

## SPIS TREŚCI

PRZEDMOWA	5
1. ZAGADNIENIA WSTĘPNE	7
2. PODSTAWOWE POJĘCIA I PRAWA CHEMICZNE	14
2.1. Masa atomowa i cząsteczkowa	14
2.2. Mol, liczba Avogadra, masa molowa, objętość molowa gazów	25
2.3. Podstawowe prawa chemiczne	33
2.3.1. Prawo zachowania masy	33
2.3.2. Prawo stałości składu związku chemicznego	35
2.3.3. Prawo stosunków wielokrotnych	37
2.4. Zadania	38
3. SKŁAD ILOŚCIOWY ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH	42
3.1. Ułamek masowy i molowy – definicje i równania	42
3.2. Stosunek masowy i molowy składników	46
3.3. Skład związku chemicznego – określanie wzorów chemicznych	48
3.3.1. Określenie najprostszego wzoru dowolnego związku na podstawie składu elementarnego	48
3.3.2. Określenie wzoru dowolnego związku $C_xH_yO_z$ na podstawie analizy produktów jego rozkładu w atmosferze utleniającej	50
3.4. Zadania	59
4. PRAWA GAZOWE	62
4.1. Prawo Avogadra	63
4.2. Równanie Clapeyrona	66
4.3. Prawo Daltona	77
4.4. Gęstość gazu	84
4.5. Równanie van der Waalsa	90
4.6. Zadania	93
5. OBLICZENIA STECHIOMETRYCZNE	98
5.1. Obliczenia oparte na równaniach reakcji dla reagentów zmieszanych w stosunkach stechiometrycznych	99
5.2. Obliczenia oparte na równaniach reakcji przy użyciu reagentów zmieszanych w stosunku niestechiometrycznym	102
5.3. Ustalanie składu mieszanin	106

5.4. Wydajność reakcji chemicznej	110
5.5. Zadania	112
6. ROZTWORY	118
6.1. Stężenia roztworów	118
6.1.1. Stężenia procentowe roztworów	118
6.1.2. Stężenie molowe roztworów	124
6.1.3. Przeliczanie stężeń	129
6.2. Rozpuszczalność	134
6.3. Mieszanie roztworów o różnych stężeniach	138
6.4. Zadania	145
7. REAKCJE UTLENIANIA I REDUKCJI	151
7.1. Stopień utleniania i jego zmiana w reakcjach utleniania-redukcyj	151
7.2. Bilansowanie równań reakcji utleniania-redukcyj	156
7.3. Obliczenia stechiometryczne reakcji utleniania-redukcyj	164
7.4. Przewidywanie kierunku reakcji redox	169
7.5. Zadania	177
ODPOWIEDZI DO ZADAŃ	184
TABELE UZUPEŁNIAJĄCE	195
LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA	205

## PRZEDMOWA

Skrypt przeznaczony jest dla studentów uczących się chemii na pierwszych latach studiów stacjonarnych i zaocznych. Stanowi on materiały pomocnicze do wykładów z chemii ogólnej i nieorganicznej.

Składa się on z dwóch części. Pierwsza część, zawierająca rozdziały 1-7, obejmuje: podstawowe definicje i prawa chemiczne, obliczenia stechiometryczne i reakcje utleniania-redukcji. Druga część obejmuje elementy kinetyki i równowagę reakcji chemicznych, procesy zachodzące w roztworach wodnych m.in. równowagi kwasowo-zasadowe, równowagi w układzie ciało stałe-roztwór nasycony. Niniejszy podręcznik zawiera przykłady obliczeń, zadania rachunkowe, o zróżnicowanym poziomie trudności oraz odpowiedzi. Każdy rozdział poprzedzony jest krótkim wstępem teoretycznym, który może służyć do pogłębiania i utrwalania pojęć i zagadnień omawianych w danym rozdziale. Ponadto, załączono tabele, zawierające wybrane dane fizykochemiczne (wartości liczbowe mas atomowych podano z dokładnością czterech liczb znaczących) oraz wyselekcjonowane odnośniki literaturowe, obejmujące zagadnienia teoretyczne związane tematycznie z problematyką obliczeń rachunkowych.

