

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?

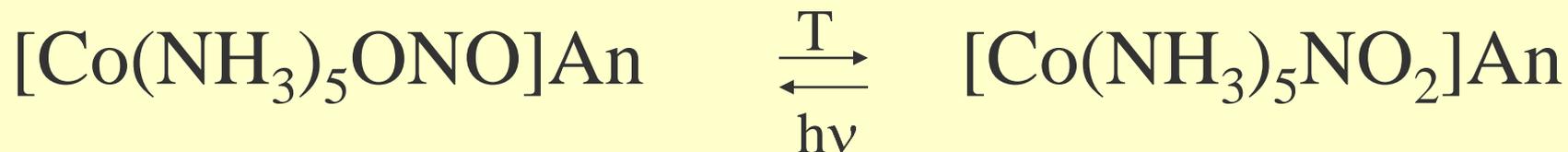
Химический состав,
Молекулярная структура,
Кристаллическая структура,
Размер и форма частиц

- 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

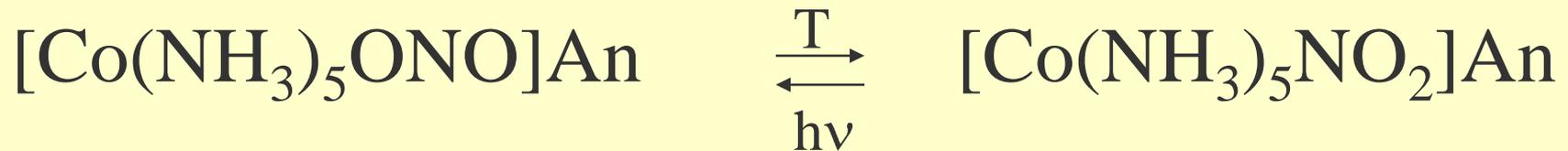
Кристаллы: An = 2Cl⁻, 2Br⁻, 2I⁻, 2F⁻, Cl(NO₃)⁻, 2(NO₃)⁻, (SO₄)²⁻, etc.
⇒ 100% связевая изомеризация

An = (C₂O₄)²⁻ ⇒ нет фотоизомеризации, 100% red-ox разложение

An = (SiF₆)²⁻ ⇒ неполная фотоизомеризация (40%), нет red-ox разложения

• Происходит ли реакция?

Внутрисферная связевая изомеризация в комплексах Co(III)



Раст Кристаллическая структура (непосредственное окружение)
+ релаксация структуры;

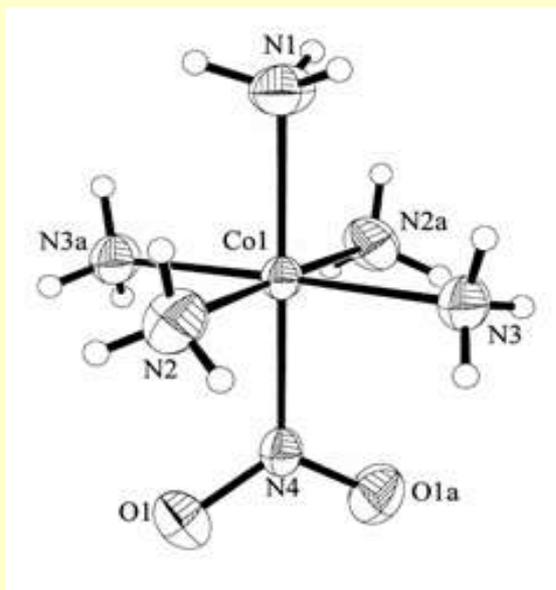
Концепция активной и эластичной реакционной полости

Кристаллы: \Rightarrow 100% связевая изомеризация

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

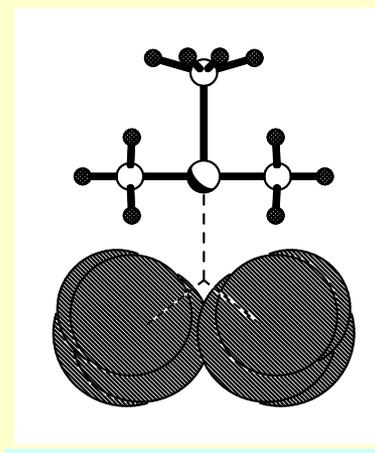
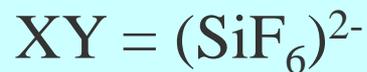
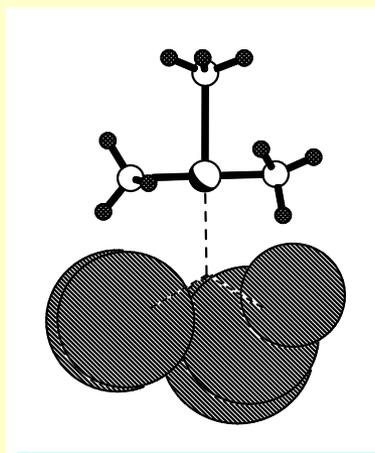
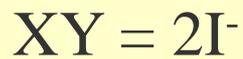
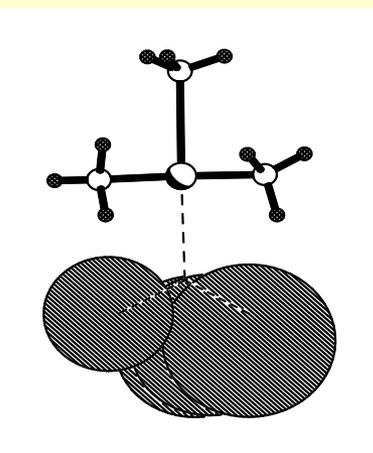
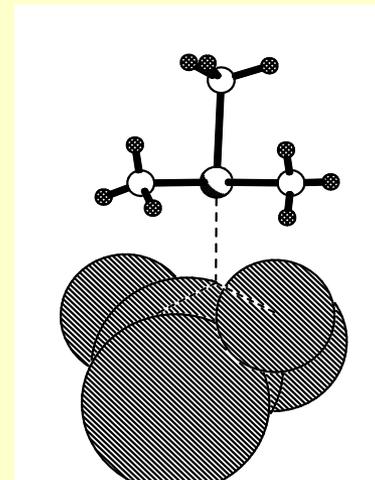
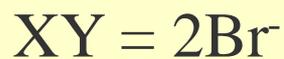
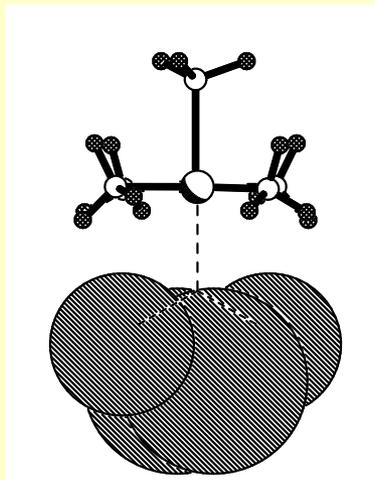
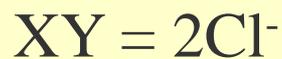
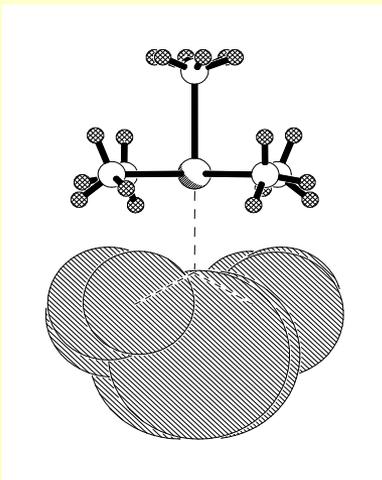
An = $(\text{SiF}_6)^{2-}$ \Rightarrow неполная фотоизомеризация (40%), нет
red-ox разложения

Пример

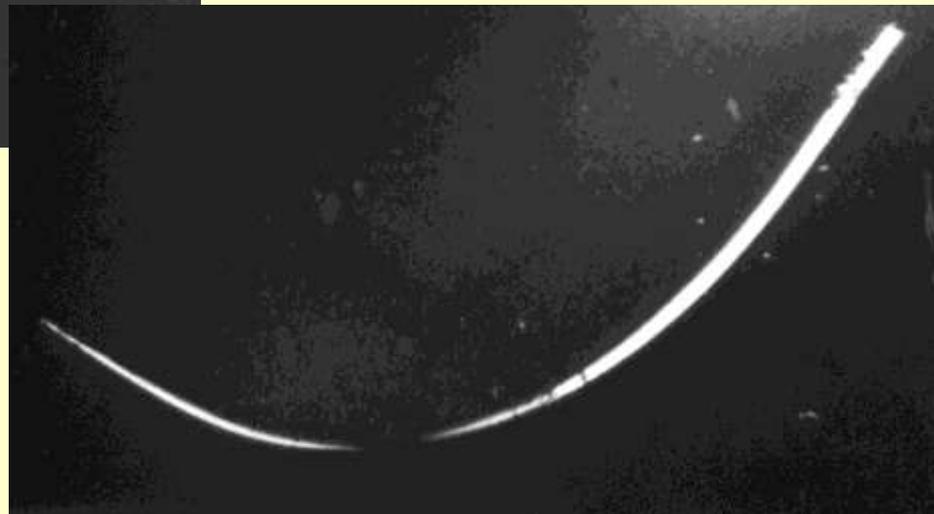
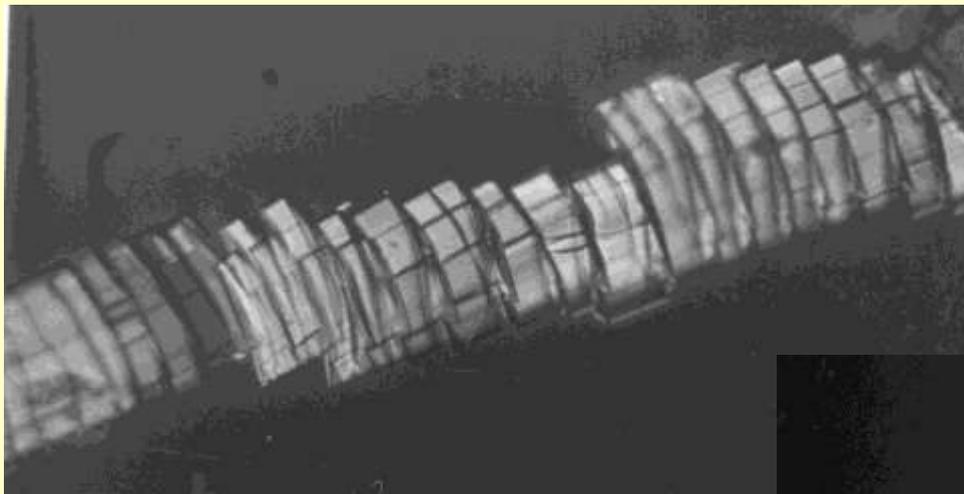


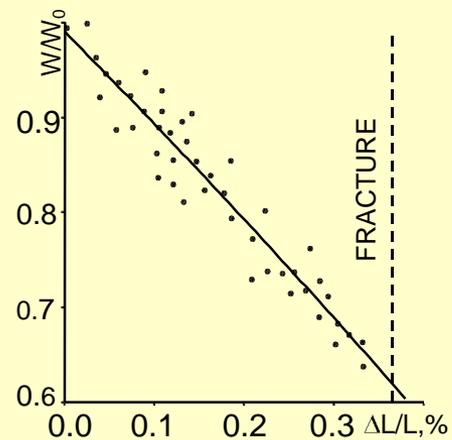
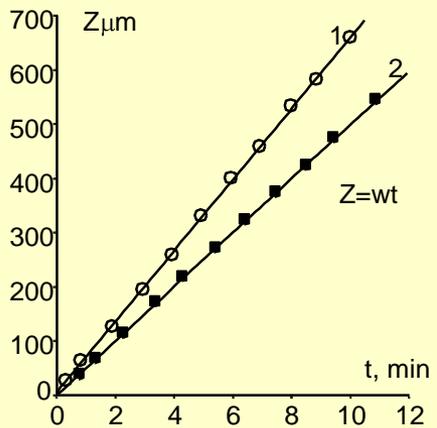
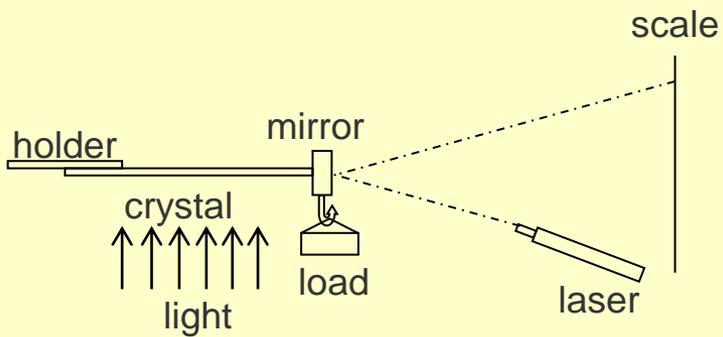
- Внешнесферные ионы:
Cl⁻, Br⁻, (NO₃)⁻, (SiF₆)²⁻, (C₂O₄)²⁻;
- Водородные связи:
NH...O, NH...Cl⁻, NH...Br⁻, NH...I⁻, NH...F⁻

