

# Novootkriveni termoodskočni efekt u trifeniltetrazolij kloridu

---

**Stepančić, Oskar**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:198662>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-27**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Oskar Štepančić

NOVOOTKRIVENI TERMOODSKOČNI EFEKT  
U TRIFENILTETRAZOLIJ KLORIDU

Diplomski rad

**Zagreb, 2021.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER: NASTAVNIČKI

**Oskar Štepančić**

Diplomski rad

**Novootkriveni termoodskočni efekt u  
trifeniltetrazolij kloridu**

*Voditelj diplomskog rada: doc. dr. sc. Željko Skoko*

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

**Zagreb, 2021.**

## Zahvale

Najveća zahvala ide mom mentoru, doc. dr. sc. Željku Skoki na svoj njegovoj podršci, pomoći, povjerenju i tonama strpljenja, ali najviše na prilici da napravim nešto sam. Teodoro, hvala za sve rasprave, pomoći sa mjerenjima, kritike, savjete a i za to što je iskustvo izrade ovog rada bilo prezabavno. Hvala profesoru Danku Radiću što je u više navrata baš bio ljudina. Hvala profesorici Maji Planinić za strpljenje, upute i sugestije. Neno, Dud, hvala ti za podršku, pomoć, slušanje jadanja i sve ostalo. Esmee i Goranu hvala što su uvijek blizu bez obzira na udaljenost. Hvala Marku Jeliću što me pozvao u svoj labos i donirao veliki broj materijala navedenih u radu uključujući i glavnog skakača. Hvala AMK, Žacu, Sarah, Marku, Ivanu i Andreji što su brinuli i bili uz mene tokom cijelog mog studiranja. Hvala ljudima iz referade, znalo je biti...situacija. Hvala dipl. ing. Ani Fleischer Ljubičić i dipl. Ing. Petri Vuksan iz Kemika d.d, što su poslale korisne informacije za rad. Iskrena hvala mom profesoru Zvonimiru Žužaku, njegova uloga je na žalost bila kratka, ali neizbrisiva. Ako sam nekog zaboravio, molim da se ne ljuti, kasno je. Na kraju, mojoj majci Marici Mahovlić, hvala nije dovoljno.

## Sažetak

Termoodskočni materijali proučavaju se više od 30 godina ne samo zbog znanstvenog i industrijskog potencijala, nego i svoje atraktivne i tajanstvene prirode. Kako samo ime govori, termoodskočni materijali su kristali kojih pri grijanju ili hlađenju dolazi do faznog prijelaza koji je toliko ekstremno brz i energičan da kristali odskakuju sa podloge na udaljenosti koje su višestruko veće od njihovih dimenzija.

Uz sami termoodskočni (TO) efekt, postoje i popratne pojave koje su karakteristične tim materijalima kao što je negativna termička ekspanzija.

U ovom se radu pokazuje novootkriveni termoodskočni efekt kod 8 različitih spojeva a istražuje se u materijalu triphenyltetrazolij kloridu (TTC) i pokazuju se okolnosti pri kojima se pojavljuje. U tu svrhu korištene su sljedeće eksperimentalne i računalne metode: rendgenska difrakcija u polikristalu, mikroskopija sa grijaćom pločom, diferencijalna pretražna kalorimetrija, računalni software X'Pert Highscore Plus (u svrhu analize difrakcijskih mjerenja) i drugi alati za statističku obradu podataka i grafičku obradu slika.

Napravljeno je cjelokupno istraživanje u temperaturnom intervalu od  $-186^{\circ}\text{C}$  do temperature tališta od  $250^{\circ}\text{C}$  kako bi se stvorila potpuna slika o prisutnom TO efektu.

Ispitani su brojni uzorci od kojih su neki rekristalizirani u 3 različita otapala: vodi, acetonu i etanolu i uočeno je bogato "ponašanje" navedenog spoja: čak pet različitih temperaturnih intervala "skakanja", pojava negativne termičke ekspanzije, polimorfizam i šest različitih faza iznad i ispod sobne temperature. Također je opažena histereza temperature TO efekta prilikom grijanja i hlađenja.

Ključne riječi: termoodskočni efekt, negativna termička ekspanzija, rendgenska difrakcija u polikristalu, mikroskopija sa grijaćom pločom, diferencijalna pretražna kalorimetrija, trifeniltetrazolij klorid

# Newly discovered thermosalient effect in Triphenyltetrazolium chloride

## Abstract

Thermosalient materials are being studied for more than 30 years, not just for its scientific and industrial potential, but because of its attractive and mysterious nature. As the name says, thermosalient or “jumping” materials are crystals which when heated or cooled down undergo a phase transition which is so sudden and energetic that they jump off up to distances several times larger than their dimensions. Thermosalient effect is usually accompanied with other specific phenomena such as negative thermal expansion.

In this work thermosalient effect is demonstrated for the first time in 8 different materials with special attention given to Triphenyltetrazolium Chloride (TTC) and circumstances under which it occurs are shown. For this purpose different experimental and computational methods such as powder x-ray diffraction (PXRD), hot stage microscopy, differential scanning calorimetry, X'Pert Highscore Plus (for analysis of diffraction measurements) computer software and other tools for statistical data processing and graphical image processing were used.

The entire study was performed at a temperature range of  $-186^{\circ}\text{C}$  to the melting point of  $250^{\circ}\text{C}$  to fully characterize TO effect in this system. Numerous samples were tested, some of which were recrystallized from 3 different solvents: water, acetone and ethanol, and the rich “behaviour” of the titled compound was observed. As many as five different temperature intervals of jumping, the appearance of negative thermal expansion polymorphism and six different phases above and below room temperature. Hysteresis of the temperature of TO effect was also observed.

Keywords: thermosalient effect, negative thermal expansion, powder x-ray diffraction, hot stage microscopy, differential scanning calorimetry, Triphenyltetrazolium Chloride

## Sadržaj

1	Uvod. ....	1
2	Teorijski uvod. ....	2
2.1	Kristali i kristalna struktura. ....	2
2.2	Trifeniltetrazolij klorid (TTC). ....	4
2.3	Polimorfizam. ....	4
2.4	Negativna termička ekspanzija. ....	6
2.5	Termoodskočni efekt(TO). ....	7
2.6	Tri klase TO materijala. ....	9
2.6.1	I klasa. ....	9
2.6.2	II klasa. ....	10
2.6.3	III klasa. ....	11
2.7	Ekperimentalne metode. ....	12
2.7.1	Mikroskopija sa grijaćom pločom (eng. <i>Hot stage microscopy</i> ). ....	12
2.7.2	Diferencijalna pretražna kalorimetrija. ....	13
2.8	Rendgenska difrakcija u polikristalu. ....	16
2.8.1	Laueove jednačbe. ....	17
2.8.2	Braggov zakon. ....	18
3	Rezultati. ....	20
3.1	Priprema uzorka. ....	20
3.1.1	Usitnjavanje kristala tarionikom za rendgensku difrakciju i mikroskopiju sa grijaćom pločom. ....	21
3.2	Analiza uzoraka putem mikroskopije sa grijaćom pločom. ....	22
3.2.1	Slike TO efekta kod 8 materijala. ....	24
3.2.2	Primjer TO materijala koji slabo odskakuje. ....	28
3.3	Analiza TTC-a. ....	29
3.3.1	Slike ciklusa grijanja OLD TTC-a. ....	30
3.3.2	Slike ciklusa hlađenja OLD TTC-a. ....	32
3.4	DSC analiza. ....	34
3.5	Analiza uzoraka metodom rendgenske difrakcije u polikristalu. ....	36

	3.5.1	Kvalitativna analiza. ....	36
	3.5.2	Analiza OLD TTC-a. ....	36
	3.5.3	Difraktogrami NEW TTC-a. ....	39
4		Zaključak. ....	41
5		Metodički dio. ....	42
	5.1	Odgojno-obrazovni ishodi (očekivana učenička postignuća). ....	43
	5.2	Međupredmetni ishodi. ....	44
	5.3	Tijek sata. ....	44
	5.3.1	Uvodni dio sata. ....	44
	5.3.2	Središnji dio. ....	45
	5.3.3	Završni dio. ....	49
	5.3.4	Plan ploče. ....	51
6		Literatura. ....	52



## 1 Uvod

Materijali kojima se na neki način može kontrolirati oblik, položaj ili sposobnost da izvode mehanički rad putem svjetlosnih, termičkih, električnih, magnetskih ili ostalih pobuda od su posebnog interesa u znanosti o materijalima [1]. Primjena takvih materijala je gotovo neograničena zahvaljujući velikom napretku u polju elektronike, robotike i medicine. Neke primjene su kao aktuatori, sakupljači energije, ekrani, umjetni mišići, mikrofluidni ventili, sklopke u finoj elektronici i sl.

Kako bi zadovoljili kriterije potrebne za primjenu moraju pokazivati određena svojstva kao što su reverzibilnost ponašanja, mogućnost kontrole mehaničkog odgovora na vanjski podražaj, durabilnost tj. dugoročnost samog materijala.

Budući da su makroskopska svojstva tih materijala izravna posljedica njihovih molekulskih i kristalnih struktura, upravo poznavanje njihovih struktura i procesa koji dovode do promjena su od ključne važnosti za njihovu primjenu.

Cilj modernih istraživanja u ovom području je upravo izraditi modele putem eksperimentalnih i teorijskih metoda s kojima bi se moglo predvidjeti i kvantizirati cjelokupno ponašanje tih materijala: od iznosa i intenziteta gibanja do njihovih prostornih i vremenskih karakteristika.

## 2 Teorijski uvod

### 2.1 *Kristali i kristalna struktura*

Vrlo često se u laičkom govoru nailazi na to kako se pod kristalom smatra neki prozirni materijal koji “svjetluca”, proziran je ili krhak. Međutim, prava slika o kristalima puno je opširnija i detaljnija. Kristali su materijali kojima se strukturni motiv periodično ponavlja u 1D, 2D ili 3D prostoru [2] putem translacijske simetrije. Ukoliko se poznaje motiv, moguća je konstrukcija cijelog kristala i tada se taj motiv zove jedinična ćelija. Jedinična ćelija ujedno je i najmanji (minimalan) volumen kristala potreban za njegovu konstrukciju. Nisu svi oblici jedinične ćelije mogući što znači da postoje neka ograničenja. Točnije, postoji 7 različitih kristalografskih sustava u koje tvari kristaliziraju koji su opisani sa 6 parametara: dužinama bridova  $a$ ,  $b$ ,  $c$  i kutovima između bridova  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ .

Slika 1. 7 kristalnih sustava [29]

Tip kristalografskog sustava u koji će tvar kristalizirati određen je minimumom Gibbsovog potencijala  $G$ :

$$G = U + pV - TS,$$

gdje je:

$U$  - potencijalna energija sustava,

$p$  - zadani tlak,

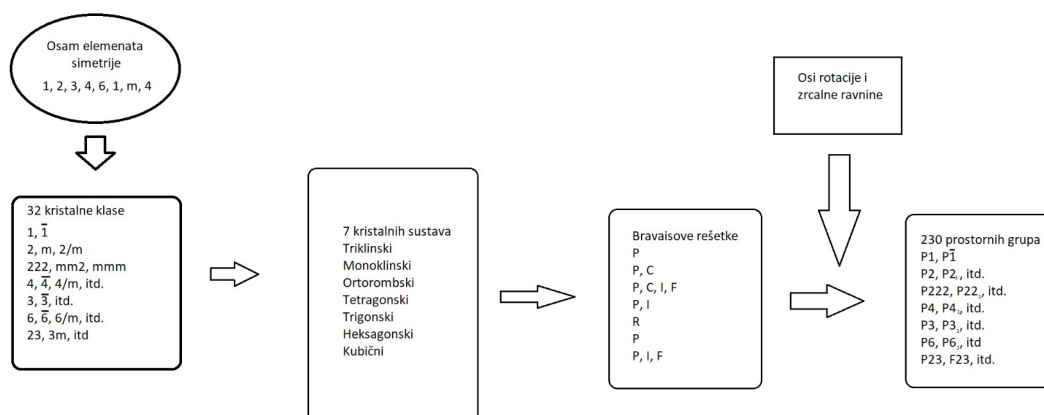
$V$  - zadani volumen

$T$  - temperatura

$S$  - entropija.

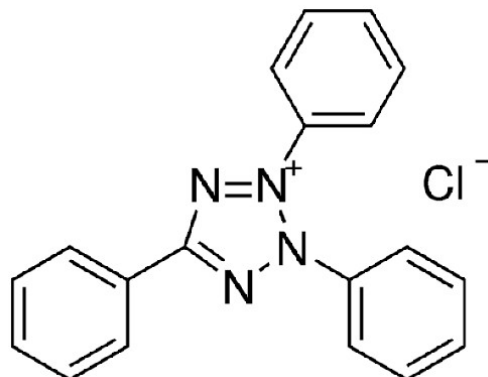
7 kristalografskih sustava sastoje se od 14 Bravaisovih rešetki. Nadalje, ako se uključe prostorne grupe, simetrije, zrcalne ravnine i osi rotacije, dobije se sveukupno 230 klasifikacija.

To znači da svi kristali pripadaju jednoj od 230 prostornih grupa [3].



Slika 2. Elementi simetrije kod kristala i njihovi odnosi za klasifikaciju

## 2.2 *Trifeniltetrazolij klorid (TTC)*



Slika 3. Molekula trifenil tetrazolij klorida [30]

Trifenil tetrazolij klorid, čija je kemijska formula  $C_{19}H_{15}ClN_4$ , stabilna je kruta tvar bijele ili svijetlo žute boje [4] (promijeni boju iz bijele u žutu kada je izložen svjetlosti) na sobnoj temperaturi sa širokim spektrom primjene u prehrambenoj industriji, mikrobiologiji i medicini kao što su ispitivanja antibiotskih supstanci u mlijeku [5], ispitivanje mikroorganizama u tlu [6] te istraživanju bakterija rezistentnih na antibiotike [7]. Topiv je u vodi, etanolu i acetonu [8] što omogućava proces rekristalizacije sa talištem na  $250^{\circ}C$ .

## 2.3 *Polimorfizam*

Definiran je kao kruta kristalna faza nekog spoja koja je moguća u barem dva različita rasporeda molekula tog spoja u krutom stanju [9]. U novije vrijeme smatra se da je polimorfizam vrlo česta pojava koja prati većinu poznatih tvari. Neke poznatije tvari su dijamant, grafit, silikati, željezo, sumpor, kalcijevi silikati, sapun pa čak i eksplozivi. Upravo zbog velikog interesa industrije za navedene tvari polimorfizam je i otkriven kod njih. Jedan popularan primjer polimorfa je čokolada, koja u svom sastavu ima kakao maslac i zahvaljujući njemu kristalizira u čak 6 različitih oblika [10].

Slika 4. Dijamant (lijevo) i grafit (desno) kao najpoznatiji primjer polimorfa [11]

Nažalost, još uvijek ne postoji sistematična metoda za istraživanje polimorfizma i poprilično je nejasno koja sve svojstva raznih materijala nisu poznata upravo zbog nepoznavanja svih polimorfa materijala. Najznačajnija svojstva polimorfa su sljedeća [9]:

1. polimorfi imaju različite točke tališta i vrelišta i njihove pare imaju različite gustoće
2. prijelaz iz nisko temperaturne faze A u visokotemperaturnu fazu B obilježen je specifičnom temperaturom faznog prijelaza
3. niskotemperaturna faza A ne može postojati iznad temperature faznog prijelaza ali visokotemperaturna faza B može postojati ispod temperature faznog prijelaza i tada se nalazi u metastabilnom stanju
4. ispod temperature faznog prijelaza faza B prijeći će u fazu A nakon fizičkog dodira sa A, prijelaz će biti u svim smjerovima različitim brzinama
5. u nekim slučajevima B može prijeći u A samo mehaničkim poticajem
6. tokom prijelaza iz A u B apsorbira se toplina

## 2.4 *Negativna termička ekspanzija*

Za razliku od materijala koji se šire prilikom zagrijavanja, postoje materijali čija dimenzija se smanje duž jedne ili više osi. Većina TO materijala specifična je upravo po tome što je TO efekt praćen negativnom termičkom ekspanzijom (u jednom ili čak dva smjera) kao što je npr. kod metakopolamine bromida [12]. Materijali mogu pozitivno i negativno termički ekspanzirati izotropno i anizotropno. Kod izotropne termičke ekspanzije materijal se jednako širi u svim smjerovima a kod anizotropne postoji preferirani smjer širenja duž jedne kristalografske osi.

Postoje različiti mehanizmi nastajanja negativne termičke ekspanzije [13]:

- 1) Skraćivanje veza među susjednim atomima i promjene faze - kod nekih krutina prilikom faznog prijelaza veze među atomima se skrate i postanu jače. To je rezultat formiranja manje neuređenog sustava nakon faznog prijelaza
- 2) Premošćujući atomi i modovi krutih jedinica - mehanizam u kojem se atom kisika ugrađuje (premošćuje) između dva druga atoma na način M-O-M, gdje je M najčešće atom metala. Treba napomenuti da premošćujući atomi ne znače nužno da postoji negativna termička ekspanzija, samo se koriste kako bi objasnili neke slučajeve pojave negativne termičke ekspanzije
- 3) Magnetostrikcija - javlja se kod slitina i u magnetskim sustavima pri niskim temperaturama kada je feromagnetsko stanje potpuno uređeno elektronski spinovi su paralelni i dodijeljen im je određen volumen. Kada bi se taj sustav tlačilo, smanjila bi se uređenost sustava i to bi umanjilo pozitivnu ekspanziju.
- 4) Elektronski efekti - volumen sustava ovisi o elektronskoj konfiguraciji čije promjene tada utječu i na promjenu volumena. Točnije, u nekim slučajevima prijenos elektrona mijenja volumen. Zagrijavanjem nekih sustava mijenja im se elektronska konfiguracija i to dovodi do negativne termičke ekspanzije.
- 5) Ostali mehanizmi - kvantno tuneliranje može također biti zaslužno za negativnu termičku ekspanziju ali ne za neku određenu klasu sustava.

