

Министерство просвещения Российской Федерации
Российская академия образования
Издательство «Центрхимпресс»

ХИМИЯ В ШКОЛЕ

НАУЧНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И МЕТОДИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
ИЗДАЁТСЯ С 1937 ГОДА

- 2 Гребёнкина Т. С.
КАК ПОМОЧЬ УЧАЩИМСЯ НАЙТИ СВОЙ ПУТЬ

МЕТОДИКА И ОБМЕН ОПЫТОМ

- 4 Добротин Д. Ю.
ФОРМИРОВАНИЕ И КОНТРОЛЬ УСВОЕНИЯ
СИСТЕМ ХИМИЧЕСКИХ ПОНЯТИЙ
- 10 Исаев Д. С.
УРОК ПО ТЕМЕ «ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ»
- 17 Гайфуллина А. З.
КОМПЕТЕНТНОСТНО-ОРИЕНТИРОВАННЫЕ
ЗАДАНИЯ: СТРУКТУРА, ТИПЫ, КОНСТРУИРОВАНИЕ

Готовим учащихся к Единому государственному экзамену

- 21 Сутягин А. А.
РЕШЕНИЕ РАСЧЁТНЫХ ЗАДАЧ:
СОСТАВЛЯЕМ МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС
- 25 Халикова Ф. Д., Ямбушев Ф. Д.,
Дербышева Д. Л., Халаман А. В.
УЧЕБНАЯ ИГРА КАК СРЕДСТВО АКТИВИЗАЦИИ
ПОЗНАВАТЕЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ
- 28 Амосова А. Н.
К МЕТОДИКЕ ОБУЧЕНИЯ
РЕШЕНИЮ РАСЧЁТНЫХ ЗАДАЧ
- 30 Титов Н. А.
ИЗ ОПЫТА ПРОВЕДЕНИЯ
ДИДАКТИЧЕСКОЙ ИГРЫ «ВЫБОРЫ»

Профилизация обучения

- 32 Дронова Н. Ю.
ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОБОБЩАЮЩИХ ТАБЛИЦ

Химическое образование за рубежом

- 34 Курилин С. Л., Курилина Е. С., Дубков С. Г.
ИЗ ОПЫТА ПРИМЕНЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ
ВАРИАНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

КОНСУЛЬТАЦИЯ

- 39 Борисевич И. С., Аршанский Е. Я.
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ:
КАК ЗАИНТЕРЕСОВАТЬ УЧАЩИХСЯ

ХИМИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

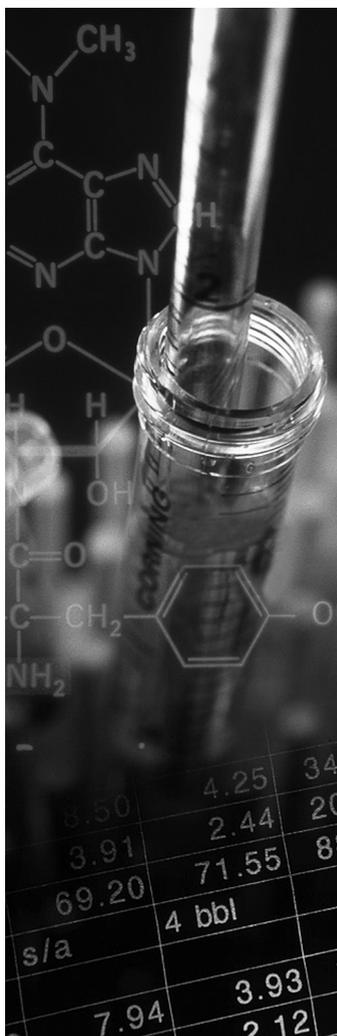
- 46 Ларионова В. М., Пустовит С. О.,
Смоленский В. А.
ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЗНАВАТЕЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ:
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА БИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
- 53 Амелин Д. С., Евсюков А. И.
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БОРНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ
СО СМЕШАННЫМИ АКТИВАТОРАМИ
- 56 Опарина С. А., Железнова Т. А.
ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОДЛИННОСТИ
ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ
- 62 Фомичёв В. А., Лобанов А. В.
ПРОБЛЕМНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ ОЗНАКОМЛЕНИИ
С КОСТНОЙ БИОИНЖЕНЕРИЕЙ
- 66 Чан Тхи Тхань
УРОК-ПРАКТИКУМ:
ОСНОВА РАЗВИТИЯ КРИТИЧЕСКОГО МЫШЛЕНИЯ

ВНЕУРОЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

- 70 Филинова И. П.
КВЕСТ-ИГРА «ПАРАД ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ»
- 76 Шамитова Е. Н., Алексеев М. Ю.,
Смирнова А. П., Степанова У. В.
ПРОПЕДЕВТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ
«ВИТАМИНЫ И ЗДОРОВЬЕ»

И. С. Борисевич, профессор Е. Я. Аршанский
 Витебский государственный университет им. П. М. Машерова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: как заинтересовать учащихся



Физическая химия — наука, которая объясняет закономерности протекания химических процессов на основе фундаментальных физических принципов и законов. Некоторые вопросы физической химии включены в содержание школьного курса химии (тепловые эффекты химических реакций, особенности экзотермических и эндотермических реакций; обратимые химические реакции и химическое равновесие; растворимость веществ в воде и влияние различных факторов на процесс растворения; скорость химической реакции и её зависимость от различных факторов и т. д.).

В школьном учебнике вопросы, связанные с физической химией, излагаются кратко. Приведём некоторые интересные и познавательные факты, которые помогут учителю дополнить знакомство учащихся с этой областью химической науки.

Из истории термохимии

Как известно, изучением тепловых эффектов химических реакций занимается термохимия — один из разделов химической термодинамики, которая, в свою очередь, является разделом физической химии. Изучая вопросы термохимии, учащиеся узнают, что для экспериментального определения величин тепловых эффектов используют специальные приборы — калориметры. Принцип любого калориметрического измерения заключается в создании условий для частичной изоляции системы от окружающей среды. Далее в системе проводят реакцию и измеряют изменение температуры при протекании процесса.

Систематическим исследованием тепловых явлений впервые начал заниматься шотландский физик и химик Джозеф Блэк (1728–1799). Он ввёл понятие теплоёмкости, определил теплоёмкости различных веществ, разграничил понятия количества теплоты и интенсивности теплоты, то есть температуры [1].

Сам термин «калориметр» был предложен французскими учёными Антуаном Лораном Лавуазье (1743–1794) и Пьером Симоном де Лапласом (1749–1827), которые в 1780 г. начали измерять теплоту конкретных химических реакций при помощи сконструированного ими ледяного калориметра. Этот прибор состоял из полой камеры, куда помещали изучаемый объект, излучающий тепло (например, лабораторную мышь). Камера заключалась в рубашку, заполненную льдом или снегом, которая, в свою очередь, была окружена воздушной рубашкой. Воздушная рубашка служила для предотвращения плавления льда под действием внешнего нагрева. Тепло от объекта, находящегося внутри калориметра, нагревало и плавило лёд. Взвешивая талую воду, стекающую из рубашки в специальный сосуд, исследователи определяли теплоту, выделенную объектом.

Работы, выполненные Лавуазье и Лапласом в 1783–1784 гг. на сконструированном ими ледяном калориметре, позволили измерить количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся в физических, химических, биологических процессах, и привели учёных к мысли, что горение и дыхание — явления одной природы, а также к выводу, что дыхание — источник тепла для живых существ.

Почётное место среди основоположников термохимии принадлежит французскому химику и общественному деятелю Пьеру Эжену Марселену Бертло (1827–1907). Именно Бертло ввёл понятия «экзотермическая реакция» и «эндотермическая реакция»,

провёл обширные калориметрические исследования, приведшие к изобретению в 1881 г. ещё одной разновидности калориметра — калориметрической бомбы. Бомбовый калориметр представляет собой прочный герметически закрывающийся сосуд (бомбу), который окружён теплоизолирующей водяной рубашкой. Внутрь этого сосуда в атмосферу чистого кислорода под давлением порядка 25 атм. помещают образец известной массы. При помощи электрической искры образец поджигают. Выделяющаяся при горении энергия передаётся водяной рубашке. Изменение температуры воды фиксируют с помощью термометра.

