

УДК 541.121/123:518.5

О КАЧЕСТВЕ ИНФОРМАЦИИ В БАЗАХ ДАННЫХ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ВЕЩЕСТВ

В.С. Иориш¹, Г.В. Белов²

1 - Москва, Институт теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН

2 - Москва, Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова

gvbelov@yandex.ru

Аннотация

Качество численных данных в термодинамических базах данных оказывает сильное влияние на результаты моделирования процессов, сопровождающихся физико-химическими превращениями. Под качеством термодинамических данных в работе подразумевается погрешность расчета термодинамических функций и рекомендуемых значений термодинамических величин. Вот почему актуальным представляется анализ качества данных и поиск ошибочных значений. В качестве примера для анализа выбрана одна из ранних версий базы известного программного комплекса HSC. В процессе сравнения указанной базы с базой данных ИВТАНТЕРМО были обнаружены серьезные расхождения в свойствах одних и тех же веществ. Детальный анализ позволил обнаружить причины возникновения ошибок, некоторые из которых проанализированы в работе, показано их возможное влияние на результаты термодинамических расчетов. Предложен общий подход, позволяющий предотвратить использование ошибочных значений. Качество информации в базах данных можно существенно улучшить, если использовать процедуру автоматизированного контроля, в основе которой лежит набор правил. Указанные правила могут быть дополнены и исправлены с тем, чтобы учесть как теоретические, так и практические соображения.

ON QUALITY OF INFORMATION IN THERMODYNAMIC DATABASES

Quality of thermodynamic databases is known critically influence upon result of modeling of physico-chemical processes. That is why the analysis of data quality and searching of erroneous values are very important. The article outlines a procedure that allows finding the most considerable mistakes in thermodynamic properties of individual substances adopted in database. An early version of HSC database is analyzed as an example. Comparison of this database and IVTANTHERMO database is supposed to reveal large discrepancies as a sign of erroneous values in one of two databases. Detail examination of the case allows finding the sources errors. The most significant discrepancies are analyzed to show their influence upon the result of thermodynamic modeling.

Введение

Термодинамические базы данных широко используются в научных исследованиях, при решении технических проблем, планировании физико-химических экспериментов, в учебном процессе и т.д. Достигнутые за последние десятилетия успехи в металлургии и минералогии, создание ракетных двигателей и современных материалов, развитие традиционной и ядерной энергетики были бы невозможны без предварительного термодинамического анализа соответствующих процессов. Успешное решение многих глобальных проблем, стоящих сегодня перед человечеством зависит в некоторой степени и от теоретических моделей сложных физико-химических систем. Одной из наиболее важных частей такой модели является набор термодинамических свойств веществ, образующих рассматриваемую систему. Создание новых методов обеспечения энергией человечества, выбор оптимальных путей утилизации промышленных и бытовых отходов, решение проблем безопасности ядерных энергетических

установок, а также решение многих других проблем будет невозможным без предварительного анализа, основанного на термодинамическом моделировании.

Термодинамическое моделирование является разновидностью математического моделирования. Наиболее важным элементом термодинамической модели является информация о термодинамических свойствах компонентов, которые образуют равновесную систему. Именно поэтому необходимо дальнейшее экспериментальное и теоретическое исследование термодинамических свойств индивидуальных веществ.

Особенностью термодинамического моделирования является то, что все модели имеют единую информационную основу, в качестве которой выступают сведения о термодинамических свойствах веществ. Объем исходных данных, которые необходимо подготовить для проведения даже простейших расчетов, довольно велик. При этом ошибка в данных, зачастую, может существенно обесценить результаты вычислений. Поэтому целесообразно хранить сведения по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ в базе данных.

Широкое распространение компьютеров и успехи развития информационных технологий, в частности технологий разработки баз данных, нередко создают обманчивое представление о простоте создания базы данных по термодинамическим свойствам веществ. При этом предполагается, что вся сложность работы по наполнению базы сводится к переносу данных из справочника в базу. Именно по этому пути идут создатели некоторых баз данных по термодинамическим свойствам веществ. К чему он может привести будет показано ниже. Альтернативный путь – анализ и обработка первичных данных о термодинамических и термохимических свойствах индивидуальных веществ и получение рекомендованных значений термодинамических величин уже много лет используется в Термоцентре им. В.П. Глушко РАН. Создаваемая таким образом информация предназначена для ученых и инженеров, работающих в различных областях науки и техники. Очевидно, что она должна быть представлена им в наиболее удобной форме, в качестве такой формы на сегодняшний день является база данных. Термодинамические свойства веществ (энтальпия образования, теплоемкость, энтропия и т.д.) можно рассматривать как фундаментальные физико-химические характеристики, которые используются для анализа процессов с участием этих веществ в широком диапазоне температур и давлений. Однако массив термодинамических свойств отличается от общепринятых фундаментальных постоянных тем, что является практически неограниченным, поскольку его объем зависит, прежде всего, от количества веществ в различных фазовых состояниях. Вследствие постоянного роста объема экспериментальной и теоретической информации о свойствах веществ возникает необходимость в ее систематическом представлении в виде справочников, а также в электронной форме (баз и банков данных). Детальный обзор и критический анализ таких справочников и баз данных приводится в [1].