## 2.5 Termoodskočni efekt (TO)

Termoodskočni efekt je pojava pri kojem prilikom zagrijavanja ili hlađenja kristali odskakuju i do nekoliko centimetara u svim smjerovima [14]. Događa se tokom polimorfnog faznog prijelaza kada kristali odskakuju, rotiraju, pucaju, mijenjaju oblik, savijaju se ili proširuju [15] u kratkom vremenskom intervalu od nekoliko milisekundi (ili još manje) i popraćen je velikom anizotropnom promjenom jedinične ćelije kristala. Osim što su vizualno privlačni, ti materijali posebno su interesantni jer pružaju mehanički odgovor na vanjski podražaj u obliku promjene temperature tj. pretvaraju toplinsku energiju u mehanički rad. Time su pogodni za primjenu u razne medicinske i industrijske svrhe kao što su implantati, elektromehanički uređaji kao npr. sklopke, termalni senzori, aktuatori [16], itd.

U istraživanju obavljenom na spoju N'-2-propylidene-4-hydroxybenzohydrazide [17] pronađeni su rezultati koji povezuju TO efekt sa negativnom kompresibilnosti i negativnom termičkom ekspanzijom i mogućnosti da je TO fazni prijelaz uzrokovan niskofrekventnim fononima. Rezultati eksperimentalne i teorijske analize su sljedeći:

1. TO kristali skaču zbog zagrijavanja ili hlađenja pri kojem se kristalna ćelija deformira do mjere da se sustav relaksira i oslobađa se energija u obliku skakanja
2. Ireverzibilan prijelaz iz niskotemperaturne faze I  $\rightarrow$  visokotemperaturnu fazu II je termoodskočan. Taj prijelaz je ireverzibilan. Tokom reverzibilnog prijelaza iz viskotemperaturne forme II  $\leftrightarrow$  u niskotemperaturnu fazu III, uzrokovanog hlađenjem iz forme I pri 77.9 °C, također je uočen TO efekt. Pri grijanju forme III pri temperaturi 86.2 °C opažen je TO efekt kada kristal prelazi u formu II. Taj prijelaz je reverzibilan i kristali opetovano skaču prilikom grijanja/hlađenja.
3. Sustav na temperaturi  $T$  i tlaku  $p$  ima minimalnu energiju. Poznavanjem Gibbsove slobodne energije svake forme kristala može se predvidjeti minimum gdje je sustav stabilan pri određenim  $p$  i  $T$ . Teorijski računi teorijom funkcionala gustoće (DFT, eng. *density functional theory*) pokazali su da niskotemperaturni fononi koji se lako termički pobuđuju, mogu pomoći

u prijelazu energijske barijere između dvije faze koja predstoji termoodskočnom faznom prijelazu.

4. Pokazano je da je uzrok eksperimentalno opažene negativne linearne ekspanzije negativna kompresibilnost.

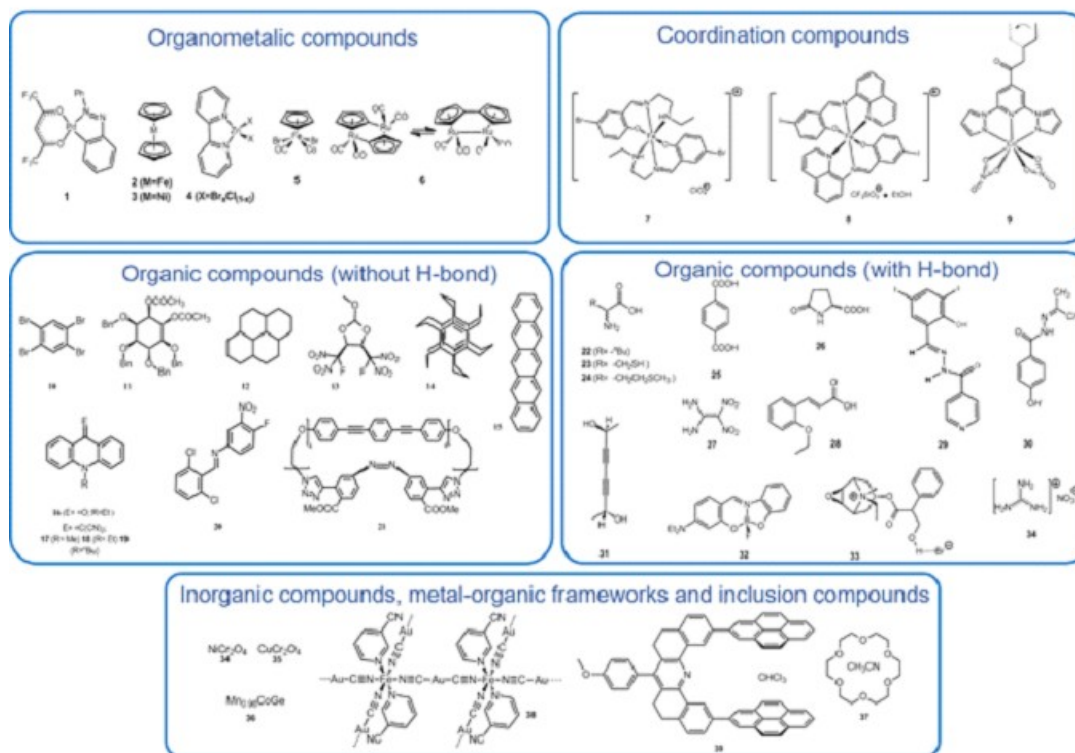
5. Fazna pretvorba je brza i propagira se kroz cijeli kristal tj. molekule skupno mijenjaju položaj a ne pojedinačno.

Općenito, materijali koji pokazuju TO efekt imaju sljedeća svojstva:

1. Iskazuju negativnu termičku ekspanziju u barem jednom smjeru
2. Prisutne su velike razlike u parametrima jedinične ćelije između termoodskočnih faza
3. Koeficijenti termičke ekspanzije su obično vrlo veliki
4. Termoodskočna fazna pretvorba je često martenzitnog tipa

Materijali koji pokazuju TO efekt većinom su organski ili organometalni materijali. Neki TO materijali prikazani su na slici 5.





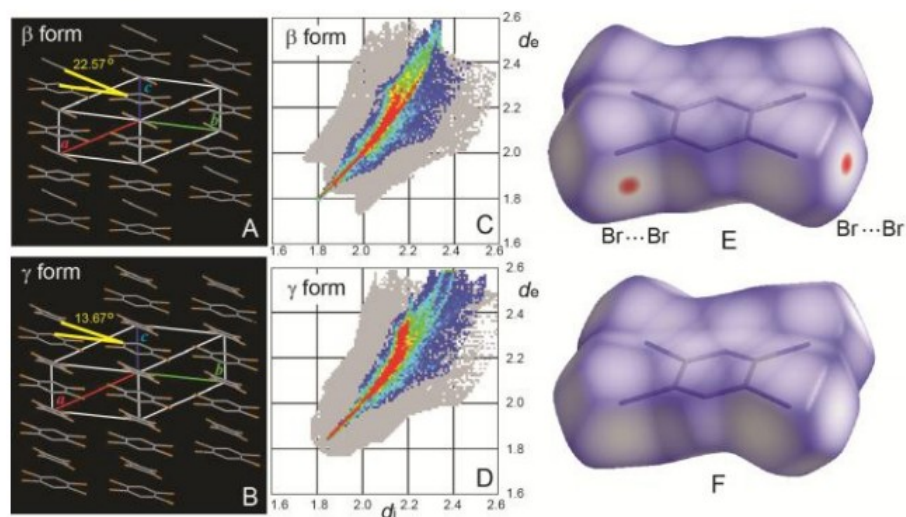
Slika 5. Neki od istraživanih TO materijala [31]

## 2.6 Tri klase TO materijala

Usporedbom strukturnih, termodinamičkih i kinematičkih aspekata trenutno poznate TO materijale mogu se svrstati u tri klase[16]:

### 2.6.1 I klasa

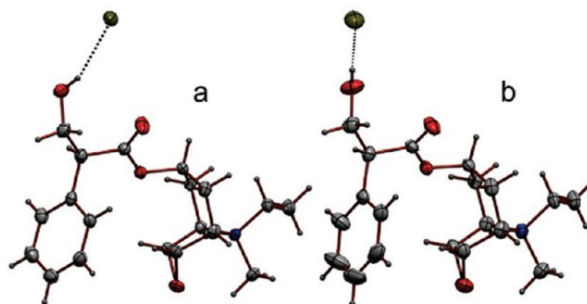
U prvu klasu ubrajaju se spojevi čije su molekule planarne i atomi su im pakirani u slojeve koje nisu povezani vodikovim vezama (slika 6), što znači da molekulske grupe nisu jako međusobno vezane. Primjer takvog materijala je 1,2,4,5 tetrabromobenzen čiji kristali pri grijanju na temperaturi od približno 45° C doživljavaju fazni prijelaz iz faze  $\beta$  u fazu  $\gamma$  pri kojem i skaču. Skakanje se postiže tako da grijanjem jedne strane kristala mijenja kut između susjednih prstenova sa 22.57° na 13.7° čime susjedni molekulske slojevi postaju plosnati.



Slika 6. Promjena kuta pri promjeni faze kod 1,2,4,5-tetrabromobenzena [18] kod prijelaza iz faze  $\beta$  (slika A) u fazu  $\gamma$  (slika B) sa pripadnim Hirschfeldovim površinama (slika C i D) i površinama (E i F)

### 2.6.2 II klasa

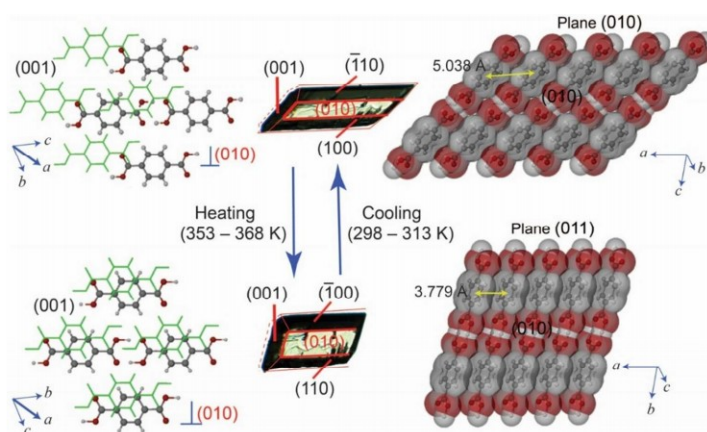
U ovu klasu spadaju materijali koji imaju velike fleksibilne molekule koje imaju višestruke substituentne na središnjoj jezgri. Funkcionalne grupe sterično nisu sposobne za formirati jake vodikove veze. Nisu moguće ni jake međumolekulske interakcije. Primjer materijala II klase je oksitropium bromid. Fazni prijelaz događa se pri približno 45° C pri kojem se os  $b$  izduži za 11% a os  $a$  skrati za 7% pri čemu ukupni porast volumena jedinične ćelije iznosi 4%. Produljenje ćelije dovodi do povećanja razmaka između iona istog naboja dok se udaljenost između kationa i najbližeg aniona smanji. Obje faze imaju slične molekularne konformacije.



Slika 7. Molekularne strukture niskotemperaturne faze A i visokotemperaturne faze B oksitropium bromida [19]

### 2.6.3 III klasa

U ovu klasu spadaju materijali kod kojih molekulske funkcionalne grupe mogu formirati jake međumolekulske interakcije koje mogu dovesti do beskonačnih traka ili lanaca vodikovih veza. Primjer materijala III klase je teriftalična kiselina. Kada su kristali u polimorfnoj formi II zagrijani u temperaturnom intervalu od 75-100° C dolazi do morfološke promjene iz rombske u pravokutnu. Tokom te promjene neki kristali skaču. Ta promjena je reverzibilna i histerezna te se javlja pri 30° C prilikom hlađenja. Međutim, kristali moraju biti pobuđeni metalnom iglom kako bi ponovno prešli u rombski oblik. Os  $c$  smanji se za 20 % i 25 % a os  $b$  se produži za 20 % s tim da se kristalna struktura sastoji od beskonačnih lanaca dimera karboksilne kiseline.



Slika 8. Lijevo je model strukture tereftalne kiseline a desno prostorni model lanaca vodikovih veza [20]

## 2.7 *Eksperimentalne metode*

### 2.7.1 *Mikroskopija sa grijaćom pločom (eng. Hot stage microscopy)*

Mikroskopija sa grijaćom pločom [21] eksperimentalna je metoda koja je kombinacija svjetlosne mikroskopije i termičke analize i koristi se za proučavanje svojstva materijala kao funkcije vremena i temperature. Uz navedeno još se može dodati i optička kamera koja je spojena na računalo kako bi se moglo snimati ponašanje promatranog uzorka. Prednost ove metode leži u tome što omogućava izravno vizualno opažanje fizičkih karakteristika i promjena uzorka pri promjeni temperature.



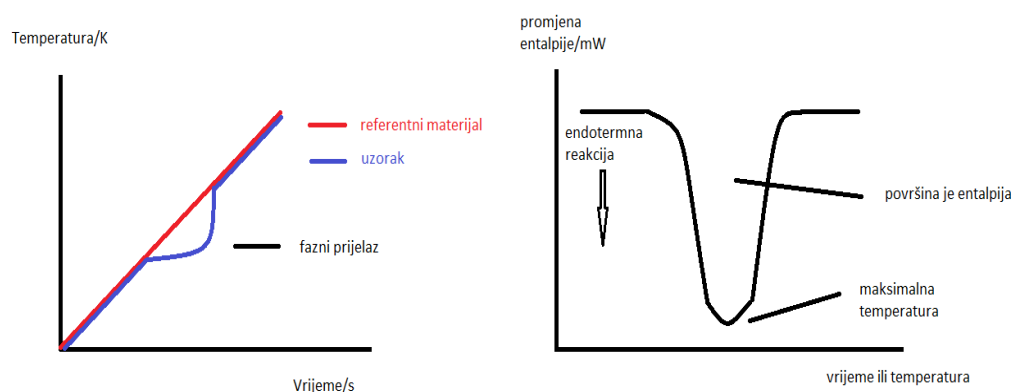
Slika 9. Mikroskop sa grijaćom pločom i komorom za hlađenje u laboratoriju za Mikrostrukturalna istraživanja na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu

Ova metoda zahtjeva male količine materijala koje je jednostavno pripremiti za analizu. Dodatna povoljnost te metode je što nije skupa i velika je mogućnost nadogradnje i unapređivanja komponenti što ju čini dostupnom. Jedno od unaprjeđenja je mogućnost priključivanja mehanizma hlađenja kao što je hlađenje tekućim dušikom te se temperaturni

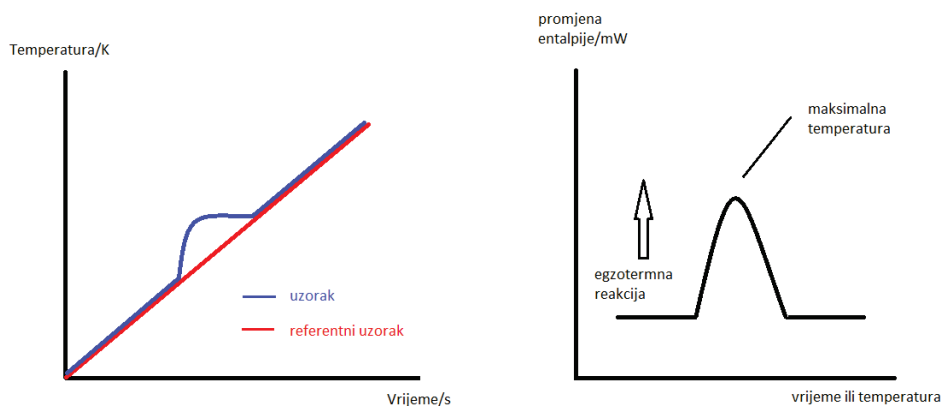
raspon promatranja uzorka povećava od sobne temperature do gotovo  $-196^{\circ}\text{C}$ . To se ostvaruje dodatnom komorom na koju se priključuje cijev koja dovodi dušik te tako hladi uzorak. Temperatura može padati i približno  $100^{\circ}\text{C}$  u minuti. Uzorci su snimani na Fizičkom odsjeku PMF-a u Laboratoriju za mikrostrukturalna istraživanja. Laboratorij je opremljen s polarizacijskim mikroskopom Nikon Aclipse LV150NL sa grijaćom pločom koja se kontrolira pomoću računala i povezan je s digitalnom kamerom (Optoteam OPTOCAM II). Mikroskop je opremljen i kontrolerom (Linkam T95-PE) koji služi za ručno ili automatizirano grijanje, odnosno hlađenje, u rasponu temperature od sobne do  $600^{\circ}\text{C}$  uz rezoluciju od  $0,01^{\circ}\text{C}$ .

