

ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

А. К. Запольский

Житомирский агроэкологический университет

e-mail: zak-38@ukr.net

Предложена новая теория электролитической диссоциации и протонно-электронной проводимости водных растворов как альтернатива теории электролитической диссоциации С. Аррениуса и ионной электропроводимости. В жидкой воде ее молекулы ассоциированы в кластеры, образуя фрактальные кластерно-клатратные структуры. Количество молекул воды в кластере точно не установлено. Очевидно, их количество в кластере является переменной величиной, зависящей от температуры водной системы и других факторов, которые определяют состояние водной системы.

Электропроводимость и ионизация компонентов водной системы определяются протонно-электронным взаимодействием кластеров воды друг с другом и растворенными и/или взвешенными веществами в водной системе, а также различными физико-механическими, физическими и физико-химическими воздействиями (изменение гидродинамического режима движущейся воды, механические и физические воздействия: давление, изменение температуры, звук, электрические и магнитные поля, УФ- и радиационное излучение, растворенные и взвешенные вещества – силикаты, алюмосиликаты и др.). Особенно сильное влияние оказывает растворенный кислород, а также могут оказывать существенное влияние растворенный карбон оксид (IV), гидрокарбонаты кальция, магния, железа и др.

Диссоциация электролитов самопроизвольно в водном растворе не происходит. Она осуществляется под воздействием протекающих химических реакций, поэтому в водном растворе свободные ионы (катионы и анионы) не существуют.

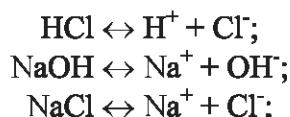
Ключевые слова: электропроводимость, электролитическая диссоциация, фрактальные кластерно-клатратные структуры

Введение

Под электролитической диссоциацией подразумевают самопроизвольное распадение электролита в растворах с образованием положительно и отрицательно заряженных ионов – соответственно, катионов и анионов [1]. В данной работе мы рассмотрим электролитическую диссоциацию электролитов в водных растворах. Первым автором теории электролитической диссоциации является С.Аррениус, который предложил её в 1887 году. Эта теория была историческим развитием физической теории растворов Вант-Гоффа и поначалу ставила своей целью обоснование физического смысла изотонического коэффициента «*i*» в уравнении Вант-Гоффа $pV = RT$ для осмотического давления сильно разбавленных водных растворов электролитов. Позднее она послужила теоретическим обоснованием электропроводимости этих растворов.

Теория электролитической диссоциации сильных электролитов в сильно разбавленных водных растворах С.Аррениуса основана на следующих основных положениях [2]:

1. При растворении в воде молекулы кислот, оснований и солей самопроизвольно диссоциируют на заряженные частицы – ионы:



Предполагалось, что ионы ведут себя в растворе подобно молекулам идеального газа, не взаимодействуя друг с другом. В теории Аррениуса не обсуждались физические причины диссоциации электролитов и то, почему заряженные частицы, подчиняясь законам электростатики, не взаимодействуют друг с другом в растворе;

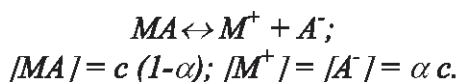
2. В растворе диссоциация молекул на ионы происходит частично и определяется степенью диссоциации α . Если доля распавшихся молекул α , то концентрация недиссоциированных молекул составляет $(1-\alpha)c$. Тогда общая молярная концентрация ионов в растворе составляет $c[1+\alpha(V-1)]$.

Выражение $[1+\alpha(V-1)]$ показывает, во сколько раз увеличивается общая молярная концентрация частиц в водном растворе за счет диссоциации электролита и по своему физическому смыслу эквивалентно коэффициенту Вант-Гоффа « i » согласно теории Аррениуса

$$i = 1 + \alpha(V-1).$$

Это уравнение позволило разумно толковать экспериментальные данные по осмотическому давлению водных растворов, по изменению давления пара над растворами, снижению температуры замерзания и повышению температуры кипения растворов электролитов по сравнению с чистой водой;

3. К процессу электролитической диссоциации применим закон действующих масс. Для электролита MA имеем:



Для константы электролитической диссоциации K получаем:

$$K = [M^+][A^-] / [MA] = \alpha^2 c / (1-\alpha). \quad (1)$$

Решив квадратное уравнение при условии $\alpha > 0$, имеем

$$\alpha = \sqrt{K^2 + 4Kc} - K / 2c. \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) применимы для растворов симметричных бинарных электролитов. В случае электролитов несимметричного валентного типа или смеси электролитов закон действующих масс согласно теории Аррениуса значительно усложняется. Кроме того, теория Аррениуса объясняла значительное повышение электрической проводимости самопроизвольным распадом молекул электролитов в водных растворах на положительно- и отрицательно заряженные ионы. Это послужило в дальнейшем теоретической основой для формирования двойного электрического слоя (ДЭС).

