

VÝUKA CHEMIE

ELEKTRONICKÁ SBÍRKA PŘÍKLADŮ Z FYZIKÁLNÍ CHEMIE

STANISLAV LABÍK, MICHAL BUREŠ, PAVEL
CHUCHVALEC, JIŘÍ KOLAFA, JOSEF NOVÁK
a KAREL ŘEHÁK

*Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-
technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
Stanislav.Labik@vscht.cz*

Došlo 20.2.03, přijato 21.6.03.

Klíčová slova: výuka fyzikální chemie, sbírka příkladů,
elektronická pomůcka

1. Úvod

V současné době prochází vysokoškolské studium chemických oborů řadou změn. Mění se forma studia, rychle se vyvíjejí technické výukové pomůcky, mění se ale i podmínky a životní styl studentů. Bakalářské a magisterské studium, které probíhalo doposud paralelně, se restrukturalizací studia dostanou do vztahu následnosti. Student tak bude mít větší volnost v rozhodování o dosaženém stupni vzdělání (může se rozhodnout až v průběhu vlastního vysokoškolského studia). Studium je pro studenta výrazně finančně náročnější - ať již z hlediska výdajů za ubytování, stravování a dopravu nebo nákladů na odborné knihy a skripta. Stále více našich studentů má proto při studiu i vedlejší zaměstnání a přirozeně tak vytváří tlak na „rozvolňování“ studia a osobní docházku omezuje především na předměty, kde je jejich účast bezpodmínečně nutná (např. laboratoře). Na druhé straně se stává běžnou záležitostí, že student je doma či na koleji vybaven osobním počítačem a má možnost internetového spojení se svou školou. Tyto faktory, spolu s rychlým rozvojem využívání internetu, výrazně ovlivňují i přístup k organizaci studia a metodice výuky. Klasické způsoby výuky (přednášky, semináře) je vhodné doplňovat elektronickými pomůckami, ke kterým má student přístup prostřednictvím sítě své vysoké školy, nebo které si má možnost přímo stáhnout na domácí počítač či přenést prostřednictvím paměťového média. Vývoj těchto elektronických pomůcek je zatím poměrně nákladný, resp. předpokládá vybavení pracoviště kvalitní výpočetní technikou (pro rozumné ladění větších projektů je vhodné mít k dispozici vlastní server) a dobrým technickým programovým vybavením (grafika, animace, zápis matematických a chemických vzorců a jejich převod do HTML). Finanční podporu takto zaměřených projek-

tů je možno získat prostřednictvím Fondu rozvoje vysokých škol.

V tomto článku chceme seznámit širší chemickou veřejnost s projektem Vývoj interaktivního problémově orientovaného systému pro výuku předmětu Fyzikální chemie (grant FRVŠ 261 / F4, 2002), který byl obhájěn v únoru 2003 s velmi dobrým hodnocením, a poskytnout jeho výstup k širšímu použití. Výsledkem řešení je elektronická pomůcka pro výuku předmětu Fyzikální chemie na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Tento výstup dáváme k dispozici i pro studenty jiných vysokých škol. Domníváme se dále, že některé partie mohou být užitečné i studentům středních škol s chemickým zaměřením a účastníkům chemických olympiád. Systém je koncipován modulárně tak, aby jej bylo možno používat také po zavedení etapového studia na VŠCHT, kdy se struktura a osnovy předmětů základní výuky výrazně změní. Elektronický systém řešených úloh je nyní k dispozici ve dvou variantách: jako soustava internetových stránek na WWW serveru Ústavu fyzikální chemie VŠCHT a rovněž jako řada souborů, určených ke stažení do domácího počítače. Stávající internetová URL adresa, kde je možno daný systém využívat nebo odkud jej lze stáhnout je: <http://www.vscht.cz/fch/frvs>

Ve spolupráci s Výpočetním střediskem VŠCHT poskytneme na požádání systém i na CD nosiči.

2. Řešení projektu

2.1. Obsah elektronické sbírky

Obsahová stránka projektu vychází z posledních vydání skript Příkladů z fyzikální chemie^{1,2} a Breviáře z fyzikální chemie³, používaných v současné době k výuce na VŠCHT Praha a k jejichž spoluautorům patří i někteří řešitelé projektu. Materiál skript byl revidován a v mnoha směrech přepracován, aby byl vhodný pro elektronickou prezentaci. U jednotlivých kapitol byla řada příkladů vypuštěna (zejména obdobné příklady stejného typu, příklady příliš obtížné a ryze teoretické úlohy) a některé nové příklady byly přidány. Obtížnější příklady, a to jak z hlediska metodiky řešení, tak i z hlediska náročnosti a objemu výpočtů, jsou v elektronickém příkladníku graficky odlišeny. U mnoha úloh byla ze zadání úmyslně vypuštěna vstupní data a uživatel dostává pokyn, aby je samostatně vyhledal v tabulkové části.