### 2.7.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija [22] (eng. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) eksperimentalna je tehnika kod koje je razlika količine topline potrebne za podizanje temperature uzorka i referentnog materijala mjerena kao funkcija temperature. Glavna primjena ove tehnike je određivanje faznih prijelaza kod uzoraka koja se danas može postići sa velikom preciznošću. Uzorak i referentni materijal drže se na istoj temperaturi tokom postupka mjerenja. Kod mjerenja uzorka temperatura raste linearno u ovisnosti o vremenu i važno je da referentni uzorak ima poznat toplinski kapacitet tokom cijelog temperaturnog intervala.

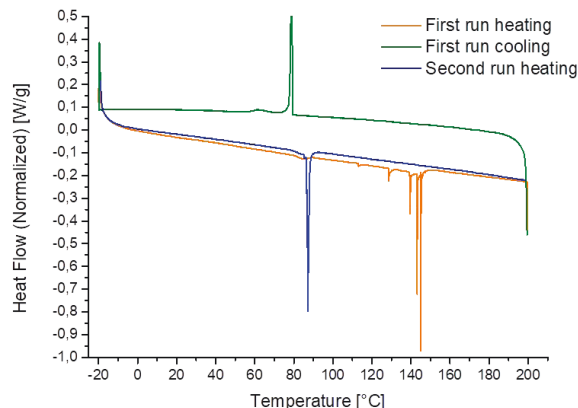


Slika 10. Idealizirani DSC koji prikazuje endotermnu reakciju

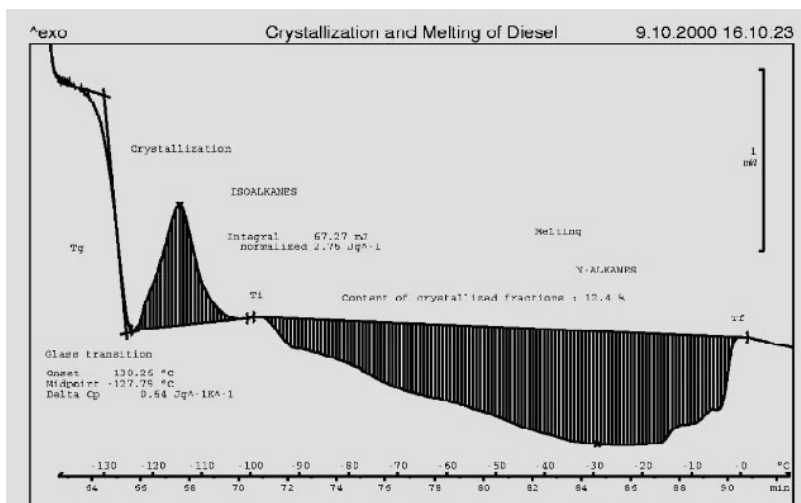


Slika 11. Idealiziran DSC koji prikazuje egzotermnu reakciju

Kada dolazi do fazne pretvorbe, materijal apsorbira ili emitira više topline od referentnog materijala ovisno o tome da li je proces endoterman ili egzoterman. Ta razlika se detektira i formira se graf tok topline u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Ukoliko se toplinski kapacitet uzorka ne razlikuje od toplinskog kapaciteta referentnog materijala, funkcija entalpije biti će na  $y=0$  do točke u kojoj se mijenja faza i tada funkcija ili pada ili raste ovisno o endotermnom ili egzotermnom faznom prijelazu. Ako uzorak ima različit toplinski kapacitet, funkcija entalpije je horizontalna i pomaknuta je za iznos proporcionalan razlici toplinskih kapaciteta u pozitivnom ili negativnom smjeru na osi  $y$ .



Slika 12. Primjer mjerenja diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom TO materijala N'-2-propliden-4-hidroksibenzohidrazida



Slika 13. Primjer mjerenja diferencijalne pretražne kalorimetrije procesa taljenja i kristalizacije kod dizelskog goriva [23]

Slika 12 primjer je DSC-a snimljenog na sustavu N'-2-propliden-4-hidroksibenzohidrazida kod kojeg postoje samo fazni prijelazi. Kod dizelskog goriva postoji proces taljenja i kristalizacije koji se vide na slici 13.

Taj graf se tada koristi kako bi se izračunala entalpija faznog prijelaza koja se dobije integracijom maksimuma koji predstavlja fazni prijelaz putem jednadžbe:

$$\Delta H = KA,$$

gdje je:

$\Delta H$  entalpija,

$K$  kalorimetrijska konstanta koja ovisi o uređaju,

$A$  površina ispod krivulje.

DSC mjerenja su provedena na 2 mg uzorka u aluminijskoj posudici s poklopcem te je grijanje/hlađenje bilo u temperaturnom području od -80 do 220 °C (ovisno o uzorku) brzinom od 5 °C/min u struji dušika protoka 50 ml/min na uređaju TA instruments Q2000 u Fidelti, Zagreb.

## 2.8 Rendgenska difrakcija u polikristalu

Rendgenska difrakcija u polikristalu (eng. *X-ray powder diffraction, PXRD*) nedestruktivna je analitička tehnika pomoću koje se otkriva kristalna struktura, kemijski sastav i fizičke osobine materijala [24]. Pomoću te metode dobivaju se informacije o položaju atoma unutar istraživanog kristala, položaju atomskih slojeva, parametrima jedinične ćelije, temperaturnoj ekspanziji jedinične ćelije, udjelima amorfne i kristalne strukture te fazama i faznim prijelazima kristala. Kada se rendgenske zrake raspršuju na elektronskim oblacima atoma u nekim smjerovima dolazi do ogiba, tj. difrakcije. Budući da je razmak između atomskih ravnina veličine  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ) potrebno je koristiti elektromagnetsko zračenje slične valne duljine. U eksperimentima se najčešće koristi *K $\alpha$*  zračenje bakra (*CuK $\alpha$* ) čija je valna duljina  $1.54 \text{ \AA}$ . Položaj difrakcijskih maksimuma ovisi o periodičnosti atoma a njihov intenzitet o vrsti atoma i njihovom položaju, tj. o kristalnoj strukturi. Tako raspršeno zračenje dolazi do detektora koji te informacije šalje na računalo gdje se formira difrakcijska slika.

Slika 14. Shematski prikaz [32] sa slikom difraktometra iz Laboratorija za mikrostrukturna istraživanja na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu



Polikristalni prah sastoji se od velikog broja sitnih kristala koji su orijentirani u svim smjerovima. Kada difraktiraju, rendgenske zrake zatvaraju stošce koji se zovu Debye-Scherrerovi stošci sa središtem u ishodištu u smjeru upadne zrake. Postav je takav zbog raspodjele kristala oko smjera upadne zrake. Uobičajena geometrija u kojoj su izvor i detektor postavljeni je Bragg-Bretanova jer na taj način je intenzitet upadnog zračenja najveći. Upadna zraka kolimirana je pukotinom kako bi put bio što pravilniji a kristalni uzorak postavljen je u centar rendgenskog goniometra. Sve difraktirane zrake izlaze odjednom te ih detektor skuplja kako se kreće od početnog do konačnog položaja vidljivog na slici 4 pri čemu zatvara kut od  $2\theta$ . Cijelim procesom upravlja računalo, od položaja izvora i detektora do prikupljanja podataka. Monokromatsko zračenje koje se koristi za proizvodnju rendgenskih zraka ovisi o metalnoj anodi koje su najčešće od bakra, molibdena ili žive.  $K\alpha_1$  i  $K\alpha_2$  su karakteristične linije spomenutih metala koje se koriste u eksperimentu. Linija  $K\alpha_2$  se uobičajeno uklanja različitim filterima. Osnovne informacije iz difrakcijske slike koje se analiziraju su položaj difrakcijskog maksimuma u ovisnosti o kutu, intenzitet maksimuma, te oblik (najčešće poluširina ili integralna širina).

### 2.8.1 Laueove jednadžbe

Na rendgensku difrakciju možemo gledati slično kao na difrakciju svjetlosti na optičkoj rešetci ako kristalnu rešetku prikažemo kao periodičan niz atoma. Rendgensko zračenje kao i svjetlost ima razliku u putu  $\delta$  koju opisujemo jednadžbom:

$$\delta = a(\cos\psi - \cos\theta),$$

gdje je:

$a$  – razmak između atoma

$\psi$  – kut raspršenja rendgenskih zraka

$\theta$  – upadni kut rendgenskih zraka

Kod difrakcije dolazi do razlike u putu zraka (valova) stoga dolazi i do interferencije. Tada je intenzitet najveći prilikom konstruktivne interferencije kada je razlika u putu najveća i jednaka cjelobrojnom iznosu valnih duljina zračenja ( $n\lambda$ ). Tako difraktirani snop zračenja činit

će plašt konusa paralelnog s osi koja je okomita na skup određenih kristalnih (mrežnih) ravnina. Veličina upadnog kuta odgovara veći broj konusa koji ovisi o redu difrakcije  $n$ . Budući da je kristal trodimenzionalna struktura, moramo imati i 3 pripadajuće Lauove jednadžbe po frakcijskom maksimumu:

$$h'\lambda = a(\cos\psi_1 - \cos\theta_1),$$

$$k'\lambda = b(\cos\psi_2 - \cos\theta_2),$$

$$l'\lambda = c(\cos\psi_3 - \cos\theta_3),$$

gdje su  $h'$ ,  $k'$  i  $l'$  cijeli brojevi a  $\lambda$  valna duljina zračenja. Drugi oblik Lauovih jednadžbi:

$$\vec{k} = k_0 \vec{a} = h' \lambda,$$

$$\vec{k} = k_0 \vec{b} = k' \lambda,$$

$$\vec{k} = k_0 \vec{c} = l' \lambda,$$

gdje su:

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ , - parametri jedinične ćelije

$h', k', l'$  – cijeli brojevi koji se još nazivaju Millerovi indeksi

$\vec{k}, \vec{k}_0$  - smjerovi valnih vektora reflektiranog vala

Ove jednadžbe uvjeti su za dobivanje difrakcijskog maksimuma i stoga moraju sve tri biti zadovoljene. Konačno, kada zbrojimo sve tri Lauove jednadžbe dobijemo:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \lambda \vec{H}_{h'k'l'}$$

### 2.8.2 Braggov zakon

Alternativni opis difrakcije rendgenskog zračenja je pomoću Braggovog zakona. Budući da je kristal trodimenzionalna struktura, može se zamisliti kao niz naslaganih atomskih ravnina, kod kojih se svaka ravnina promatra kao polupropusno zrcalo koje dio rendgenskih zraka reflektira a dio transmitira. Kut reflektiranih zraka jednak je upadnom kutu. Transmitirane zrake prolaze do druge atomske ravnine gdje se također reflektiraju i ponovno im je reflektirani kut jednak upadnom kutu. Reflektirane zrake tada interferiraju ako je kut  $\theta$  takav da je razlika u putu cjelobrojni višekratnik  $n$  valne duljine  $\lambda$ . Braggov zakon možemo napisati u obliku:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

gdje je:

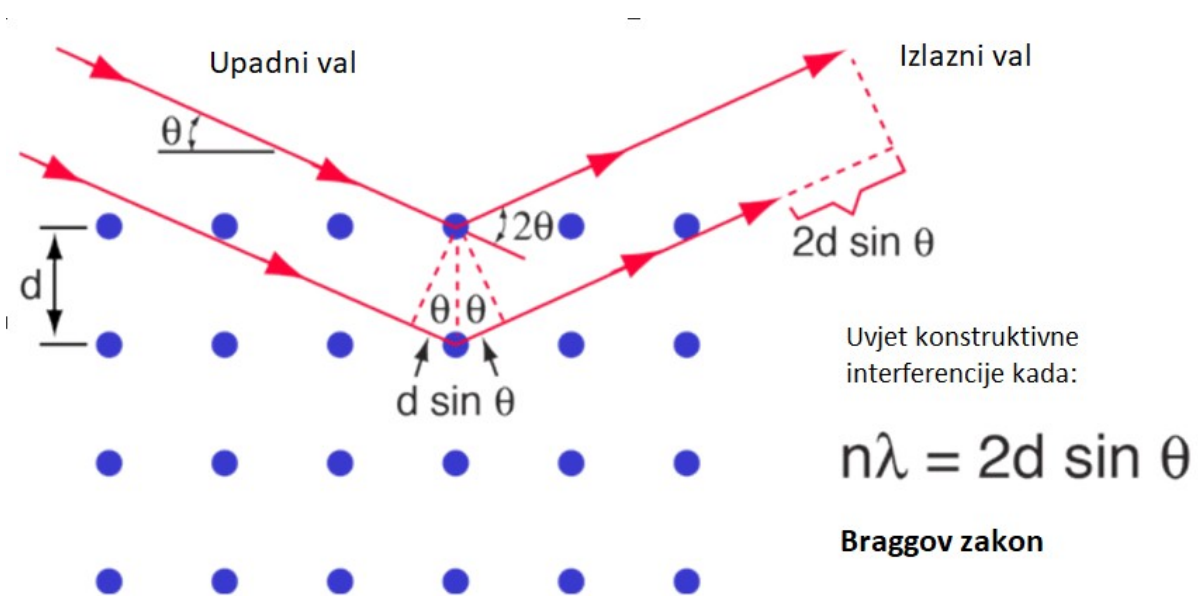
$d$  – udaljenost između susjednih kristalnih ravnina

$n$  – cjelobrojni višekratnik valnih duljina  $\lambda$

$\theta$  – upadni kut rendgenskih zraka, također poznat kao Braggov kut

$\lambda$  – valna duljina rendgenskih zraka

Na slici 15 je prikazana skica Braggovog zakona.



Slika 15. Skica kristalne strukture i rendgenskih zraka kod Braggovog zakona [25]

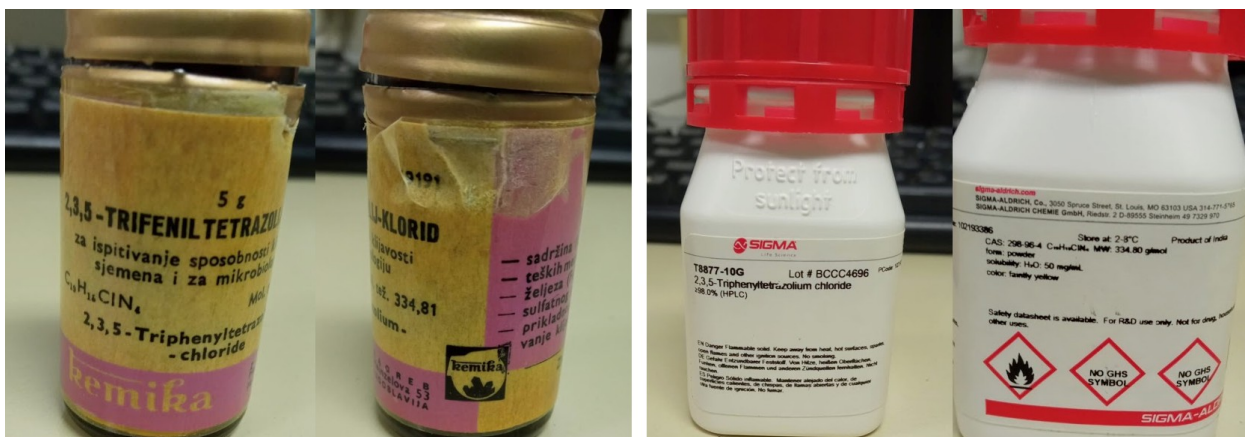
Kada je vrijednost kuta različita od Braggovog, tada dolazi do destruktivne interferencije te nema vidljivih maksimuma.

### 3 Rezultati

#### 3.1 Priprema uzorka

Prah TTC-a na sobnoj temperaturi je bijele ili svijetlo žute boje. Uzorci, ovisno o kvaliteti kristala, mogu se odmah podložiti eksperimentalnim metodama ili se postupkom rekristalizacije mogu značajno poboljšati ukoliko je to potrebno. Za potrebe ovog rada koristio se TTC dobiven od dva različita proizvođača. Prvi “OLD TTC” proizveden je u Kemika dd a drugi “NEW TTC” u Sigma-Aldrich.

OLD TTC je proizveden u vrijeme Jugoslavije i točan datum proizvodnje nije poznat a NEW TTC je proizveden 2020te godine.



Slika 16. Lijevo je OLD TTC a desno NEW TTC u originalnoj ambalaži

Prah od oba proizvođača otopljen je u tri različita otapala: etanolu, vodi i acetonu u količini od približno 500 mg. Otapalo je dodano po potrebi kako bi se sav prah otopio te kako bi se izbjeglo grudanje i zasićenje otopine. Kada su otopine promiješane, posude se prekrije parafinskim papirom kako ne bi otapalo prebrzo isparilo i time narušilo kvalitetu kristala i da se spriječi kontaminacija otopina prašinom ili aerosolom. Kristalizacija takvih količina uzoraka traje približno tjedan dana ukoliko se ne koriste metode za ubrzavanje isparavanja otapala, ali to može značajno narušiti kvalitetu dobivenih kristala stoga taj postupak nije primjenjivan.