Наряду с положительными сторонами теория электролитической диссоциации Аррениуса имеет и существенные недостатки. Основной из них заключается в том, что эта теория игнорирует взаимодействие ионов с диполями воды или другого растворителя [2, 3]. Как было показано позднее, именно это взаимодействие вызывает образование ионов в растворе. Также в теории Аррениуса игнорировалось ион-ионное взаимодействие. Ионы уподоблялись частицам идеального газа, что исключало учет кулоновских сил притяжения катионов и анионов и отталкивание одноименно заряженных ионов.

Пренебрежение ион-ионным взаимодействием приводило к нарушению количественных соотношений теории Аррениуса, и, в частности, константы диссоциации согласно уравнения (1). Константа диссоциации K не остается постоянной, а изменяется с изменением концентрации электролита, особенно в случае сильных электролитов (когда $\alpha=1$). Нарушение количественных соотношений этой теории подтверждается также и тем, что различные методы определения степени диссоциации α (расчеты по изотоническому коэффициенту « i » Вант-Гоффа, измерением электропроводности, по величине разности потенциалов соответствующей цепи) дают несовпадающие результаты.

Игнорирование взаимодействия частиц растворенного вещества между собой и с молекулами растворителя было основным объектом критики теории электролитической диссоциации еще при жизни Аррениуса. Одним из основных критиков был Д.И. Менделеев, который указывал на необходимость учета химического взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, приводящего к образованию «жидких непрочных соединений в состоянии диссоциации». Подобные критические замечания высказывали И. А. Каблуков, А. Вернер, В. А. Кистяковский и другие ученые.

Постепенно в процессе эволюционного развития теории Аррениуса выкристаллизовывалось понятие сольватации, образования ассоциатов и др. Все это привело к формированию современных теорий растворов электролитов. Однако, недостатки теории Аррениуса, высказанные выше, не только не устранялись, а проявлялись еще в большей мере. Это вызвано, на мой взгляд, тем, что центральное положение этой теории – самопроизвольный распад молекул электролита в водном растворе на ионы – остается неизменным. Попытки же уточнить теорию Аррениуса учетом гидратации или образованием ассоциатов носят скорее механический характер и не рассматривают весь процесс образования раствора в органическом единстве: структурные превращения воды как растворителя, гидратация, химическое взаимодействие воды и продуктов ее диссоциации с растворенными веществами (газами, электролитами, взвесями).

Упрощенный механический подход к образованию растворов в большинстве случаев позволял исследователям относительно легко трактовать экспериментальные результаты и объяснять аномальные свойства воды, не обращая внимания на существенные недостатки предложенных теорий образования растворов. И те расхождения с теорией, которые встречались при обсуждении результатов исследования, уточнялись многочисленными поправками.

Теория электролитической диссоциации Аррениуса сыграла большую историческую роль в развитии физической химии, но нынче является тормозом для правильного понимания этого раздела физики и химии – образования водных растворов. Поэтому сегодня настоятельно необходимо возвратиться, прежде всего, к вопросу: что представляет собой жидкая вода как растворитель и как она ведет себя по отношению к растворенным веществам? Происходит ли самопроизвольное распадение электролита на ионы во время растворения, как взаимодействует растворенное вещество с растворителем и чем обуславливается электропроводимость раствора?

Теоретическая часть

Прежде чем дать ответ на поставленные вопросы, необходимо рассмотреть вопрос: что представляет собой растворитель вода, какая ее структура и что происходит с веществом во время его растворения? Современные представления о структуре воды и электрической проводимости рассмотрены в [3], а также в обстоятельных обзорах [4,5]. Нынче воду рассматривают преимущественно как фрактальную клатратно-кластерную модель, в которой молекулы соединены в кластеры. Точное количество молекул в кластере пока что не установлено. Кластеры чередуются с пустотами (дырами). Основным структурным элементом является тетраэдр.

