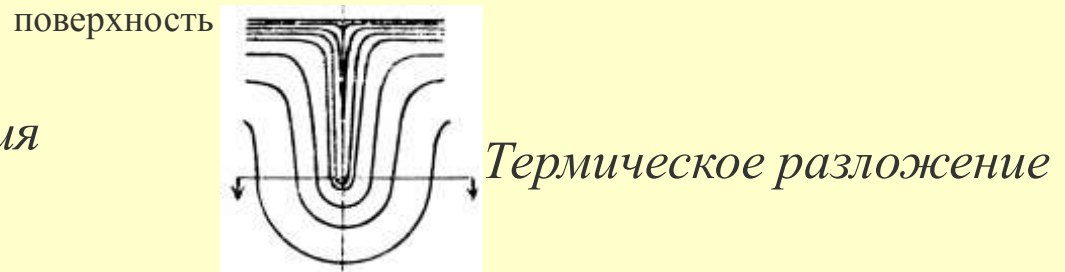
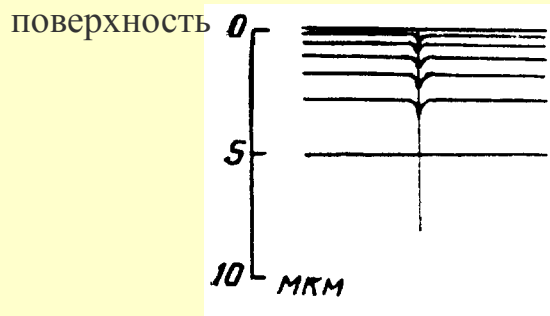