### 3.1.1 *Usitnjavanje kristala tarionikom za rendgensku difrakciju i mikroskopiju sa grijaćom pločom*

Postupkom rekristalizacije dobiju se kristali koji nisu pogodni za rendgensku difrakciju u polikristalu i mikroskopiju sa grijaćom pločom jer mogu biti prevelikih dimenzija stoga ih se treba adekvatno pripremiti. Budući da TCC kristalizira na dnu posude, treba ga se usitniti u tarioniku kako bi se dobio prah koji se tada stavlja u nosač za difraktometar. Količina kristala potrebna za mjerenje ovisi o volumenu nosača te je potrebno individualno procijeniti koliko kristala će se usitniti za mjerenje. Prilikom usitnjavanja potrebno je paziti da se ne djeluje prevelikom silom jer može doći do faznog prijelaza kristala zbog topline oslobođene trenjem ili velike primjenjene sile. Prah treba ravnomjerno rasporediti u nosaču bez primjene sile kako bi bio ispunjen uvjet dobre statistike, odnosno nasumična orijentacija kristala.



Slika 17. Uzorak NEW TTC-a pripremljen za mjerenje u difraktometru

Za mikroskopiju sa grijaćom pločom postupak je sličan kao i za rendgensku difrakciju, ali potrebna je značajno manja količina kristala budući da površina kamere zauzima aproksimativno 150 x 100 mikrometara. Nema kalupa kao kod rendgenske difrakcije nego se kristali stavljaju na stakalce. Budući da mikroskop ima sposobnost promatranja uzorka samo u

2D, potrebno je ravnomjerno rasporediti kristale, ali ne koristiti preveliku silu kako se ne bi oštetilo kristale ili stakalce. Također se individualno procjenjuje potrebna količina kristala.

### 3.2 Analiza uzoraka putem mikroskopije sa grijaćom pločom

Mikroskopijom sa grijaćom pločom obavljena je analiza na spojevima koji su prikazani u tablici 1.

BROJ	MATERIJAL	TO
1	8-hidroksikiuoline	slabo
2	Bromofenol	da
3	Bromofenol plavo	da
4	Bromofenol žutilo	da
5	Bromtimol	ne
6	EDTA	ne
7	Fenil-boronična kiselina	ne
8	Fenol crvenilo	slabo
9	Piridoksin hidroklorid	slabo
10	Tiamin hidroklorid	slabo
11	Trifenil-tetrazolij klorid	da
12	Antranilična kiselina	slabo
13	Dibromobenzen	da
14	Pirole-2-karboksilna kiselina	da
15	Borna kiselina	ne
16	Tris(8-hidroksi kinolin)Al	slabo
17	Kinefin	ne

18	6-Benzilaminopurin	ne
19	1-Nafthilacična acid	ne
20	Fenilalanin	ne
21	Bromofenol zelenilo	ne
22	Bromofenol ljubičastilo	ne
23	Ksilene Cijanol	ne
31	Levotiroksin natrij	slabo
25	Bromkrezol zelenilo	ne
26	Bromtimol	ne
27	1,2,4,5-tetraklorbenzen	da
28	Famotidin	da
29	Prednizon	slabo
30	Amlodipin-benzen sulfonat	slabo

Tablica 1. Popis svih materijala koji su analizirani mikroskopijom sa grijaćom pločom

U tablici 1 naveden je redni broj materijala, naziv i ishod analize gdje “da” znači da materijal pokazuje TO efekt, “ne” znači da ne pokazuje TO efekt a “slabo” znači da samo mali broj ili mali postotak kristala zadanog materijala pokazuje TO svojstvo. Nisu svi materijali u tablici čiste tvari, kao na primjer, zadnja četiri su smjese sa laktozom. Materijali sa oznakom “slabo” mogu se postupkom rekristalizacije, filtracije ili nekim drugim postupkom modificirati kako bi se utvrdilo da li se TO efekt može „pojačati”.

Analiza mikroskopijom sa grijaćom pločom napravljena je na više različitih uzoraka navedenih spojeva. Uzorci su podvrgnutim višestrukim ciklusima grijanje - hlađenje i hlađenje - grijanje u temperaturnom intervalu od  $-186^{\circ}\text{C}$  do  $10^{\circ}\text{C}$  ispod temperature tališta sa brzinama zagrijavanja od 10 do  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sa početkom na sobnoj temperaturi.

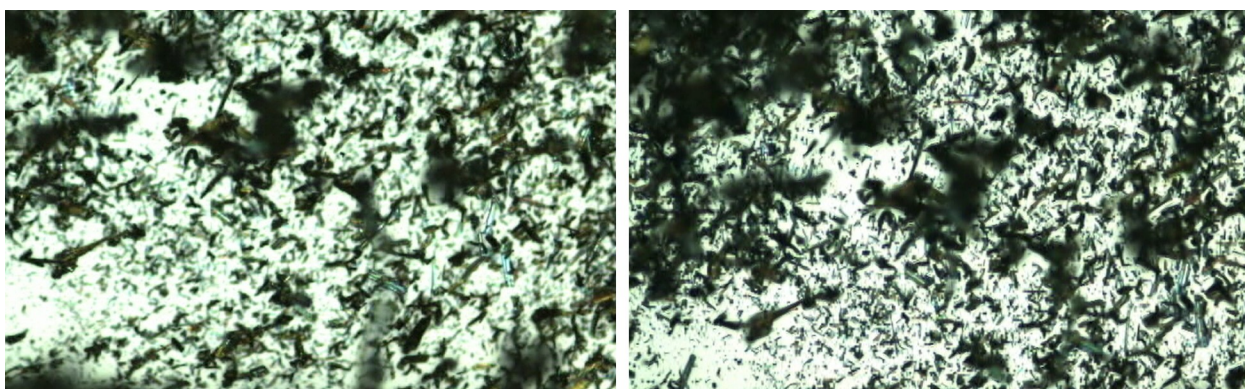
Prvo zagrijavanje uvijek je rezultiralo taljenjem uzorka kako bi se odredila temperatura tališta a zatim se određivala maksimalna temperatura ciklusa  $10^{\circ}\text{C}$  ispod temperature tališta kako bi bilo moguće ponavljati cikluse.

Ciklusi su ponavljani iz razloga što materijali mogu imati različite polimorfe koji ne

moraju nužno biti poznati a mogu se pojaviti tek prilikom drugog grijanja. Razni polimorfi će pokazivati drugačija fizikalna svojstva kao što su promjena oblika, boje ili temperatura tališta što se pokazalo na više materijala.

### 3.2.1 *Slike TO efekta kod 8 materijala*

#### *Bromofenol*

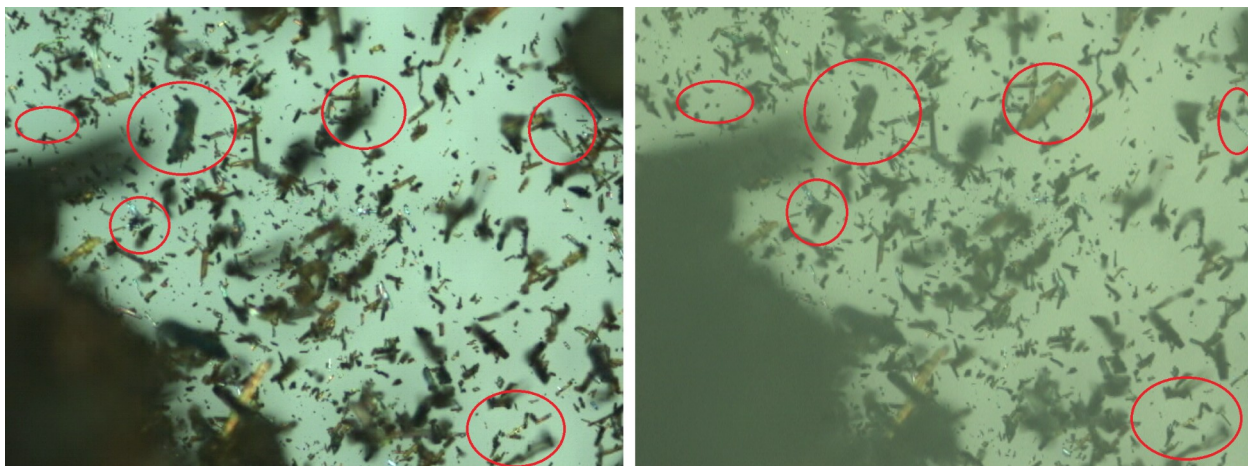


Slika 18. Bromfenol prije i nakon TO efekta

Kod Bromfenola svi kristali odskaču sa grijaće podloge ili promjene položaj. Budući da su sitni i mnogobrojni, čak i pri povećanju od 40x je teško razabrati, ali vidi se na lijevoj slici područja na kojima nema kristala postanu popunjena kristalima jer su tokom skakanja gotovo sva svijetla područja popunjena novim kristalima koji su tamo doskočili. Skakanje je puno uočljivije na video snimci.



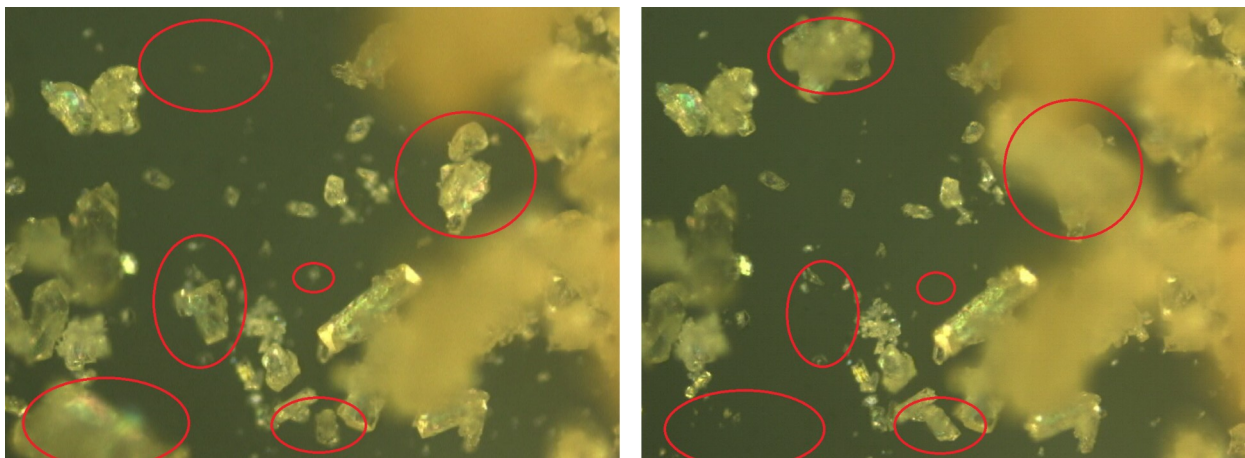
### *Bromofenol plavilo*



Slika 19. Bromofenol natrijeva sol prije i nakon TO efekta

Pokazuje TO svojstvo pri dva temperaturna intervala, od 80 do 97° C i 133 do 160° C. Odskakuju svi kristali što se može vidjeti budući da kao i kod bromfenola mjesta bez kristala postanu popunjena kristalima koji su tamo doskočili. Na nekim mjestima je teže primjetiti pomak jer se kristali samo zakrenu.

### *Bromofenol žutilo*



Slika 20. Bromofenol žuti prije i nakon TO efekta

Kod Bromofenol žuti TO efekt se javlja u temperaturnom intervalu od 80 do 97° C i od 133 do 160° C i pri temperaturi od -170° C. Odskakuju gotovo svi kristali te se također i zakrenu oko

neke od osi.

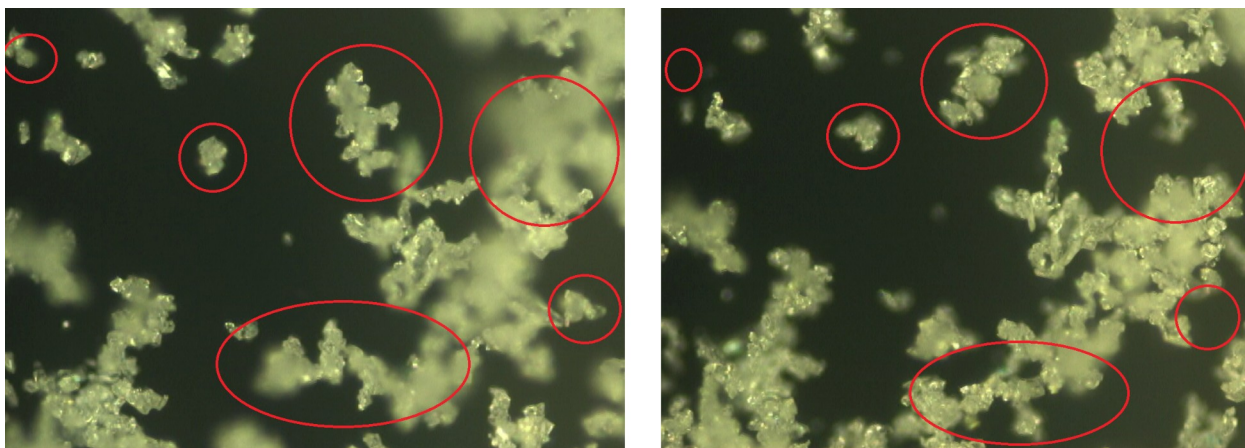
### *Famotidin*



Slika 21. Famotidin prije i nakon TO efekta

Kod ovog spoja također svi kristali ili odskoče ili se zakrenu. TO efekt se pojavljuje pri temperaturi od  $-186^{\circ}\text{C}$ .

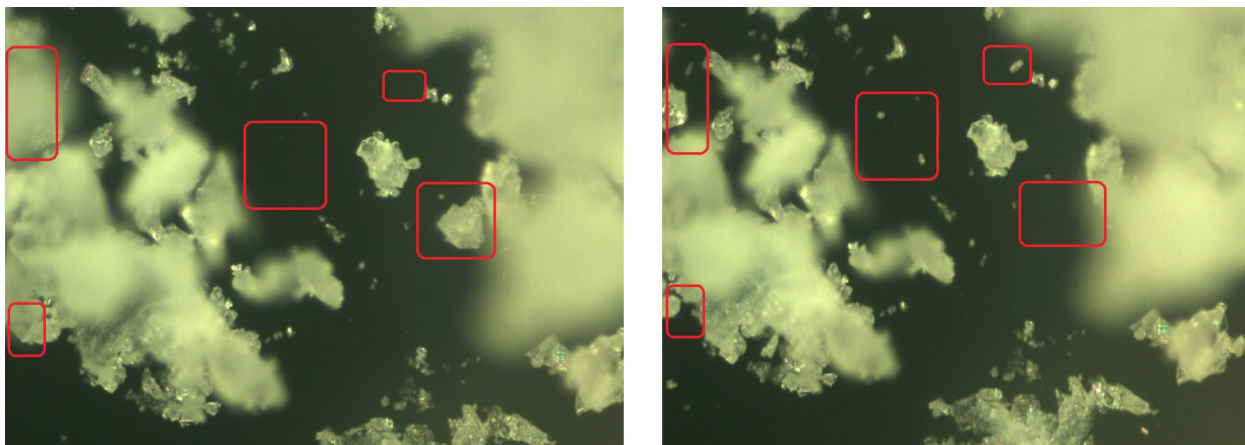
### *Pirole-2-karboksilna kiselina*



Slika 22. Pyrrole-2-carboxylic kiselina prije i nakon TO efekta

Gotovo svi kristali odskakuju ili se zakrenu i termoodskočni efekt se javlja u intervalu od približno  $130$  do  $160^{\circ}\text{C}$ . Ispod sobne temperature spoj nije ispitan.

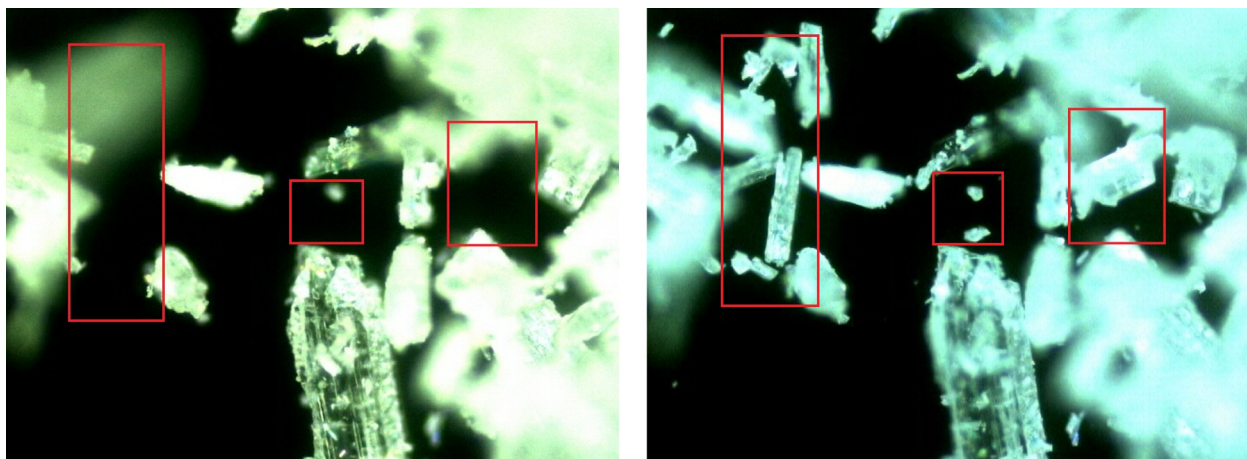
### *Dibromobenzen*



Slika 23. Dibromobenzene prije i nakon TO efekta

TO efekt se pojavljuje u temperaturnom intervalu od 130 do 170° C. Kristali energično skaču i zakreću se oko osi u ravnini podloge.