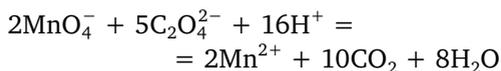
Использование калориметрического метода позволило Юстусу фон Либиху (1803–1873) в 30-х гг. XIX в. определить по количеству выделившейся теплоты физиологическую энергетическую ценность пищевых продуктов. На основании результатов эксперимента Либих со своим коллегой немецким медиком и естествоиспытателем Юлиусом Робертом фон Майером (1814–1878) составили первые таблицы калорийности продуктов питания. Американский химик и физиолог Уилбур Олин Этуотер (1844–1907), основываясь на работах Либиха и Майера, разработал схему подсчёта калорийности любых пищевых продуктов, что нашло применение в диетологии для составления рациона правильного питания [2]. Приведённые факты ещё раз подтверждают, что определение тепловых эффектов различных процессов с помощью калориметров имеет большое теоретическое и практическое значение.

Химическая кинетика и катализ: демонстрационный эксперимент

Изучением скоростных закономерностей химических процессов занимается ещё один из разделов физической химии — химическая кинетика. Впервые понятие о скоро-

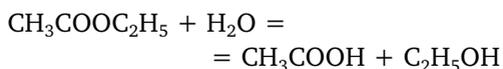
сти химической реакции как изменению количества вещества в единицу времени ввёл немецкий химик Людвиг Фердинанд Вильгельм (1812–1864) в своей работе «Закон действия кислот на тростниковый сахар» (1850).

Скорость химической реакции зависит от ряда факторов. Один из важнейших способов её изменения связан с применением катализатора. Как правило, катализатор — вещество, которое вносят в реакционную систему извне. Однако существуют так называемые автокаталитические реакции, которые ускоряются одним из образующихся продуктов. Процесс протекания такой реакции называется автокатализом. Типичным примером автокаталитической реакции служит реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом калия. Каталитическим действием обладает образующийся в ходе реакции ион Mn^{2+} :



Особенность кинетики автокаталитической реакции состоит в том, что в начальный период реакция идёт медленно, далее с накоплением катализатора её скорость возрастает, а на последующих стадиях в результате снижения концентрации реагентов скорость начинает уменьшаться.

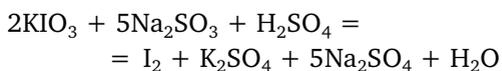
К автокаталитическим реакциям относится и реакция гидролиза сложных эфиров:



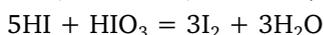
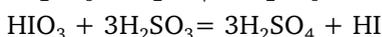
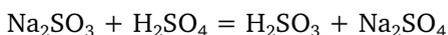
Данную реакцию катализируют ионы водорода, образующиеся при электролитической диссоциации уксусной кислоты.

Показать химическую кинетику в действии можно с помощью знаменитой реакции Ландольта, которую также называют «иодными часами». Данная реакция была впервые проведена Гансом Генрихом

Ландольтом (1831–1910) в 1886 г. и с химической точки зрения представляет собой реакцию восстановления иодат-иона сульфит-ионом в кислотной среде:



Визуально реакция Ландольта протекает необычно. После смешивания реагентов никаких изменений не наблюдается. Через некоторое время раствор резко изменяет окраску и становится синего цвета. Чтобы понять причины этого явления, необходимо рассмотреть химизм данной реакции, протекающей в несколько стадий:



Изменение окраски связано с выделением иода и образованием его комплекса тёмно-синего цвета с предварительно внесённым в систему крахмалом. Происходит это после того, как израсходуется весь реагирующий с иодом сульфит-ион.

Чтобы провести данный опыт, необходимо приготовить два раствора. Первый раствор содержит 3,9 г иодата калия в 1 дм³ дистиллированной воды, второй раствор — 1 г сульфита натрия, 0,94 г концентрированной кислоты и 2 см³ крахмального клейстера также в 1 дм³ дистиллированной воды [3]. Смешивать растворы следует в разных объёмных соотношениях (по 100 см³ каждого раствора; 100 см³ второго раствора и 50 см³ первого раствора и др.), приливая второй раствор к первому и фиксируя время от смешивания реагентов до появления окраски. Тем самым подтверждается закон действующих масс, согласно которому скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ.

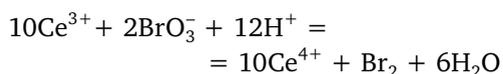
Показать химическую кинетику в действии можно и с помощью колебательных

реакций, которые положены в основу действия так называемых «химических часов». Колебательные реакции представляют собой класс окислительно-восстановительных периодических реакций. Автоколебания были открыты в 1951 г. московским химиком Борисом Павловичем Белоусовым (1893–1970) при проведении реакции окисления лимонной кислоты броматом калия в кислотной среде в присутствии катализатора — ионов Ce^{3+} . Визуально при проведении такой реакции наблюдается периодическое изменение цвета раствора от бесцветного к жёлтому и обратно.