Оценка качества информации, опубликованной в справочных изданиях и хранящейся в базах данных, является очень сложной задачей. Главной причиной ее сложности является недостаток сведений о процедуре получения рекомендованных величин, т.е. отсутствие первичной информации и описания способа ее обработки. Здесь следует напомнить, что хорошо известную проблему согласованности термодинамической информации имеет смысл решать с учетом всей доступной информации, в том числе, хранящейся в других базах данных. Еще одна причина сложности оценивания качества термодинамической информации объясняется трудностями алгоритмизации процедуры анализа, который выполняется обычно экспертами высокой квалификации.

В настоящей работе мы пытаемся продемонстрировать процедуру оценивания качества нескольких баз данных при помощи компьютера, проанализировать причины появления наиболее серьезных ошибок и обсудить возможные способы их предотвращения.

Описание процедуры анализа, статистические данные и обнаруженные ошибки

Для получения оценки качества данных предложена процедура сравнения термодинамических величин, хранящихся в двух базах данных. Одну из них назовем базой данных сравнения, а другую – исследуемой базой. В качестве исследуемой выбрана одна из ранних версий базы HSC [2]. Мы не ставим целью критиковать какую-либо конкретную термодинамическую базу данных (в том числе HSC), и выбор объясняется исключительно соображениями технического характера. Указанная база данных является некритической компиляцией информации, которая собрана из разных источников, и не является согласованной с точки зрения основных законов термодинамики. В качестве базы сравнения была выбрана база данных ИВТАНТЕРМО [3], сведения в которой были получены в результате работы экспертов и образуют систему взаимосогласованных величин.

В процессе анализа сравнивались значения следующих термодинамических характеристик:

- $\Delta_f H^\circ(298.15)$ – энтальпия образования из элементов в стандартном состоянии;
- $C_p^\circ(298.15)$ – изобарная теплоемкость при комнатной температуре;
- $S^\circ(298.15)$ – энтропия при комнатной температуре;
- $\Phi^\circ(T) = -[G^\circ(T) - H^\circ(298.15)]/T$ – приведенная энергия Гиббса, $T = 1000$ К.