### *Tetraklorobenzen*



Slika 24. Tetraklorobenzen prije i nakon TO efekta

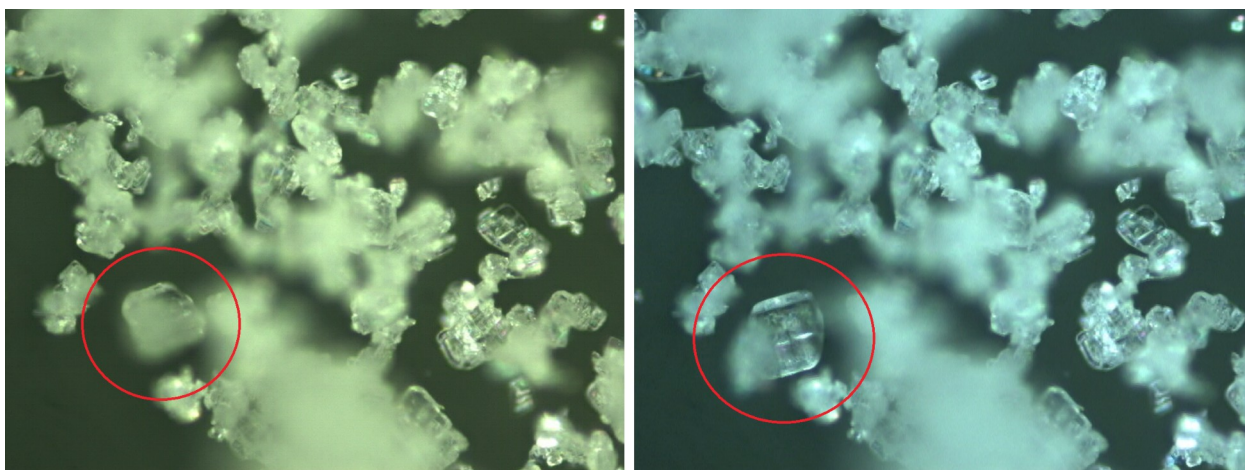
TO efekt javlja se pri -110° C gdje svi kristali odskakuju gotovo najvećim intenzitetom od svih do sada pokazanih materijala.

### *Trifenil-tetrazolij klorid*

Svi podaci o TTC-u uključujući i slike su navedeni dalje u radu.

#### **3.2.2 Primjer TO materijala koji slabo odskakuje**

### *Piridoksin hidroklorid*



Slika 25. Primjer piridoksin hidroklorida kod kojeg samo jedan kristal skače

Kod piridoksin hidroklorida samo jedan kristal skače i pritom se okrene pri temperaturi  $-160^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $70^{\circ}\text{C}$  i  $90^{\circ}\text{C}$ . Ima više spojeva navedenih u tablici 1 koji na taj način pokazuju TO svojstvo gdje jedan ili nekoliko kristala poskoče. Tu je potrebno dodatno istraživanje kako bi se utvrdilo da li je TO efekt moguće ostvariti sa više ili sa svim kristalima. Hipotetski je to moguće ostvariti postupcima rekristalizacije ili filtriranjem kristala koji odskakuju, zatim te kristale detaljnije proučiti. Također, moguće je da se kristali pomaknu zbog termičkog širenja ili nekog drugog vanjskog mehaničkog podražaja na što treba paziti tokom snimanja. Dobro je ponoviti cikluse grijanja i hlađenja sa različitim uzorcima više puta kako bi se smanjila vjerojatnost pogreške.

### 3.3 *Analiza TTC-a*

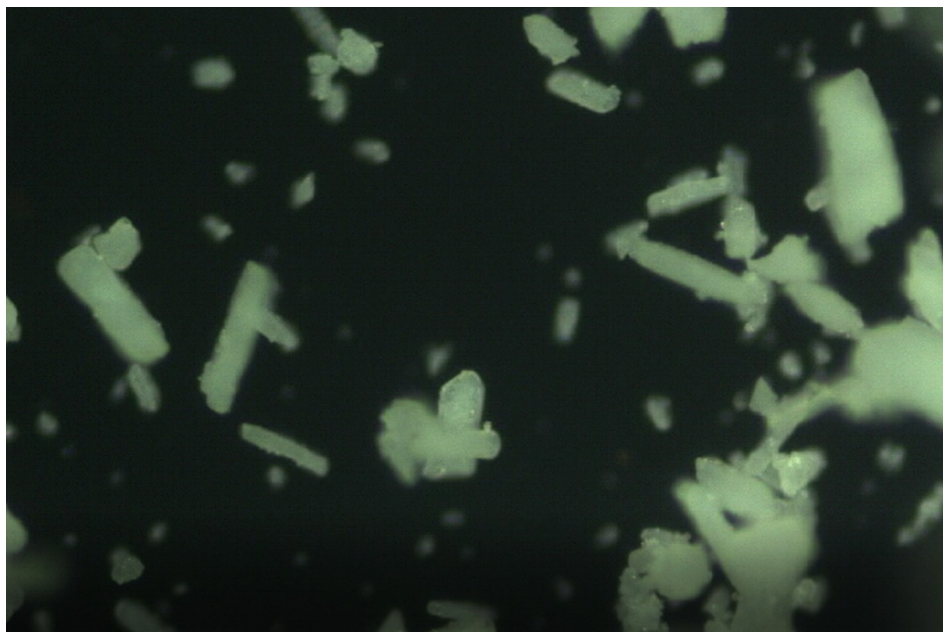
OLD TTC bez procesa rekristalizacije ("izravno iz bočice") ispitan je na temperaturnom intervalu od  $-186^{\circ}\text{C}$  do  $250^{\circ}\text{C}$  i pronađen je TO efekt na 4 usrednjena temperaturna intervala kako bi se dobile prosječne vrijednosti temperature. Temperature su sljedeće:  $-170^{\circ}\text{C}$ ,  $-45^{\circ}\text{C}$ ,  $70^{\circ}\text{C}$  i  $100^{\circ}\text{C}$ .

Slika 26. Temperature pri kojima se uočava TO efekt kod OLD TTC-a gdje su 1 i 2 temperature TO efekta pri hlađenju sa sobne temperature, 3 i 4 su temperature TO efekta pri zagrijavanju sa sobne temperature a točka 5 je pri grijanju od  $-186^{\circ}\text{C}$

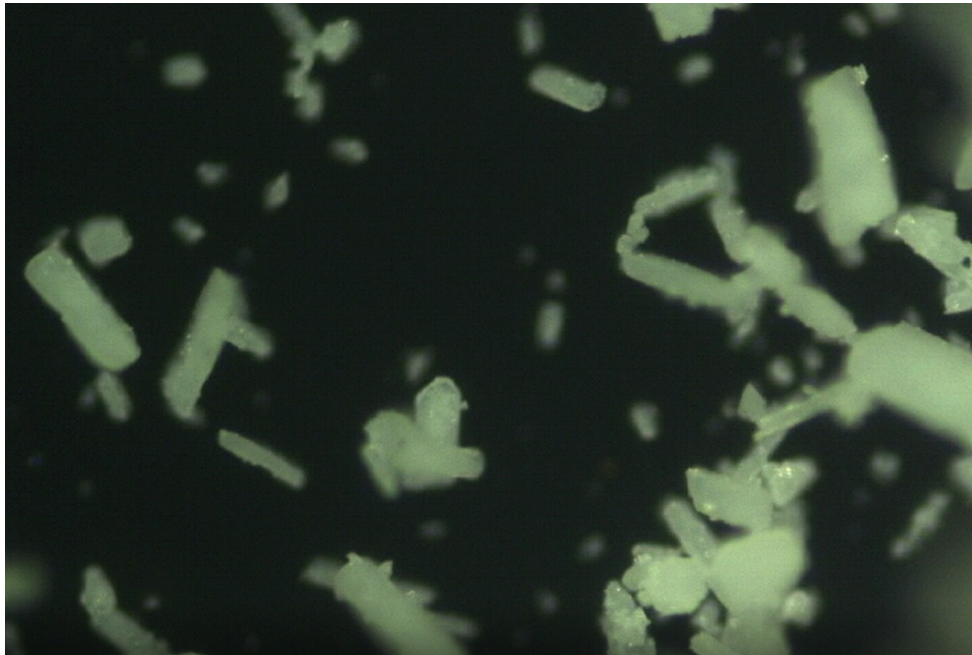
Na slici 23 je prikaz temperature TO efekta kod OLD TTC-a. Budući da se metodom mikroskopije sa grijaćom pločom temperatura skakanja može odrediti približno, točke su dobivene usrednjavanjem temperaturnog intervala u kojem se opaža skakanje. Na primjer, neki kristali krenu odskakivati na temperaturi od  $60^{\circ}\text{C}$ , za kojima, kako temperatura raste, ostali krenu skakati dok zadnji kristal ne odskoči pri temperaturi od  $80^{\circ}\text{C}$ . Od te dvije temperature se odredi prosjek i dobije se temperatura od  $70^{\circ}\text{C}$  koja je ujedno i na grafu. Uzorak OLD TTC-a zagrijan je u ciklusu grijanje-hlađenje kako bi se utvrdila reverzibilnost TO efekta. Promjena temperature započeta je grijanjem od sobne temperature do  $200^{\circ}\text{C}$  jer nakon te temperature nije zamijećen TO efekt sve do točke tališta. zatim se uzorak hladio do  $-180^{\circ}\text{C}$  jer je to najniža temperatura koju se može u zadanim laboratorijskim uvjetima postići hlađenjem tekućim dušikom. Zatim se uzorak ponovno grijalo kako bi se utvrdilo da li je proces reverzibilan. TO efekt nije zamijećen kada su uzorak ponovno zagrijan nakon  $-180^{\circ}\text{C}$ .

Isto mjerenje ponovljeno je 3 puta kako bi se izbjegli mogući propusti i pogreške. Ponašanje uzorka je svaki put bilo identično. Temperaturni ciklus bio je ponovljen i u suprotnom smjeru, prvo se uzorak hladi do  $-180^{\circ}\text{C}$  a zatim grijao do  $200^{\circ}\text{C}$ . TO efekt je opažen na istim temperaturama u oba smjera promjene temperature.

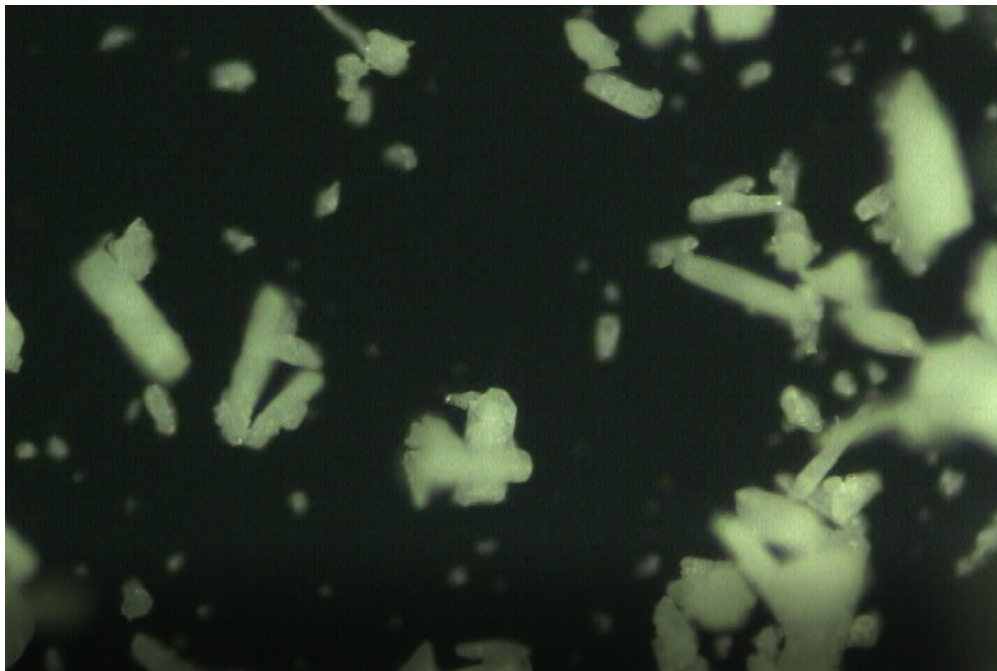
### 3.3.1 *Slike ciklusa grijanja OLD TTC-a*



Slika 27. TTC na sobnoj temperaturi prilikom ciklusa zagrijavanja



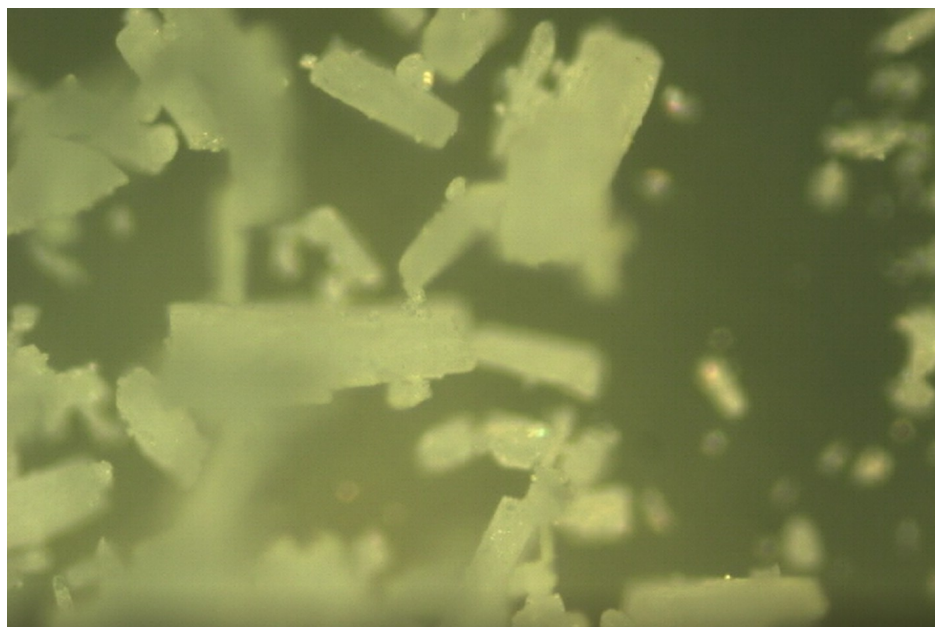
Slika 28. TTC tokom zagrijavanja nakon temperature 70° C i prve pojave TO efekta



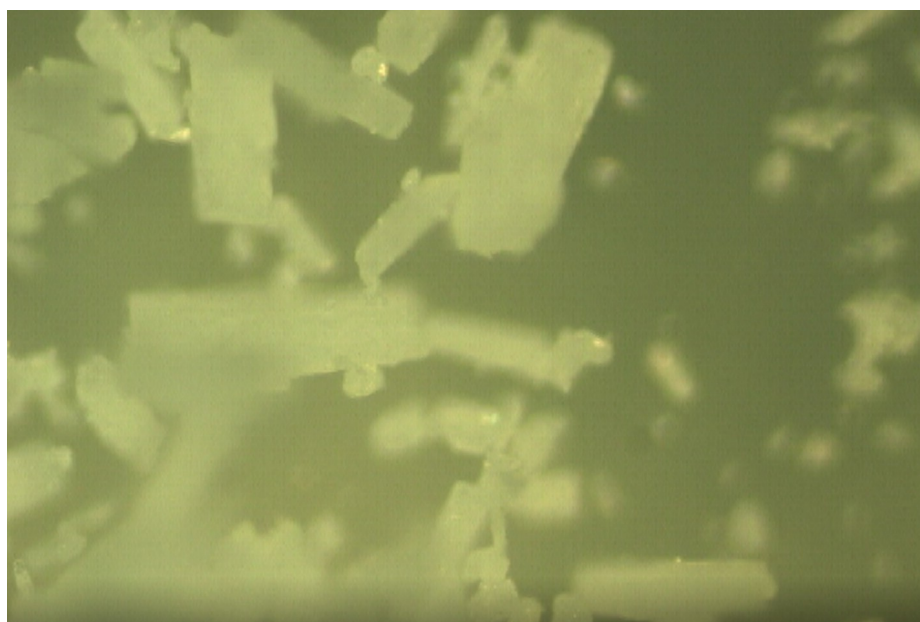
Slika 29. TTC tokom zagrijavanja nakon temperature 100° C i drugog pojavljivanja TO efekta

Na slikama 4., 5. i 6. prikazani su položaji kristala OLD TTC-a kako se pojavljivao TO efekt prilikom zagrijavanja uzorka. Kristali ne odskakuju samo jednom, tokom faznog prijelaza, već tokom cijelog temperaturnog intervala stoga su slike samo nakon spomenutih temperatura radi konzistentnosti.