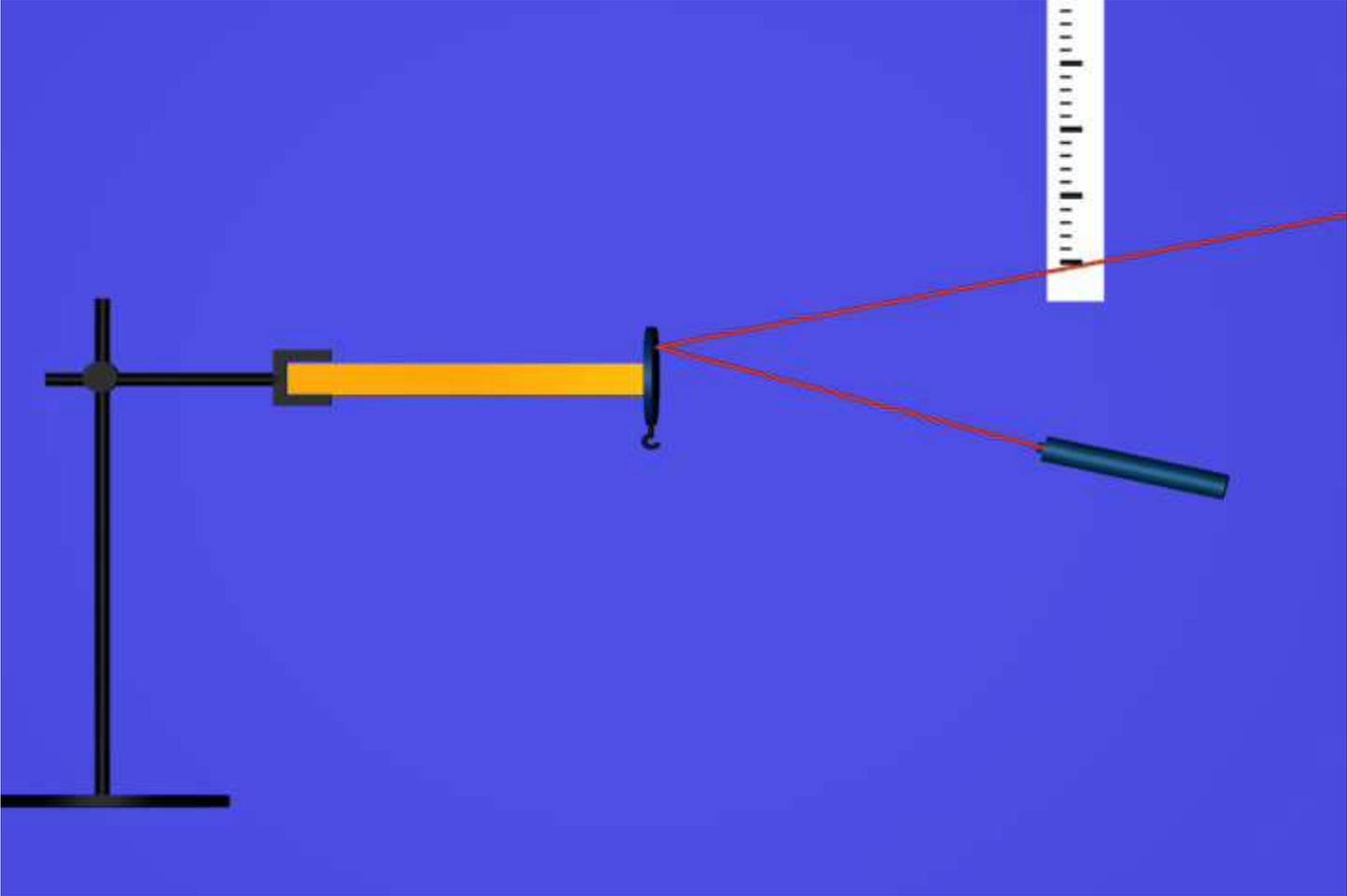
«Свободное пространство» вокруг нитро-лиганда
в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY}$



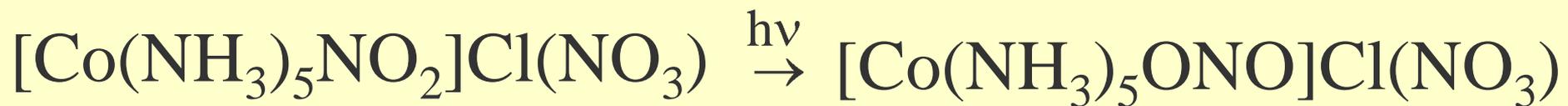
Связевая изомеризация в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$







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



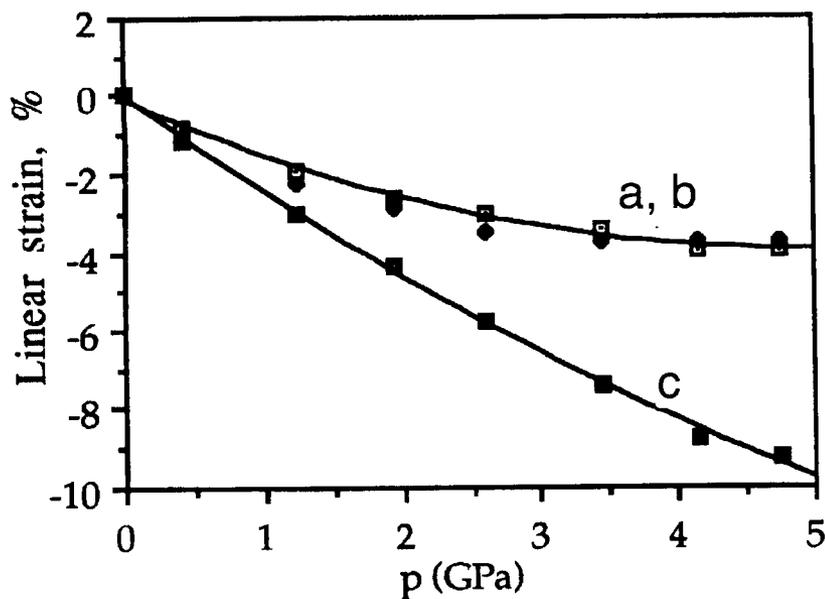
- Сдвиги колебательных полос

- 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

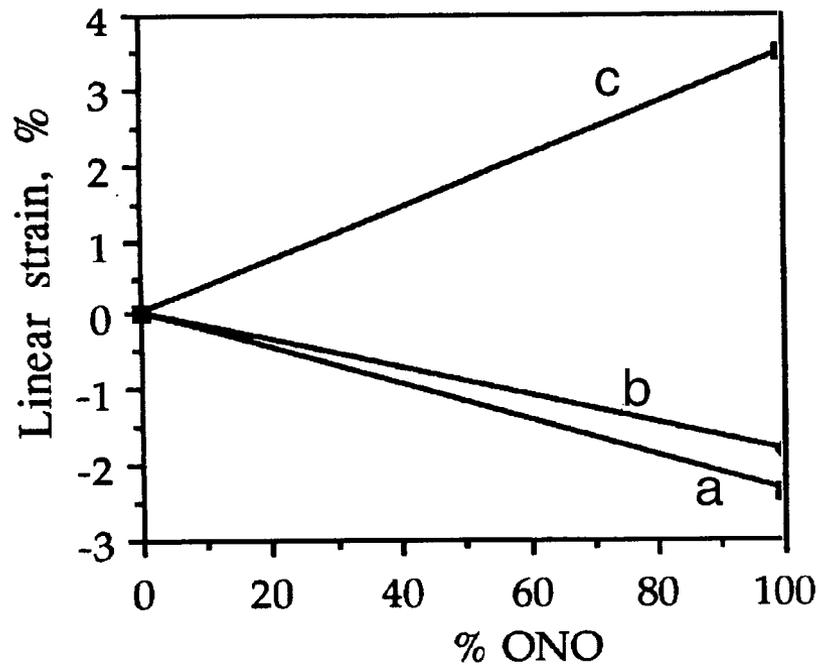
	XY				
	2Cl ⁻	2Br ⁻	2I ⁻ (в Pnma)	Cl ⁻ (NO ₃) ⁻	2(NO ₃) ⁻
$\Delta a/a(\%)$	+0.13(4)	+0.94(7)	≈0.0	-2.34(5)	-1.47(8)
$\Delta b/b(\%)$	+2.0(1)	+1.37(5)	-1.2(1)	-1.8(1)	-1.47(8)
$\Delta c/c(\%)$	-3.42(5)	-3.47(5)	-0.92(8)	+3.51(7)	+2.56(5)
$\Delta\beta(^{\circ})$	-4.78(2)	-4.52(3)	-	-	-
$\Delta V/V(\%)$	-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)

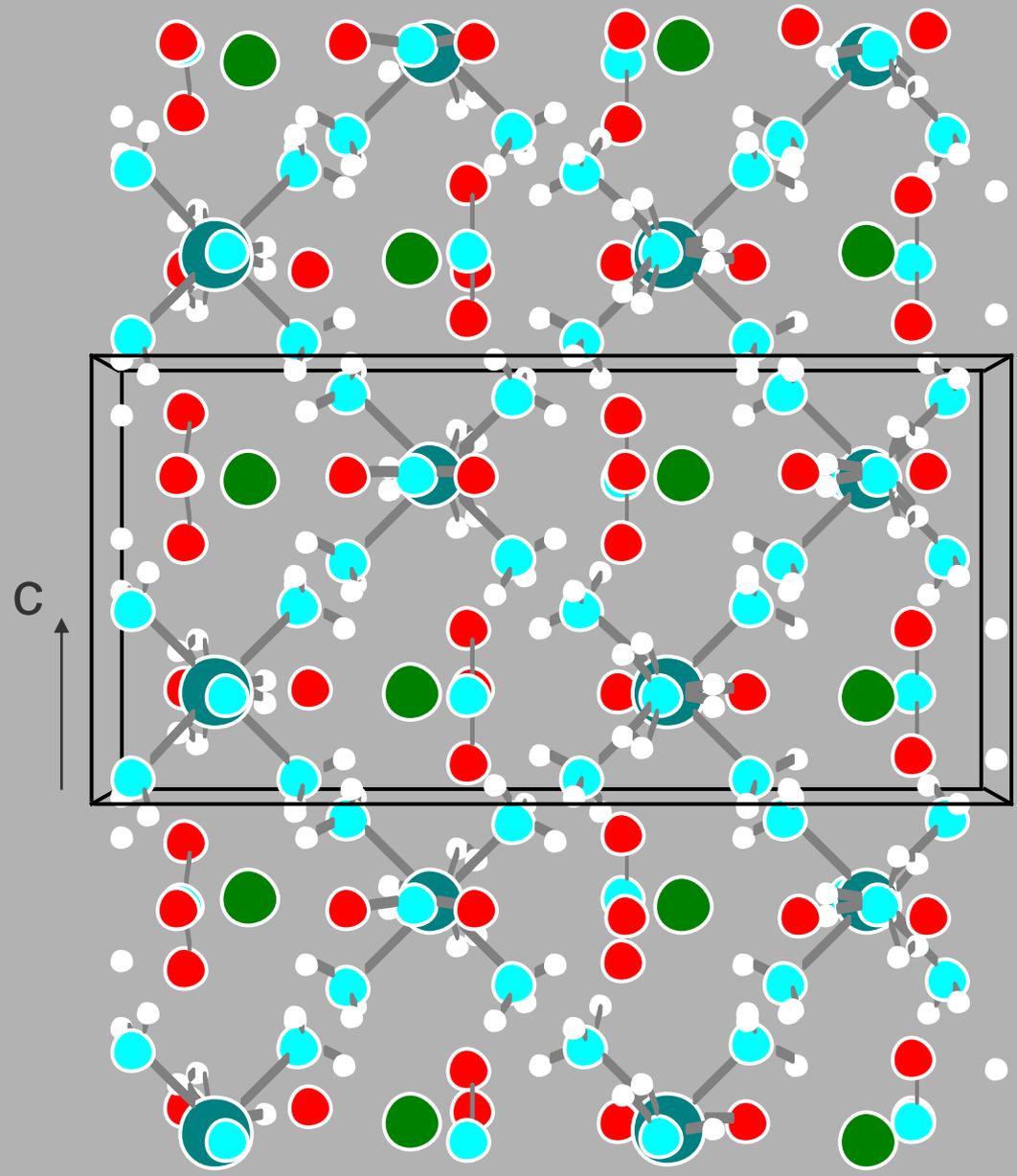
Lattice strain in $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3)$



Гидростатическое давление

Нитро - нитрито связевая
фотоизомеризация





Реакционная способность твердых веществ:

- Происходит ли реакция вообще?
- Каковы продукты реакции?

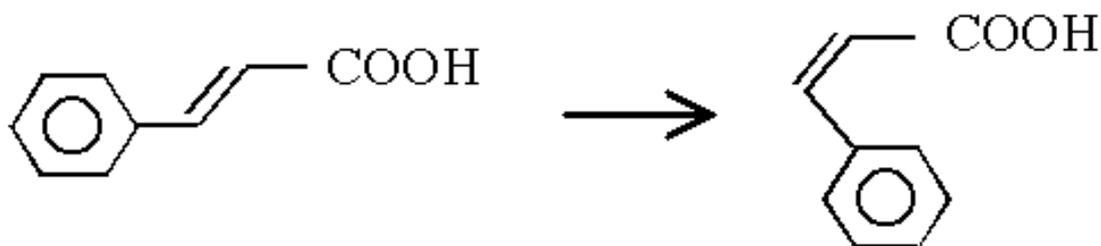
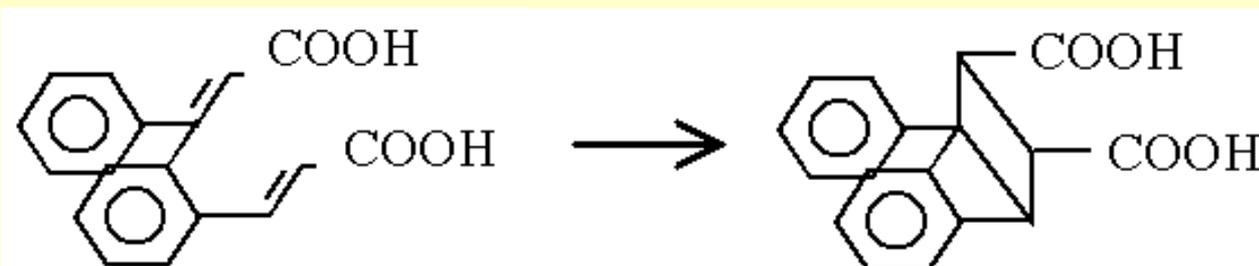
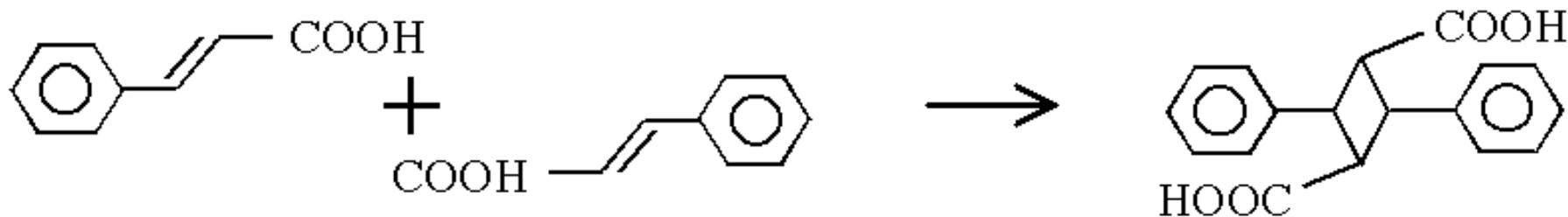
Химический состав,
Молекулярная структура,
Кристаллическая структура,
Размер и форма частиц

- 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?

