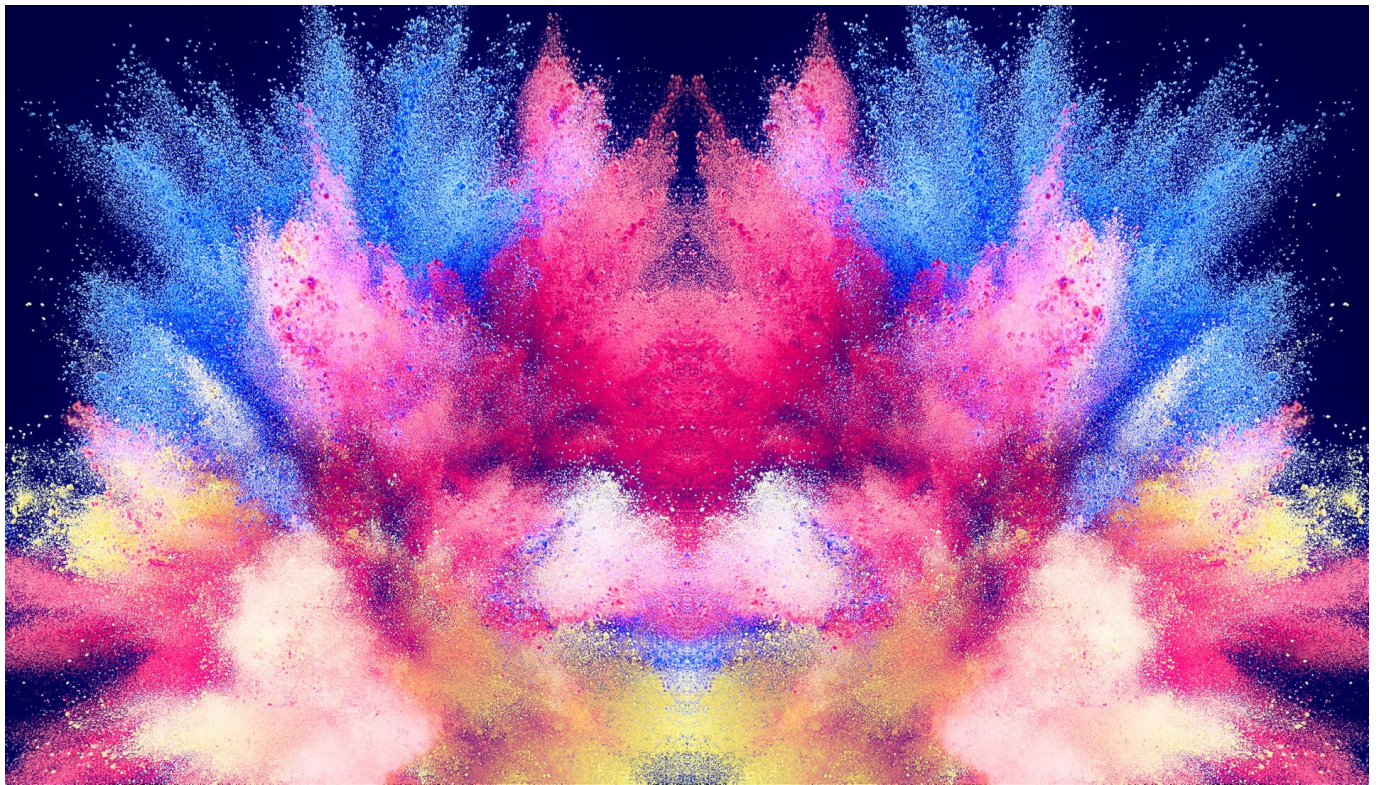




Trzecia zasada termodynamiki

- [Wprowadzenie](#)
- [Przeczytaj](#)
- [Film samouczek](#)
- [Sprawdź się](#)
- [Dla nauczyciela](#)



Trzecia zasada termodynamiki

Termodynamika to dział, który – dzięki wyznaczeniu wartości entropii i entalpii swobodnej – pozwala na przewidzenie zdolności przebiegu danej reakcji chemicznej lub przemiany fizycznej.