Молекулы воды тетраэдральной структуры соединяются в кластеры сложной конфигурации водородными связями, которые спонтанно и непрерывно разрушаются ($10^{-11} \dots 10^{-13}$ с). Новейшими методами фемтосекундной лазерной спектроскопии время жизни разорванной водородной связи оценивается около 200 фс. Это время, которое необходимо протону, чтобы найти себе место в другом кластере. Образование больших кластеров, наличие броуновского их движения и влияние на них различных физических факторов (турбулизация водной системы, действие электрических и магнитных полей, давления, звука, УФ- и радиационного излучения и др.) способствуют разрушению водородных связей. Этим объясняется малое время их существования.

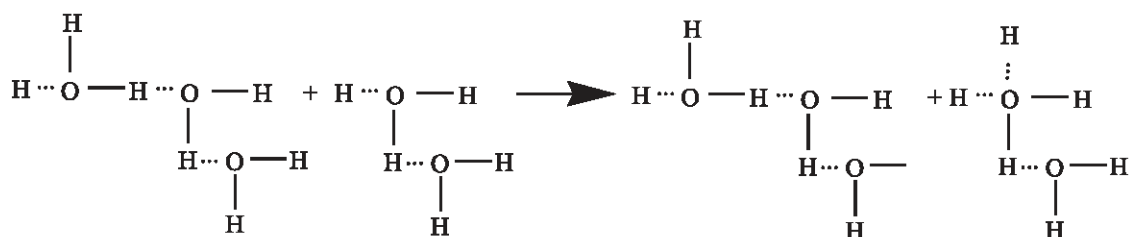
Кластеры с различным количеством молекул воды возникают спонтанно и непрерывно разрушаются, т.е. благодаря бессистемному разрушению водородных связей образуются «мерцающие кластеры». Этот процесс напоминает образование водных туч в атмосферном воздухе. Однако, кластеры разрушаются значительно быстрее, чем тучи. Время жизни кластеров исчисляется фемтосекундами, тогда как для туч – это минуты или часы.

Кластеры с более простой структурой пребывают в непрерывном спонтанном взаимодействии друг с другом или отдельными молекулами воды. С помощью водородных связей они образуют более сложные фрактально-клатратные структуры воды. В процессе их взаимодействия могут образовываться радикалы OH^\bullet и оксониевые ионы H_3O^+ , которые в итоге трансформируются в гидрогена пероксид – H_2O_2 , атомарный водород и новые кластеры. Стабилизаторами структуры воды и трансформаторами веществ могут быть растворенные газы и другие вещества (электролиты, алюмосиликаты, силикаты и др.), которые взаимодействуют с кластерами и отдельными молекулами воды, подвергаясь гидратации, различного рода химическим превращениям (гидролиз, ионный обмен, комплексообразование, окислительно-восстановительные и др.).

На структуру кластеров воды существенно влияют температура, давление, механические воздействия, изменения гидродинамического режима движущейся воды, электрическое и магнитное поля, радиация, УФ- излучение, растворенные вещества и газы, суспензии силикатов и алюмосиликатов и др. С повышением температуры воды ближе к температуре кипения ее структура напоминает структурное строение газов, а при охлаждении ближе к температуре замерзания – структуру льда, т.е. количество молекул воды (одна-две) в кластере минимально при нагревании, а образование крупных и гигантских кластеров происходит вблизи температуры замерзания. Однако, всегда следует помнить, что рассмотренные модели воды являются не более чем моделями, призванными в большей мере объяснить аномальные свойства воды.

Кластерно-клатратная модель воды позволяет хорошо объяснить увеличение электропроводности за счет роста числа амбиполярных радикалов, участвующих в дополнительном формировании кластеров. Последние в электрическом поле имеют линейную структуру, обладают большой стабильностью и способствуют преимущественному переносу электрона [6-9].