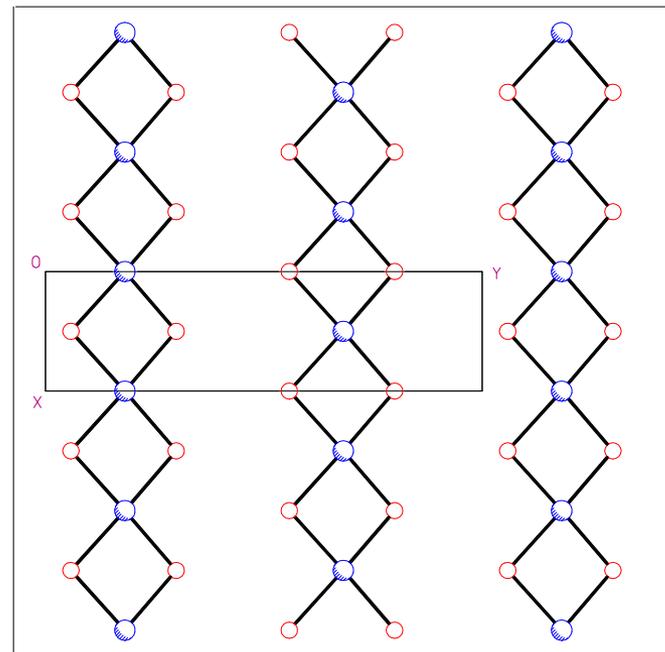
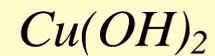
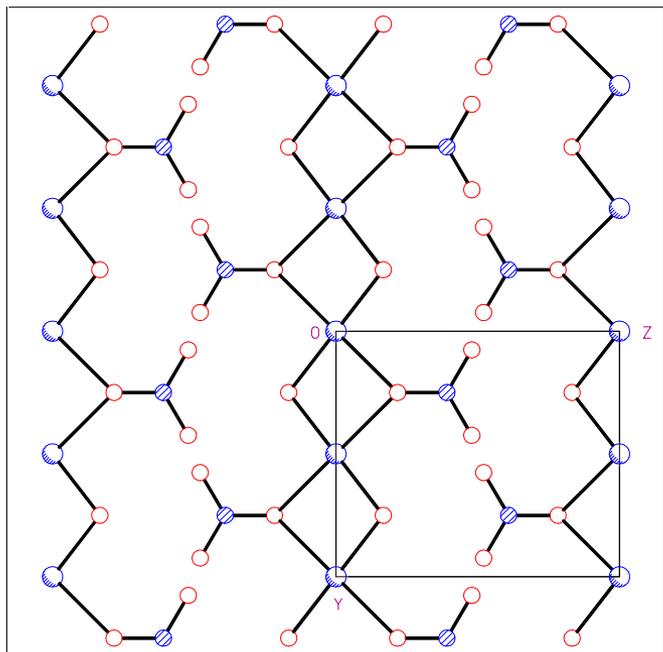
Химический состав,
Молекулярная структура,
Кристаллическая структура,
Размер и форма частиц

- 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?

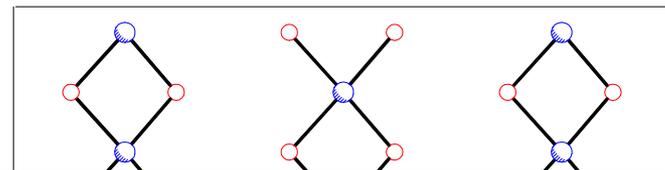
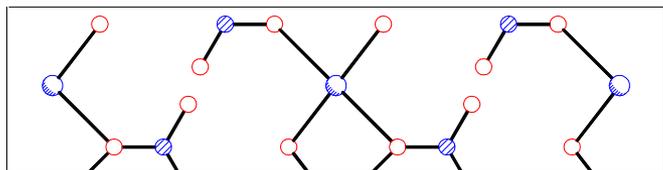
• Каковы продукты реакции?

Кристаллическая структура

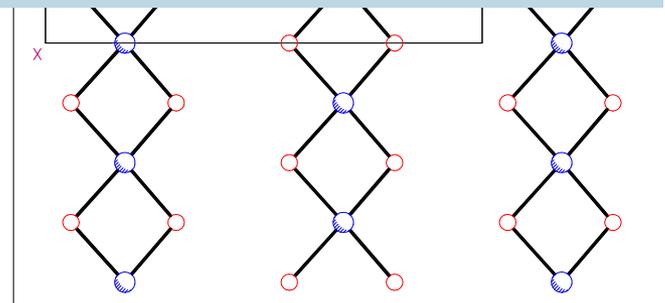
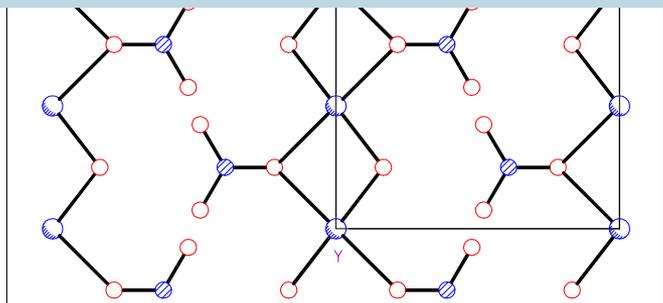


• Каковы продукты реакции?

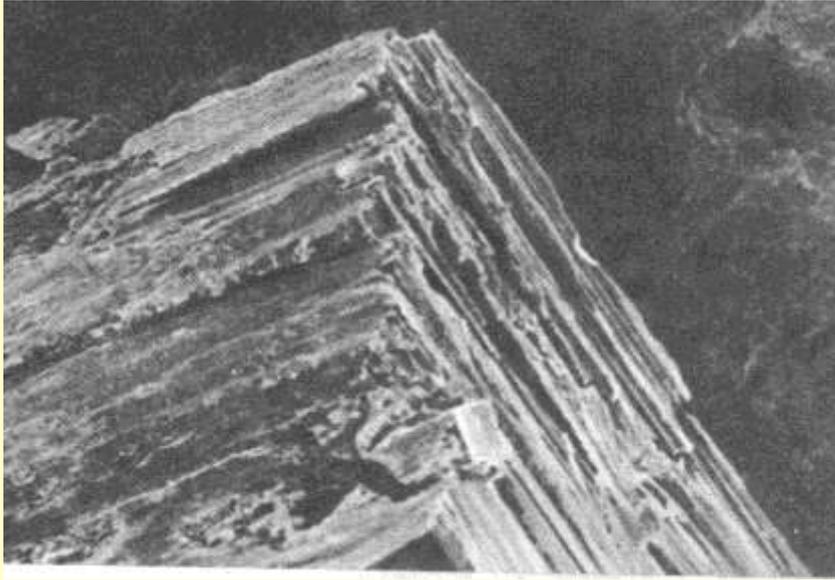
Существование / отсутствие сходства между кристаллическими структурами реагента и продукта



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

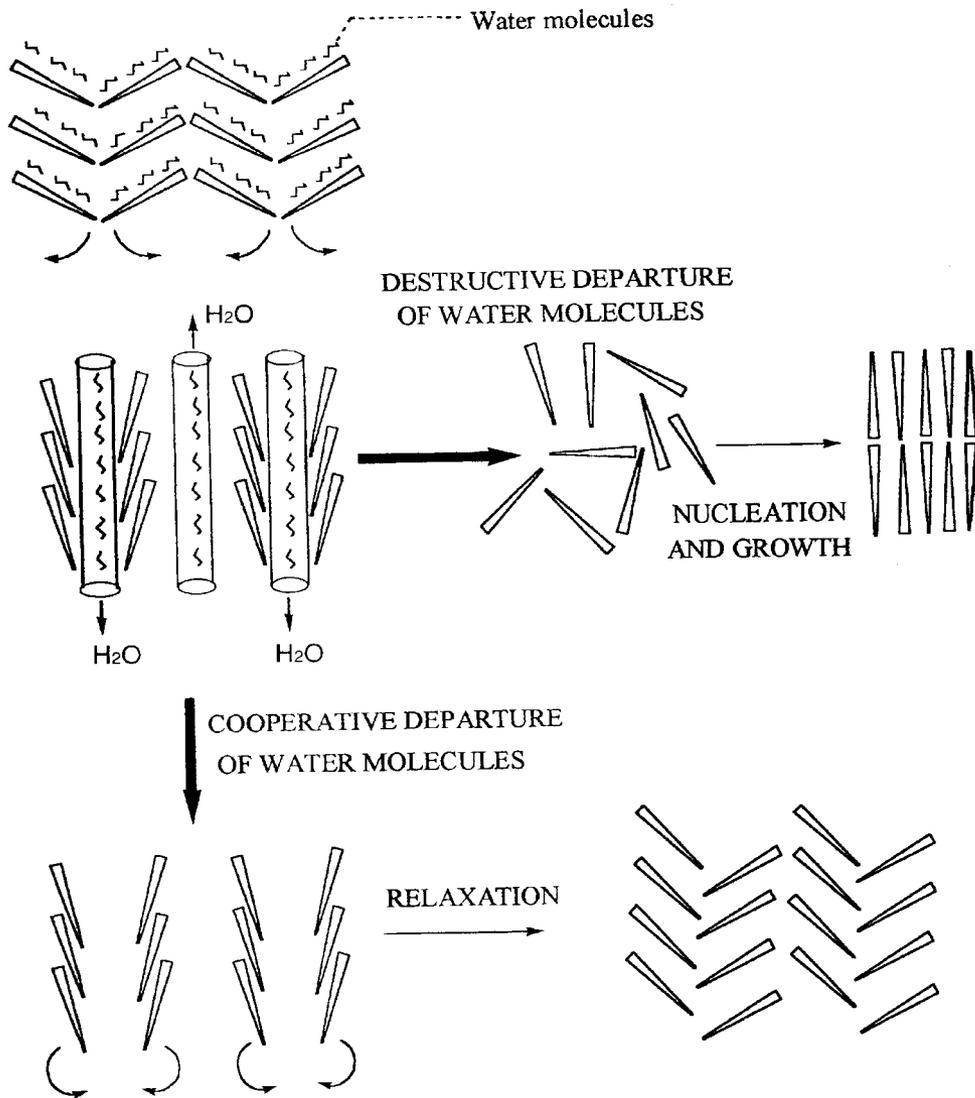
- одна и та же модификация одного и того же соединения, но

- 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 α -лактозе

Эксипиент для са. 2000 фармацевтических продуктов

Три кристаллические формы: моногидрат и две безводные формы (α_S и α_H)

α_H : получают нагреванием моногидрата при 120°C в течение 2-3 часов;

гигроскопична (обратимая дегидратация)

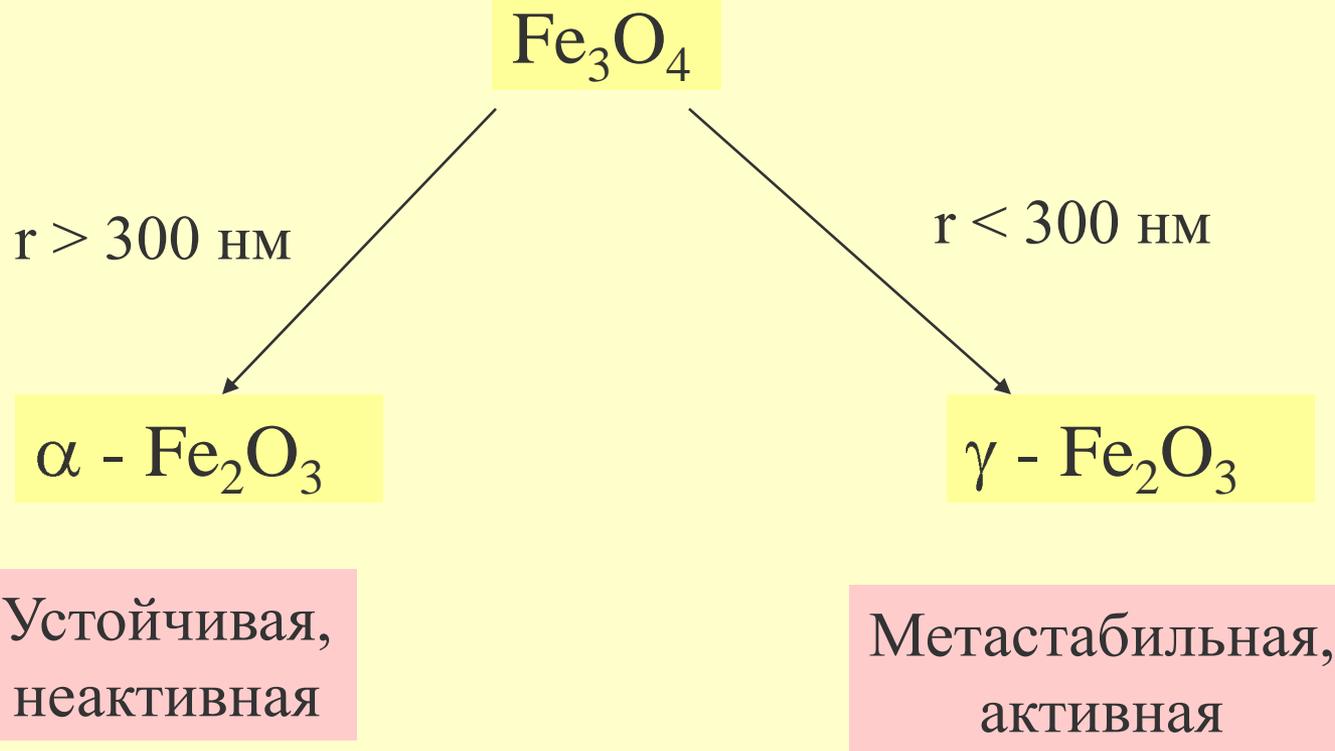
Дегидратация, дающая α_H – топотаксиальная реакция

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

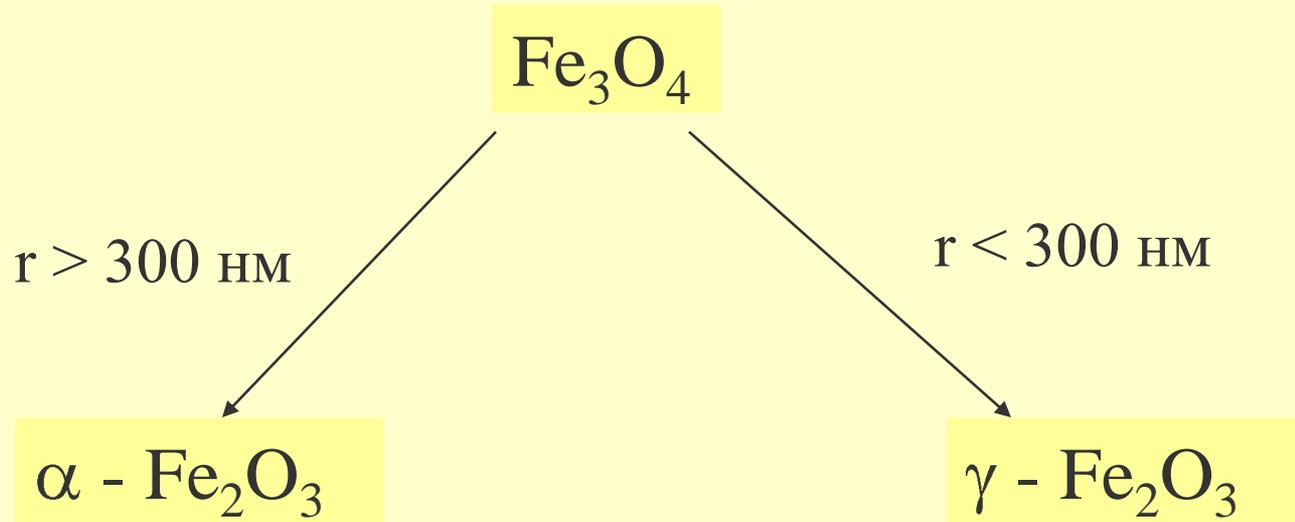
Устойчивая форма (необратимая дегидратация)