Źródło: dostępny w internecie: www.pixabay.com, domena publiczna.

Istnieją trzy zasady termodynamiki, bez których nie byłoby możliwe przewidywanie kierunków reakcji i przemian fizycznych. Pierwsza z nich dotyczy zasady zachowania energii, druga mówi o niemaleniu entropii w układzie izolowanym. Czy wiesz, jak brzmi trzecia zasada termodynamiki?

Twoje cele

- Poznasz treść trzeciej zasady termodynamiki oraz inne pojęcia związane z tym rozdziałem.
- Obliczysz zmiany entropii towarzyszące procesom fizycznym i chemicznym.

Przeczytaj

Definicja termodynamiki

Termodynamika to dział fizyki badający **zmiany energetyczne** w czasie przemian fizycznych i chemicznych. Pozwala on m.in. ustalić kryteria dotyczące przewidywania kierunku przebiegu procesu, osiągnięcia **stanu równowagi**, jak też określenia wydajności produktów.

Z tym działem ściśle związane są pojęcia: **układ** i **otoczenie**. Układ stanowią reagenty biorące udział w danej reakcji chemicznej (substraty oraz produkty) lub po prostu wszystkie substancje w nim obecne, związane z danym procesem. Natomiast na otoczenie składają się wszystkie elementy zewnętrzne (np. laboratorium, zlewka reakcyjna, naukowiec itp.).

Wyróżnia się trzy typy układów:

- **układ otwarty** – czyli taki, który może wymieniać z otoczeniem materię i energię (np. spalanie wodoru w otwartej kolbce);
- **układ zamknięty** – czyli taki, który nie wymienia z otoczeniem materii chemicznej, lecz może wymieniać z otoczeniem energię (np. spalanie wodoru w zamkniętej kolbie);
- **układ izolowany** – czyli taki, który nie może i nie wymienia z otoczeniem ani materii, ani energii (np. spalanie wodoru w reaktorze bez możliwości wymiany energii i materii).

Jak brzmi i czego dotyczy III zasada termodynamiki?

Procesy związane z sumarycznym wzrostem nieuporządkowania układu i otoczenia lub **układu izolowanego** noszą miano **procesów samorzutnych**. Termodynamiczną funkcją stanu, która służy do opisu procesów, jest **entropia** (ΔS). Entropia, jako miara nieuporządkowania układu w procesach samorzutnych **w układzie izolowanym**, wzrasta i dla tych procesów przyjmuje wartości dodatnie. Wzrost entropii jest warunkiem koniecznym samorzutności procesów zachodzących w układzie izolowanym.

W sposób **ilościowy** zmianę entropii w procesie związanym z odwracalną wymianą ciepła w stałej temperaturze **w układach nieizolowanych** określa się wzorem:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

gdzie:

- ΔS – zmiana entropii [$\frac{\text{J}}{\text{K}}$];
- Q – ciepło wymienione przez układ z otoczeniem [J];
- T – temperatura przemiany [K].

A w oparciu o prace **Ludwiga Boltzmanna**, entropię (S) układu można wyrazić jako logarytmiczną zależność liczby mikrostanów (W) dla danego układu. Gdzie przez mikrostan należy rozumieć specyficzną konfigurację położenia i energii lub cząstek tworzących układ.

$$S = k \ln W$$

Gdzie k – stała Boltzmanna ($1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$).