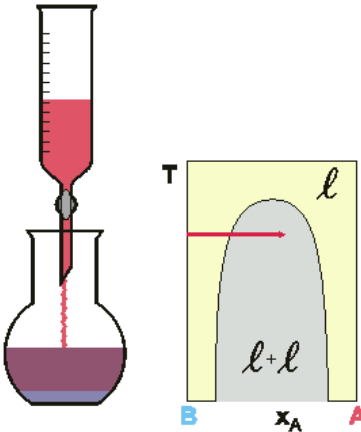
Celkové uspořádání látky je ve srovnání s tištěnou formou příkladníku zcela odlišné. U řešených příkladů převzatých ze sbírky byl ponechán popis postupu řešení. U všech neřešených úloh byl přidán stručný návod, jak úlohu řešit (zpravidla několik potřebných výchozích vztahů s krátkým komentářem). Některé úlohy vyžadují pro řešení použít numerický způsob výpočtu. Takovéto příklady byly vždy doplněny řešením pomocí matematického softwaru MAPLE, na

10 Fázové rovnováhy 10.6 Rovnováha kapalina – kapalina
 10.6.2 Rovnováha kapalina–kapalina – bilance 10.6.4 Rovnováha v systému obsahujícím tři ...

10.6.3 Rovnováha kapalina–kapalina – titrace

Koexistující kapalné fáze v systému voda(1) + 1–butanol(2) mají při 25 °C složení vyjádřené molárním zlomkem vody $\bar{x}_1 = 0,511$ a $\bar{x}_1 = 0,981$.

Zjistěte, zda v systému vzniknou dvě kapalné fáze, jestliže smícháme 100 g vody a 100 g 1–butanolu. Pokud ano, určete jejich látkové množství a hmotnost vody (v g), kterou musíme přidat, aby vymizela butanolvá fáze. ($M_{\text{butanol}} = 74,08 \text{ g mol}^{-1}$).



[Výsledek](#) [Postup](#) [Maple](#)

Postup

Provedeme látkovou bilanci obou složek za použití vztahu

$$n_i = \bar{x}_i \bar{n} + \bar{x}_i \bar{n}_2,$$

kde index i označuje složku a pruhy nad symboly odlišují obě fáze. Látková množství obou látek určíme z jejich hmotností podle $n = m/M$. Tuto soustavu vyřešíme pro neznámé \bar{n} a \bar{n}_2 . Pokud obě látková množství budou kladná, rozpadne se systém do dvou fází.

Látkové množství vody v okamžiku vymizení butanolvé fáze určíme při znalosti látkového množství butanolu ze vztahu

$$\bar{x}_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}.$$

Hmotnost přidané vody pak vypočteme jako rozdíl odpovídající celkové hmotnosti vody a její hmotnosti na počátku.

Obr.1. Snímek obrazovky se zadáním a postupem řešení jednoho z příkladů

který má VŠCHT Praha multilicenci a který se zde používá jako jeden z hlavních prostředků počítačové algebry. V současné době se vyučuje jako předmět specializačního studia a s přechodem na strukturované studium bude pro studenty zařazen jako volitelný předmět. Ukázka řešení složitějších příkladů pomocí tohoto softwaru tudíž může také sloužit k ilustraci algoritimizace problému. U některých příkladů je tak požadována dvojí varianta řešení: standardní se zjednodušeným zadáním a komplikovanější (přesnější údaje, korekce na reálné chování látek, složitější teplotní závislosti veličin atd.), které vyžaduje použití numerického způsobu výpočtu.

Na rozdíl od tištěné sbírky, kde jednotlivé kapitoly byly uspořádány v pořadí „Řešené příklady“ \Rightarrow „Neřešené úlohy“ \Rightarrow „Výsledky“, tvoří každý příklad v elektronické sbírce samostatný celek. Je uvozen názvem a zadáním, a dále následují další body (maximálně čtyři):

- výsledek – uveden jako první u všech úloh, tedy i u vzorových řešených příkladů,
- řešení – podrobný popis řešení s komentářem a diskusí, používaný u vzorových příkladů,

- postup – stručný návod k řešení (viz výše),
- MAPLE – u příkladů, vyžadujících numerické výpočty.