Дегидратация, дающая α_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 Fe_3O_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 Fe_3O_4

Разные структуры – разные свойства

	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
цвет	коричневый	кирпичный
магнитные свойства	Ферро-магнетик	Пара-магнетик
Катализ разложения H_2O_2	Очень сильный	Очень слабый
Влияние на рост <i>Lepisepticum bacteria</i>	Очень сильное	отсутствует
Влияние на продолжительность жизни <i>pneumococcs</i> (Dubos-Baudisch test)	Сильно возрастает	отсутствует

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

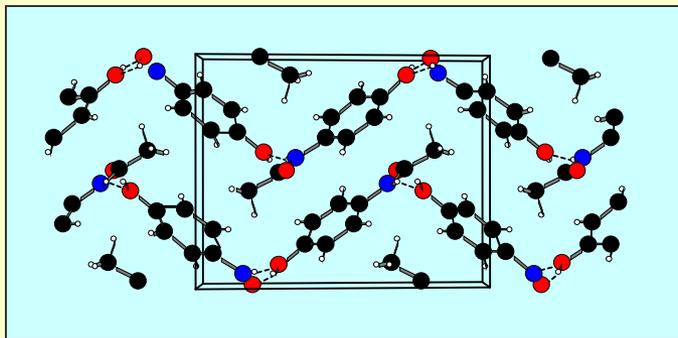
Разные структуры – разные свойства

Особое значение – для фармации

Примеры (продолжение):

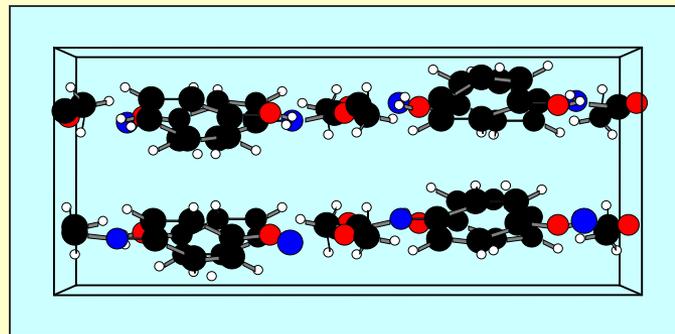
Парацетамол

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?

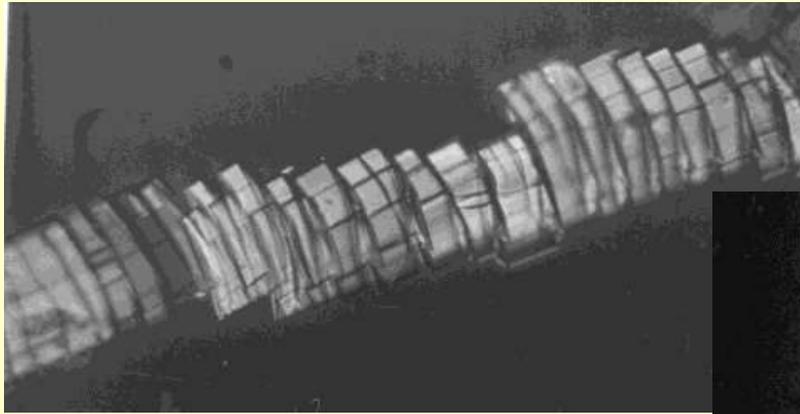
Химический состав,
Молекулярная структура,
Кристаллическая структура,
Размер и форма частиц

- 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:

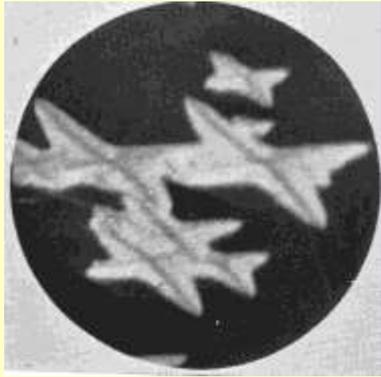
- Происходит ли реакция вообще?
- Каковы продукты реакции?

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?

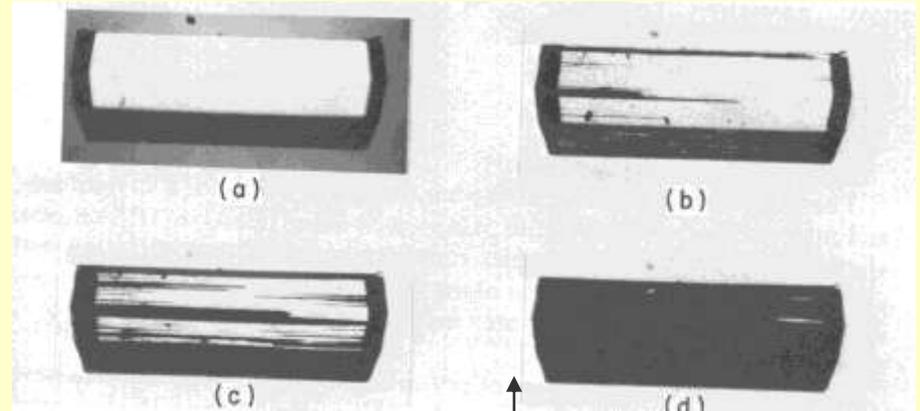
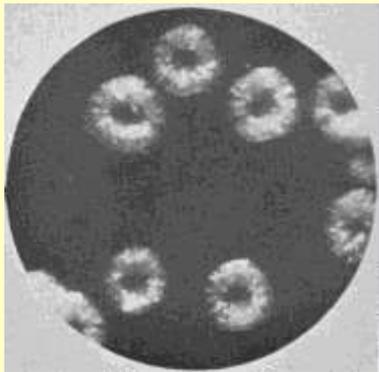
Каково пространственное развитие реакции?



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

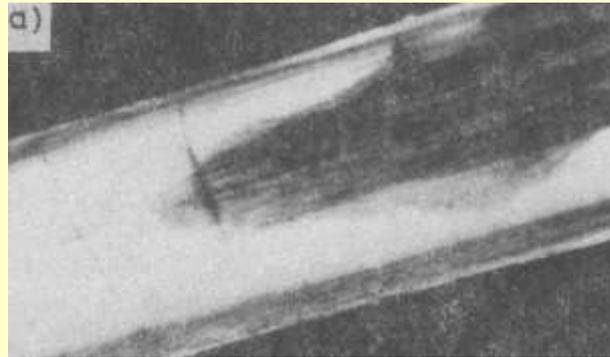
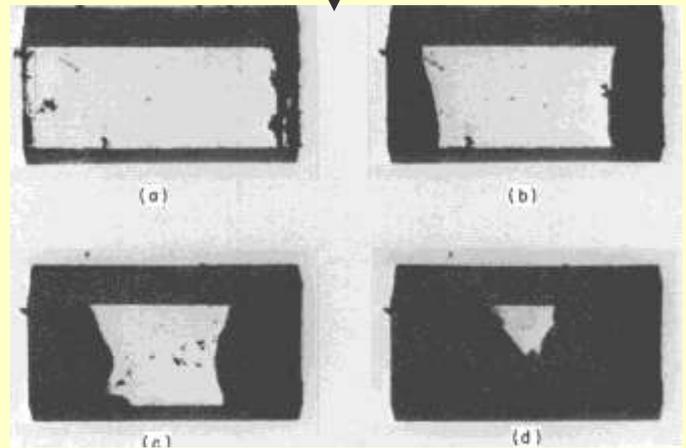


$\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$
in H_2O

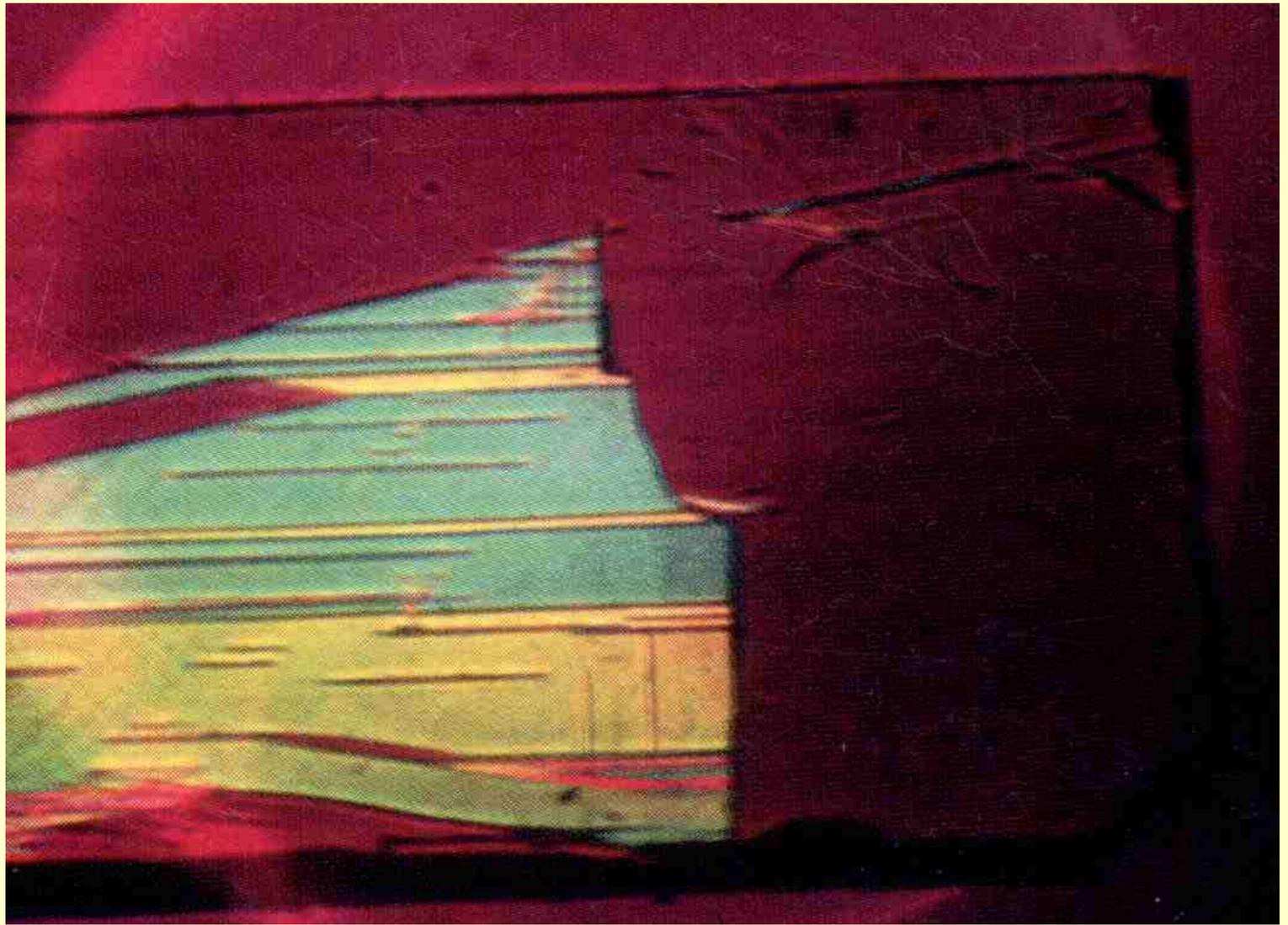


thymine hydrate

cytosine hydrate



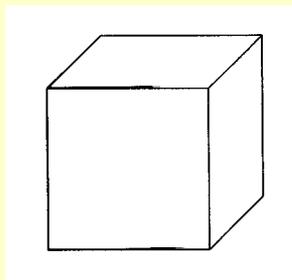
CoPy_2Cl_2



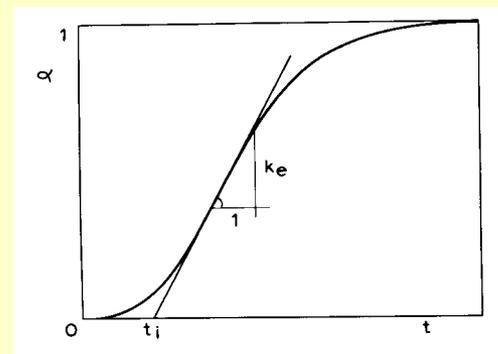
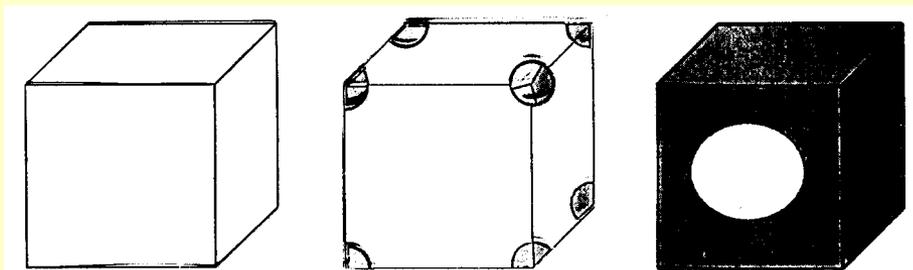
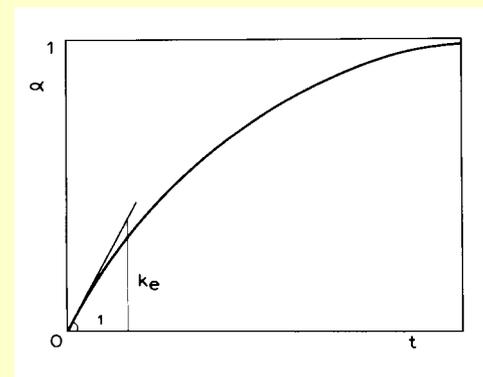
Описание кинетики должно учитывать пространственное развитие реакции