Dla procesu zmiana entropii stanowi różnicę między jej wartościami końcowymi (S_k) a początkowymi (S_p):

$$\Delta S = S_k - S_p = k \ln W_k - k \ln W_p = k \ln \frac{W_k}{W_p}$$

Podsumowanie

Dla procesów, w których następuje wzrost liczby mikrostanów ($W_k > W_p$), zwiększa się entropia układu i $\Delta S > 0$, natomiast dla procesów, w których następuje zmniejszenie liczby mikrostanów ($W_k < W_p$), następuje zmniejszenie entropii układu $\Delta S < 0$. Jednocześnie należy pamiętać, że w takiej sytuacji dochodzi do znacznie większego wzrostu entropii otoczenia, także sumaryczna zmiana entropii układu i otoczenia jest co najmniej równa zero (proces odwracalny) lub większa od zera (dla procesu nieodwracalnego).

Zgodnie z powyższym, dla czystego, doskonale krystalicznego ciała stałego w temperaturze **zera bezwzględnego** (0 K), tj. takiego, którego cząsteczki nie posiadają energii kinetycznej, entropia układu dotyczy tylko jednego mikrostanu ($W = 1$). Związane jest to z osiągnięciem idealnej czystości i bezruchu cząsteczek (lub atomów) dzięki jednemu możliwemu położeniu dla każdej identycznej cząsteczki (lub atomu) w kryształ. A więc zgodnie z równaniem Boltzmanna, entropia tego układu wynosi zero.

$$S = k \ln W = k \ln(1) = 0$$

Ważne!

Dlatego trzecia zasada termodynamiki (inaczej postulat Plancka lub Nernsta-Plancka) brzmi następująco: hipotetyczna entropia czystej, doskonałej, krystalicznej substancji w temperaturze 0 K wynosi zero.
W praktyce taki stan jest nieosiągalny.

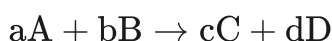
Entropia standardowa

Podczas różnych przemian fizycznych lub chemicznych entropia układu ulega zmianie. Można tę zmianę obliczyć w oparciu o określone dane, np. znając **standardowe entropie** substancji, które biorą udział w danej reakcji chemicznej. Podobnie, gdy w układzie zachodzi przemiana fizyczna.

Ważne!

Entropia standardowa (S°) – jest to wartość entropii dla tej substancji znajdującej się w stanie standardowym (1013 hPa i wybranej temperaturze – najczęściej 25°C), w odniesieniu do 1 mola tej substancji.

Dla danej reakcji chemicznej:



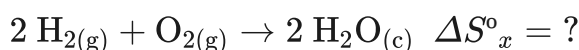
Zmiana entropii (ΔS°_x) jest równa różnicy pomiędzy sumą standardowych entropii wszystkich produktów a sumą standardowych entropii wszystkich substratów (w ilościach, które odpowiadają współczynnikom stechiometrycznym w równaniu reakcji). Dla podanej reakcji wzór na standardową entropię reakcji wygląda więc następująco:

$$\Delta S^\circ_x = (c \cdot S^\circ_C + d \cdot S^\circ_D) - (a \cdot S^\circ_A + b \cdot S^\circ_B)$$

Przykład 1

Już zapewne wiesz, że podczas topnienia lodu mamy do czynienia ze wzrostem entropii układu. A jaką zmianę obserwujemy podczas powstawania wody w ciekłym stanie skupienia z pierwiastków?

W celu odpowiedzi na to pytanie, należy obliczyć zmianę standardowej entropii dla następującej reakcji:



Odczytując wartości standardowych entropii z tablic, wiemy, że:

$$S^{\circ}_{\text{H}_2} = 130,57 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$S^{\circ}_{\text{O}_2} = 205,04 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$S^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = 69,95 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

Ustalamy, że standardową entropię dla tej reakcji będziemy obliczać w odniesieniu do 1 mola wody. W tym celu współczynniki stechiometryczne z równania otrzymywania wody musimy podzielić przez 2 i dopiero w takiej postaci zastosować je we wzorze na standardową entropię reakcji.