Первое объяснение механизма колебательных реакций предложил биофизик Анатолий Маркович Жаботинский (1938–2008). В настоящее время под общим названием «реакция Белоусова — Жаботинского» понимают класс родственных химических систем, которые близки по механизму, но различаются по используемым восстановителям (лимонная кислота, малоновая кислота и др.), окислителям (броматы, иодаты и др.) и катализаторам (ионы Ce^{3+} , Mn^{2+} , комплексы Fe^{2+} и др.).

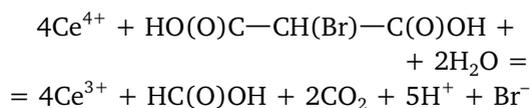
С точки зрения химической кинетики колебательные реакции, как правило, состоят из двух стадий. Скорость первой стадии в таких реакциях должна быть намного выше, чем второй, а в процессе второй стадии должен вырабатываться ингибитор, тормозящий до определённого момента первую стадию [4].

Если реакция Белоусова — Жаботинского протекает с участием броммалоновой кислоты $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4\text{Br}$, бромата калия KBrO_3 , индикатора сульфата церия(III) в среде, подкисленной серной кислотой, то на первой стадии ион Ce^{3+} окисляется до Ce^{4+} по уравнению:



На второй стадии образовавшиеся ионы Ce^{4+} реагируют с броммалоновой кислотой

с образованием вновь иона Ce^{3+} и аниона Br^- , который ингибирует первую стадию:



В ходе протекания второй стадии идёт накопление ионов Ce^{3+} , которых в определённый момент становится настолько много, что ионы Br^- уже не могут тормозить первую стадию, и она проходит с высокой скоростью. В системе вновь появляются ионы Ce^{4+} , участвующие в медленной второй стадии. Получается, что ионы Br^- играют роль своеобразного спускового крючка, сдерживающего до определённого момента первую стадию.

Внешне это выглядит так: на первой стадии наблюдается мгновенное изменение окраски реакционного раствора от бесцветной (ионы Ce^{3+}) до жёлтой (ионы Ce^{4+}), далее на второй стадии происходит медленное обесцвечивание раствора. Цвет меняется приблизительно каждые полторы минуты в течение нескольких часов. Чтобы такие «химические часы» работали дольше, следует добавлять расходующиеся реагенты. Повышение температуры сокращает временной цикл колебательной реакции.

Заменив в рассмотренной системе ионы Ce^{3+} на комплекс сульфата железа(II) с фенантролином, который в водном растворе окрашен в красный цвет, будем наблюдать переход окраски из красной в голубую, которую даёт аналогичный комплекс $\text{Fe}(\text{III})$, появляющийся в результате окисления.

Если вместо броммалоновой использовать лимонную кислоту, то в присутствии каталитических количеств солей марганца возникает система, в которой цвет пульсирует каждые 2 мин. Щавелево-уксусная кислота с солями церия отсчитывает шестисекундные интервалы.

Чтобы повторить на практике опыт, проведённый Б. П. Белоусовым, необходимы 2 г лимонной кислоты $C_6H_8O_7$, 0,16 г октагидрата сульфата церия(III) $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ и 0,2 г бромата калия $KBrO_3$. Навески растворяют в 2,0 см³ раствора серной кислоты (1 : 3) и дистиллированной водой доводят объём раствора до 10 см³. При отсутствии необходимых реагентов продемонстрировать как «иодные часы», так и «химические часы» можно виртуально с использованием интернет-ресурсов.

Химическая кинетика изучает химические реакции как процессы, протекающие во времени. В этом смысле показателен опыт под названием «химический светофор». Для его проведения необходимы два раствора. Первый раствор готовят следующим образом: 2 г глюкозы растворяют в 50 см³ горячей дистиллированной воды и прибавляют к полученному раствору глюкозы 10 см³ раствора гидроксида натрия с массовой долей 10%. Второй раствор содержит в 100 см³ горячей дистиллированной воды небольшое количество индикатора индигокармина и имеет насыщенный синий цвет. В колбу на 500 см³ сначала помещают второй раствор, затем к нему приливают первый раствор и наблюдают своеобразное изменение цвета. Сначала раствор становится зелёным, потом краснеет и в конце концов желтеет. При слабом взбалтывании раствор снова краснеет, а при сильном становится зелёным, то есть реакция поворачивает вспять [5].