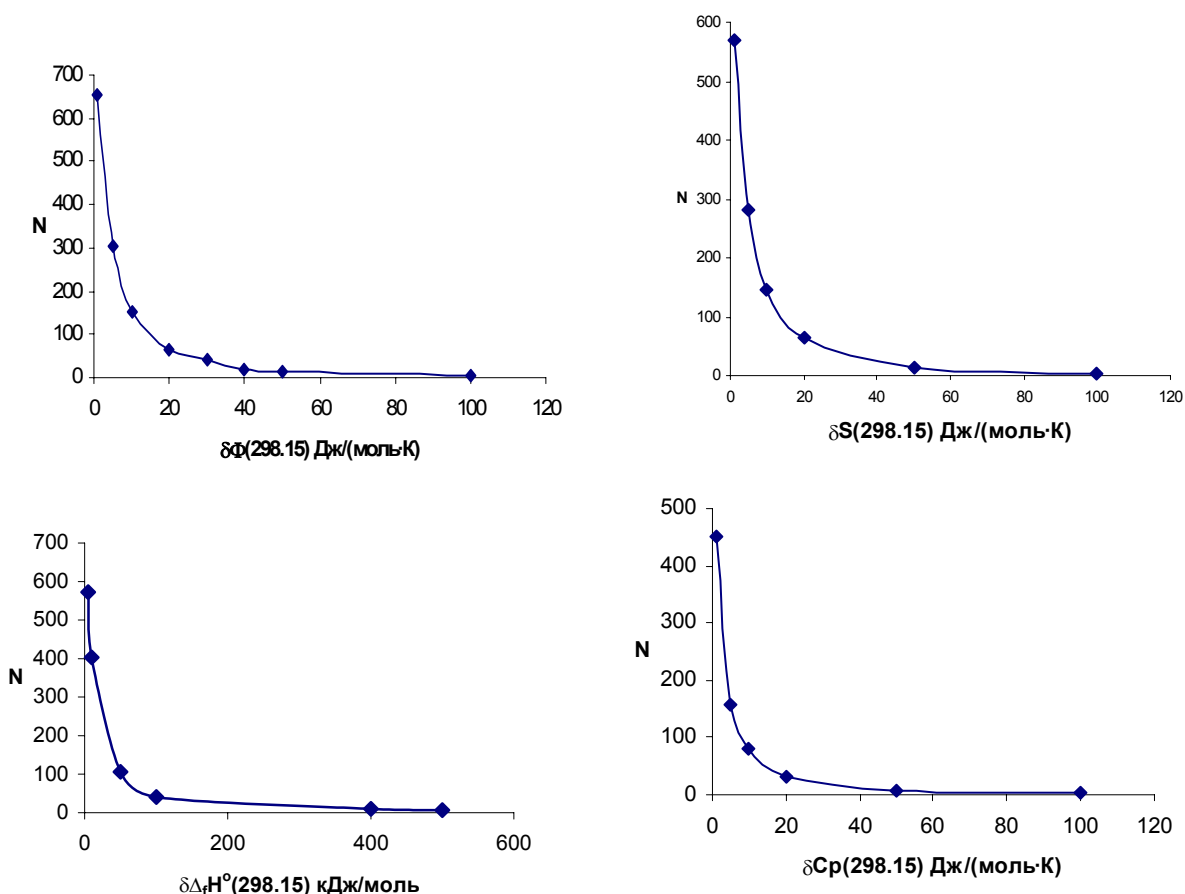


Рис. 1. Число случаев (N), для которых различие в функции превышает значение δ

Оказалось, что сравниваемые базы данных содержат около 1300 одинаковых веществ (отметим, что речь о тех веществах, в тождественности которых не возникло сомнений). Значения перечисленных характеристик из обеих баз данных сравнивались с использованием

различных пороговых критериев (δ). При этом определялось число веществ, для которых абсолютное значение разности величин соответствующих свойств превышало величину δ . На рис. 1 представлены графики соответствующих зависимостей для всех исследованных характеристик. Сходство всех графиков очевидно.

Следует обратить внимание на большое число веществ, для которых разница термодинамических свойств является довольно большой. Например, в случае энтальпии образования разница превышает 100 кДж/моль для 40 веществ, для других свойств разница превышает 20 Дж/(моль·К) в случае теплоемкости – для 33 веществ, в случае энтропии – для 65 веществ, а в случае приведенной энергии Гиббса – для 66 веществ. Отметим, что такие большие расхождения могут возникать вследствие наличия ошибок либо в одной из баз данных, либо в обеих базах одновременно. Только детальный анализ позволяет ответить на вопрос о причине указанных расхождений. В нашем случае в процессе проведенного анализа выявить ошибки в базе сравнения не удалось. Отметим, однако, что справочник [19], информация из которого в значительной степени совпадает с информацией базы данных ИВТАНТЕРМО, содержит ряд опечаток и ошибочных значений.

Обнаруженные расхождения величин термодинамических характеристик практически не коррелируют друг с другом как показано на рис. 2 – 4. Вычисленные значения коэффициента корреляции для каждой из трех пар функций близки к нулю. Это обстоятельство подтверждает независимость точности термодинамических величин и термодинамических функций, которая обычно имеет место.