$$\Delta S^{\circ}_x = (1 \cdot S^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}) - (1 \cdot S^{\circ}_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} \cdot S^{\circ}_{\text{O}_2})$$

$$\Delta S^{\circ}_x = -163,14 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

Z obliczeń wynika, że standardowa molowa entropia tworzenia wody ciekłej wynosi $-163,14 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$. Jest więc wartością ujemną. Czy to oznacza, że reakcja ta nie zachodzi? Wręcz przeciwnie, zachodzi, tylko fakt, że z dwóch substratów gazowych powstaje jeden ciekły produkt, prowadzi do zmniejszenia entropii tego układu. Wbrew pozorom, sumaryczna wartość entropii dla układu i otoczenia nie ulega spadkowi, ponieważ zmiana entropii układu kompensowana jest wzrostem entropii otoczenia.

Słownik

układ

wszystkie substancje biorące udział w danej reakcji chemicznej

układ otwarty

układ reakcyjny, który może wymieniać z otoczeniem materię i energię

układ zamknięty

układ, który nie wymienia z otoczeniem materii chemicznej, lecz może wymieniać z otoczeniem energię

układ izolowany

układ, który nie może i nie wymienia z otoczeniem ani materii, ani energii

otoczenie

wszystkie elementy zewnętrzne nie biorące udziału w reakcji, czyli nie należące do układu

zero bezwzględne

temperatura równa zero w termodynamicznej skali temperatur; temperatura ta odpowiada $-273,15^{\circ}\text{C}$, czyli 0 K

przemiana izotermiczna

przemiana, która zachodzi w temperaturze stałej ($T = \text{const.}$); w wyniku tej przemiany cała energia przekazana ciału w postaci ciepła jest zużywana na wykonanie pracy przez gaz

przemiana adiabatyczna

przemiana, która zachodzi bez wymiany ciepła z otoczeniem ($\Delta Q = 0$); w wyniku tej przemiany zmiana energii wewnętrznej gazu jest spowodowana pracą wykonaną przez siły zewnętrzne

Bibliografia

Encyklopedia PWN

Trzecia zasada termodynamiki, online:

<http://cmf.p.lodz.pl/iowczarek/materialy/termodynamika/trzecia.html>, dostęp: 28.05.2021.

Film samouczek

Polecenie 1

Znasz już pierwszą i drugą zasadę termodynamiki. Czy potrafisz określić, czego dotyczy trzecia zasada? W jaki sposób zmienia się entropia w przypadku reakcji, w których z substratów gazowych powstają produkty w stanie stałym? Zapoznaj się z poniższym filmem, a następnie wykonaj zadania.

Film dostępny pod adresem <https://zpe.gov.pl/a/DMRe5GQ1v>

Film samouczek pt. „Trzecia zasada termodynamiki”

Źródło: GroMar Sp. z o.o., Dominika Kruszewska, licencja: CC BY-SA 3.0.

Film nawiązujący do treści materiału dotyczącej trzeciej zasady termodynamiki.

Ćwiczenie 1

Wybierz prawidłową definicję standardowej molowej entropii substancji.

- ☐ To wartość entropii 1 mola substancji znajdującej się w stanie standardowym (1000 hPa i wybranej temperaturze – najczęściej 25°C).
- ☐ To wartość entropii 1 mola substancji znajdującej się w stanie standardowym (1000 hPa i wybranej temperaturze – najczęściej 0°C).
- ☐ To wartość entropii 1 mola substancji znajdującej się w stanie standardowym (1013 hPa i wybranej temperaturze – najczęściej 25°C).
- ☐ To wartość entropii 1 mola substancji znajdującej się w stanie standardowym (1013 hPa i wybranej temperaturze – najczęściej 0°C).

Ćwiczenie 2

Czy entropia może być równa 0? Zapisz odpowiedź, a następnie sprawdź, czy zawiera wszystkie elementy zawarte w odpowiedzi wzorcowej.