3.3.2 *Slike ciklusa hlađenja OLD TTC-a*

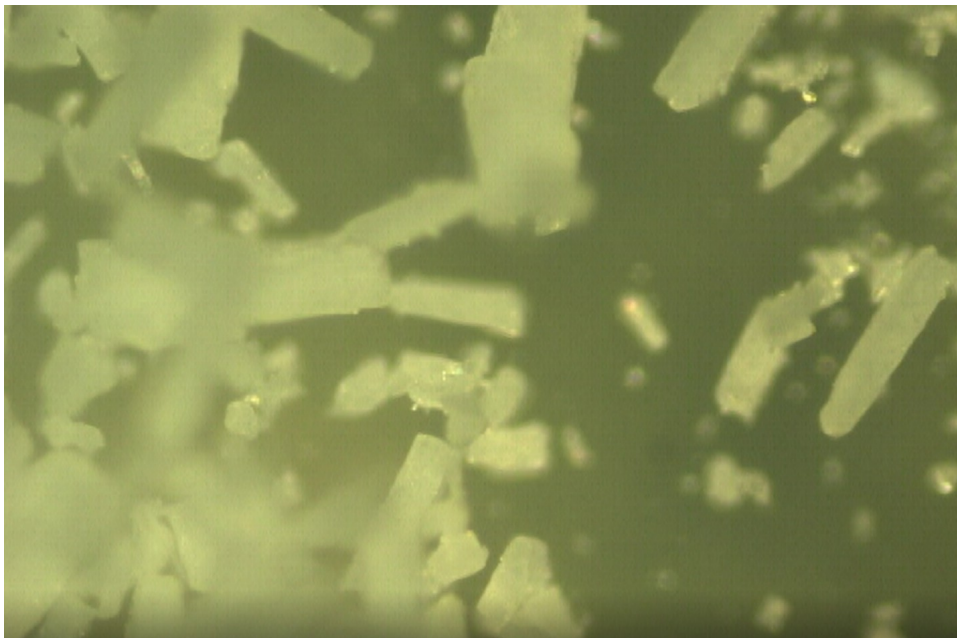


Slika 30. OLD TTC na sobnoj temperaturi prilikom ciklusa hlađenja

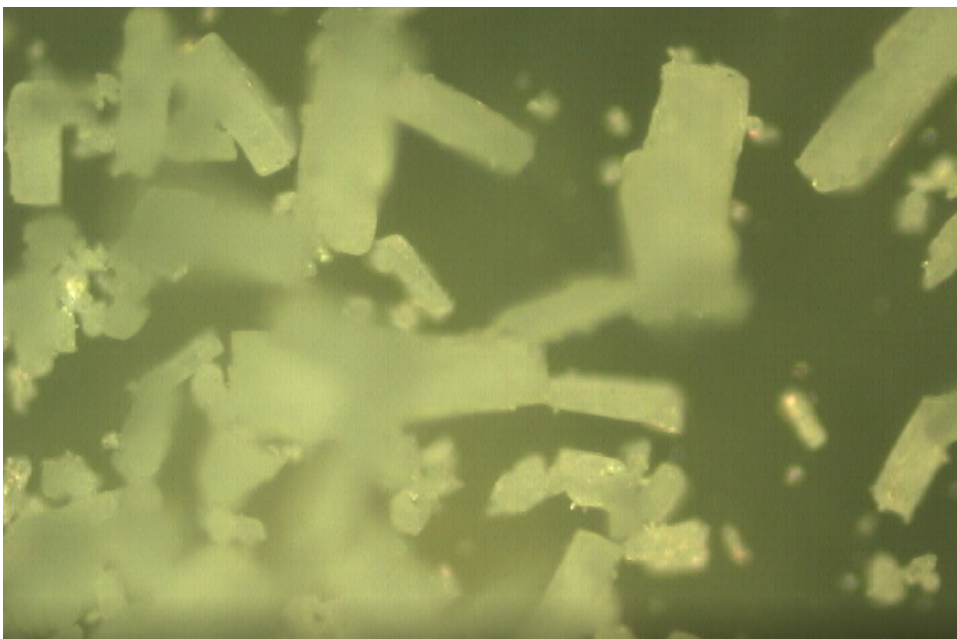


Slika 31. OLD TTC nakon prve pojave TO efekta pri temperaturi -50° C





Slika 31. OLD TTC nakon druge pojave TO efekta pri temperaturi  $-160^{\circ}\text{C}$



Slika 32. OLD TTC pri temperaturi od  $-160^{\circ}\text{C}$  nakon spuštanja temperature na  $-186^{\circ}\text{C}$

Slike 7-10 prikazuju kristale tokom ciklusa hlađenja do temperature  $-186^{\circ}\text{C}$  te grijanja do sobne. Mogu se uočiti promjene položaja kristala na svakoj slici.

Ciklusi grijanja i hlađenja izvedeni su na dva različita uzorka OLD TTC-a zbog toga što nakon što je uzorak zagrijavan i kristali su odskočili, tokom hlađenja nije uočen TO efekt

što znači da je nastala promjena u strukturi ireverzibilna. Tokom hlađenja dolazi ponovno do TO efekta nakon što je uzorak zagrijavan, ali samo jednom i to pri  $-170^{\circ}\text{C}$ . Puni ciklusi grijanja i hlađenja ponovljeni su u oba smjera tri puta na istim uzorcima ali nije bilo promjene u ponašanju materijala stoga se može zaključiti kako to ponašanje materijala ukazuje na ireverzibilnu histerezu. Svi ciklusi snimljeni su u video obliku te su priloženi uz rad.

Analizom snimaka uočeno je sljedeće:

- a) Odskakivanje kristala ne ovisi o brzini grijanja ili hlađenja
- b) Odskakivanje ne ovisi o veličini ili obliku kristala
- c) U ciklusu grijanja pri temperaturi od  $70^{\circ}\text{C}$  skakanje je puno intenzivnije nego kod temperature od  $100^{\circ}\text{C}$
- d) U ciklusu hlađenja pri temperaturi od  $-45^{\circ}\text{C}$  ne skaču svi kristali dok pri  $-170^{\circ}\text{C}$  skaču svi sa najvećim intenzitetom
- e) Manji broj kristala tokom odskakivanja pukne
- f) Pojedinačni kristali poskakuju i do četiri puta tokom “jednog skakanja”

Kod NEW TTC-a koji nije rekristaliziran TO efekt nije uočen.

Sljedeći analizirani uzorci OLD TTC-a i NEW TTC-a su rekristalizirani kako je opisano u poglavlju “Priprema uzoraka” ali ponovno TO efekt nije uočen ni kod jednog uzorka na cijelom temperaturnom rasponu od  $-186^{\circ}\text{C}$  do  $250^{\circ}\text{C}$ .

### 3.4 DSC analiza

Eksperimenti Diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC, TA Instruments) su provedeni na 2 mg uzorka (kao što je već navedeno) u aluminijskoj posudi s poklopcem te je grijanje/hlađenje (ciklusi) bilo u temperaturnom području od  $-80$  do  $200^{\circ}\text{C}$  (ovisno o uzorku) brzinom od  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  u struji dušika protoka  $50\text{ ml}/\text{min}$ . Model je TA Q2000.

Fazne prijelaze nije bilo moguće izmjeriti za niske temperature do  $-196^{\circ}\text{C}$  zbog ograničenja mjernog uređaja.

Slika 33. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije dva ciklusa grijanja, prvi je označen žutom bojom a drugi plavom i jednog ciklusa hlađenja koji je zelene boje

Kod temperature  $83^{\circ}\text{C}$  u prvom ciklusu grijanja opaža se prvi fazni prijelaz iz faze I u fazu II a zatim na  $117^{\circ}\text{C}$  se opaža drugi fazni prijelaz iz faze II u III i oba su endotermna. Nakon njega se pojavljuje fazni prijelaz iz faze III u fazu IV koji je egzoterman pri temperaturi od  $142^{\circ}\text{C}$ . Slijedi hlađenje uzorka i javlja se egzoterman fazni prijelaz iz faze IV u fazu V na  $62^{\circ}\text{C}$ . Fazni prijelaz u drugom ciklusu hlađenja endoterman je i na temperaturi je od  $62^{\circ}\text{C}$ . Zadnji, ujedno i egzotermni fazni prijelaz javlja se pri  $83^{\circ}\text{C}$  iz faze V u fazu VI taj se ciklus iz faze V u VI i zatim iz VI u V nastavlja bez pojave TO efekta.

TO efekt opažen je samo kod prvog ciklusa grijanja kod kojeg je prisutan ujedno i fazni prijelaz sa najvećom izmjenom energije stoga se rezultati ciklusa grijanja i hlađenja potpuno poklapaju sa rezultatima analize mikroskopije sa grijaćom pločom.

Dok je prisutna faza I OLD TTC-a pojavljuje se blagi pad u funkciji entalpije pri približno  $-40^{\circ}\text{C}$  i nastavlja se do prvog faznog prijelaza u fazu II. Taj pad u normaliziranoj funkciji znači da postoji neki proces u prvom ciklusu grijanja (žuta boja) kojeg nema u

drugom ciklusu grijanja (plava boja). Taj proces nije identificiran ali velika je vjerojatnost da “glavnu ulogu” u nastanku tog pada “igraju” nečistoće u uzorku jer je čistoća NEW TTC barem 98% .

### **3.5 Analiza uzoraka metodom rendgenske difrakcije u polikristalu**

#### **3.5.1 Kvalitativna analiza**

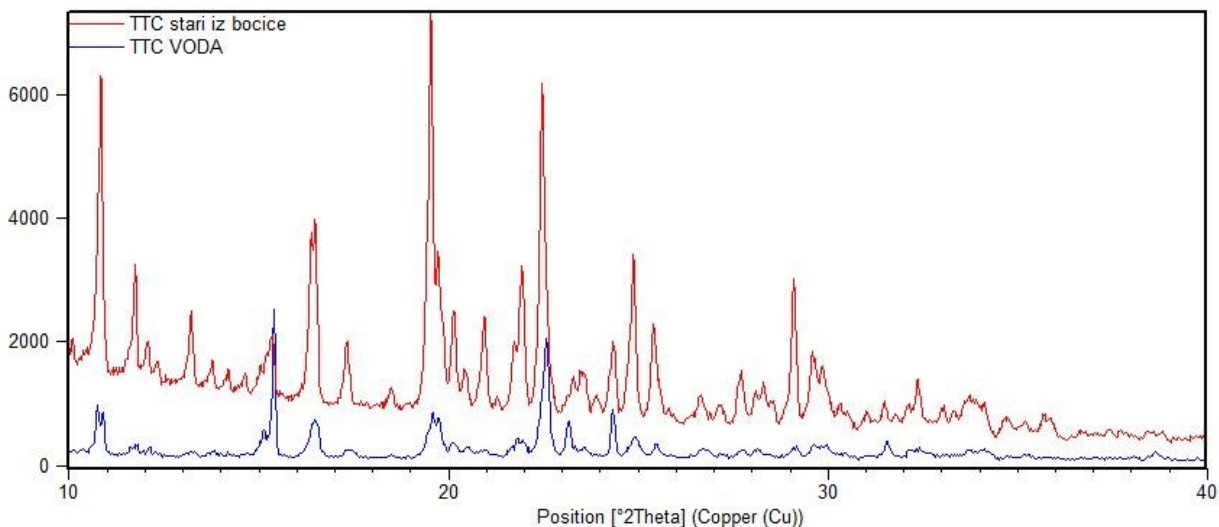
Rendgenskom difrakcijom u polikristalu snimljeni su *in-situ* uzorci OLD i NEW TTC-a u dobivenom obliku i rekristalizirani, pri različitim temperaturama kako bi se utvrdile promjene u strukturi.

Uzorci su snimani na dva difraktometra na Fizičkom odsjeku PMF-a u laboratoriju za Mikrostrukturalna istraživanja. Prvi je Philips PW1820, Bragg-Bretano geometrija, u kutnom intervalu  $2\theta$  od  $5^\circ$ - $50^\circ$  brzinom od 1 s po koraku s korakom od  $0.02^\circ$ . Opremljen je grafitnim monokromatorom a u mjerenjima je korišteno zračenje  $\text{CuK}\alpha$  (bakrena metoda). Bruker Discovery D8 difraktometar u Bragg-Bretano geometriji, u kutnom intervalu  $2\theta$  od  $0^\circ$ - $40^\circ$  brzinom od 1 s po koraku s korakom od  $0.02^\circ$ .

#### **3.5.2 Analiza OLD TTC-a**

Uzorci OLD TTC-a snimani su na sljedeće načine (na atmosferskom tlaku):

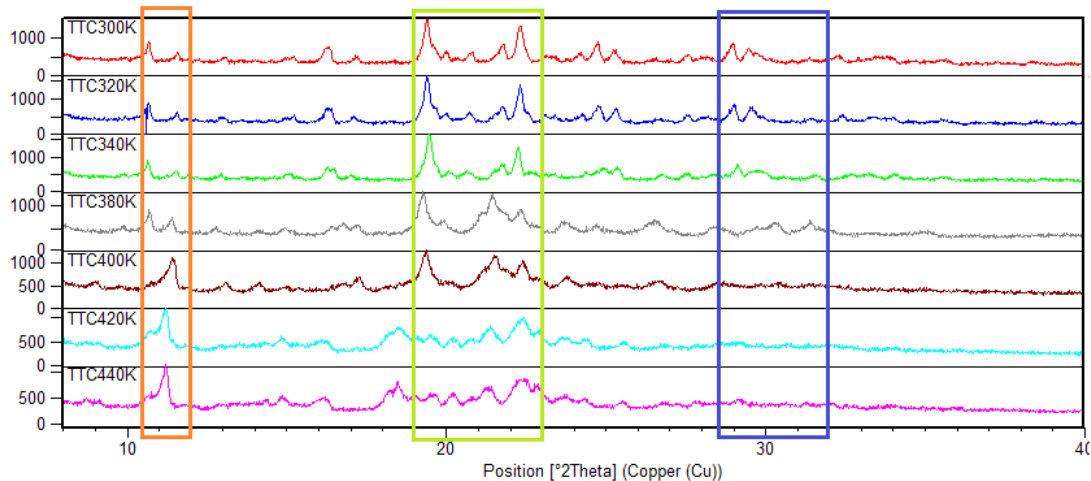
1. usporedba strukture uzoraka iz bočice („as such”) i uzorka dobivenog rekristalizacijom u vodi na sobnoj temperaturi
2. mjerenje na različitim temperaturama (300 K, 320 K, 340 K, 380 K, 400 K, 420 K i 440 K) koje prati isti temperaturni interval kao u poglavlju „Mikroskopija sa grijaćom pločom” kako bi se snimile promjene u strukturi prije i nakon TO efekta.



Slika 34. Usporedba difraktograma OLD TTC iz originalnog pakiranja (crveno) i rekristaliziranog u vodi (plavo)

Na slici 32 je usporedba dvije strukture (difraktograma) OLD TTC-a izmjerena na sobnoj temperaturi i jasno je da su to dvije različite strukture po različitom broju maksimuma, intenzitetu i položaju. Može se reći da je rekristalizacijom u vodi OLD TTC toliko promijenjen da je nastao novi spoj koji nema TO svojstvo.

Drugi dio eksperimenta odvijao se prilikom grijanja i hlađenja OLD TTC-a kako bi se utvrdile strukturne promjene prilikom zagrijavanja iznad temperature TO efekt. Sva snimanja obavljena su *in-situ*, uzorak je cijelo vrijeme bio u nosaču a grijanje/hlađenje zaustavljeno je na određenim temperaturama da bi se učinila snimka.



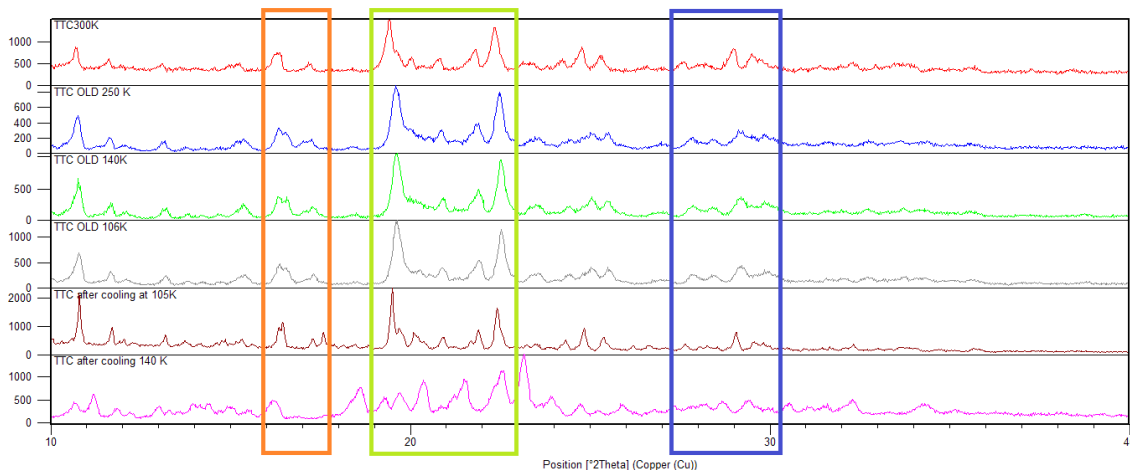
Slika 35. Difraktogrami OLD TTC-a pri grijanju u temperaturnom intervalu od 300-440 K s označenim područjima na kojima se vidi promjena strukture nakon faznog prijelaza

Pri grijanju sa sobne temperature TO efekt uočen je na dvije različite temperature koje se vide na DSC snimci prvog ciklusa grijanja. Na slici 5 se vidi kako od 300 K (sobna temperatura) do 340 K jedine promjene nastaju zbog termičke ekspanzije budući da ne dolazi do nestajanja/pojave novih maksimuma, nego se njihov položaj kontinuirano mijenja za maleni iznos. Braggovi maksimumi pri cca.  $2\theta=20^\circ$  se s povećanjem temperature pomiče prema većem kutu, što znači da se brid kristalne rešetke smanjuje što ukazuje na pojavu negativne termičke ekspanzije.

Između 340 i 380 K vide se očite promjene u strukturi jer nastaju novi i nestaju maksimumi kod  $2\theta = 21^\circ$ , između  $24^\circ$  i  $30^\circ$  i između  $32^\circ$  i  $35^\circ$ . Također je opažena pojava negativne termičke ekspanzije (kut pri  $2\theta=20^\circ$ ).