Další změnou proti tištěné verzi je vnitřní členění jednotlivých kapitol. Poměrně velké kapitoly v tištěné sbírce, které tvořily jeden celek a které jsou totožné s tematickými okruhy uvedenými v návrhu projektu, byly rozděleny do několika menších dílčích úseků, které byly uspořádány vždy tak, aby byly nejprve uvedeny vzorové příklady a potom následovaly úlohy pro samostatné procvičování, doplněné popisem postupu. Ilustrativní obrazovka je uvedena na obr. 1.

Jednotlivé tematické kapitoly a podkapitoly byly na začátku opatřeny přehledem potřebných výpočetních vztahů. Na tyto vztahy je v popisech řešení a postupu odkazováno pomocí hypertextových odkazů. Obdobně je u úloh pro samostatnou práci často odkazováno na vzorový příklad s podrobným popisem řešení.

Rada příkladů byla doplněna obrázky popisujícími podrobněji řešení příkladu nebo ilustrujícími zadání. Přitom jsme využili také možnosti animace. Sbírkou je dále doplněna několika obrázky sloužícími pro zpestření a určitému odleh-

čení textu; domníváme se, že to může studentům zpříjemnit práci se sbírkou.

2.2. Zpracování jednotlivých kapitol

Ideální plyn

V první části kapitoly jsou probírány standardní úlohy využívající stavovou rovnici ideálního plynu. V druhé části jsou definovány a aplikovány různé koncentrační jednotky u směsi plynů.

Reálné chování tekutin

Kapitola obsahuje nejdůležitější úlohy popisu stavového reálného chování čistých plynů a kapalin a základy výpočtu stavového chování plyných směsí a kapalin za vyšších tlaků. V příkladech se pracuje se základními stavovými rovnicemi – viriálním rozvojem a van der Waalsovou a Redlichovou-Kwongovou stavovou rovnicí. Studenti jsou seznámeni s jejich numerickým řešením a určováním konstant z podmínek v kritickém bodě. Pro kapalnou směs jsou použity metody založené na koeficientech teplotní roztažnosti a stlačitelnosti, Rackettově rovnici a pro směs také na Amagatově zákonu.

První věta termodynamická

Kapitola je rozdělena do šesti částí: vnitřní energie a entalpie, práce plynu, adiabatický děj, Hessův zákon, Kirchhoffův zákon, entalpická bilance. Ve druhé části, věnované práci plynu, jsou zařazeny příklady popisující jak ideální plyn, tak i příklady s reálným stavovým chováním. Těžiště kapitoly je věnováno termochemickým výpočtům. V poslední části věnované entalpickým bilancím se studenti setkají i se složitějšími úlohami zahrnujícími nestechiometrický vstup a neúplný průběh reakce. Většina příkladů vyžaduje nalezení potřebných fyzikálních dat v tabulkové části elektronické sbírky.

Druhá a třetí věta termodynamiky

Tato partie zahrnuje výpočty entropie jednosložkových soustav, entropie směsí, Gibbsovy a Helmholtzovy energie, termodynamiky reálných tekutin a aplikace třetí věty termodynamické. Výpočet entropie plyných soustav je demonstrován na ideálním plynu; výpočet entropie reálného plynu je probírán souběžně s výpočtem dalších termodynamických veličin. Protože tato část kapitoly je náročnější z hlediska numerických výpočtů, je část příkladů zadána ve dvou variantách: pro zjednodušené stavové chování, umožňující jednoduchý výpočet, a pro zpřesněné stavové chování, zpracované pomocí softwaru MAPLE.

Termodynamika roztoků

V kapitole jsou probírány postupy dovolující výpočet termodynamických veličin směsí na základě hodnot čistých látek. Dále jsou definovány směšovací, dodatkové a rozpouštěcí veličiny a ty aplikovány při výpočtu parciálních molárních veličin. Větší pozornost je věnována výpočtu chemického potenciálu, fugacity, aktivity a aktivitních koeficientů u plyných event. kondenzovaných soustav. Kapitola zakončuje stručný popis termodynamického chování roztoků elektrolytů.

ficiantů u plyných event. kondenzovaných soustav. Kapitola zakončuje stručný popis termodynamického chování roztoků elektrolytů.