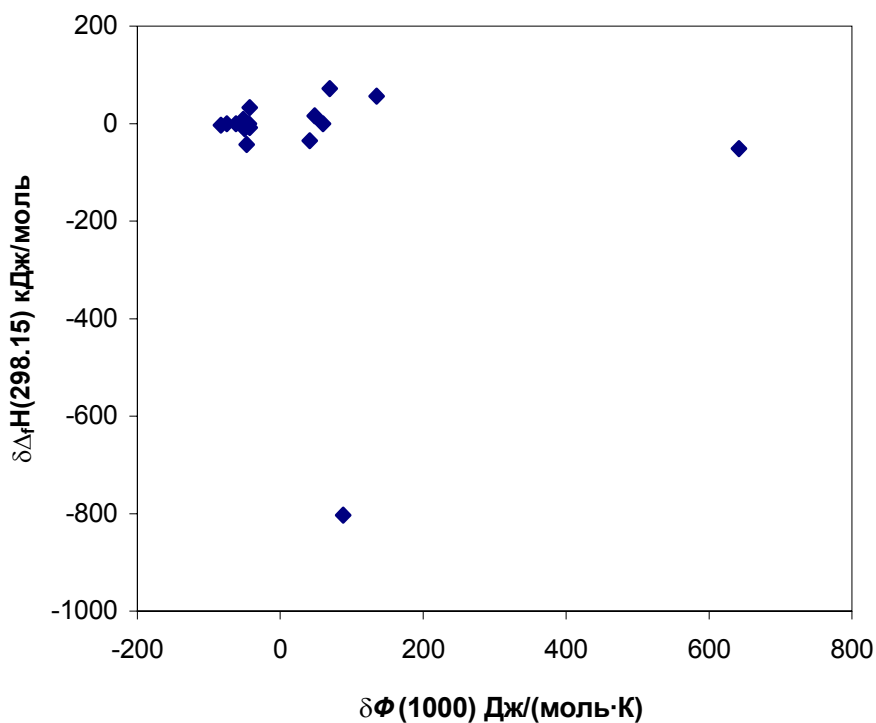
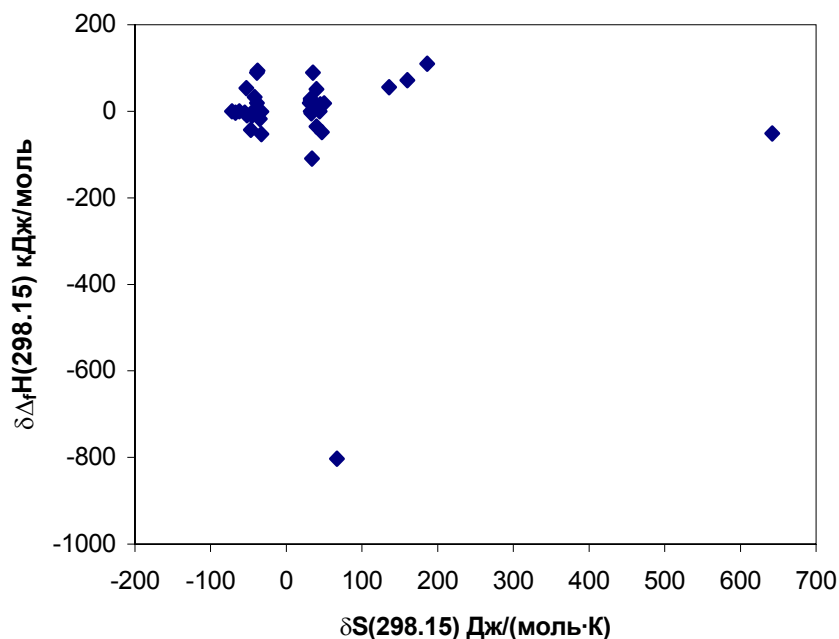
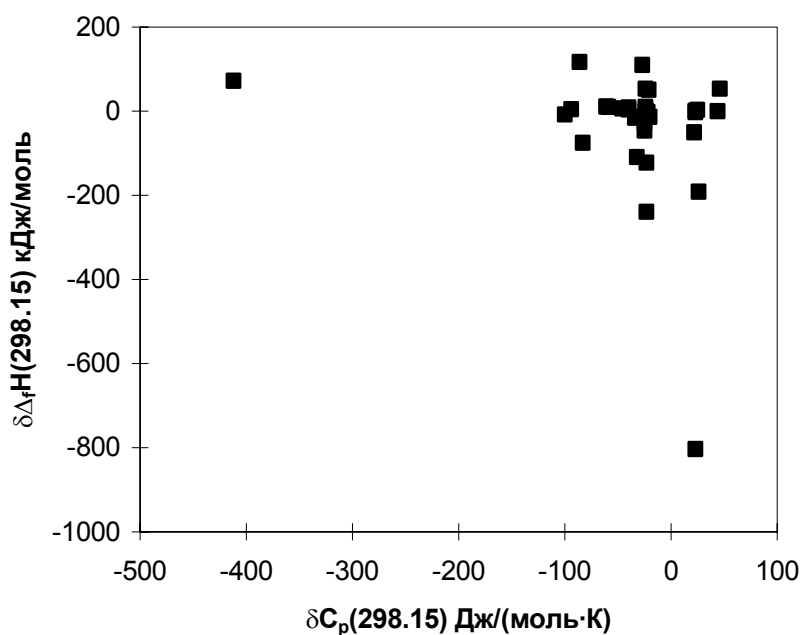


Рис. 2. Корреляция расхождений для случаев $\delta\Phi(1000) > 40$ Дж/(моль·К)

Рис. 3. Корреляция расхождений для случаев $\Delta S(298.15) > 20$ Дж/(моль·К)Рис. 4. Корреляция расхождений для случаев $\Delta C_p(298.15) > 20$ Дж/(моль·К)

В результате проведенного анализа были обнаружены ошибки двух типов – случайные и предметно-обусловленные. Случайные ошибки вызваны:

- опечатками или ошибками в источниках данных;
- неверным использованием опубликованных данных;
- ошибками ввода в базу данных.