Ćwiczenia rachunkowe są bardzo ważną i nieodzowną formą nauczania chemii w szkołach wyższych ponieważ przyczyniają się do utrwalenia i pogłębienia wiedzy chemicznej niezbędnej do zrozumienia procesów chemicznych w przemyśle, laboratoriach chemicznych i otaczającym świecie. Umiejętność rzetelnej oceny przemian chemicznych, ich weryfikacja oraz zdolność do wiarygodnych porównań ilościowych są nieodzownymi atrybutami wykształconego chemika. Podstawowy charakter, przystępna forma opracowania przykładów i zadań oraz pewne zróżnicowanie trudności winno umożliwić korzystanie studentom nie tylko wydziałów chemicznych ale również takich, w których chemia spełnia rolę służebną lub uzupełniającą.

W skrypcie użyto jednostek miar SI (z fran. Systeme Internationale), jedynie sporadycznie zastosowano inne powszechnie stosowane jednostki, np. temperatura w °C czy ciśnienie w atm. Słownictwo chemiczne jest opracowane wg reguł zalecanych przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej IUPAC (z ang. International Union of Pure and Applied Chemistry) chociaż nie oznacza to zarazem rezygnacji

z tradycyjnych i powszechnie stosowanych nazw polskich. Całkowicie zrezygnowano z używania takich pojęć jak gramorównoważnik czy stężenie normalne roztworu na rzecz mola i stężenia molowego. Nie pomijając całkowicie pojęcia wartościowości pierwiastka to jednak wiodącą rolę przypisano pojęciom bardziej ogólnym jak stopień utlenienia i elektroujemność pierwiastka.

Myślą przewodnią napisania skryptu było ułatwienie studentom zaznajomienia się z problematyką chemiczną, kojarzenie zjawisk i faktów, jak również wyrobienie umiejętności wykorzystania nabytych wiadomości w praktyce i technice obliczeniowej. Poza tym mamy nadzieję, że skrypt ułatwi początkującym studentom opanowanie techniki studiowania, usprawni tok zajęć rachunkowych i laboratoryjnych oraz przyczyni się do zwiększenia wydajności procesu nauczania.

Będziemy wdzięczni za wszelkie uwagi krytyczne i wnioski, które postaramy się uwzględnić w następnych wydaniach skryptu.

Wojciech Józwiak

## 1. ZAGADNIENIA WSTĘPNE

Celem niniejszego rozdziału jest zaprezentowanie podstawowych definicji i praw chemicznych oraz pojęć stosowanych w chemii. Znajomość ich stanowi podstawy wiedzy chemicznej i w znacznym stopniu ułatwi zrozumienie i wykorzystanie materiału przedstawionego w podręczniku. Pogłębienie podstawowej wiedzy chemicznej w tym zakresie można znaleźć w pozostałych rozdziałach niniejszego skryptu, a także w wielu podręcznikach, np. cytowanych jako literatura uzupełniająca na końcu skryptu.

**Substancja** – jest jednorodnym materiałem zazwyczaj o określonym składzie chemicznym. Często określenie to jest utożsamiane z pojęciem związku chemicznego. Niekiedy terminem „substancja” określa się materiał bez względu na jego stan skupienia (np. lód, woda, para wodna).

**Faza** – stanowi jednorodną (homogeniczną) część układu oddzieloną od innych jego części granicami fizycznym – powierzchniami międzyfazowymi. Obejmuje ona wszystkie części układu o jednakowym składzie i tych samych właściwościach.

**Atom** –  ${}^Z_A X$ , najmniejsza, niepodzielna metodami chemicznymi i zdolna do samodzielnego istnienia ilość pierwiastka chemicznego, zachowująca wszystkie jego cechy charakterystyczne.

**Pierwiastek chemiczny (substancja prosta)** – zbiór atomów tylko jednego rodzaju (o takiej samej liczbie atomowej  $A$ ). Dla przykładu zbiór atomów o liczbie atomowej 6 nazywa się pierwiastkiem węglem, zaś pojedynczy atom tego pierwiastka – atomem węgla.