Фрактальное взаимодействие кластеров можно представить следующей схемой:



или

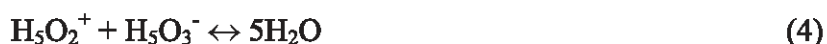


Как видно из схемы (3), при взаимодействии двух кластеров (тримера и димера) образуется один оксониевый ион H_3O_2^+ ($2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$) и один обводненный гидроксид-ион H_5O_3^- ($2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^\bullet$) – обводненный электрон. Сольватированный электрон является мощным восстановителем. Его окислительно-восстановительный потенциал в воде равен -2,87В. Появлению гидратированного электрона могут способствовать некоторые примеси [10, цит. по 4]. Подобное ионообменное взаимодействие происходит спонтанно во всем объеме реакционной среды по механизму бимолекулярной реакции с разветвленной цепью. Образовавшиеся продукты реакции гидратированный протон и гидратированный гидроксид-ион являются чрезвычайно реакционно активными компонентами водной системы, обладающими высокой подвижностью, что наглядно видно из представленной таблицы [3].

Таблица. Предельные электропроводности ионов водорода и гидроксида в воде при различных температурах

Ион	$\lambda_i, \text{см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$				
	0 °С	18 °С	25 °С	45 °С	100 °С
H ⁺	225	315	349,8	441,4	630
ОН ⁻	105	171	198,3	-	450

Эстафетный перенос протона протекает в две стадии: реориентация молекулы воды вблизи иона гидроксония (медленная стадия) и последующее протонное туннелирование (т.е. квантово-механический перескок протона по туннельному механизму). Обладая высокой подвижностью и большой реакционной способностью, они мгновенно вступают во взаимодействие друг с другом, образуя молекулу воды, или с другими компонентами водной системы, образуя водорода пероксид, атомарный водород или другие соединения:



В случае образования избытка протонов (оксониевых ионов) и в присутствии кислорода возможно образование гидроген пероксида [16] по схеме:



или, при наличии свободных электронов, возможно образование атомарного водорода по схеме:



При этом особенно хочу отметить, что в водном растворе ионы в обособленном виде не существуют. Они образуются в процессе химического взаимодействия. Поэтому невозможно согласиться с общепринятым утверждением С.Аррениуса, что растворенные в воде соединения самопроизвольно распадаются на ионы, которые затем подвергаются гидратации [1-4, 11, 17]. Трудно себе представить, как вступают в химическое взаимодействие обводненные катионы и анионы?

Самопроизвольный распад растворенных электролитов на ионы вызывал большие сомнения и споры уже с самого начала создания теории электролитической диссоциации С.Аррениуса [2]. Особенным противником этой теории был гениальный провидец Д.И. Менделеев. Он прозорливо указывал на слабые стороны этой теории, которая не учитывала возможность взаимодействия водного растворителя и растворенных электролитов. Правда, химические знания того исторического времени еще не были готовы к доказательной дискуссии о возможности самопроизвольной диссоциации электролитов в водном растворе. Постепенно, под бурным натиском развития электрохимии, С.Аррениус, Вант-Гофф, В. Оствальд и другие ученые от объяснения физической сущности изотонического коэффициента «*i*» в уравнении Вант-Гоффа $\pi = cRT$ пришли к заключению о самопроизвольной диссоциации электролитов в воде на ионы. Это позволило им объяснить значение коэффициента $i > 1$ благодаря диссоциации соединений на ионы. Позже это поддержали электрохимики и другие ученые, занимающиеся исследованием водных растворов. Им было легко объяснить повышенную электропроводимость и ее изменения диссоциацией электролитов на ионы. Так учение об электролитической диссоциации стало общепризнанным.

Основным противоречием в теории электролитической диссоциации было самопроизвольное распадение молекул растворенного вещества на ионы, потому что этот распад должен был сопровождаться большими затратами энергии. И тогда исследователи пришли к заключению, что источником такой энергии может быть гидратация ионов. Но

возникает вопрос, что является первичным – гидратация ионов или диссоциация молекул на ионы. Если первичной является гидратация молекул, то трудно себе представить механизм диссоциации гидратированных молекул на ионы. Если же первичной была диссоциация молекул на ионы, то оставался открытым вопрос дефицита энергии. И, наконец, как объяснить диссоциацию молекул на ионы в случае отрицательной гидратации, т.е. когда гидратация протекает с поглощением тепла. Также существенным недостатком теории электролитической диссоциации является исключение возможности химического взаимодействия как в самом растворителе (воде), так и с растворенными веществами.