Прямые измерения концентрации протонов

## Граница раздела

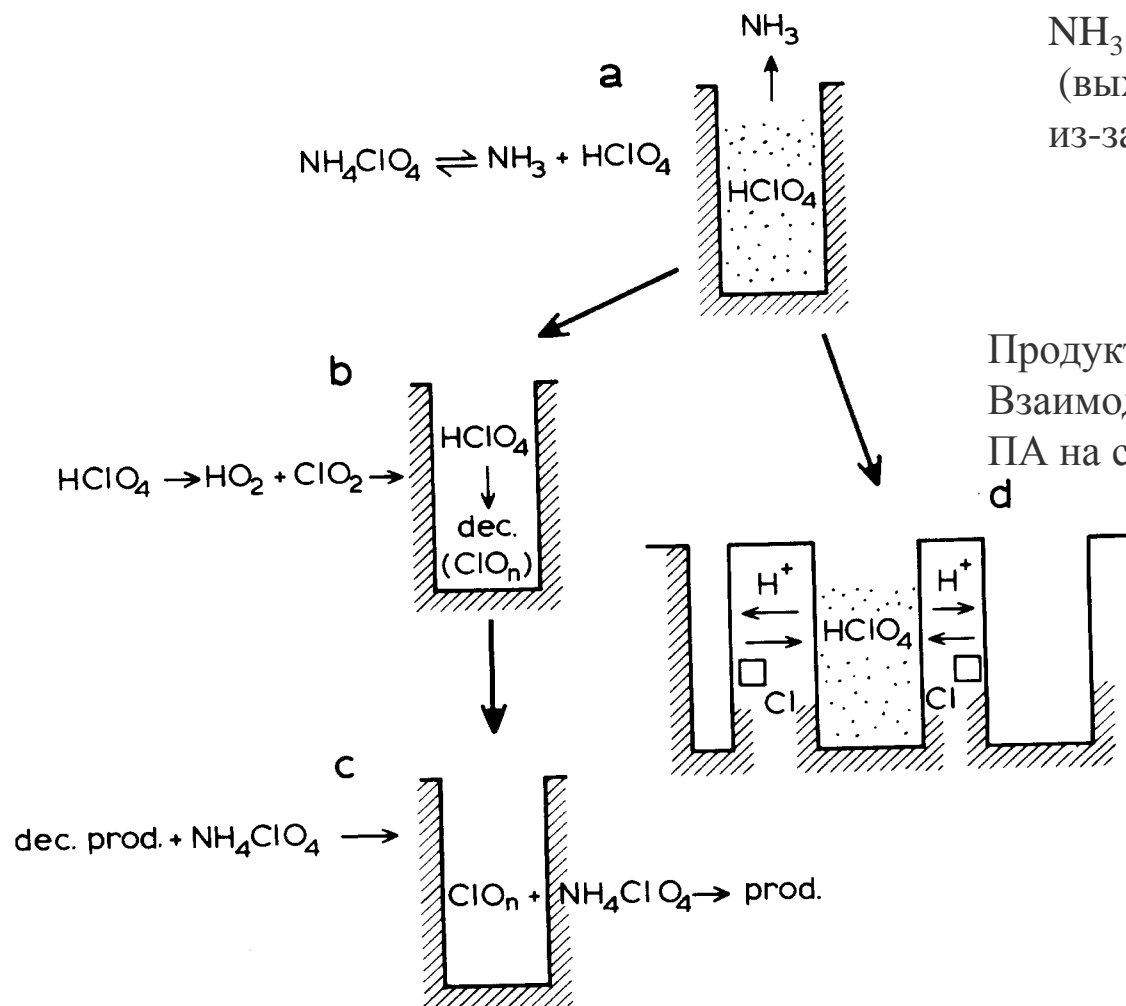


Инжекция протонов в соседние области кристалла



Распределение  $HClO_4$  вокруг выделенного участка кристалла  $NH_4ClO_4$

# Схематичное представление локализации и автолокализации термического разложения перхлората аммония

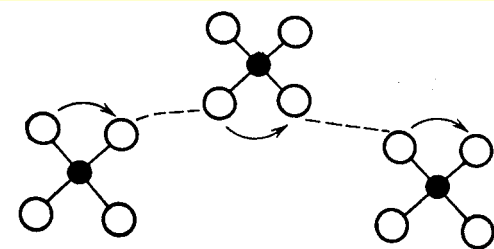


$\text{NH}_3$  и  $\text{HClO}_4$  разделяются в поре (выход дислокации) из-за разных коэффициентов диффузии

$\text{HClO}_4$  разлагается

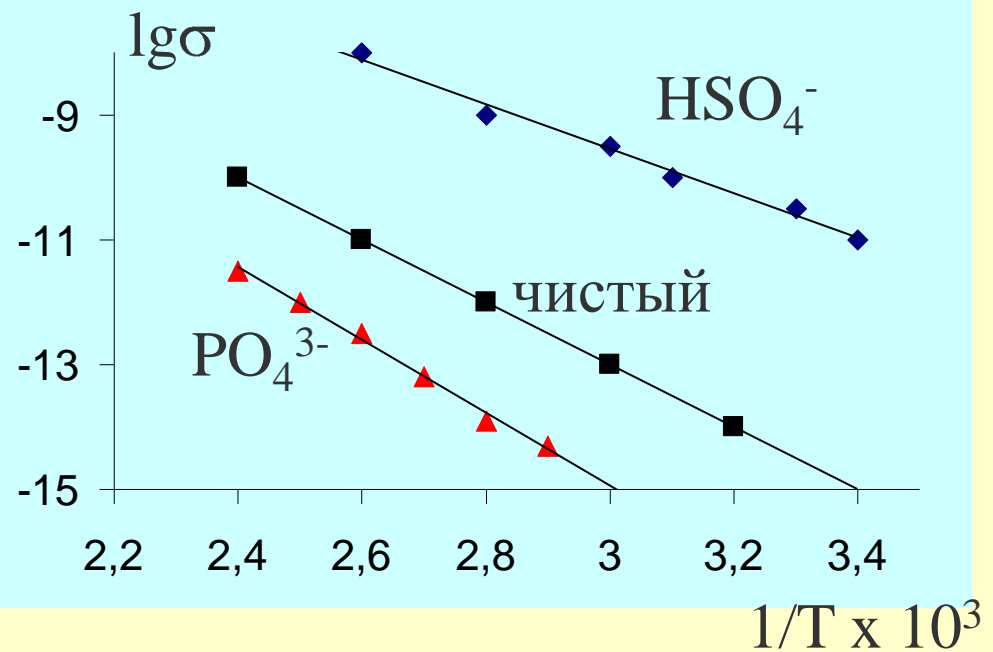
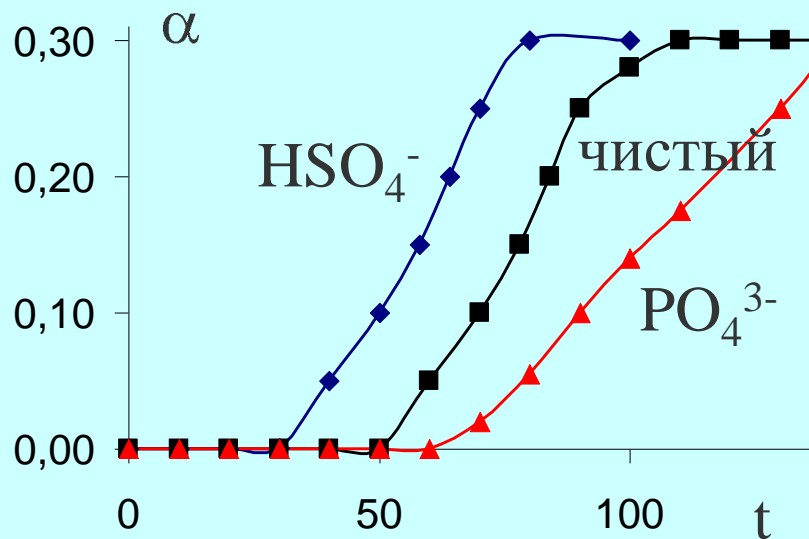
Продукты разложения  $\text{HClO}_4$  взаимодействуют с непрореагировавшим ПА на стенках поры