Реакция во всем объеме



S – поверхность,
на которой идет реакция



Постоянно изменяется размер реакционной зоны

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

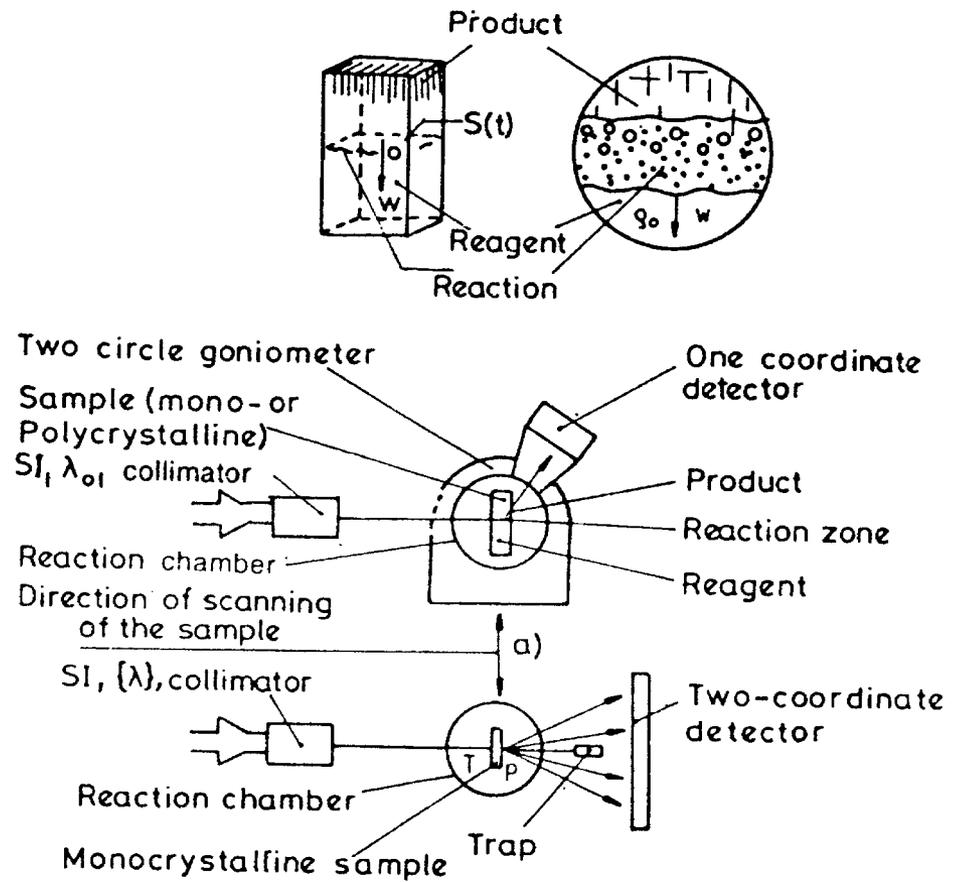
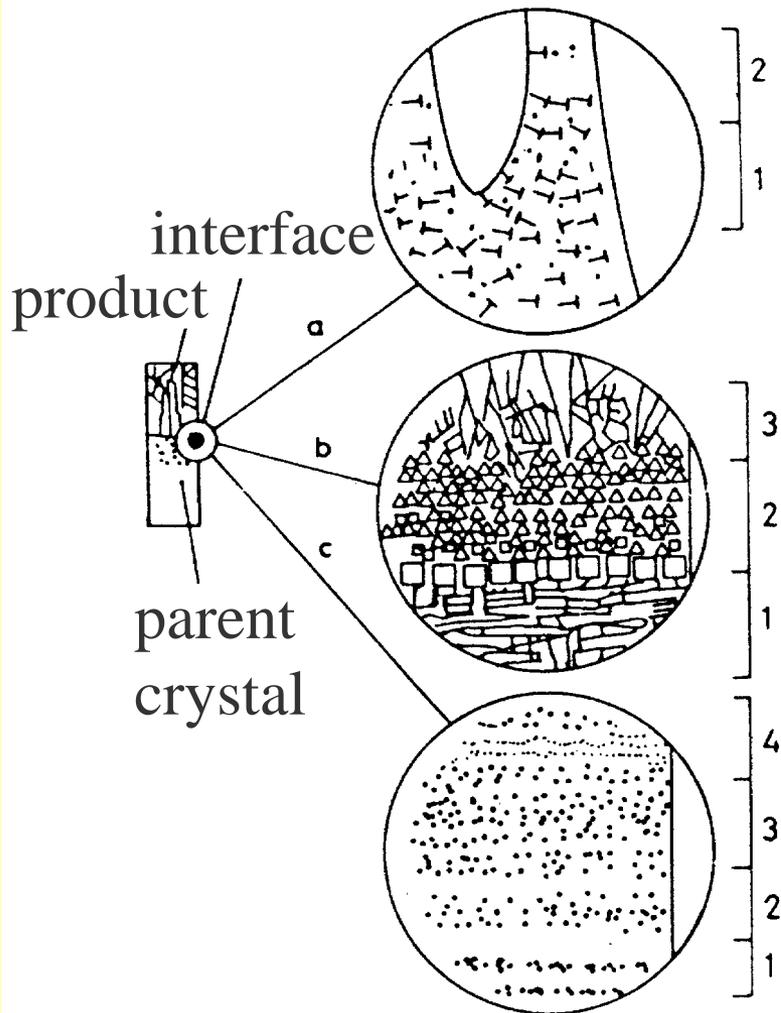
α – степень
превращения

Проблемы нахождения констант скорости и энергий активации

Главные проблемы нахождения констант скорости:

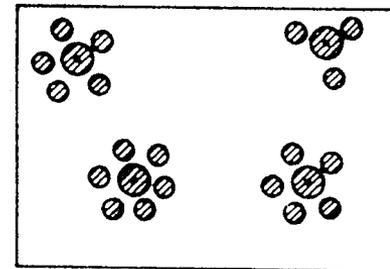
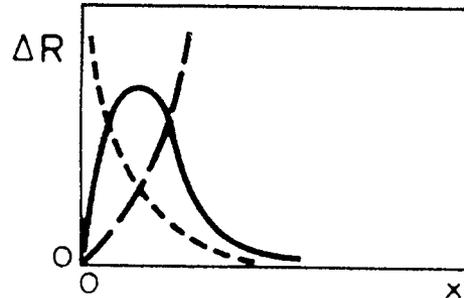
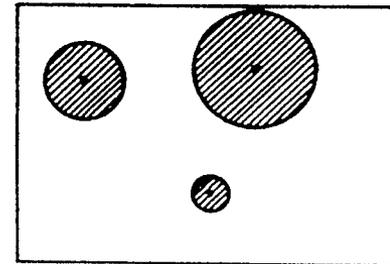
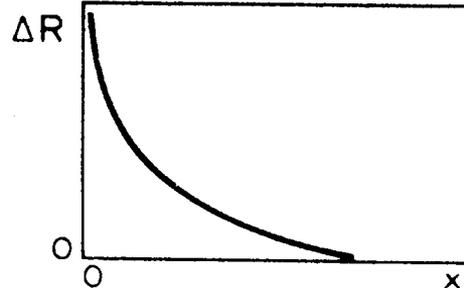
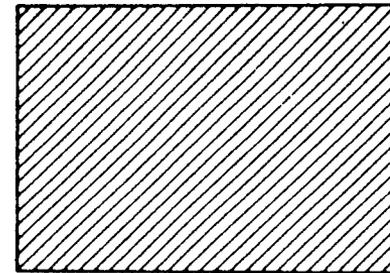
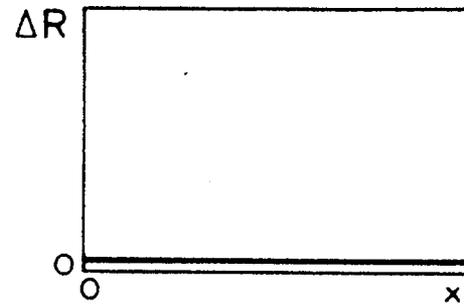
- Реакции часто гетерогенны, они начинаются на «активных центрах» (локализация) и продолжаются вблизи них (автолокализация).
Как следствие, скорость реакции следует нормировать на размер области, где идет реакция
- Реакционная зона диффузна, ее размер изменяется по ходу реакции
(interface → interphase)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

Interface → interphase



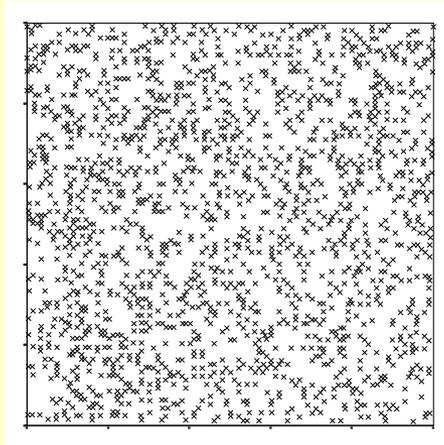
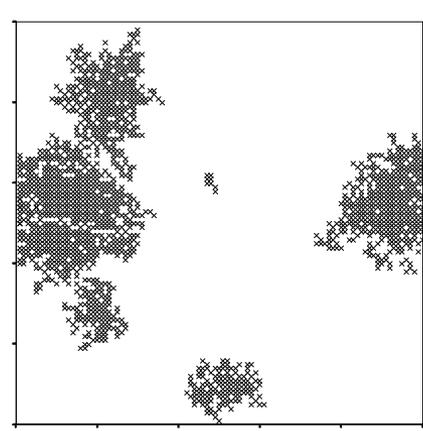
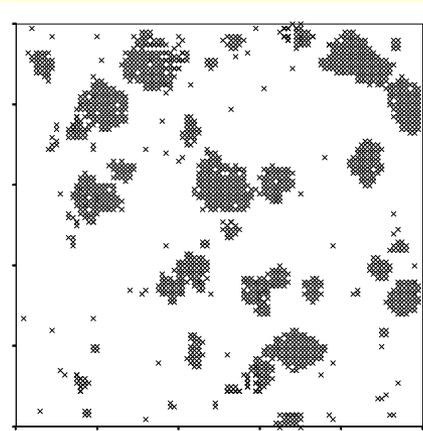
Локализация и автолокализация твердофазных реакций

Положительная / отрицательная обратная связь

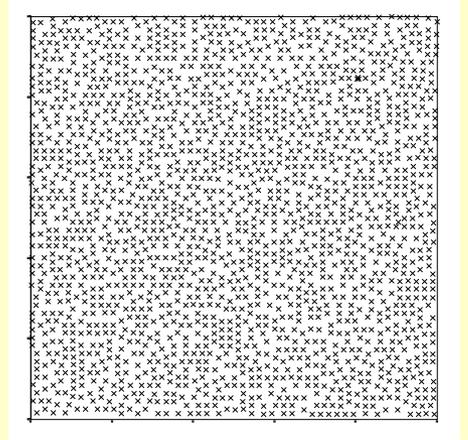


Локализация и автолокализация твердофазных реакций

Положительная / отрицательная обратная связь



Нет обратной связи



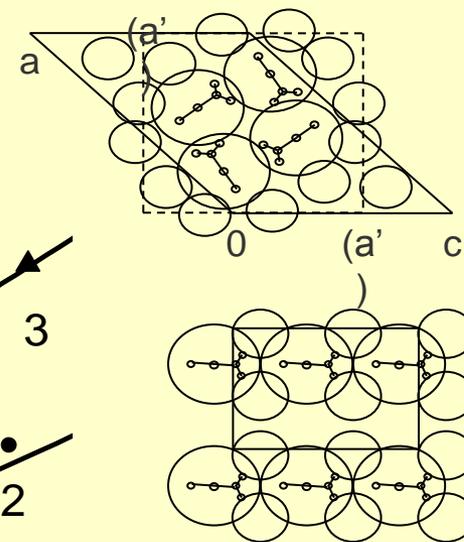
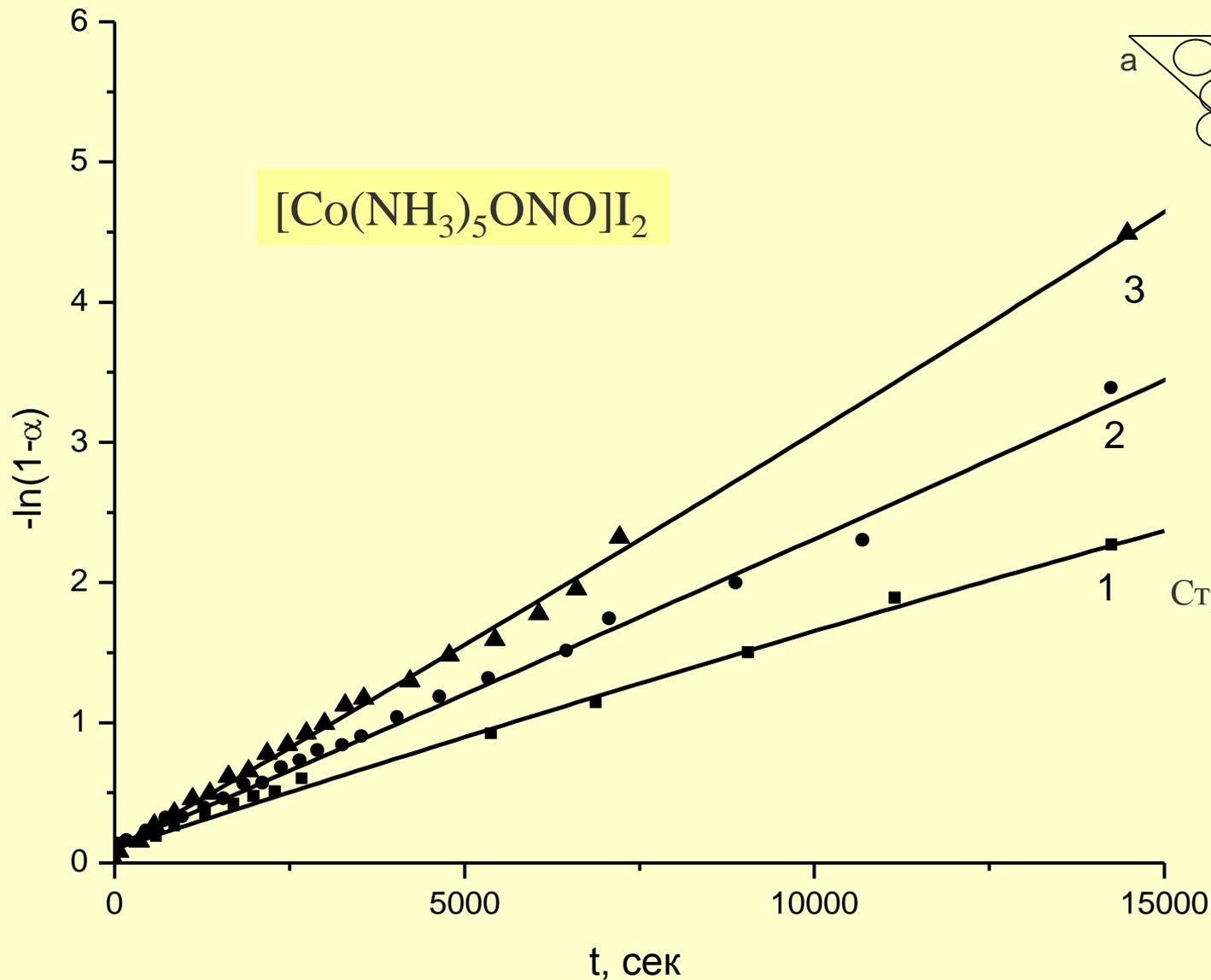
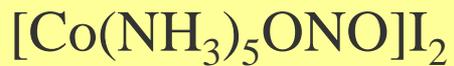
Отрицательная
обратная связь