В результате больших достижений в исследованиях структуры воды и протекающих взаимодействий, как в самой воде, так и особенно в ее растворах, было установлено, что электропроводимость, как мы отмечали выше, определяется переносом заряда сольватированными протоном и электроном, которые образуются по диссоциативному механизму взаимодействия кластеров воды. На это взаимодействие сильное влияние оказывают растворенные вещества и газы, в особенности кислород, а также механические и другие физические воздействия (давление, звук, изменение гидродинамического режима движущейся воды, УФ- и радиационное излучение, электрические и магнитные поля, растворенные и взвешенные вещества и др.) [6-10,12-15].

Указанные воздействия на структуру воды благоприятствуют направленному разрушению кластеров воды, оказывают влияние на протонофильные свойства воды и повышение ее электропроводности. При этом интенсифицируется перемещение протонов и электронов, и, как следствие, повышается электропроводимость водных систем. Повышение концентрации электролитов в воде способствует стабилизации структуры воды и интенсификации протекания реакций образования гидроген пероксида и водорода по схемам (5) и (6) или других реакций (гидролиза, комплексообразования, ионного обмена, окислительно-восстановительных и др.). Во время протекания этих реакций и осуществляется распад молекул на ионы в водных системах с образованием новых более стойких новообразований. При этом одновременно изменяются и кислотно-основные свойства системы, что отмечается изменением значений рН.

Выводы

В жидкой воде ее молекулы ассоциированы в кластеры, образуя фрактальные кластерно-клатратные структуры. Количество молекул воды в кластере не установлено. Очевидно, что их количество в кластере является переменной величиной, зависящей, в первую очередь, от температуры водной системы, а также и других факторов, которые определяют состояние водной системы.

Электропроводимость и ионизация компонентов водной системы определяются протонно-электронным взаимодействием кластеров воды друг с другом и растворенными и/или взвешенными веществами в водной системе, а также различными физико-механическими, физическими и физико-химическими воздействиями (изменение гидродинамического режима движущейся воды, механохимические и физические воздействия: давление, изменение температуры, звук, электрические и магнитные поля, УФ- и радиационное излучение, растворенные и взвешенные вещества-силикаты, алюмосиликаты и др.). Особенно сильное влияние оказывает растворенный кислород, а также могут оказывать существенное влияние растворенный карбонат оксид (IV), гидрокарбонаты кальция, магния, железа и др.

Диссоциация электролитов самопроизвольно в водном растворе не происходит. Она осуществляется под воздействием протекающих химических реакций. Поэтому в водном растворе свободные ионы (катионы и анионы) не существуют.

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ТА ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ

А. К. Запольський

Житомирський національний агроекологічний університет

e-mail: zak-38@ukr.net

Запропонована нова теорія електролітичної дисоціації та протонно-електронної провідності водних розчинів як альтернатива теорії електролітичної дисоціації С. Арреніуса та йонної електропровідності.

В рідкій воді її молекули асоційовані в кластери, які утворюють фрактальні кластерно-клатратні структури. Кількість молекул води в кластері точно не встановлена. Мабуть, їх кількість в кластері є змінною величиною, яка залежить від температури водної системи та інших факторів, які визначають стан водної системи.

Електропровідність та йонізація компонентів водної системи визначаються протонно-електронною взаємодією кластерів води один з одним й розчиненими та/або завислими речовинами у водній системі, а також різними фізико-механічними, фізичними й фізико-хімічними діями (зміна гідродинамічного режиму води, яка рухається, механічні та фізичні дії: тиск, зміна температури, звук, електричні й магнітні поля, УФ- та радіаційне випромінювання, розчинені й завислі речовини – сілікати, алюмосілікати та ін.). Особливо сильно впливає розчинений кисень, а також суттєвий вплив можуть мати розчинений карбонат оксид (IV), гідрокарбонати кальцію, магнію, заліза та ін.

Дисоціація електролітів самочинно у водному розчині не відбувається. Вона здійснюється під час перебігу хімічних реакцій, тому у водному розчині вільні йони (катіони та аніони) не існують.

Ключові слова: електропровідність, електролітична дисоціація, фрактальні кластерно-клатратні структури.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF AQUEOUS SOLUTIONS AND ELECTROLYTIC DISSOCIATION

A. Zapolskii

Zhytomyr National Agroecological University

e-mail: zak-38@ukr.net

A new theory of electrolytic dissociation and proton-electron conductivity of aqueous solutions was proposed. It supposed to be alternative to the theory of electrolytic dissociation S. Arrhenius and ionic conductivity. In liquid state molecules of water are associated into the clusters, forming fractal cluster-clathrate structures. Number of water molecules in the cluster is not precisely determined. Obviously, their number in the cluster is variable, which depends on the temperature of the aqueous system and other factors that determine the state of the aqueous system.