**Liczba atomowa (porządkowa) ( $A$ )** – ładunek jądra, tj. liczba protonów zawartych w jądrze atomu danego pierwiastka. Wskazuje ona jednocześnie liczbę elektronów, które zawiera obojętny atom tego pierwiastka. Liczba atomowa definiuje zarówno atomy jak i pierwiastek, który one tworzą.

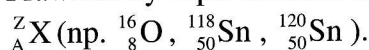
**Liczba masowa (Z)** – określa łączną liczbę protonów i neutronów (zwanymi nukleonami) w jądrze atomowym danego pierwiastka.

**Izotopy** – atomy tego samego pierwiastka (atomy o tej samej liczbie atomowej  $A = \text{const.}$ ), różniące się liczbą masową  $Z$ . W dużym stopniu zachowują one identyczność chemiczną, różniąc się niektórymi właściwościami fizycznymi (efekt izotopowy). Większość znanych pierwiastków posiada kilka izotopów (np. cyna ma ich najwięcej – 10). W przyrodzie jedynie dziewiętnaście pierwiastków posiada tylko jeden izotop (np. glin  ${}_{13}^{26}\text{Al}$ , zaś pozostałe są nietrwałe). Identyfikację izotopów można przeprowadzić metodą spektrometrii masowej.

**Izobary** – atomy różnych pierwiastków  $X$  i  $Y$  (o innych liczbach atomowych  $A$ ) posiadające tę samą liczbę masową  $Z$ .

**Izotony** – atomy różnych pierwiastków  $X$  i  $Y$  (o tej samej liczbie neutronów  $Z - A$ ).

**Nuklidy** – atomy poszczególnych izotopów pierwiastków. Każdemu izotopowi odpowiada inny rodzaj nuklidów. Nuklidy są ściśle zdefiniowane za pomocą liczby atomowej ( $A$ ) i liczby masowej ( $Z$ ). Prawidłowy zapis nuklidu wygląda następująco:



**Cząsteczka (drobina, molekula)** – najmniejszy trwały element budowy związku chemicznego. Składa się co najmniej z dwóch jednakowych lub różnych atomów. Cząsteczki mogą być **homojadrowe** (złożone z atomów tego samego pierwiastka, np.  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{S}_8$ ) lub **heterojadrowe** (powstałe z połączenia różnych pierwiastków, np.  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ).

**Jon** – atom lub grupa atomów obdarzone ładunkiem dodatnim (**kation**) lub ujemnym (**anion**). Jony powstają przez przyłączenie bądź utratę elektronów przez atomy.

**Masa atomowa ( $M_A$ )** – masa atomu wyrażona w jednostkach skali masy atomowej, oznaczana  $u$  (z ang. unit) lub **amu** (z ang. atomic mass unit). Ponieważ pierwiastek jest zbiorem izotopów składających się z atomów o różnych masach więc masa atomowa jest średnią ważoną wyrażającą skład izotopowy pierwiastka.

**Masa cząsteczkowa ( $M_{cz}$ )** – masa cząsteczki wyrażona w jednostkach skali masy atomowej. Związek chemiczny składający się z cząsteczek o wzorze ogólnym  $A_xB_yC_z$  ma masę cząsteczkową będącą sumą iloczynów mas atomowych i liczby atomów w cząsteczce. Zatem masa cząsteczkowa  $M_{A_xB_yC_z} = xM_A + yM_B + zM_C$ . Dla przykładu masa cząsteczkowa wody  $H_2O$  wynosi:  $M_{H_2O} = 2 \cdot M_H + M_O = 2 \cdot 1,008 + 16,00 = 18,016 \approx 18,02$  u a cząsteczki sześćfluorku siarki  $SF_6$  wynosi:

$$M_{SF_6} = M_S + 6 \cdot M_F = 32,07 + 6 \cdot 18,99 = 32,07 + 113,94 = 146,01 \approx 146,0 \text{ u}$$

**Jednostka masy atomowej (u lub amu)** – stanowi 1/12 masy obojętnego atomu  $^{12}C$  przyjętej jako wzorzec. Masa tego nuklidu wynosi dokładnie 12,0000(0) u, a masa jednostki u wyrażona w gramach  $m_u \approx 1,660 \cdot 10^{-24}$  g.