Положительная обратная связь

Кинетика твердофазных реакций

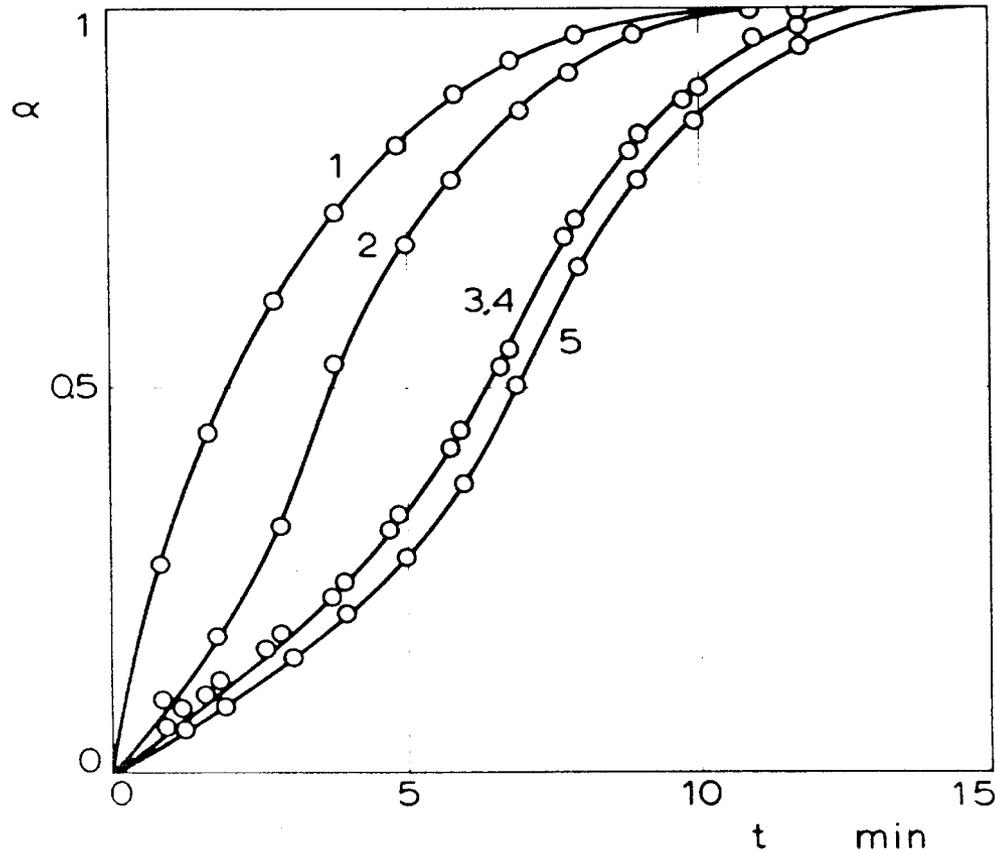
- Разные скорости реакции в разных полиморфах
- Разные скорости реакции в разных образцах (один и тот же полиморф):
 - биографические эффекты
 - размерные эффекты
 - влияние формы кристалла
- Проблемы нахождения констант скорости и энергии активации
- Необычное влияние температуры и давления
- Влияние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

Изомеризация в разных полиморфах



1 Структура неизвестна

Влияние старения



1 - свежеприготовленный

2 - хранился 1 день

3 - хранился 4 дня

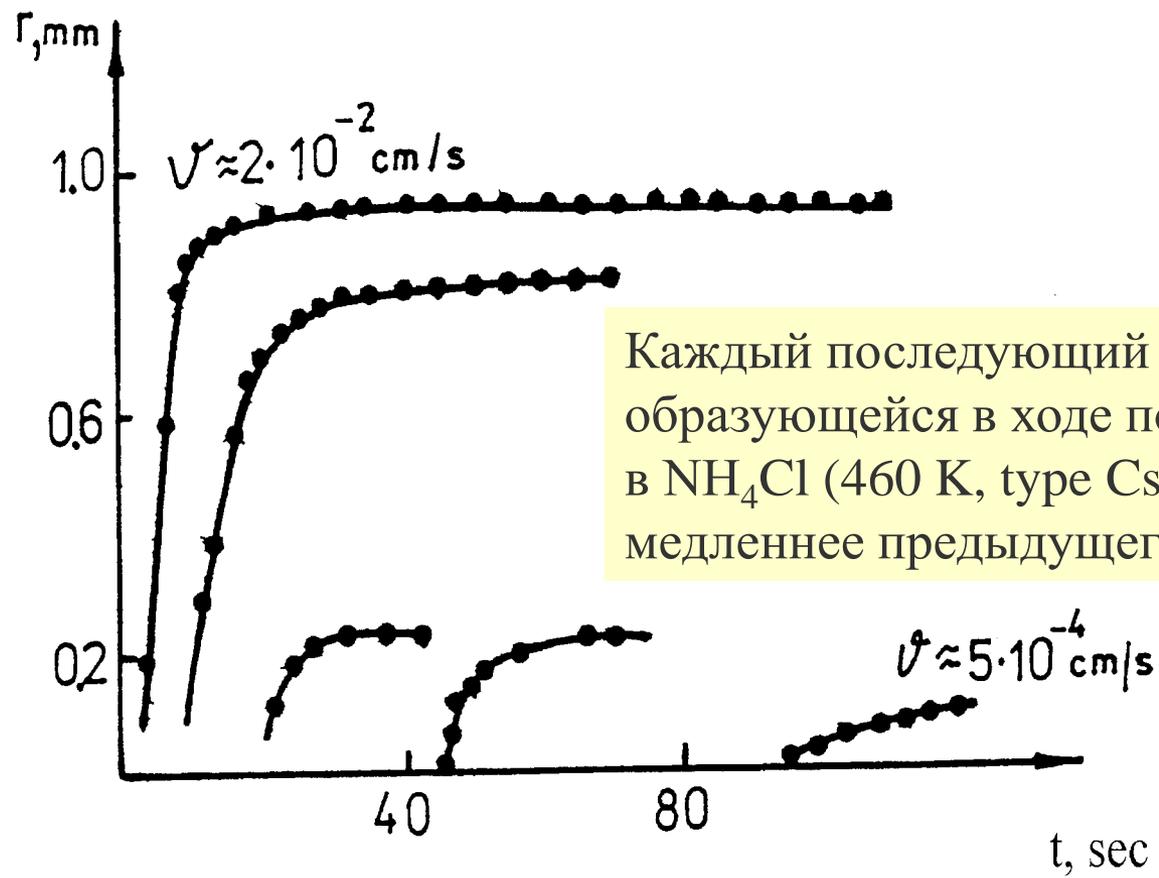
4 - хранился 10 дней

5 - хранился 30 дней

Химический состав и структура не изменяются. Изменяется концентрация дислокаций.

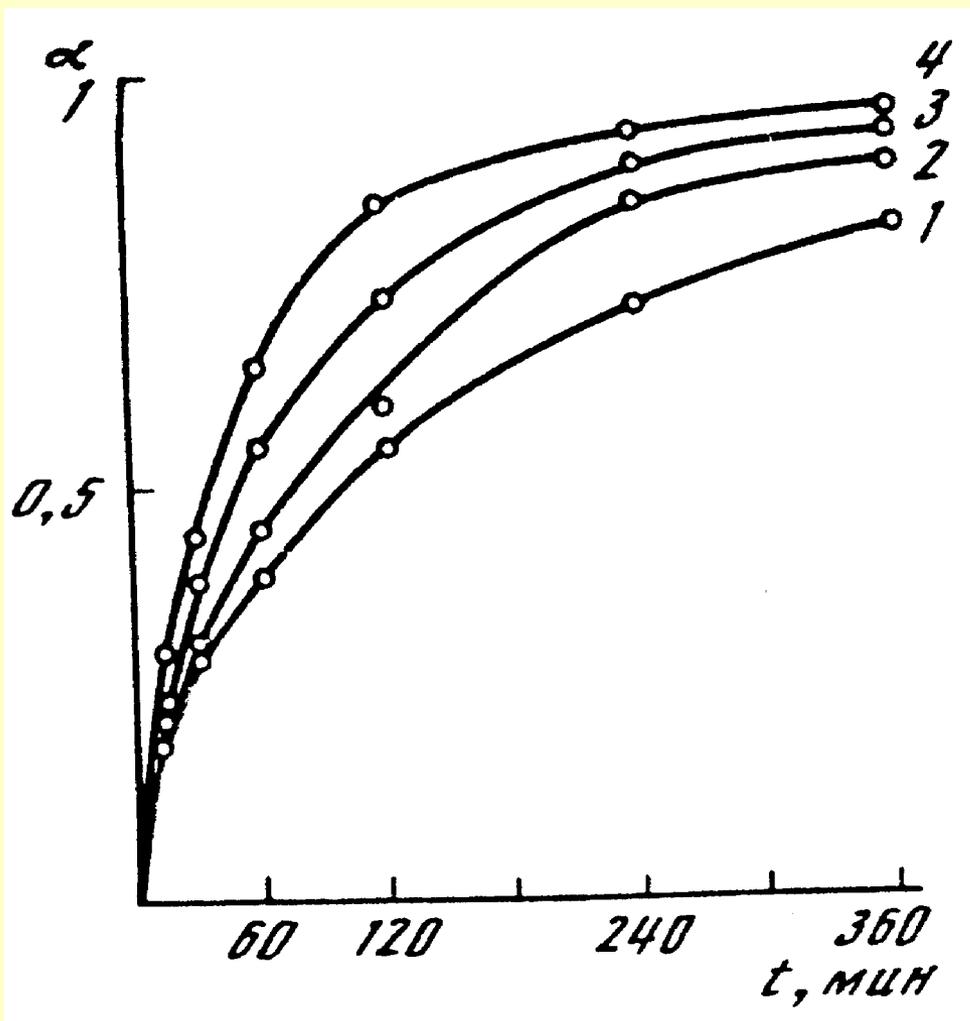
Термическое разложение PbC_2O_4

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



Каждый последующий зародыш новой фазы, образующейся в ходе полиморфного превращения в NH_4Cl (460 К, type CsCl \rightarrow type NaCl), растёт медленнее предыдущего

Размерный эффект

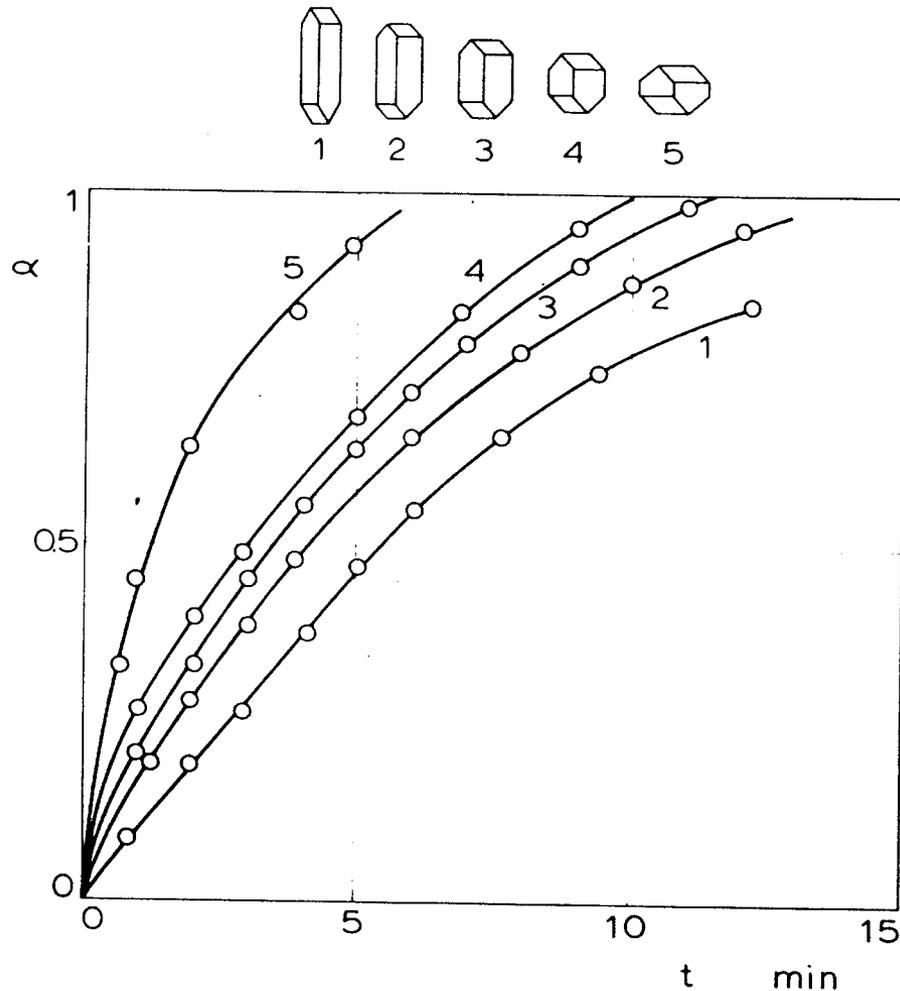


- 4 - > 20 мкм
- 3 - 10-20 мкм
- 2 - 1-10 мкм
- 1 - < 1 мкм

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

Интеркаляция LiCl в Al(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°C

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

Влияние формы кристалла

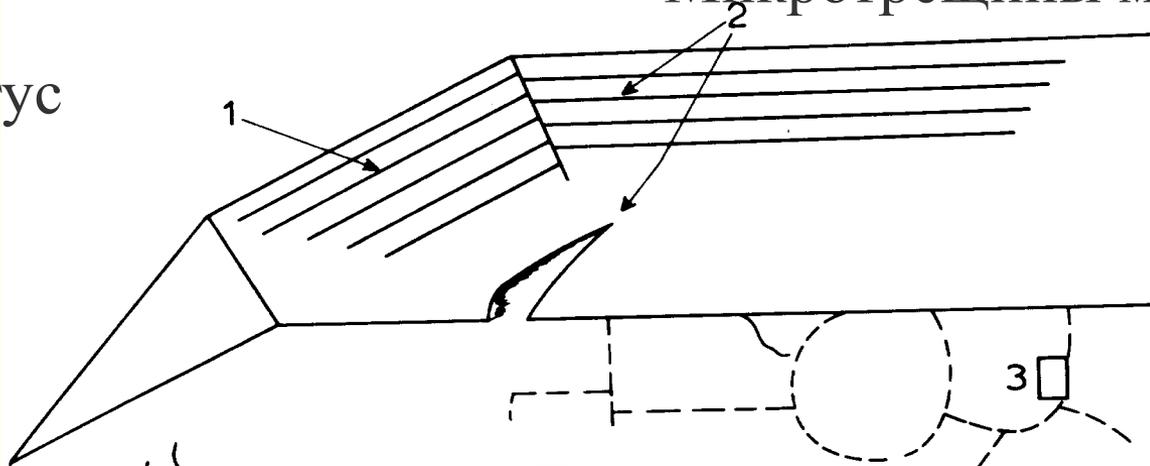
Размерные эффекты

Влияние дефектов

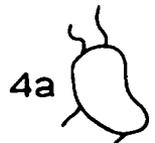
```
graph TD; A[Влияние биографии (старение, допирование, предварительная химическая или механическая обработка, предварительное облучение)] --> D[Влияние дефектов]; B[Влияние формы кристалла] --> D; C[Размерные эффекты] --> D;
```