Sljedeća strukturna promjena koja se događa je između 400 i 420 K. Očita je pojava novih i nestajanje postojećih maksimuma što upućuje na dodatne promjene u strukturi koje treba dalje utvrditi.

Nakon što su uzorci grijani do 440K počeo je proces hlađenja i snimanja difraktograma kako bi se utvrdile promjene prilikom hlađenja do ispod sobne temperature. Uzorci su prvo hlađeni do 105 K tj. do  $-168^\circ\text{C}$  kako bi se snimile ponovno promjene u strukturi. Zatim do  $-180^\circ\text{C}$ , tj. 93 K a nakon toga je uslijedilo grijanje i ponovno snimanje na 105 K kao što je prikazano na slici 35.



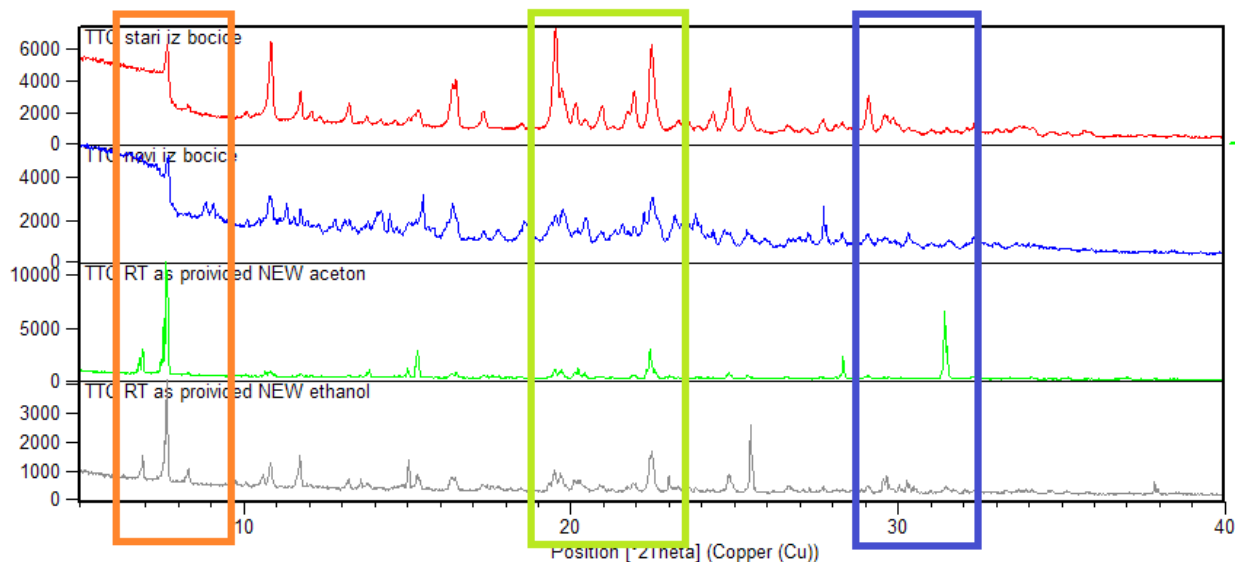
Slika 36. Difraktogrami OLD TTC-a snimani pri hlađenju

U temperaturnom intervalu od 300 do 250 K vide se manje promjene u difraktogramima ponovno zbog termičke ekspanzije. Maksimumi se pomiču u desno tj.  $2\theta$  raste. Interval od 250 do 106 K ne pokazuje značajne promjene ali nakon što je uzorak ohlađen do 77 K struktura se drastično promijeni. To se vidi na TTC OLD 106 K pa zatim TTC OLD 105 K kada se javlja TO efekt na najnižoj temperaturi od 93 K. Kod 140 K (zadnji difraktogram) vidi se da se ponovno javlja promjena strukture nakon TO efekta pri zagrijavanju.

Na žalost, niti nakon višestruke rekristalizacije nije bilo moguće dobiti kristale dovoljne kvalitete da bi se odredila kristalna struktura, niti rendgenske difrakcije u jediničnom kristalu, niti u polikristalu. Zbog toga su sva zapažanja kvalitativnog karaktera. Činjenica koja upada u oči je da je, kao i kod većine TO materijala, i u TTC OLD prisutna negativna termička ekspanzija.

### 3.5.3 Difraktogrami NEW TTC-a

NEW TTC uzorci su svi snimani na sobnoj temperaturi da se uspoređi struktura sa OLD TTC-om.



Slika 37. Difraktogrami uzoraka na sobnoj temperaturi OLD TTC (crveno), NEW TTC iz originalnog pakiranja (plavo), rekristaliziran u acetonu (zeleno), rekristaliziran u etanolu (sivo)

Već na prvi pogled difraktogram „TTC novi izbočice” plave boje je značajno drugačiji od OLD TTC-a crvene boje. Isto se vidi kada se usporede „TTC RT as provided NEW acetone” zelene boje (difraktogram NEW TTC-a rekristaliziranog u acetonu) i „TTC RT as provided NEW acetone” (difraktogram NEW TTC-a rekristaliziranog u etanolu) koji je sive boje. Difrakcijske slike jasno pokazuju da sve tri strukture (NEW TTC, NEW TTC iz acetona, NEW TTC iz etanola) međusobno različite i različite od OLD TTC.



## 4 Zaključak

U ovom radu proučavani su brojni spojevi sa svrhom daljnjeg rasvjetljavanja termoodskočnog efekta i okolnosti u kojima se javlja sa glavnim fokusom na spoj trifeniltetrazolij klorid.

Motivacija za detaljno proučavanje ovog spoja upravo je u bogatstvu manifestacije TO efekta. Metodom mikroskopije sa grijaćom pločom otkriveno je 5 različitih intervala skakanja pri kojima se kristali mogu samo lagano zakrenuti ali i odskočiti nekoliko svojih duljina.

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom otkrivena su dva reverzibilna (faza V u fazu VI i faza VI u fazu V) i tri ireverzibilna fazna prijelaza (faza I u fazu II koja tada prelazi u fazu III i konačno u fazu IV).

Rendgenskom difrakcijom u polikristalu potvrdile su se razlike u strukturama među polimorfnim fazama ali i pokazalo prisutstvo negativne termičke ekspanzije koja je opažena u gotovo svim TO materijalima i za koju se smatra da je „pokretačka” sila efekta.

Postupci rekristalizacije služili su da se odstrane nečistoće, moguću oksidaciju spoja ili kontaminaciju uzoraka vlagom što je napravljeno uspješno, ali i da bi se dobili mogući polimorfi spojeva. To je dovelo do značajnih promjena u strukturi što se vidi na difraktogramima. Međutim, upravo tim postupkom se uklonio i TO efekt iz svih uzoraka. To je značajno budući da je već pokazano da se TO efekt da postići i ugađati dopiranjem jednog TO materijala drugim ili promjenom strukture rekristalizacijom i upućuje na nova istraživanja ovog interesantnog fenomena kako bi se pronašle nove mogućnosti i moguće primjene.

## 5 Metodički dio

### Prijelazi između agregacijskih stanja

Tema „Prijelazi između agregacijskih stanja” dolazi na početku 2. razreda gimnazije, nakon što je uveden pojam topline. Poznavati agregacijska stanja te zašto i kako se mijenjaju poprilično je važno budući da je ljudska svakodnevica ispunjena tvarima koja mijenjaju svoja agregacijska stanja. Pojave kao što su padanje kiše, zaleđivanje vode i taljenje leda, isparavanje, taljenje željeza, itd. samo su neki od razloga zašto je korisno imati konceptualno i operativno znanje o toj klasi fenomena.

Agregacijska stanja koja se spominju u školi su kruto, tekuće, plinovito i stanje plazme. Uz agregacijska stanja korisno je obraditi pojmove latentne topline i faznog prijelaza. Kako bih to ostvario koristio bih istraživački oblik nastave i jedan nastavni sat. Istraživački usmjerena nastava uključuje otvaranje problema kroz pokus ili razgovor za kojim slijedi istraživanje. Ono se provodi kroz pokus putem kojeg je cilj naći pravilnosti u zadanoj pojavi te izgraditi model koji je opisuje. Prilikom izvođenja pokusa od ključne je važnosti da učenici testiraju hipoteze, predviđaju, provode kontrolu varijabli, grade modele, analiziraju podatke i prikazuju rezultate razredu. Nakon toga se vodi rasprava i formiraju se zaključci iz dobivenih rezultata. Tada se uz nastavnikovu pomoć formulira matematički model koji opisuje tu pojavu te se raspravlja o njegovom značenju i primjeni. Cilj istraživački usmjerene nastave je potaknuti učenike da aktivno sudjeluju u nastavi kroz interakciju s nastavnikom i međusobno a ne da samo pasivno promatraju kao kod predavačke nastave. Kroz takav pristup ostvaruje se puno kvalitetniji intelektualni angažman kod učenika koji rezultira puno boljom usvojenosti gradiva.

Dodatne kvalitete navedenog načina rada su da se kod učenika razvija sposobnosti kritičkog razmišljanja te znanstvenog i logičkog zaključivanja. Na taj način učenici stječu puno bolji dojam o primjeni znanstvene metode i načinu na koji znanost funkcionira.

Kao početak rasprave i uvodni problem zadao bih: „Što će se dogoditi na staklu kada vruću vodu natočim u posudu?” jer je to svakodnevna pojava s kojom se svi susreću i već imaju dobar dojam o mogućim razlozima. Također bih iskoristio tu pojavu kako bih uveo i različita agregacijska stanja tvari.

Zatim bih kao istraživačko pitanje postavio: „Kako se mijenja temperatura vode i leda pri konstantnom dovođenju topline?“ kako bi se istražile promjene agregacijskih stanja prilikom zagrijavanja vode i leda. To bih napravio putem istraživačkog pokusa: Zagrijavanje kockice leda.

Vodu bih koristio jer učenici već znaju kako se voda ponaša prilikom zagrijavanja. Tijekom izvođenja pokusa učenici će sudjelovati na način da promatraju što se događa s ledom kako ga zagrijavamo, predviđaju prijelaze agregacijskih stanja, prikupljaju podatke o temperaturi i skiciraju u bilježnicu graf ovisnosti temperature o dovedenoj toplini. Podatke koje su učenici sakupili iskoristio bih za uvođenje jednadžbe latentne topline taljenja i isparavanja.

U završnom dijelu sata nakon utvrđivanja modela putem rješavanja zadataka sa učenicima naveo bih da postoje i drugačiji fazni prijelazi kod tvari kao što su kruto-kruto na primjeru grafita i dijamanta te kako nije nužno da tvari imaju samo ciklus prijelaza kruto-tekuće-plinovito i obrnuto. Uz to bih pokazao kao zanimljivost video triphenyltetrazolij klorida kao još jednog primjera promjene faze iz krutog u kruto stanje.

Kao nastavna pomagala koristio bih ploču za naslov, jednadžbe i graf, projektor i računalo za video o termoodskočnom efektu pri grijanju/hlađenju TTC-a i pitanja za završni dio sata.

### **5.1 Odgojno-obrazovni ishodi (očekivana učenička postignuća)**

FIZ SŠ A.2.2: Primjenjuje model čestične građe tvari [26]

Razrada odgojno obrazovnih ishoda:

- objasniti četiri vrste agregacijskih stanja
- opisati fazne prijelaze iz jednog agregacijskog stanja u drugo
- opisati međumolekulske promjene pri promjeni agregacijskog stanja
- objasniti i matematički i grafički opisati latentnu toplinu

ABCD.2.9. Istražuje fizičke pojave [26]

- vrednuje fizičke situacije
- primjenjuje i pretvara mjerne jedinice
- vrednuje postupak i rezultat

## 5.2 *Međupredmetni ishodi [27]*

uku A.4/5.4: Učenik samostalno kritički promišlja i vrednuje ideje

Učenici će:

- autonomno i odgovorno oblikuje svoje mišljenje
- jasno argumentirati, artikulirati i iskazivati svoje mišljenje i poštivati tuđe
- uočavati pristranost u svom mišljenju
- biti spremni preispitati i promijeniti svoju poziciju na temelju valjanih argumenata

Za nastavne metode odabrao bih demonstraciju pokusa, metodu razgovora, konceptualna pitanja, metodu pisanja/crtanja.

## 5.3 *Tijek sata*

### 5.3.1 *Uvodni dio sata*

Temu bih započeo s uvodnim problemom koji je: Što će se dogoditi na staklu kada vruću vodu natočim u posudu?

*Opservacijski pokus:* U prozirnu plastičnu posudu natočim vrelu vodu i prekrijem posudu prozirnim staklom.

*Što uočavate da se dogodilo s vrelom vodom?*

Očekujem da učenici uoče kako kada vodu proključamo da voda prelazi iz tekućeg u stanje vodene pare.

*Što se događa s vodenom parom kada dođe u doticaj sa staklom?*

Od učenika očekujem da primijete kako su se sa donje strane stakla krenule formirati kapljice vode.

*Otkuda je došla voda od koje su se formirale kapljice na staklu?*

Očekujem da će reći kako je isparena voda prešla u tekuće stanje nakon doticaja sa staklom.

*Što mislite zašto se na staklu vodena para formirala u kapljice?*

Zato što je staklo na nižoj temperaturi od vodene pare.

*Znate li još koje agregacijsko stanje u kojem se voda pojavljuje?*

Nakon toga proširujem raspravu i na postojanje vode u zaleđenom tj. krutom stanju.

Tu očekujem da će učenici znati opisati razlike kod vode te uvodim agregacijska stanja za svaku od navedenih pojava (kruto, tekuće, plinovito) i pišem naslov „Prijelazi između agregacijskih stanja”. Također uvodim i nazive procesa (taljenje, isparavanje, kondenzacija, ukrućivanje) prijelaza iz jednog agregacijskog stanja u drugo.

### **5.3.2 Središnji dio**

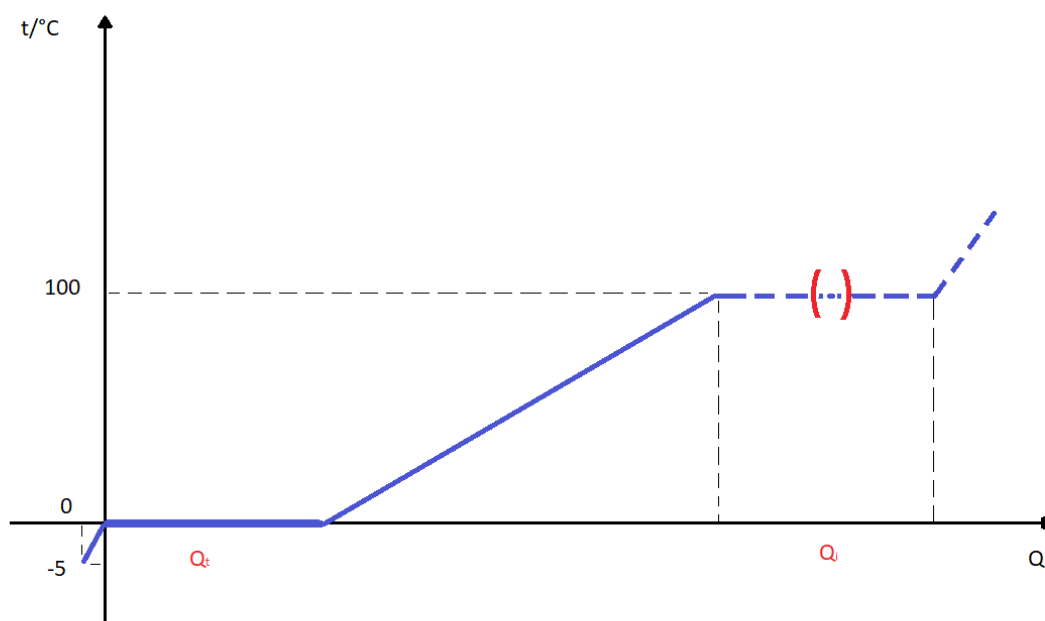
Kao istraživačko pitanje postavio bih sljedeće: *Kako se mijenja temperatura vode i leda pri konstantnom dovodjenju topline?*

Frontalno bih izveo istraživački pokus zagrijavanja nekog broja kocaka leda. Eksperimentalni postav bio bi: *Kocke leda, vatrostalna posuda, plamenik, stalak i termometar.*

Pokus bih započeo s mjerenjem temperature leda prije zagrijavanja. Učenike bih tražio da promatraju pokus. Tijekom izvođenja pokusa očekujem da učenici predviđaju što će se dogoditi tokom grijanja leda a zatim vode, formiraju hipoteze i zapišu ih u bilježnicu. Također bih tražio da u bilježnicu upisuju mjerenja i nacrtaju graf. Vodu bih zagrijavao dok ne krene isparavati i tijekom cijelog izvođenja pokusa tražio da očitavaju i zapisuju temperaturu očitane

na termometru. Temperature koje bi bile zapisane na graf su temperature leda u krutom stanju, tokom taljenja leda (smjesa leda i vode) i vode u tekućem stanju. Napomenuo bih da su mjerenja temperature do crtkanog dijela grafa i da dalje ne možemo mjeriti. Ali kada bi mogli, graf bi izgledao kao na slici 38 s dodatnom napomenom kako je latentna toplina isparavanja oko 7 puta veća od latentne topline taljenja ali je to teško nacrtati, zato je na grafu i označen prekid.