Electrical conductivity and ionization of the water system components are determined by the proton-electron interaction of water clusters with each other and with dissolved and/or suspended solids in the water system. Also this parameters are strongly affected by various physical-mechanical, physical and physicochemical effects, such as change of the hydrodynamic regime of moving water, mechanical and physical factors: pressure, temperature change, sound, magnetic and electric fields, UV radiation, dissolved and suspended substances (silicates, aluminum silicates, dissolved oxygen, carbon oxide (IV), bicarbonates, calcium, magnesium, iron, etc).

The dissociation of the electrolytes in the aqueous solution not occurs spontaneously. It is carried out under the influence of chemical reactions. Therefore, in an aqueous solution free ions (cations and anions) do not exist.

Keywords: electrical conductivity, electrolytic dissociation, fractal cluster-clathrate structures.

Список литературы:

1. Краткая химическая энциклопедия — Т.5. — М. : Изд-во «Советская энциклопедия», 1967. — 1184 с.
2. Соловьев Ю. И. История учения о растворах / Ю.И. Соловьев// М. : Изд-во АН СССР, 1959. — 582с.
3. Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А.Цирлина// 2-е изд., испр. и перераб. — М. : «Химия», «Колос С», 2006. — 672 с.
4. Першина Е. Д. Проводимость водных сред как альтернатива электронного и ионного переноса / Е.Д. Першина, К.А. Каздобин // Химия и технология воды. — 2008. — 30, № 6. — С. 627 — 642.
5. Запольський А.К. / Запольський А.К., Першина К.Д., Герасимчук А.І. та ін. // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. — 2013. - № 3(13). — С. 24-40.
6. Kurkal – Siebert V. / Kurkal – Siebert V., Daniel R.M., Finney Z.L., at al.// Z. Non – Crystalline Solids. — 2006. — 352. — P. 4387 — 4393.
7. Hulthe G. / Hulthe G., Stenhagen G., Wennerstrum O., at al. // Z. Chromatogr., A. — 1997. — 777. — P. 155 — 165.
8. Kakiuchi M. Distribution of isotopic water molecules, H₂O, HD₂O, and D₂O, in vapor and liquid phases in pure water and aqueous solution systems / M. Kakiuchi // Geochim. Cosmochim. Acta. — 2000. — 64. — P. 1485 — 1492.
9. Miyazaki., Fujii A., Ebata T. I// Ibid. — 2004. — 304. — P. 1137—1140.
10. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Радиоллиз газов и жидкостей / А.К. Пикаев. — М. : Химия, 1986. — 287 с.
11. Мищенко К. П. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов / К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий. — Л. : Химия, 1968. — 352 с.
12. Вяткина О. В. Природа кислотно-основной и каталитической активности монтмориллонита в водной среде / О.В. Вяткина, Е.Д. Першина, К.А. Каздобин // Укр. хим. журн. — 2006. — 72, № 7. — С. 19—24.
13. Каздобин К. А. Электрохимическое поведение кислородсодержащих разбавленных водных электролитов при наложении механических воздействий / К.А. Каздобин, Е.Д. Першина, Е.В. Коханенко и др. // Химия и технология воды. — 2009. — № 3. — С. 308—322.
14. Першина Е. Д. Редокс – реакции на гидратированных межфазных границах / Е.Д. Першина, Е.В. Коханенко, В.В. Коханенко и др. // Вісник НТУ ХПІ — 2010. — № 47. — С. 75—81.
15. Першина Е. Д. Проводимость водных суспензий алюмосиликатов / Е.Д. Першина, В.В. Коханенко, Л.Н. Маслюк, К.А. Каздобин // Электронная обработка материалов. — 2011. — 47, № 5. — С. 442—447.
16. Яхин Р. Г. Частотная зависимость скалярных взаимодействий сольватированного электрона по данным эффекта Оверхаузера / Р.Г. Яхин, Р.М. Гайнуллин // Хим. физика. — 2001. — 20. — № 3. — С.5—7.
17. Картель М. Курс фізичної хімії : лекції, лаб. практикум та задачі / Картель М., Лобанов В., Гороховатська М. — К. : ТОВ. НВП «Інтерсервіс», 2011. — 386 с.