Микротрещины и фигуры роста

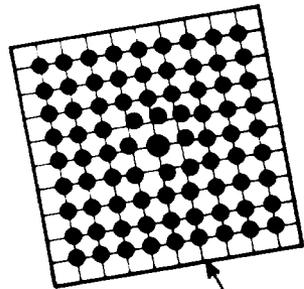
Габитус



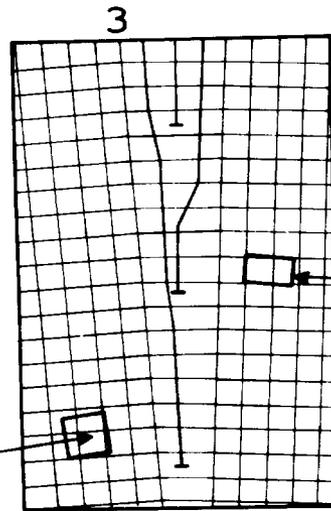
Дислокации



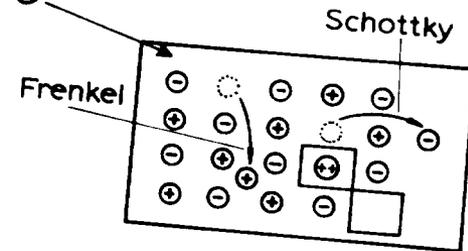
Гетерогенные примеси



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	////		////	////		////

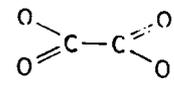
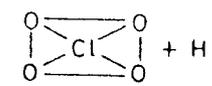
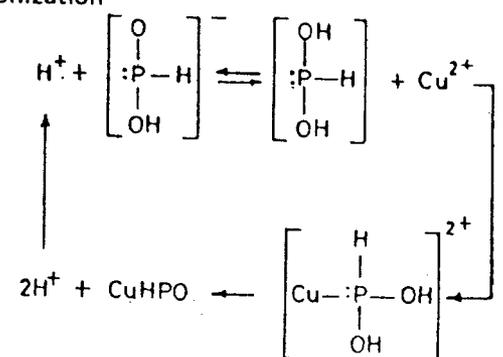
Дефекты в твердых телах

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

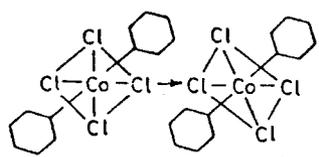
Defects	Reaction	Mechanism of influence
[Ag ⁱ]	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{t} 2\text{Ag} + 2\text{CO}_2$	 <p>Distance from C-C bond to Ag_i⁺ = 2.05 Å to Ag⁺ = 2.55 Å, as a result probability of charge transfer channeling from C-C to silver ion increased</p>
[H ⁱ]	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$  $1/2\text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_2 + 1/2\text{O}_2$	 + H <p>Decrease of stability of ClO₄ as a result of protonization</p>
[H ⁺]	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \rightarrow \text{Cu}^+$ $1/2\text{P}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}$	 <p>Decrease of stability of anion as a result of protonization</p>
[ClO ₃]	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$	$\text{ClO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HClO}_3$ $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $\text{ClO}_2 + \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ Regeneration of the proton acceptor

Примеры (продолжение)

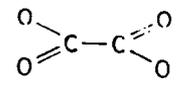
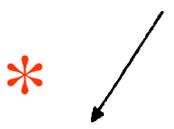
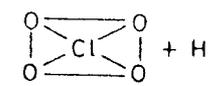
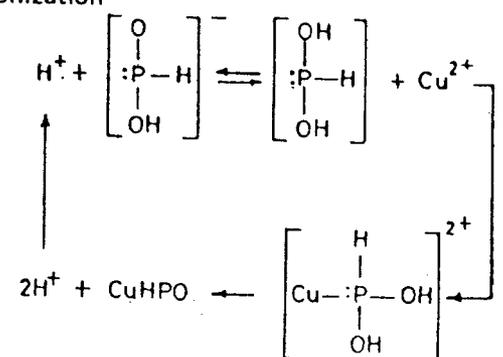
Defects	Reaction	Mechanism of influence
$[V_a^+]$	$AlH_3 \xrightarrow{h\nu} Al + 3/2 H_2$	$e^- + V_H^o \rightarrow F$ Trap of electron from conductivity band - first step of metallic nuclei formation Doping by Zn^{2+} , Mg^{2+} accelerated decomposition
Clusters of defects	$2Cu + 1/2O_2 \rightarrow Cu_2O$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

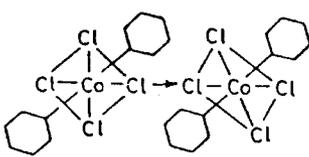
Непрямое влияние дефектов

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 NH_3 and 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 Cu^{2+} , Pb^{2+} or 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 Hg^{2+} , Zn^{2+} . Velocity of nucleation increases
[⊥]	$\beta\text{-NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \alpha\text{-NH}_4\text{Cl}$	Doping by 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 _i ⁺]	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{t} 2\text{Ag} + 2\text{CO}_2$	 <p>Distance from C-C bond to Ag_i⁺ = 2.05 Å to Ag⁺ = 2.55 Å, as a result probability of charge transfer channeling from C-C to silver ion increased</p>
[H ⁺]	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$  $1/2\text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_2 + 1/2\text{O}_2$	 + H <p>Decrease of stability of ClO₄ as a result of protonization</p>
[H ⁺]	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \rightarrow \text{Cu}^+$ $1/2\text{P}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}$	 <p>Decrease of stability of anion as a result of protonization</p>
[ClO ₃ ⁻]	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$	$\text{ClO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HClO}_3$ $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $\text{ClO}_2 + \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ 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 NH_3 and 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 _{Ag}]	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{CO}_2$	Interaction : $\text{Ag}_i^+ + \text{V}_{\text{Ag}} = \text{Ag}^+$ Doping by Cu^{2+} , Pb^{2+} or Cd^{2+} . As a result the velocity of nucleation decreases
[V _H]	$\text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + 3/2\text{H}_2$	Doping by Hg^{2+} , Zn^{2+} . Velocity of nucleation increases
[⊥]	$\beta\text{-NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \alpha\text{-NH}_4\text{Cl}$	Doping by 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 NH_4ClO_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. 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?

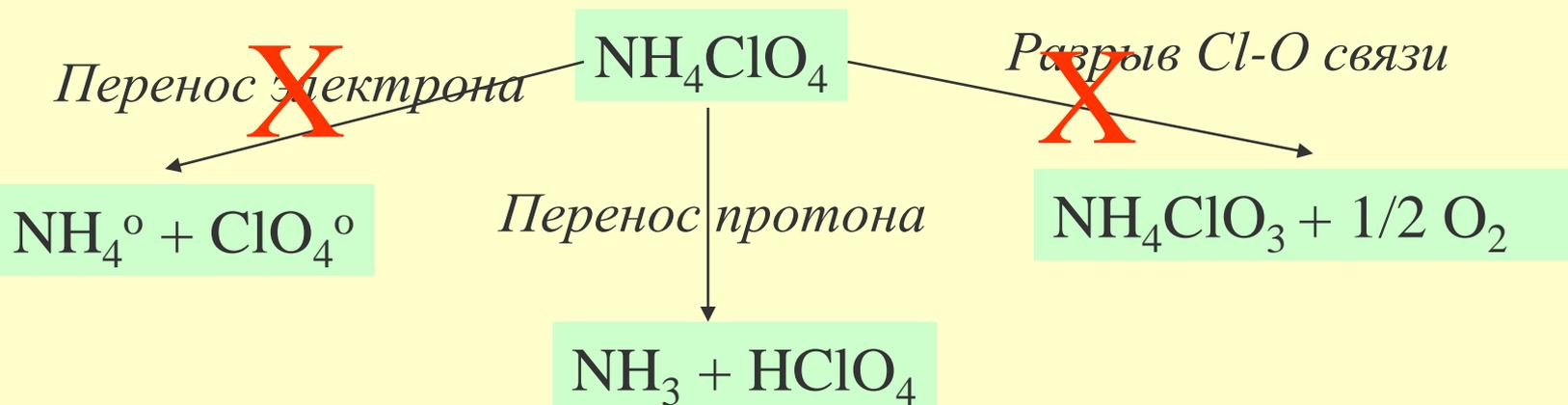
стабилизация

- 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?

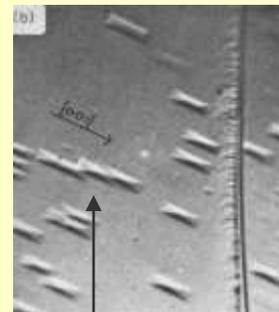
- Как можно влиять на реакцию?

Локализация и автолокализация термического разложения перхлората аммония

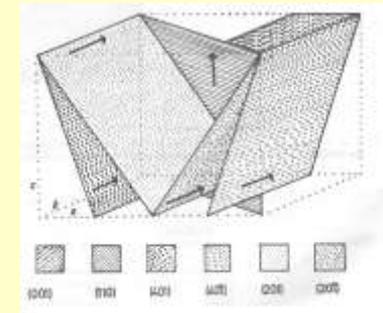
- Термическое разложение начинается на дислокациях.
- Во время разложения наблюдаются сигарообразные “зародыши”, вытянутые вдоль одного кристаллографического направления. Эти “зародыши” состоят из многих пузырьков и прекращают расти, достигнув определенного размера.
- Вблизи растущих “зародышей” образуются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



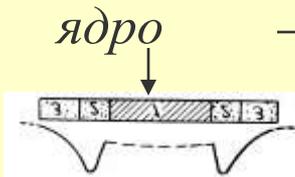
Несколько ядер



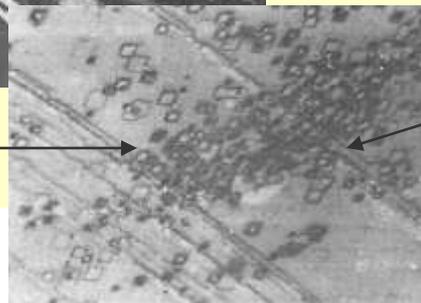
Ямки травления



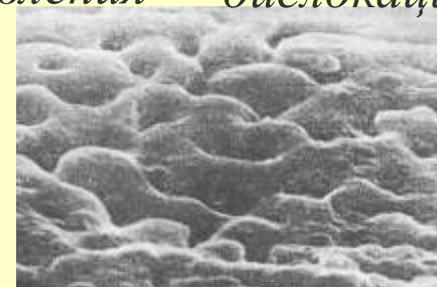
Плоскости скольжения дислокаций



ядро

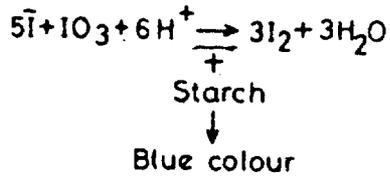
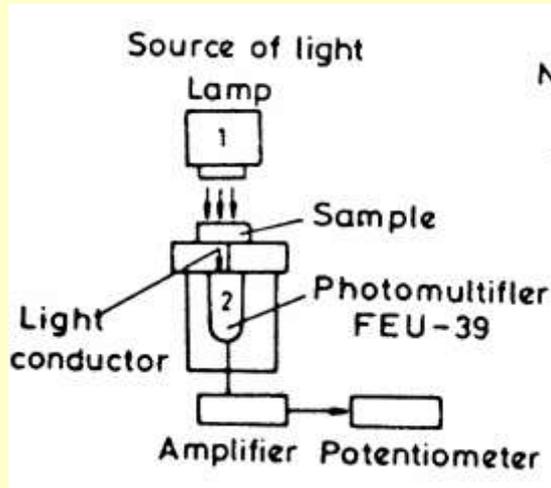