При добавлении щёлочи исходный синий раствор индигокармина окисляется кислородом воздуха и становится зелёным. Именно так выглядит окисленная форма индигокармина. Со временем глюкоза в зелёном растворе восстанавливает индигокармин сначала до красного, а затем и до жёлтого цвета. Если раствор встряхнуть, то индикатор индигокармин окисляется кислородом воздуха до зелёного цвета. В покое глюкоза снова восстанавливает

индигокармин сначала до красного, а затем и до жёлтого цвета.

Вместо индигокармина можно использовать индикатор метиленовый синий, только в этом случае при добавлении щелочного раствора глюкозы раствор будет обесцвечиваться, а при взбалтывании обратно синеть.

Некоторые факты из электрохимии

Ещё один важный раздел физической химии — электрохимия, которая изучает процессы генерирования электрической энергии, происходящие в результате протекания химических реакций, и химические процессы, протекающие под действием электрического тока [6].

Осваивая учебный предмет «Химия», учащиеся узнают, что окислительно-восстановительные процессы, протекающие при пропускании электрического тока через растворы и расплавы электролитов, называются электролизом. Электролиз находит широкое применение при получении алюминия и других металлов, водорода, оксида марганца(IV), пероксида водорода. Он используется для гальваностегии (нанесение металлических покрытий, например медных или золотых) и гальванопластики (воспроизведение формы изделия за счёт осаждения на нём металла). Законы электролиза были сформулированы выдающимся английским физиком и химиком Майклом Фарадеем (1791–1867).

Интересен тот факт, что изобретение электролитического способа получения алюминия позволило превратить его из дорогого металла в дешёвый. Алюминий, открытый в 1825 г., долгое время был дороже золота, поскольку выделить его из соединений оказалось нелегко. Первый промышленный способ получения алюминия был основан на его вытеснении металличе-

ским натрием из соединения $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$. Изобретён он был в 1854 г. французским физиком и химиком Анри Сен-Клер Девилем (1818–1881). За период с 1855 по 1890 г. таким способом было получено 200 т металлического алюминия. Этот же учёный получил алюминий и электролизом расплава $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$, но для промышленности данный метод не годился.

В 1886 г. французский инженер-химик Поль-Луи-Туссен Эру (1863–1914) и американский инженер-химик Чарльз Мартин Холл (1863–1914) независимо друг от друга изобрели электролитический способ производства алюминия в больших количествах. Сущность метода состояла в том, что глинозём (оксид алюминия Al_2O_3) растворяли в расплаве криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, получали криолито-глинозёмный состав, который и подвергали электролизу при 960–970 °С. Когда через два года австрийский химик Карл Йозеф Байер (1847–1904) разработал и запатентовал выгодный способ получения глинозёма из бокситов, цены на алюминий за одну ночь обрушились на 80%.

Однако процесс электролитического получения алюминия из криолито-глинозёмного состава требовал больших затрат на электроэнергию, и потому алюминий оставался сравнительно дорогостоящим. Свидетельство этому — подарок, которые английские учёные сделали Д. И. Менделееву в 1889 г. — химические весы, одна чаша которых была золотой, а другая — алюминиевой. По-настоящему дешёвым металлом алюминий стал уже в XX в.

Практическое значение электрохимии заключается и в решении вопросов защиты металлов от коррозии. Коррозия — самопроизвольное разрушение материалов вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой (коррозионной или агрессивной). Её продуктами являются химические соединения, которые образуются в результате взаимодействия

металла с коррозионной средой. Коррозия сопровождается выделением энергии и рассеиванием продуктов коррозии в окружающую среду. Коррозия металлов приводит к большому экономическому ущербу. Материальные потери связаны с разрушением нефтепроводов и трубопроводов, деталей машин, различного оборудования. Под защитой от коррозии понимают комплекс мер, закладываемых на стадии конструирования, осуществляемых в процессе изготовления и проводимых в ходе эксплуатации различных машин и конструкций.