Chemické rovnováhy

Tato partie se soustřeďuje na výpočet složení chemických reakcí v rovnováze na základě znalosti rovnovážné konstanty a na úlohy inverzního charakteru, kdy ze složení soustavy v rovnováze se stanovuje hodnota rovnovážné konstanty. Důraz byl kladen na správné vyjádření látkové bilance v rovnováze pomocí počátečního složení a rozsahu reakce. První část je věnována rovnováhám v plyných soustavách, kde je v jednotlivých příkladech ilustrován vliv počátečního složení, přítomnosti inertních látek, tlaku a teploty soustavy na rovnovážný výtěžek. Druhá část se zabývá rovnováhami ve vodných roztocích elektrolytů (zejména problematikou výpočtu pH a rozpustnosti solí v ideálních i v neideálních systémech).

Chemická kinetika

V první části jsou probírány standardní úlohy z chemické kinetiky (reakce různých řádů, určování rychlostních konstant apod.). Další část je věnována simultánnímu průběhu chemických reakcí. Na závěr jsou uvedeny podkapitoly, které jsou věnovány reakčnímu mechanismu, katalýze a výpočtu objemu izotermních typů reaktorů.

Fázové rovnováhy

Obsahem této části jsou úlohy zabývající se nejdůležitějšími fázovými rovnováhami v systémech obsahujících plyné, kapalnou a tuhou fázi. Jedná se především o rovnováhu kapalina-pára a kapalina-plyn, jako základ destilace a rozpouštění plynů, rovnováhy kapalina-kapalina a kapalina-kapalina-tuhá látka pro výpočty extrakce a rovnováhy kapalina-tuhá látka. Jsou uvedeny aplikace Gibbsova fázového pravidla a základních koligativních vlastností – kryoskopie a ebullioskopie.

Elektrochemie

Kapitola je rozdělena do dvou částí: transportní jevy v roztocích elektrolytů a galvanické články. První část zahrnuje aplikace Faradayova zákona, převodová čísla a vodivost, demonstrovanou především na součinu rozpustnosti tuhých látek a na disociaci slabých kyselin a zásad. Část věnovaná galvanickým článkům má těžiště v chemických člancích včetně teplotní závislosti elektromotorického napětí a výpočtu odpovídajících termodynamických veličin. Část příkladů je řešena zjednodušeným způsobem pro ideální roztok, část vyžaduje zahrnutí aktivitních koeficientů. Tato partie úzce navazuje na kapitolu Termodynamický popis roztoků elektrolytů a na pasáže o chemické rovnováze.

Kinetika fyzikálních dějů

V této části je věnována pozornost především prvnímu Fickovu zákonu a jeho aplikacím. Rovnice toku při jednorozměrné difúzi je využita v aplikacích na rozpouštění tuhých látek, a to jak jednotlivého krystalu tak i vytváření nasyceného roztoku.

Fyzikální chemie povrchů

Kapitola Fyzikální chemie povrchů je rozdělena na dvě podkapitoly. V první části jsou vybrány příklady převážně související s problematikou mezifázového napětí. Jsou v ní uvedeny základní aplikace Laplaceovy-Youngovy rovnice, Kelvinovy rovnice a kohezni či adhezni práce (tzn. kapilární elevace, tenze par nad zakřiveným rozhraním, smáčení povrchů apod.). Druhá část kapitoly pak zahrnuje adsorpční rovnováhy. Příklady jsou zaměřeny na použití dvou základních modelů adsorpce – Langmuirovy a Freundlichovy izotermy.

Disperzní systémy

Kapitola Disperzní systémy uvádí charakterizaci disperzních systémů formou distribuční funkce velikosti částic. Dále jsou uvedeny příklady řešící rychlosti sedimentace a sedimentační rovnováhy v gravitačním poli a v odstředivém poli ultracentrifugy.

Vlastnosti molekul

Partie Vlastnosti molekul zahrnuje pojmy molekulové fyziky, které mohou být užitečné pro výpočty ve fyzikální chemii. Všimá si elektrických vlastností (permitivita, polarizovatelnost atomová, elektronová a orientační), vlnových vlastností látek a základů spektroskopie (výpočet nejjednodušších elektronových, vibračních i rotačních spekter).