Распределение напряжений вблизи ядра



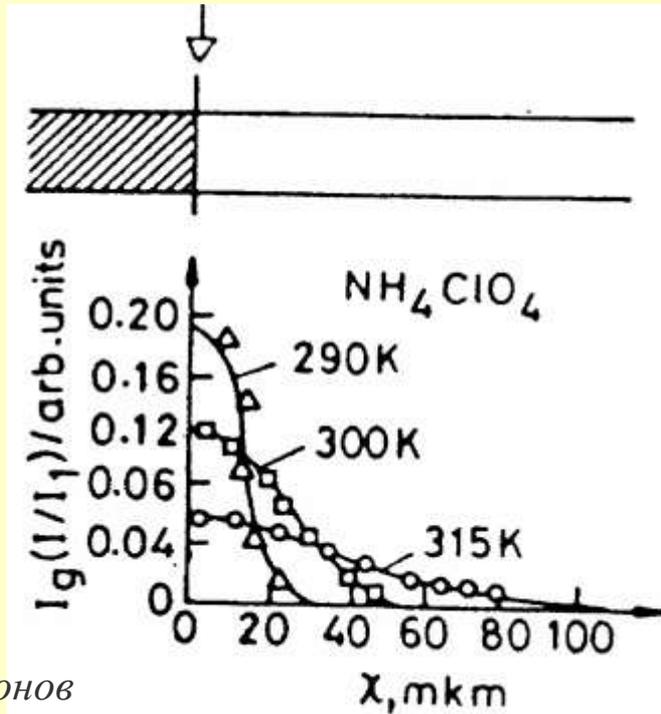
Поверхность разложившегося кристалла

Распределение протонов вблизи зародыша

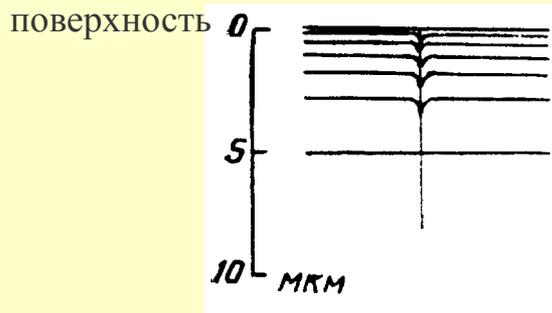


Прямые измерения концентрации протонов

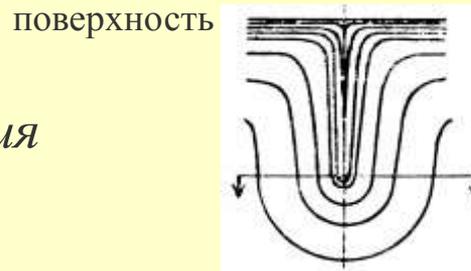
Граница раздела



Инжекция протонов в соседние области кристалла



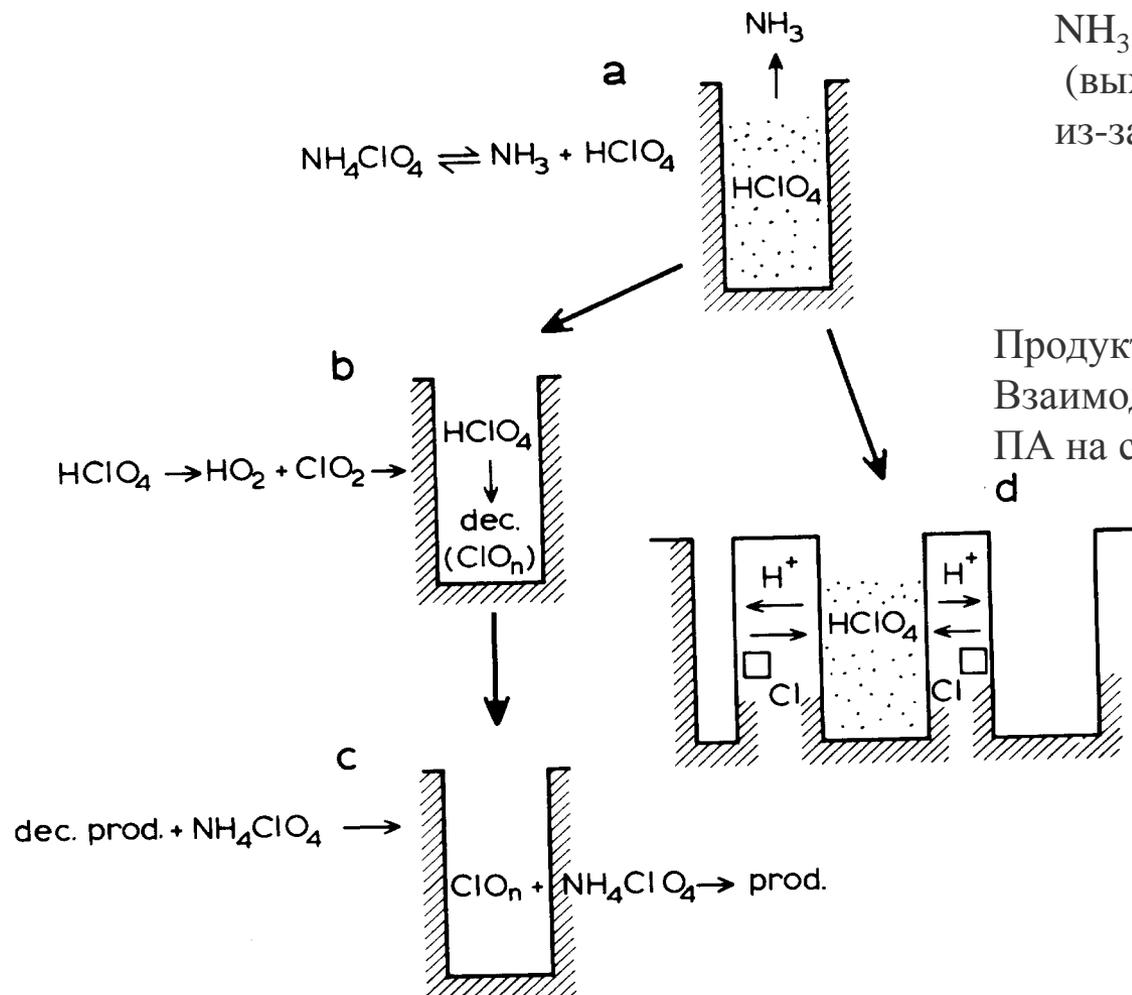
сублимация



Термическое разложение

Распределение $HClO_4$ вокруг выделенного участка кристалла NH_4ClO_4

Схематичное представление локализации и автолокализации термического разложения перхлората аммония

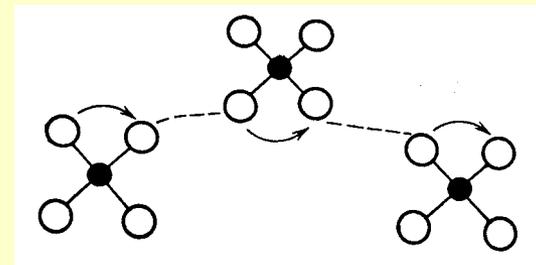


NH_3 и HClO_4 разделяются в поре (выход дислокации) из-за разных коэффициентов диффузии

HClO_4 разлагается

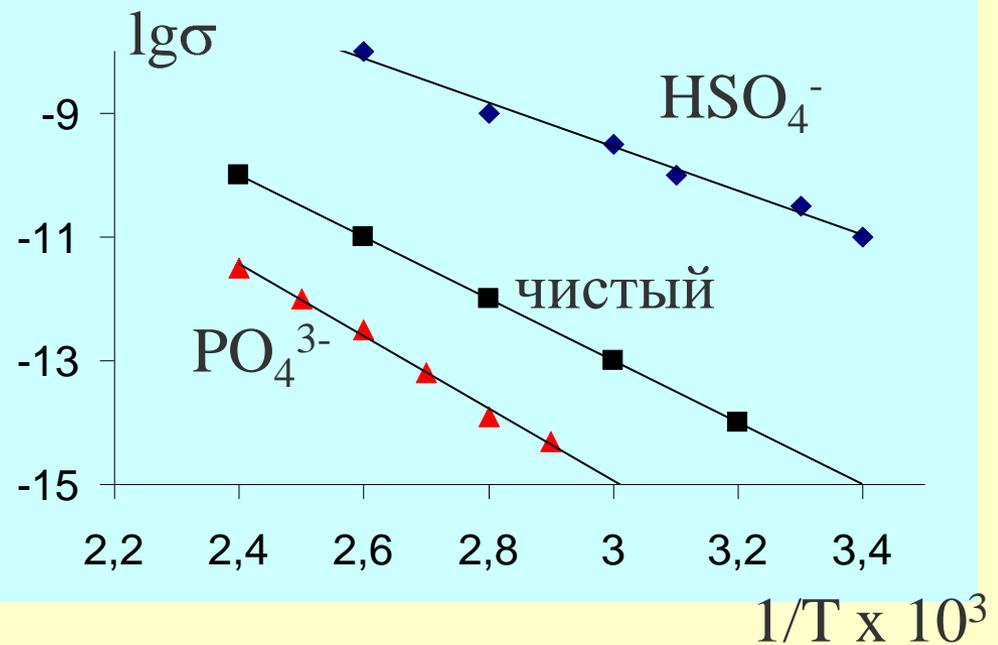
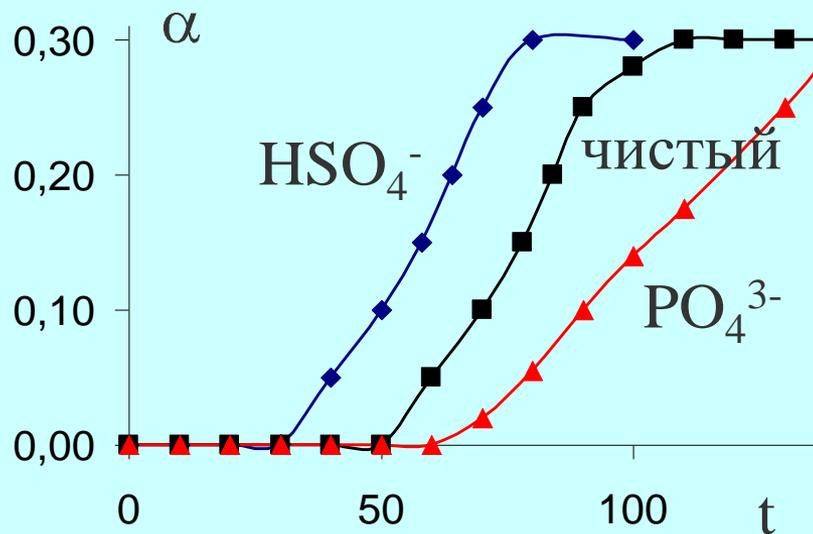
Продукты разложения HClO_4 взаимодействуют с непрореагировавшим ПА на стенках поры

H^+ мигрирует в соседнюю пору



Перенос протона в ПА за счет поворота NH_4^+ катионов

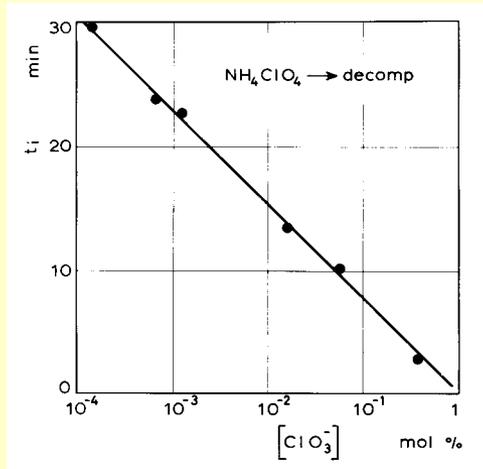
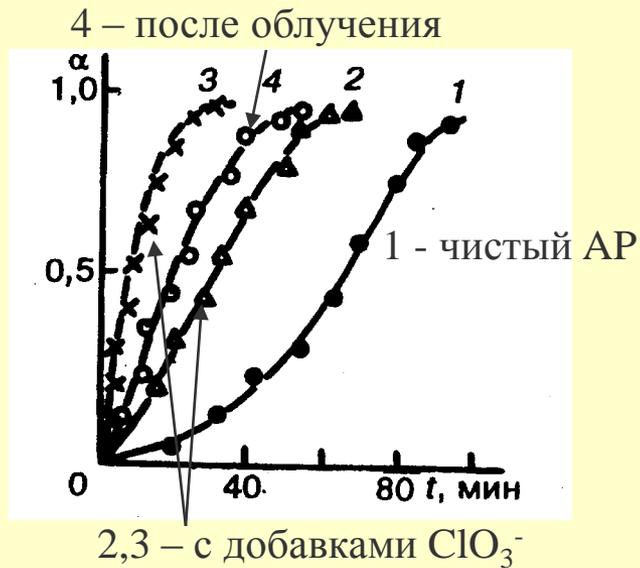
Допирование NH_4ClO_4 как метод управления термической устойчивостью



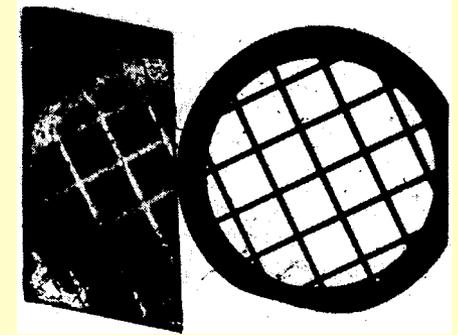
Акцепторы протонов: уменьшают протонную проводимость, ингибируют термическое разложение

Доноры протонов: повышают протонную проводимость, ускоряют термическое разложение

Влияние предварительного облучения NH_4ClO_4



Влияние концентрации ClO_3^- на индукционный период



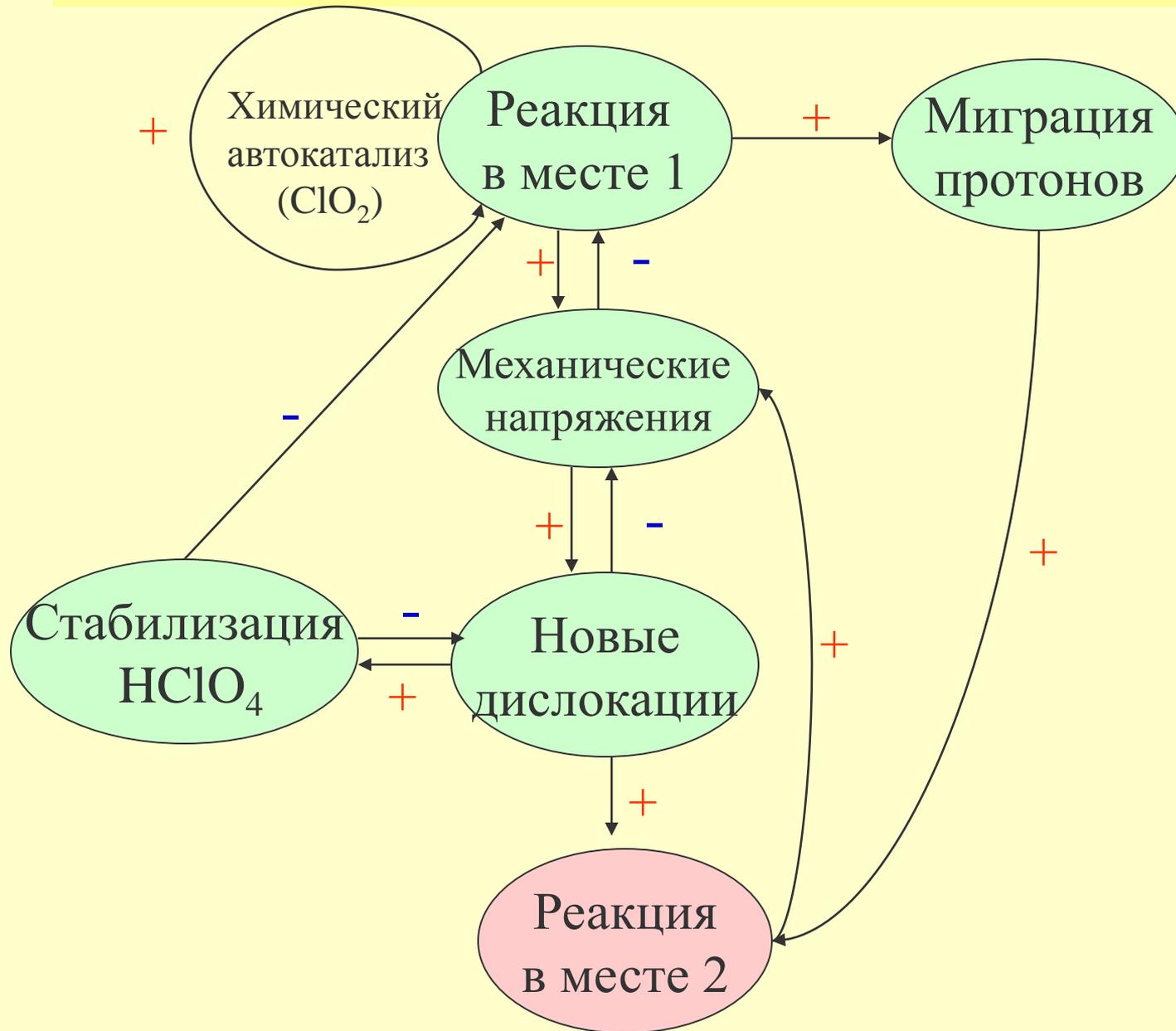
фотографическое изображение на кристалле ПА (облучение + разложение)

Облучение ПА генерирует ионы ClO_3^-

Термическое разложение начинается в облученных областях

Ионы ClO_3^- могут быть введены в кристалл при кристаллизации.

Обратная связь при термоллизе NH_4ClO_4



Рекомендации по увеличению срока хранения ПА

1. Максимально очищать от примесей ClO_3^- .
Вводить в качестве примесей SO_4^{2-} or 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?**