Проблема защиты металлов от коррозии возникла давно, почти сразу же, как человек начал их использовать. Люди пытались защитить металлы от атмосферного воздействия с помощью жира, масел или покрытий из других металлов. В трудах древнегреческого историка Геродота (V в. до н.э.) уже упоминалось о применении олова для защиты железа от коррозии. Издавна известны такие способы пассивации металла, как воронение и синение сталей, позволяющие не только защитить металл от коррозии, но и придать поверхности изделия красивый презентабельный вид [7]. Ещё в 1836 г. английский химик М. Фарадей высказал предположение, что причиной пассивации является образование на поверхности металла плотной оксидной плёнки, позднее эти взгляды развил известный русский учёный Владимир Александрович Кистяковский (1865–1952).

Перевести металлы в пассивное состояние можно электрохимическим способом на основе электролиза. Примером электрохимического оксидирования может служить анодирование алюминия, в результате которого на изделии образуется плёнка оксида алюминия. При осуществлении процесса изделие погружают в раствор серной кислоты и соединяют с положительным полюсом источника тока.

Электрохимическим способом наносят металлические покрытия на защищаемые изделия из легкокорродирующих материалов. Существует также группа электрохимических методов защиты, основанных на изменении скорости протекания анодных или катодных процессов при электрохимической коррозии металлов. В зависимости от того, в какую сторону (положительную или отрицательную) смещается потенциал металла, электрохимическую защиту подразделяют на анодную и катодную. Одна из разновидностей катодной защиты — протекторная защита. При использовании протекторной защиты к защищаемому объекту присоединяют металл с более электроотрицательным потенциалом (протектор). В результате идёт разрушение не конструкции, а протектора, следовательно, со временем его необходимо заменить на новый. Изготавливают протекторы из магния, алюминия, цинка и их сплавов. Такой способ защиты от коррозии позволяет предупредить разрушение трубопроводов, корпусов судов, буровых платформ, реакционных аппаратов.

Таким образом, использование дополнительного исторического, теоретического и экспериментального материала при изучении обучающимися вопросов физической химии позволяет сделать процесс их освоения более познавательным и интересным, побуждает учащихся к поиску дополнительной информации, способствует формированию интереса к предмету. ■

ЛИТЕРАТУРА

1. Спектор А. А. Химия. — М.: АСТ, 2018.
2. Стрельникова Л. Калория и её история // Химия и жизнь. — 2013. — № 2. — С. 26–30.
3. Конышев И. Реакция Ландольта // Наука и жизнь. — 2017. — № 2. — С. 94–95.
4. Левицкий М. М. Увлекательная химия. — М.: АСТ, Астрель, 2008.
5. Биловицкий М. ThoiSoi. Занимательная химия: кристаллы, газы и их соединения. — М.: АСТ, 2018.
6. Борисевич И. С., Аршанский Е. Я. Физическая и коллоидная химия: учебное пособие / Под ред. Е. Я. Аршанского. — Минск: Аверсэв, 2017.
7. Савина Л. А. Занимательная химия. — М.: АСТ, 2017.

Ключевые слова: физическая химия, термохимия, калориметрия, химическая кинетика, автокатализ, колебательные реакции, электрохимия, коррозия.

Key words: physical chemistry, thermochemistry, calorimetry, chemical kinetics, autocatalysis, oscillatory reactions, electrochemistry, corrosion.

ЧЕМ ЗАНЯТЬ УЧЕНИКА

Тестовые задания по теме

«Строение органических веществ»

1. ФОРМУЛА МОЛЕКУЛЫ С НАИБОЛЕЕ ПОЛЯРНЫМИ СВЯЗЯМИ

- 1) CH_4 2) CF_4 3) CCl_4 4) CBr_4 5) CS_2

2. Установите соответствие.

ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ

ФОРМУЛА

А) только ковалентные

1) CH_4

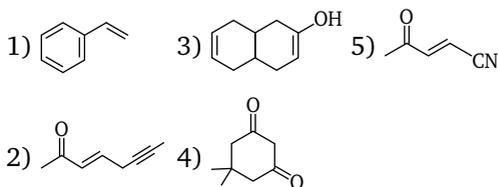
Б) ковалентные и ионная

2) CH_3NH_2

3) MgF_2

4) CH_3ONa

3. ЧЕТЫРЕ sp^2 -ГИБРИДНЫХ АТОМА УГЛЕРОДА ИМЕЕТСЯ В МОЛЕКУЛЕ



Ответы: 1 — 2; 2 — А12, Б4; 3 — 3.

М. А. Ахметов

УлГПУ им. Ульянова, Ульяновск