Odpowiedź:

Ćwiczenie 3

Czy ujemna wartość zmiany entropii dla reakcji tworzenia chlorku potasu oznacza, że reakcja ta nie zachodzi? Zapisz odpowiedź, a następnie sprawdź, czy zawiera wszystkie elementy zawarte w odpowiedzi wzorcowej.

Odpowiedź:

Sprawdź się

Pokaż ćwiczenia:   

Ćwiczenie 1



Połącz w pary poniższe pojęcia z ich wyjaśnieniem.

układ otwarty

czyli taki, który nie może i nie wymienia z otoczeniem ani materii, ani energii

układ zamknięty

czyli taki, który może wymieniać z otoczeniem materię i energię

układ izolowany

czyli taki, który nie wymienia z otoczeniem materii chemicznej, lecz może wymieniać z otoczeniem energię

Ćwiczenie 2



Jak brzmi III zasada termodynamiki?

Odpowiedź:

Ćwiczenie 3

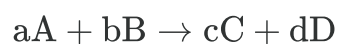


Zdanie	Prawda	Falsz
Wartość entropii dla kryształu idealnego wynosi w temperaturze 0 K.	☐	☐
Układem są wszystkie elementy zewnętrzne, które nie biorą udziału w danej reakcji chemicznej, a otoczeniem są reagenty biorące udział w danej reakcji chemicznej.	☐	☐
Układ izolowany jest układem, który nie wymienia z otoczeniem materii chemicznej, lecz może wymieniać z otoczeniem energię.	☐	☐
Przemiana izotermiczna to przemiana, w wyniku której cała energia przekazana ciału w postaci ciepła jest zużywana na wykonanie pracy przez gaz.	☐	☐

Ćwiczenie 4



Podaj wzór dla poniższej reakcji chemicznej, pozwalający na określenie ΔS°_x .



☐ $\Delta S^\circ_x = (c \cdot S^\circ_c - d \cdot S^\circ_D) + (a \cdot S^\circ_A + b \cdot S^\circ_B)$

☐ $\Delta S^\circ_x = (c \cdot S^\circ_c + d \cdot S^\circ_D) - (a \cdot S^\circ_A + b \cdot S^\circ_B)$

☐ $\Delta S^\circ_x = (c \cdot S^\circ_c + d \cdot S^\circ_D) + (a \cdot S^\circ_A + b \cdot S^\circ_B)$

Zdefiniuj wielkość opisaną wzorem.

Odpowiedź zapisz w zeszycie do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je w wyznaczonym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Ćwiczenie 5



Oblicz zmiany entropii towarzyszące procesowi dla poniższego modelu. Czy otrzymany wynik jest zgodny z teorią Boltzmanna?



Ukazanie mikrostanów związanych z umieszczeniem czterech cząstek w dwóch pudełkach

Źródło: GroMar Sp. z o. o., licencja: CC BY-SA 3.0.

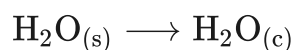
Rozwiązanie oraz odpowiedź zapisz w zeszycie do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je w wyznaczonym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Ćwiczenie 6



Uczeń wykonał odpowiednie obliczenia zmiany entropii całkowitej ($\Delta S = \Delta S_{\text{układu}} + \Delta S_{\text{otoczenia}}$) w celu sprawdzenia, czy lód ulega samorzutnemu roztopieniu w temperaturze -10°C oraz w 10°C .



Dla $-10,00^{\circ}\text{C}$ czyli $263,15\text{ K}$	Dla $10,00^{\circ}\text{C}$ czyli $283,15\text{ K}$
$\Delta S = -0,7 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$	$\Delta S = 0,9 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$

Na podstawie podanych informacji wyjaśnij, w jakich warunkach proces może być samorzutny i w jakich warunkach jest obserwowany.