2.3. Tabulková část – zdroje fyzikálně-chemických dat

Jak již bylo uvedeno, značná část příkladů byla přepracována tak, aby jejich zadání neobsahovalo všechny potřebné údaje, ale bylo je nutné najít v odpovídajících datových zdrojích. Proto je součástí elektronické sbírky také kolekce tabulek s fyzikálně-chemickými daty. Tyto tabulky jsou orientovány jednak podle vlastností, jednak podle látek, což umožňuje studentům rychle vyhledat řadu veličin pro zvolenou látku. Orientace v tabulkách je usnadněna seznamem tabulek a seznamem chemických látek, pro které jsou data k dispozici.

Kromě toho jsou zde uvedeny také odkazy na některé často používané internetové stránky obsahující fyzikálně-chemická data; jedná se vesměs o stránky v anglickém jazyce. Náš výběr jsme omezili na prestižní neplacené služby. Upustili jsme od odkazů na informační zdroje v rámci počítačové sítě VŠCHT přístupné pouze v rámci interní sítě (intranetu) VŠCHT, neboť se domníváme, že elektronická sbírka bude studentům sloužit především v domácí přípravě na počítači, případně i studentům na jiných vysokých nebo středních školách. Práci s příkladníkem usnadňuje seznam symbolů, který je možné kdykoli vyvolat v nezávislém okně.

2.4. Technické řešení projektu

Žijeme v době překotně se rozvíjejících informačních technologií. To s sebou kromě zřejmých výhod přináší také nevýhody. Existují sice velmi sofistikované softwarové pro-

středky s dokonalým uživatelským komfortem, nejsou však vhodné, pokud se má zajistit, aby je mohl využít každý uživatel. Proto jsme si stanovili z technického hlediska následující požadavky:

- Produkt bude založen na technologii HTML, protože to je v současné době nejuniverzálnější platforma.
- Musí fungovat ve všech běžných webových prohlížečích a pro všechny běžné operační systémy.
- Nesmí vyžadovat od uživatele jakýkoliv zásah do systému (jako je instalace fontů či pluginů).

Tyto požadavky však nejsou bez problémů. Neexistující podpora matematické sazby ve standardním HTML vede k nutnosti nahradit chybějící řecká písmena a složitější vzorce malými obrázky. Bohužel existuje nekompatibilita mezi prohlížeči (dokonce mezi různými verzemi téhož prohlížeče) při umísťování těchto obrázků do řádky. To nás donutilo vytvořit několik verzí systému pro různé prohlížeče. Jsme si také vědomi, že toto maximálně kompatibilní řešení je na úkor estetiky a typografické kvality.

Vzhledem k tomu, že většina podkladů byla napsána v LaTeXu, byl tento systém zvolen jako platforma pro psaní elektronického příkladníku. Jeho výhoda je ve strukturovanosti, automatizovatelnosti (makra) a snadném zápisu matematických vzorců. Dostupné programové prostředky pro automatický převod z LaTeXu do HTML se v průběhu práce ukázaly být nepoužitelnými pro větší objem zpracovávaných dat, a proto jsme za cenu značné námahy byli nuceni vyvinout překladač vlastní, zato však na míru šitý řešení úlohy.

3. Závěr

Způsob, který jsme pro zpracování uvedeného projektu zvolili, je důsledně stavebnicový. Každý tematický okruh přitom tvoří samostatný celek nejen obsahově, ale i z hlediska členění potřebných souborů. Elektronická sbírka proto může být v budoucnu průběžně doplňována a upravována. Je možná spolupráce s jinou vysokou školou tak, aby se předkládaný systém mohl stát základem pomůcky, používané v širším měřítku v celé České republice.

Do budoucna předpokládáme další vývoj této pomůcky, doplnění o kontrolní otázky a testy k jednotlivým tématům. Kromě obsahové stránky chceme rozvíjet také grafiku a jednotlivé příklady doplňovat dalšími obrázky. Uvítáme ohlasy a připomínky od uživatelů elektronické sbírky na e-mailové adrese uvedené v záhlaví článku.

Autoři děkují za finanční podporu Fondu rozvoje vysokých škol (projekt č. 261 /2002 F4).

LITERATURA

1. Novák J.: *Příklady a úlohy z fyzikální chemie I.* Skripta VŠCHT Praha 2000.
2. Bartovská L.: *Příklady z fyzikální chemie II.* Skripta VŠCHT Praha 2002.
3. Malijeveský A.: *Breviář z fyzikální chemie.* Skripta VŠCHT Praha 2000.