**Liczba Avogadra ( $N_A$ )** – liczba atomów  $^{12}C$ , którą zawiera dokładnie 0,012 kg tego izotopu. Liczba ta ma wartość około  $6,022 \cdot 10^{23}$ . Dzięki niej możliwe jest obliczanie bezwzględnej masy molowej każdego pierwiastka, np. masa atomu tlenu wynosi:  $16,00 \text{ u/atom} \cdot 1,660 \cdot 10^{-24} \text{ g/u} = 2,656 \cdot 10^{-23} \text{ g/atom tlenu}$ .

**Związek chemiczny** – zbiór cząsteczek (jednostek elementarnych struktury – jonów) tego samego rodzaju powstałych z połączenia dwóch lub więcej atomów różnych pierwiastków

**Mol substancji** – jest to ilość substancji, która zawiera tyle cząstek (atomów, cząsteczek, jonów, elektronów, itp.), ile atomów węgla zawartych jest w masie 0,012 kg izotopu węgla  $^{12}C$ . Mol dowolnej substancji zawiera  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  atomów, cząsteczek lub jednostek strukturalnych. Obecnie zgodnie z układem SI, mol jest podstawową jednostką ilości (liczności) materii.

**Masa molowa ( $M$ )** – określa, ile razy masa mola pierwiastka lub związku chemicznego jest większa od 1/12 masy mola izotopu węgla  $^{12}C$  (jednostka masy atomowej). Ponieważ masa 1/12 mola izotopu  $^{12}C$  wynosi 1g, zatem mol dowolnej substancji wyraża się w jednostkach [g/mol]. Masa molowa pierwiastka stosowana do obliczeń stanowi średnią ważoną wszystkich jego izotopów naturalnych. Masę molową związku chemicznego oblicza się, sumując masy molowe pierwiastków

wchodzących w jego skład. Przykładowo dla  $\text{HNO}_3$  obliczenie  $M_{\text{HNO}_3}$  przedstawia się następująco:  $M_{\text{HNO}_3} = 1,008 + 14,01 + 3 \cdot 16,00 = 63,016 \approx 63,02 \text{ g/mol}$ .

**Wzór cząsteczkowy (sumaryczny)** – wzór przedstawiający skład związku chemicznego  $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$ , podający symbole poszczególnych pierwiastków składowych **A**, **B**, **C** oraz ich wzajemny stosunek ilościowy, odpowiednio **x** : **y** : **z**.

**Wartościowość** – zdolność atomu danego pierwiastka do chemicznego wiązania określonej liczby innych atomów. Wartościowość jest uzależniona przede wszystkim od liczby tzw. **elektronów walencyjnych** (znajdujących się w zewnętrznej powłoce atomu). Szereg atomów posiada wartościowość stałą lub określoną w danych warunkach. Np. dla wodoru wynosi ona 1, a więc w stosunku do niego można określić wartościowość atomów innych pierwiastków, z którymi wodór tworzy połączenia lub zastępuje je w związkach.

**Stopień utlenienia** – całkowity ładunek atomu (dodatni lub ujemny) w związku chemicznym posiadającym wiązania czysto jonowe. Ponieważ zazwyczaj warunek czysto jonowego charakteru wiązań chemicznych nie jest spełniony, zatem stopień utlenienia ma charakter formalny i określałby liczbę elektronów pobranych od lub oddanych do sąsiadujących atomów przez dany atom gdyby wiązania kowalencyjne zmieniły charakter na jonowe. Stopień utlenienia ma bardziej ogólny charakter niż analogiczna wartościowość (dodatnia bądź ujemna) stosowana do niedawna w chemii. W zależności od rodzaju wiązań dany atom może mieć różne stopnie utlenienia i np. atom azotu ma rosnące stopnie utlenienia od  $-3$  do  $+5$  w szeregu kolejnych związków:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Charakter dodatni lub ujemny stopnia utlenienia danego atomu zależy jedynie od **elektroujemności** drugiego atomu. Atom azot w  $\text{NH}_3$  ma stopień utlenienia  $-3$  natomiast w  $\text{N}_2\text{O}_3$   $+3$ . Stopień utlenienia równy zero dotyczy wiązań czysto kowalencyjnych w cząsteczkach złożonych z atomów danego pierwiastka, np.  $\text{N}_2$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{S}_8$ . W związku chemicznym mogą występować atomy tego samego pierwiastka różniące się stopniem utlenienia, np. cząsteczka kwasu tiosiarczanowego (VI) o wzorze  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zawiera dwa atomy siarki, atom centralny o stopniu utlenienia  $+6$  i atom terminalny mający stopień utlenienia  $-2$ . W ujęciu formalnym często używa się wartości średniej arytmetycznej. Np. w reakcjach utlenienia