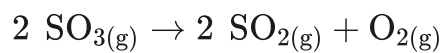
Odpowiedź zapisz w zeszycie do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je w wyznaczonym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Ćwiczenie 7



Oblicz, w oparciu o podane dane, ile wynosi zmiana standardowej entropii dla poniższej reakcji:



$$S^\circ_{\text{SO}_3} = 256,76 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$S^\circ_{\text{SO}_2} = 248,11 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$S^\circ_{\text{O}_2} = 205,04 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

Obliczenia przyjmij w stosunku do 1 mola tlenu.

Rozwiązanie oraz odpowiedź zapisz w zeszyte do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je w wyznaczonym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Ćwiczenie 8



Zapisz równanie reakcji całkowitego spalania ciekłego etanolu. Wykorzystując odpowiednie dane w tablicach, oblicz dla tej reakcji ΔS°_x .

- $S^\circ_{\text{C}} = 5,68 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$
- $S^\circ_{\text{CO}_{(\text{g})}} = 197,71 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$
- $S^\circ_{\text{CO}_{2(\text{g})}} = 213,68 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$
- $S^\circ_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{g})}} = 160,20 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$
- $S^\circ_{\text{O}_{2(\text{g})}} = 205,04 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$
- $S^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})}} = 69,95 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

Rozwiązanie oraz odpowiedź zapisz w zeszyte do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je w wyznaczonym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Ćwiczenie 9



Oblicz zmianę standardowej entropii w trakcie reakcji addycji wodoru do propenu. Czy proces jest procesem samorzutnym? W jakich warunkach zachodzi?

- $S^{\circ}_{\text{C}_3\text{H}_{6(g)}} = 267,00 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

- $S^{\circ}_{\text{H}_{2(g)}} = 130,57 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

- $S^{\circ}_{\text{C}_3\text{H}_{8(g)}} = 271,00 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

Rozwiązanie oraz odpowiedź zapisz w zeszytcie do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je w wyznaczonym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Dla nauczyciela

Scenariusz zajęć

Autor: Krzysztof Błaszczak, Aleksandra Marszałek-Harych

Przedmiot: chemia

Temat: Trzecia zasada termodynamiki

Grupa docelowa: III etap edukacyjny, liceum, technikum, zakres podstawowy i rozszerzony; uczniowie III etapu edukacyjnego – kształcenie w zakresie podstawowym i rozszerzonym

Podstawa programowa:

Poziom podstawowy i rozszerzony

Wymagania ogólne

II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów. Uczeń:

5) wykorzystuje wiedzę i dostępne informacje do rozwiązywania problemów chemicznych z zastosowaniem metody naukowej;

6) stosuje poprawną terminologię;

7) wykonuje obliczenia dotyczące praw chemicznych.

Kształtowane kompetencje kluczowe

- kompetencje w zakresie rozumienia i tworzenia informacji;
- kompetencje matematyczne oraz kompetencje w zakresie nauk przyrodniczych, technologii i inżynierii;
- kompetencje cyfrowe;
- kompetencje osobiste, społeczne i w zakresie umiejętności uczenia się.

Cele operacyjne:

Uczeń:

- definiuje trzecią zasadę termodynamiki oraz inne pojęcia związane z tym rozdziałem;
- w oparciu o wykres zależności entropii od temperatury, analizuje III zasadę termodynamiki;
- oblicza zmianę entropii dla różnych reakcji.

Strategie nauczania:

- asocjacyjna.

Metody i techniki nauczania:

- dyskusja dydaktyczna,
- burza mózgów;
- analiza materiału źródłowego;
- ćwiczenia uczniowskie;
- film samouczek;
- metoda lekcji odwróconej;
- technika zdań podsumowujących.

Forma pracy:

- praca zbiorowa;
- praca w grupach;
- praca w parach;
- praca indywidualna.

Środki dydaktyczne:

- komputery z głośnikami, słuchawkami/smartfony/tablety z dostępem do internetu;
- podręczniki tradycyjne;
- zasoby multimedialne zawarte w e-materiale;
- rzutnik multimedialny;
- tablica interaktywna/tablica, kreda.