$\text{H}^+$  мигрирует в соседнюю пору



Перенос протона в ПА за счет поворота  $\text{NH}_4^+$  катионов

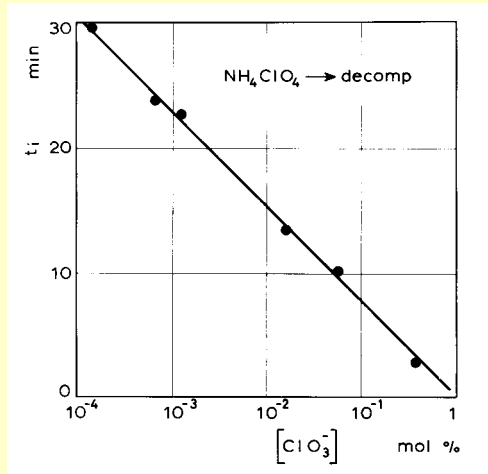
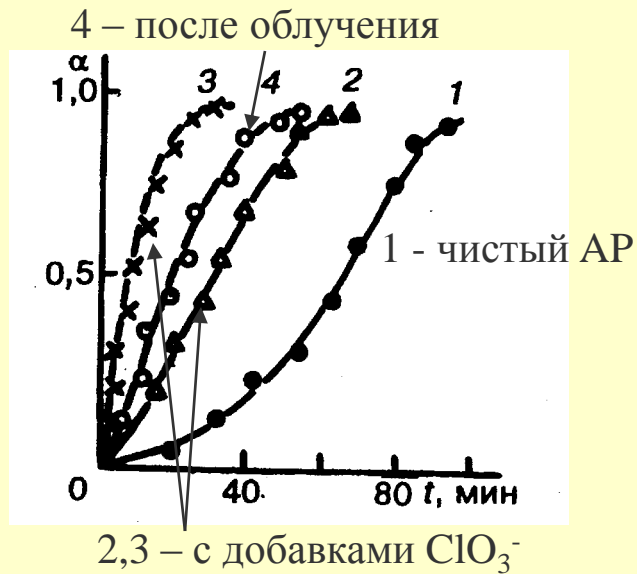
# Допирование $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ как метод управления термической устойчивостью



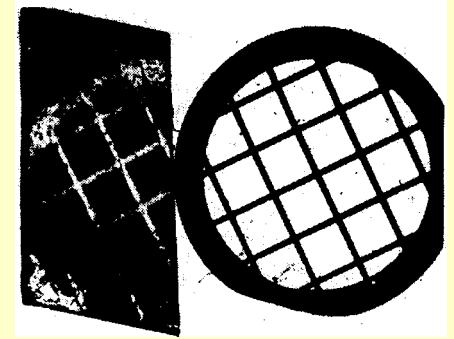
**Акцепторы** протонов: уменьшают протонную проводимость, ингибируют термическое разложение