i redukcji. W jonie  $S_2O_3^{2-}$  średni stopień utlenienia siarki wynosi  $(6-2)/2$ . Problematyka praktycznego wykorzystania stopnia utleniania w rozwiązywaniu zadań i pisaniu równań reakcji utleniania i redukcji znajduje się w rozdziale 7.

**Elektroujemność** – zdolność atomu do przyciągania elektronów stanowiących wiązania chemiczne. Różnica pomiędzy elektroujemnościami atomów prowadzi do polaryzacji wiązania, w wyniku której następuje indukowanie ładunków dodatniego i ujemnego na tychże atomach. Elektroujemność atomów różnych pierwiastków zdefiniowano na podstawie energii wiązań chemicznych (Pauling), energii jonizacji i powinowactwa elektronowego atomu (Allred, Rochow) albo też na podstawie energii elektronu w polu efektywnego ładunku jądra atomu (Mulliken). Elektroujemność atomów w cząsteczce determinuje gęstość elektronową co wpływa nie tylko na energię i rodzaj wiązań, ale tym samym na stabilność – reaktywność chemiczną cząsteczki. Elektroujemność podaje się w postaci liczb bezwymiarowych, których wartość nie ma wprost sensu fizycznego chociaż wyznacza się je zazwyczaj na podstawie danych eksperymentalnych. Istotną rolę przypisuje się różnicy elektroujemności i faktowi który z atomów jest bardziej elektroujemny.

**Reakcja chemiczna** – jest to proces, w wyniku którego jedne substancje ulegają przemianie w inne substancje wykazujące różne właściwości, odmienny skład i energię. Obszerna część nauki chemii zajmuje się badaniem tych reakcji.

**Równanie chemiczne** – zwięzły zapis reakcji chemicznej wzorami uczestniczących substancji w formie zbilansowanego równania chemicznego. Równanie opisuje przemianę, zarówno jakościowo jak i ilościowo, za pomocą wzorów substancji – ulegających reakcji (substratów) jak i powstałych w jej wyniku (produktów) oraz określający: stosunki stechiometryczne, rodzaj, formę i stan skupienia poszczególnych reagentów (cząsteczek, jonów, także ich ładunek) a ponadto efekty energetyczne oraz informacje dotyczące: rodzaju środowiska (rozpuszczalnika), i warunków reakcji (temperatura, ciśnienie). Równania chemiczne oparte są na podstawowych prawach chemicznych: prawo zachowania energii, prawo stałości składu, prawo stałych stosunków wielokrotnych omówionych także w rozdziale 2. Truizmem jest stwierdzenie, że równanie chemiczne ma takie same właściwości jak

równanie matematyczne niezależnie od użytych symboli w postaci strzałek czy znaków równości.

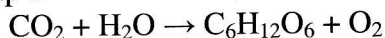
**Procedura pisania równań chemicznych** zwykle stanowi trójetapowy proces: (1) napisanie nazw substratów, strzałki i nazw produktów; (2) przepisanie równania używając wzorów dla każdej substancji; i (3) zbilansowanie równania poprzez wybór odpowiednich całkowitych współczynników dla każdej substancji. Pod żadnymi pozorami wybrane poprawnie indeksy dolne w etapie (2) nie mogą ulec zmianie w bilansowaniu równania w etapie (3). Przykłady poprawnego zapisu równań chemicznych podano poniżej.