Przed lekcją

Uczniowie proszeni są o zastanowienie się, czym jest kryształ doskonały?

Przebieg zajęć

Faza wstępna:

1. Zaciekawienie i dyskusja. Nauczyciel pyta uczniów o treść I i II zasady termodynamiki. Uczniowie przypominają sobie wiadomości z poprzednich lekcji.
2. Rozpoznawanie wiedzy wyjściowej uczniów. Burza mózgów wokół pojęć: entropia, III zasada termodynamiki.
3. Ustalenie celów lekcji. Nauczyciel podaje temat zajęć i wspólnie z uczniami ustala cele lekcji, które uczniowie zapisują w portfolio.

Faza realizacyjna:

1. W nawiązaniu do zadania domowego uczniów, nauczyciel inspirowuje ich do sformułowania odpowiedzi i zdefiniowania pojęcia kryształu doskonałego. Nauczyciel

ewentualnie uzupełnia wypowiedzi uczniów.

2. Uczniowie wyszukują w e-materiałach treść III zasady termodynamiki, podają jej treść na forum klasy, po czym zapisują jej treść w zeszytach.
3. Następnie uczniowie w parach mają za zadanie przeanalizować w e-materiale wykres zależności entropii od temperatury, który wyjaśnia III zasadę termodynamiki.
4. Nauczyciel wyświetla na tablicy multimedialnej film samouczek.
5. Nauczyciel dzieli uczniów na grupy i rozdaje po trzy arkusze papieru A4. Najpierw uczniowie analizują przykład obliczeń podany w e-materiale. Następnie każda grupa ma przygotować przykład zadania na obliczenie standardowej entropii dla dowolnej reakcji chemicznej (nie zawartej ani w e-materiale, ani w podręczniku) na jednym arkuszu, a rozwiązanie zadania przygotowują na drugim arkuszu. Po zakończonej pracy grupy oddają zadania prowadzącemu, który składa je tak, żeby treść była niewidoczna, po czym grupy losują te zadania i rozwiązują je. Wybrani moderatorzy grup zapisują rozwiązania zadań na tablicy, a całość weryfikują twórcy danego zadania wraz z nauczycielem.
6. Uczniowie samodzielnie sprawdzają swoją wiedzę, wykonując ćwiczenia w e-materiale – „Sprawdź się”. Nauczyciel wspiera uczniów podczas pracy.

Faza podsumowująca:

1. Na zakończenie zajęć nauczyciel zadaje uczniom pytania: Co oznacza entropia? Od czego zależy entropia? O czym mówi III zasada termodynamiki?
2. Jako podsumowanie lekcji nauczyciel może wykorzystać zdania do uzupełnienia, które uczniowie również zamieszczają w swoim portfolio:
 - Przypomniałem/łam sobie, że...
 - Co było dla mnie łatwe...
 - Czego się nauczyłam/łem...
 - Co sprawiało mi trudność...

Praca domowa:

Uczniowie wykonują pozostałe ćwiczenia zawarte w e-materiale – „Sprawdź się”.

Wskazówki metodyczne opisujące różne zastosowania multimedium:

Film samouczek może być wykorzystany jako medium do przygotowania do zajęć lub sprawdzianu oraz może być wykorzystany przez uczniów nieobecnych na lekcji w celu uzupełnienia swoich braków.

Materiały pomocnicze:

1. Polecenia podsumowujące (nauczyciel przed lekcją zapisuje je na niewielkich kartkach):

- Co oznacza entropia?
- Od czego zależy entropia?
- O czym mówi III zasada termodynamiki?

2. Arkusze papieru A4;

3. Dla nauczyciela przydatny będzie artykuł w *Chemii w szkole* na temat entropii – J. Salach: Termodynamika. Repetytorium, Wydawnictwo Zamiast Korepetycji, Kraków 1991.