*Što uočavate na grafu?*



Slika 38. Graf ovisnosti temperature o dovedenoj toplini

Očekujem da prepoznaju kako na nekim dijelovima grafa temperatura raste a na drugima je konstantna.

*Kako se temperatura mijenja na područjima gdje raste?*

Od učenika očekujem da primijete da na područjima na grafu temperatura raste dovođenjem topline s različitim nagibima pravaca.

*Kako interpretirate različite nagibe pravca?*

Očekujem da znaju da veći nagib pravca znači veću brzinu porasta temperature.

Tražim da se prisjete kako veći nagib pravca iskazuje manji toplinski kapacitet.

*Što vam govore područja na grafu gdje je temperatura konstantna?*

Kroz raspravu vodim učenike do ideje kako uz konstantno dovođenje topline raste potencijalna energija čestica vode i zbog toga nema porasta temperature.

*Pri kojim vrijednostima je temperatura konstantna?*

Očekujem da primijete da su to 0 i 100° C i da su to upravo temperature pri kojima se voda tali i isparava.

Tu želim uvesti pojam latentne topline taljenja,  $Q_t = mL_t$  i isparavanja,  $Q_i = mL_i$  kao količine topline potrebne za promjenu agregacijskog stanja tvari mase jednog kilograma. Nadalje, prijelaz agregacijskog stanja odvija se uvijek pri istoj temperaturi pri atmosferskom tlaku za zadanu tvar i ovisi o masi tvari i latentnoj toplini. Ako je prijelaz iz krutog u tekuće stanje govorimo o latentnoj toplini taljenja  $L_t$ , a ako govorimo o prijelazu iz tekućeg u plinovito govorimo o latentnoj toplini isparavanja  $L_i$ . Navodim da isto vrijedi i za prijelaze agregacijska stanja kod hlađenja tvari.

Prikazujem tablice s raznim materijalima kako bi učenici mogli vidjeti da su latentna toplina taljenja i isparavanja različite za različite materijale kao i temperature pri kojima se događaju prijelazi između agregacijskih stanja.

Tvar	$T_t$ /° C	$L_t$ ( $10^5$ J/kg)
Aluminij	660	3.8
Bakar	1083	2.15
Cink	420	1.2
Led	0	3.3
Olovo	327	0.25
Željezo	1535	2.05
Živa	-39	0.12

Tablica 2. Latentne topline taljenja raznih materijala [28]

*Kakve su latentne topline taljenja materijala u tablici 1?*

Latentne topline različite su za sve materijale.

*Što nam to govori o tim materijalima? Što mislite?*

Kroz raspravu vodim učenike da različiti materijali imaju različitu latentnu toplinu ovisnu o njihovoj čestičnoj građi i zbog toga je promjena potencijalne energije čestica različita.

*Kakve vrijednosti očekujete za latentne topline isparavanja za različite materijale?*

Očekujem da će predvidjeti kako se razlikuju za različite materijale i nakon toga tražim da pročitaju vrijednosti iz tablice.

Tvar	$T_i$ /° C	$L_i$ ( $10^5$ J/kg)
Alkohol	78	8.59
Aluminij	2056	83.7
Bakar	2595	73.7
Eter	35	3.9
Voda	100	22.6
Zrak (tekući)	-193	2.1
Željezo	30000	67.8
Živa	138	3.4

Tablica 3. Latentne topline isparavanja raznih materijala [28]

*Kakve su vrijednosti latentnih toplina isparavanja u odnosu na latentne topline taljenja?*

Kroz raspravu vodim učenike do toga kako su vrijednosti latentne topline isparavanja i do nekoliko desetaka puta veće od latentne topline taljenja kod nekih materijala i kako to ukazuje da je za promjenu agregacijskog stanja iz tekućeg u plinovito potrebno toliko više energije nego iz krutog u tekuće.

Također želim ukazati na promjene u strukturi na nivou molekule vode što ujedno mogu povezati i s gradivom iz kemije.

*Što se događa sa strukturom vode na razini molekula pri prijelazu iz krutog u tekuće stanje?*

*Pozivam učenike da sudjeluju u raspravi i tražim različita mišljenja.*

Očekujem da učenici zaključe da pri prijelazu iz krutog u tekuće stanje voda gubi uređenost



među molekulama, dolazi do promjene međumolekulskog razmaka i da dolazi do promjene strukture što konačno rezultira i promjenom oblika, tj. da voda poprima oblik spremnika u kojem se nalazi.

*Što se događa sa strukturom vode na razini molekula pri prijelazu iz tekućeg u plinovito stanje?*

*Pozivam učenike da sudjeluju u raspravi i tražim različita mišljenja.*

Za prijelaz iz vode u vodenu paru očekujem da učenici zaključe kako postoji povećanje međumolekulskog razmaka i time smanjenje međumolekulske interakcije.

### **5.3.3 Završni dio**

U završnom dijelu pokazao bih video u trajanju od nekoliko minuta. Na videu su kristali triphenyltetrazolij klorida koji su zagrijavani od sobne temperature do 200° C. Tokom zagrijavanja događa se fazni prijelaz iz jednog krutog stanja u drugi tokom kojeg kristali odskoče sa grijaće podloge.

*Što očekujete da će se dogoditi sa kristalima tokom zagrijavanja?*

Očekujem da će reći kako će kristali prijeći iz krutog u tekuće agregatno stanje jer se to dogodilo s vodom prilikom zagrijavanja. Prilikom rasprave vodim učenike prema tome kako osim promijene agregacijskog stanja iz krutog u tekuće moguć je prijelaz iz krutog u kruto stanje i kako postoje i druge tvari za koje ne vrijedi nužno da imaju samo ciklus prijelaza kruto-tekuće-plinovito i obrnuto. Na kraju rasprave pokazujem poznatiji primjer dijamanta i grafitu koji imaju jednake kemijske formule ali različite strukture.

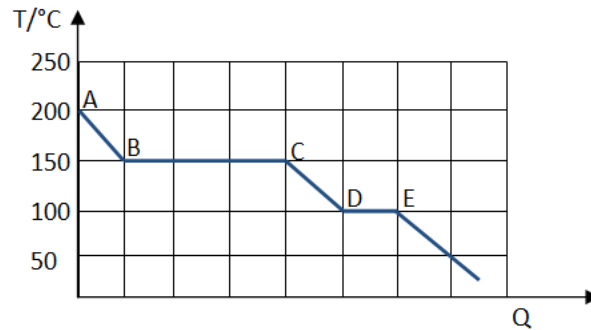
Modele koji su navedeni u istraživačkom dijelu sata utvrdio bih pomoću dva konceptualna zadatka od kojih je jedan s karticama i jednog računskog koji će učenici raditi u malim skupinama. Nakon svakog zadatka s učenicima ću prokomentirati sve navedene odgovore uključujući i točan.

*1. Ako vodu na 0° C i led na 0° C stavimo u izoliranu posudu što će se dogoditi?*

- a) Led se otopi
- b) Voda se zamrzne
- c) Ništa od navedenog

O: Posuda je izolirana, stanje ostane isto stoga je odgovor c) ništa od navedenog.

2. Graf predstavlja krivulju hlađenja neke tvari. Zašto je interval BC kraći od intervala DE?



O: Intervali BC i DE predstavljaju područje na grafu gdje je temperatura konstantna. Uz pretpostavku da je količina emitirane topline konstantna, na području BC emitirano je tri puta više topline nego na području DE. To znači da je kod zadane tvari latentna toplina isparavanja tri puta većeg iznosa nego latentna toplina taljenja.

3. Koliko se energije oslobodi pri prelasku 50 g vode iz:

a) tekućeg u kruto stanje pri 0° C? Latentna toplina taljenja za led je  $L_i=3.3 \times 10^5$  J/kg.

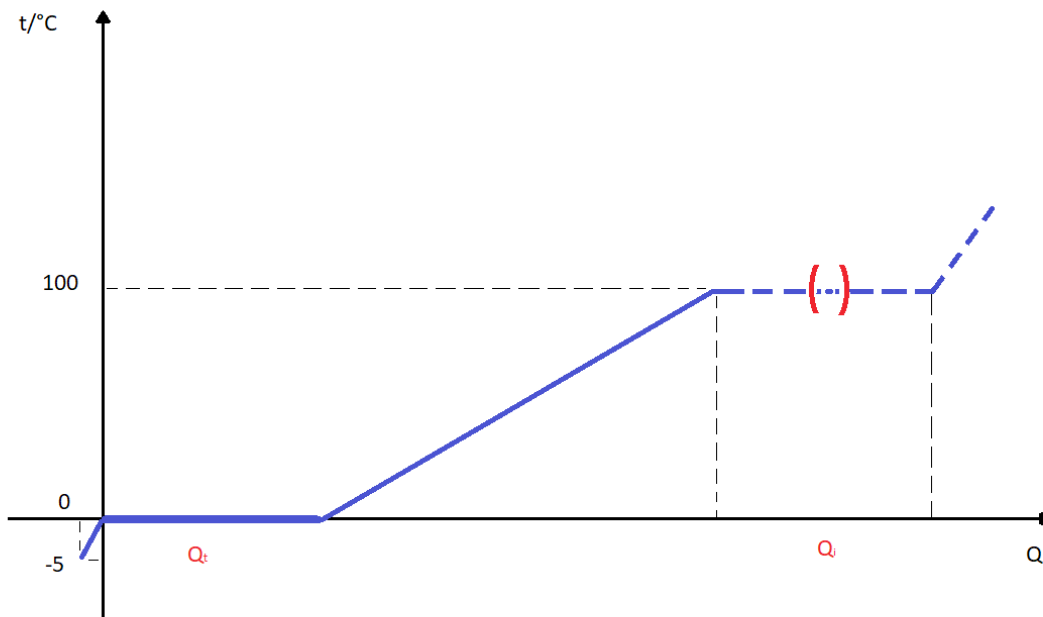
O:  $Q_i = mL_i = 0.05 \text{ kg} * 3.3 \times 10^5 \text{ J/kg} = 16750 \text{ J}$

b) vodene pare u tekuću vodu pri 100° C? Latentna toplina taljenja za vodu je  $L_i=22.6 \times 10^5$  J/kg.

O:  $Q_i = mL_i = 0.05 \text{ kg} * 22.6 \times 10^5 \text{ J/kg} = 113000 \text{ J}$

### 5.3.4 Plan ploče

Naslov: Prijelazi između agregacijskih stanja



Graf ovisnosti temperature o toplini za primjer vode.

Jednadžba za latentnu toplinu taljenja:  $Q_t = mL_t$

Jednadžba za latentnu toplinu taljenja:  $Q_i = mL_i$

Mjerna jedinica za latentnu toplinu L:  $\text{Jkg}^{-1}$

a)  $Q_t = mL_t = 0.05 \text{ kg} \times 3.3 \times 10^5 \text{ J/kg} = 16750 \text{ J}$

b)  $Q_i = mL_i = 0.05 \text{ kg} \times 22.6 \times 10^5 \text{ J/kg} = 113000 \text{ J}$

## 6 Literatura

[1] Mechanically Responsive Molecular Crystals Pance Naumov, Stanislav Chizhik, Manas K. Panda, Naba K. Nath and Elena Boldyreva

[2] ODABRANA POGLAVLJA FIZIKE ČVRSTOG STANJA, Danko Radić, nastavna skripta, 2014.

[3] X-Ray diffraction Crystallography, Introduction, examples and solved problems, Yoshio Waseda Eiichiro Matsubara, Kozo Shinoda, Springer Heidelberg Dordrecht London New York

[4] 2,3,5-Triphenyltetrazolium chloride

[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2\\_3\\_5-Triphenyltetrazolium-chloride#section=Depositor-Supplied-Synonyms](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_3_5-Triphenyltetrazolium-chloride#section=Depositor-Supplied-Synonyms) , 31.10.2020.

[5] CALBERT, H. E. The Problem of Antibiotics in Milk. J. Milk Food Technol., 14: 61. 1951.

[6] Praveen-Kumar · J. C. Tarafdar. 2,3,5-Triphenyltetrazolium chloride (TTC) as electron acceptor of culturable soil bacteria, fungi and actinomycetes Received: 20 September 2002 / Accepted: 24 February 2003 / Published online: 14 June 2003, Springer-Verlag 2003

[7] Rapid and low-cost colorimetric method using 2,3,5-triphenyltetrazolium chloride for detection of multidrug-resistant Mycobacterium tuberculosis, January 2007 Journal of Medical Microbiology 55(Pt 12):1657-9, DOI: 10.1099/jmm.0.46442-0

[8] CHEBI:78019 - 2,3,5-triphenyltetrazolium chloride

<https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:78019>, 31.10.2020.

[9] Polymorphism in Molecular Crystals, JOEL BERNSTEIN, Department of Chemistry Ben-

Gurion University of the Negev, CLARENDON PRESS, OXFORD, 2002

[10] Matečić Mušanić, Sanja; Sućeska, Muhamed; Rajić Linarić, Maša; Dasović Peljušić, Ana  
Identifikacija kristalnih faza u kakao maslacu, pri različitim temperaturama  
kristalizacije, 17. savjetovanje stručnjaka konditorske industrije Hrvatske (Kondin-2010) :  
knjiga sažetaka / Bilić, S. - Zagreb, 2010

[11] [Robert M. Lavinsky](#) (1972–)

[12] Does Thermosalient Effect Have to Concur with a Polymorphic Phase Transition? The  
Case of Methscopolamine Bromide Teodoro Klaser, Jasminka Popović, José A. Fernandes,  
Serena C. Tarantino, Michele Zema and Željko Skoko

[13] Negative thermal expansion, Joseph N Grima, Ruben Gatt, Victor Zammit

[14] The Thermosalient Phenomenon. “Jumping Crystals” and Crystal Chemistry of the  
Anticholinergic Agent Oxitropium Bromide, Željko Skoko, Sharona Zamir, Panče Naumov,  
and Joel Bernstein

[15] INSIGHTS ABOUT THE THERMOSALIENT EFFECT, May 2017, DOI:  
0.13140/RG.2.2.12484.07046, Conference: 25th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting

[16] Biomimetic Crystalline Actuators: Structure–Kinematic Aspects of the Self-Actuation  
and Motility of Thermosalient Crystals, Subash Chandra Sahoo, Manas K. Panda, Naba K.  
Nath and Pance Naumov, New York University Abu Dhabi, P.O. Box 129188, Abu Dhabi,  
United Arab Emirates

[17] Reversible Thermosalient Effect of N'-2-Propylidene-4- hydroxybenzohydrazide  
Accompanied by an Immense Negative Compressibility: Structural and Theoretical  
Arguments Aiming toward the Elucidation of Jumping Phenomenon Ivor Lončarić, Jasminka  
Popović, Vito Despoja, Sanja Burazer, Ivan Grgičević, Dean Popović, and Željko Skoko

[18] Kinematic and Mechanical Profile of the Self-Actuation of Thermosalient Crystal Twins of 1,2,4,5-Tetrabromobenzene: A Molecular Crystalline Analog of a Bimetallic Strip Subash Chandra Sahoo, Shashi Bhushan Sinha, M. S. R. N. Kiran, Upadrasta Ramamurty, Arcan F. Dericioglu, C. Malla Reddy, and Pance Naumov

[19] The Thermosalient Phenomenon. “Jumping Crystals” and Crystal Chemistry of the Anticholinergic Agent Oxitropium Bromide Željko Skoko, Sharona Zamir, Pance Naumov, and Joel Bernstein

[20] Shape-Memory and Self-Healing Effects in Mechanosalient Molecular Crystals Durga Prasad Karothu, James L. Weston, Israel Tilahun Desta, and Pance Naumov

[21] Hot-stage Optical Microscopy as an Analytical Tool to Understand Solid-state Changes in Pharmaceutical Materials

<https://www.americanpharmaceuticalreview.com/Featured-Articles/39283-Hot-stage-Optical-Microscopy-as-an-Analytical-Tool-to-Understand-Solid-state-Changes-in-Pharmaceutical-Materials/>, 1.11.2020

[22] Diferencijalna pretražna kalorimetrija

<http://instrument-specialists.com/thermal-analysis-applications/differential-scanning-calorimetry-dsc/>, 8.11.2020

[23] Graf 2, slika DSC grafa dizelskog goriva

<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=13023>  
23.1.2021.

[24] Difrakcija u polikristalnom materijalu, predavanje

[http://www.phy.pmf.unizg.hr/zskoko/web\\_sirius/](http://www.phy.pmf.unizg.hr/zskoko/web_sirius/)

Difrakcija\_u\_polikristalnom\_materijalu\_files/dif\_pol\_1.pdf, 2.11.2020.

[25] Hyperphysics Bragg's law

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html>, 2.11.2020.

[26] Kurikulum nastavnog predmeta Fizika za osnovne škole i gimnazije, 29. siječnja 2019. godine.

[27] Kurikulum međupredmetne teme učiti kako učiti za osnovne i srednje škole, Zagreb, 14. siječnja 2019.

[28] Fizika 2, udžbenik za 2. razred gimnazije, Jakov Labor, Alfa, Zagreb 2008.

[29] <https://sites.utexas.edu/chem-x-ray/tex-ray/>, 2.11.2020

[30] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/t8877?lang=en&region=HR>,  
2. 11.2020

[31] Thermally induced and photoinduced mechanical effects in molecular single crystals – a revival, Naba K. Nath, Manas K. Panda, Subash Chandra Sahao and Panče Naumov

[32] Nicola Dobelin, RMS Foundation, Bettlach, Switzerland