Trójetapowy proces pisania zbilansowanego równania chemicznego może być zilustrowany na przykładzie ogólnego równania fotosyntezy:

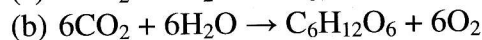
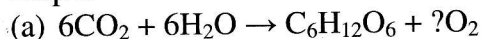
Etap 1

dwutlenek węgla + woda  $\rightarrow$  glukoza + tlen

Etap 2



Etap 3



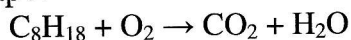
W etapie 3(a) 6 cząsteczek  $\text{CO}_2$  napisano z lewej strony ponieważ są one odpowiedzialne za 6 atomów węgla nieodzownych do utworzenia jednej cząsteczki  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  i w ten sam sposób 6 cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$  napisano z lewej strony gdyż są one odpowiedzialne za 12 atomów wodoru potrzebnych do utworzenia jednej cząsteczki  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . W tym momencie 18 atomów tlenu znajduje się na lewo od strzałki. W etapie 3(b) odpowiedni współczynnik jest wybrany dla  $\text{O}_2$  tak by po prawej stronie było również 18 atomów tlenu.

Innym przykładem zapisu zbilansowanego równania chemicznego może być spalanie benzyny samochodowej. Benzyna jest skomplikowaną mieszaniną, ale może ją reprezentować najbardziej typowy i prawdopodobny jej składnik – oktan,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ :

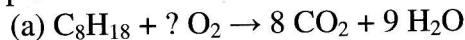
Etap 1

oktan + tlen  $\rightarrow$  dwutlenek węgla + woda

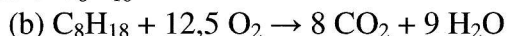
Etap 2



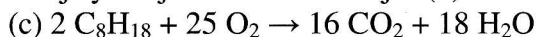
Etap 3



Etap 3(a) obrazuje ile cząsteczek CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O powstaje z jednej cząsteczki oktanu C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>.



Etap 3(b) obrazuje ile cząsteczek O<sub>2</sub> potrzeba do spalenia jednej cząsteczki oktanu C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>. Wyrażenie to nie jest poprawne gdyż liczba ułamkowa 12,5 nie może być użyta do wyrażenia liczby cząsteczek O<sub>2</sub>. W takiej sytuacji równanie reakcji 3(b) należy pomnożyć przez 2.



W zapisie równań chemicznych powszechnie stosuje się całkowite współczynniki stechiometryczne. Jednakże stosowanie współczynników ułamkowych jest nie tylko dopuszczalne ale i wygodne, szczególnie gdy dotyczy liczby moli reagujących substancji.

**Prawo zachowania masy** – masa ciał w dowolnym układzie zamkniętym pozostaje stała, bez względu na przemiany, jakim one ulegają. Prawo to wyrażają równania chemiczne, według których w każdej reakcji chemicznej masa substratów równa jest masie produktów reakcji. Prawo zachowania masy nie jest spełnione w reakcjach jądrowych, w których efekty energetyczne są miliony razy większe niż w zwykłych przemianach chemicznych.

**Prawo stosunków stałych (stałości składu)** – pierwiastki, tworząc związki w wyniku reakcji chemicznych, łączą się ze sobą zawsze w jednakowych proporcjach. Z prawa tego wynika, że każdy związek chemiczny posiada stały i niezmienny skład ilościowy  $x : y : z = \text{const.}$ , który wyraża się w jego wzorze cząsteczkowym  $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$ . Takie związki chemiczne nazywa się stechiometrycznymi lub „daltonidami” w przeciwieństwie do związków nie-stechiometrycznych, charakteryzujących się raczej ograniczoną zmiennością składu  $x : y : z \neq \text{const.}$ , i nazywanych „bertolidami”.

**Prawo stosunków wielokrotnych** – jeżeli dwa pierwiastki, łącząc się ze sobą, tworzą więcej niż jeden związek chemiczny, to ilości jednego pierwiastka, przypadające na stałą ilość pierwiastka drugiego, pozostają do siebie w stosunku prostych liczb całkowitych.

Omówienie, dodatkowe informacje i uzupełnienia podstawowych pojęć, definicji i praw chemicznych zamieszczone są w kolejnych częściach teoretycznych poszczególnych rozdziałów.