**Доноры** протонов: повышают протонную проводимость, ускоряют термическое разложение

# Влияние предварительного облучения $\text{NH}_4\text{ClO}_4$



Влияние концентрации  $\text{ClO}_3^-$  на индукционный период



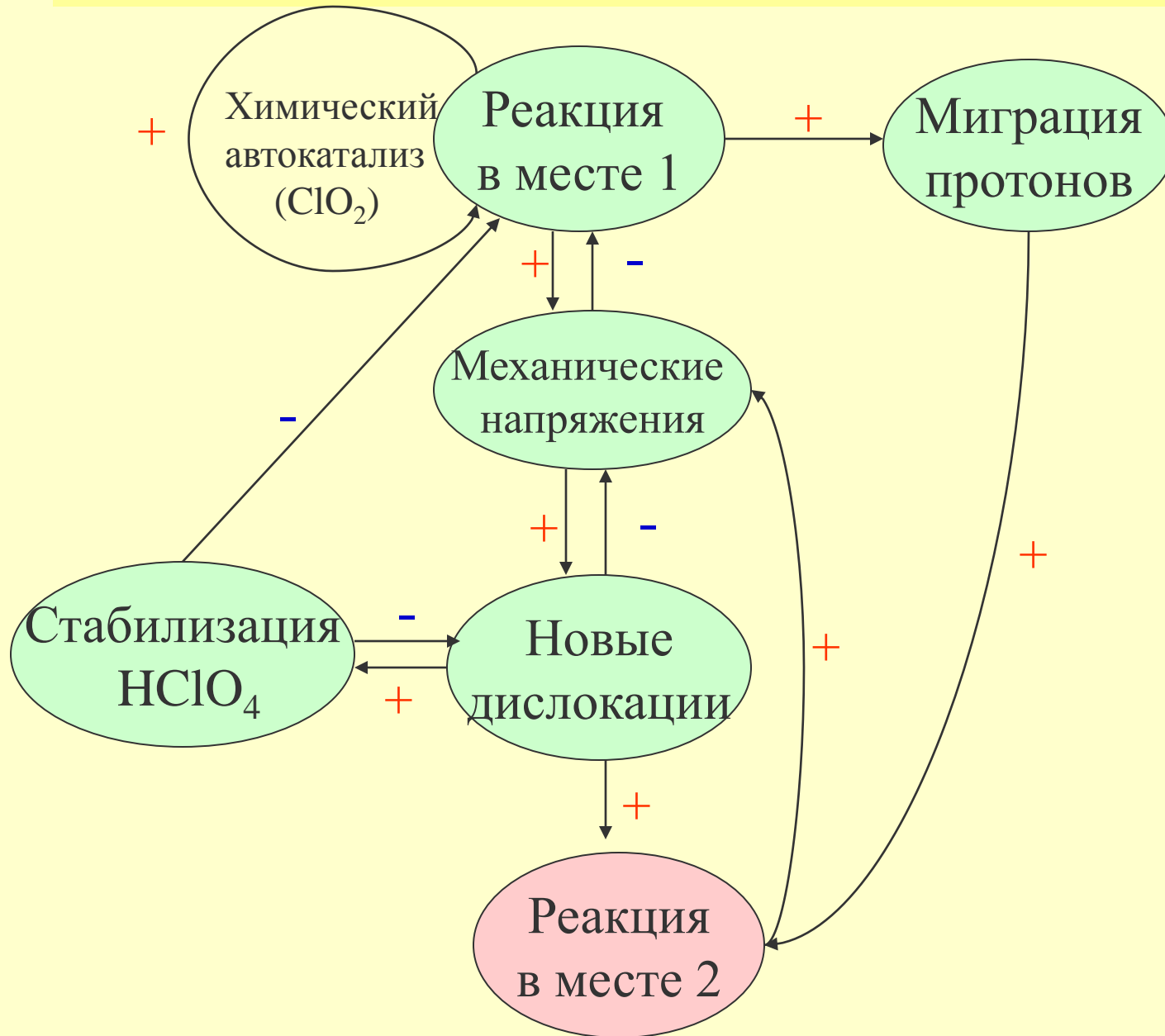
фотографическое изображение на кристалле ПА (облучение + разложение)

Облучение ПА генерирует ионы  $\text{ClO}_3^-$

Термическое разложение начинается в облученных областях

Ионы  $\text{ClO}_3^-$  могут быть введены в кристалл при кристаллизации.

# Обратная связь при термоллизе $\text{NH}_4\text{ClO}_4$



## Рекомендации по увеличению срока хранения ПА

1. Максимально очищать от примесей  $\text{ClO}_3^-$ .  
Вводить в качестве примесей  $\text{SO}_4^{2-}$  or  $\text{PO}_4^{3-}$ .
2. Избегать предварительного облучения.
3. Избегать условий, в которых образуются дислокации.  
(Избегать пластической деформации, брать мелкие частицы)

# ***ЗАКЛЮЧЕНИЕ***

*Мы рассмотрели:*

- **Что такое реакционная способность ТТ?**
- **Что на нее влияет?**
- **Как мы можем ею управлять?**

# ***ЗАКЛЮЧЕНИЕ***

*Мы рассмотрели:*

- **Что такое реакционная способность ТТ?**
- **Что на нее влияет?**
- Как мы можем ею управлять?



# ***ЗАКЛЮЧЕНИЕ***

*Мы рассмотрели:*

- **Что такое реакционная способность ТТ?**
- **Что на нее влияет?**
- **Как мы можем ею управлять?**