Предметно-обусловленные ошибки имеют разное происхождение, поэтому их трудно классифицировать. К их числу относятся:

- использование устаревших данных при наличии более новых;

- применение ненадежных методов оценивания или получение оценок с использованием устаревшей информации;
- использование результатов только одного экспериментального исследования, которое плохо соотносится с более надежными данными для аналогичных веществ;
- использование грубого допущения $C_p(T) = \text{const}$ в широком диапазоне температур.

Рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих различные типы источников ошибок.

Пример 1. $\text{Cs}_2\text{O}(\text{г})$

База данных NIST содержит отрицательное значение стандартной энтропии $S^\circ(298.15) = -318$ Дж/(моль·К). В результате проверки источника данных [4] была обнаружена опечатка в заголовке таблицы. Следует отметить, что само значение в таблице является верным.

Пример 2. $\text{Ba}(\text{г})$

При описании свойств этого вещества в базе данных NIST для интервала температур 298.15 ÷ 3000 К используется уравнение для теплоемкости, заимствованное из справочника [5]. Однако в указанном источнике область применимости уравнения ограничена температурным интервалом 2171-3000К. Если использовать это уравнение при $T = 298.15$ К, получается значение $S^\circ(298.15) = 10$ Дж/(моль·К), что существенно меньше соответствующего значения для твердого бария.

Пример 3. $\text{SrSO}_4(\text{кр})$

Для этого вещества разница значений $\Delta_f H^\circ(298.15)$ в двух базах данных огромна – более 800 кДж/моль. После проверки значения в источнике [5] было установлено, что в базу NIST введено значение величины для $\text{SrO}_2(\text{кр})$, которое находится на той же странице.

Пример 4. $\text{Rb}_2(\text{г})$

Данные в NIST для этого вещества заимствованы из [5]. При анализе таблиц для $\text{Rb}_2(\text{г})$ и $\text{Rb}(\text{г})$ можно заметить ошибочное неравенство $S^\circ(\text{Rb}_2(\text{г})) < S^\circ(\text{Rb}(\text{г}))$. Нет сомнений в том, что значение энтропии для $\text{Rb}_2(\text{г})$ ошибочно. В источнике данных, [5], есть ссылка на первое издание справочника [6]. После проверки [6] установлено, что в соответствующей таблице данные приводятся для $\frac{1}{2} \text{Rb}_2$, а не для Rb_2 .

Вышеприведенные примеры относятся к числу случайных ошибок по нашей классификации. Рассмотрим теперь два примера предметно-обусловленных ошибок.

Пример 5. $\text{P}_4\text{O}_6(\text{г})$

Для этого вещества в базе NIST содержится значение $\Delta_f H^\circ(298.15) = -2214.17$ кДж/моль, которое более чем на 600 кДж/моль отличается от значения, принятого в ИВТАНТЕРМО ($\Delta_f H^\circ(298.15) = -1606.0$ кДж/моль). Источником данных в NIST в этом случае послужил справочник [7], который, в свою очередь, заимствовал эти данные из второго издания справочника JANAF [8]. Значение было пересчитано с тем, чтобы учесть выбор белого фосфора в качестве стандартного состояния (в [8] в качестве стандартного состояния используется красный фосфор). Соответствующие данные в [8] основаны на результатах экспериментального исследования теплоты образования фосфора в азотно-кислородной среде, выполненном Koerner и Daniels [9]. Более поздние исследования показали, что сложность состава продуктов сгорания и погрешности его определения привели к существенной ошибке в [9]. Более надежное значение, принятое в ИВТАНТЕРМО, основано на измерениях, проведенных Hartley и McCoubrey [10]. Они определили значение теплоты образования P_4O_6 в кристаллическом состоянии путем сжигания фосфора в кислороде. Следует отметить, что это значение нашло подтверждение в более позднем масс-спектральном исследовании равновесия реакций с участием $\text{P}_4\text{O}_6(\text{г})$. проведенном Smoes и Drowart [11].

Пример 6. VF₂(кр)

Значительные расхождения обнаружены для этого вещества в принятой величине $\Delta_f H^\circ(298.15) (> 200 \text{ кДж/моль})$ и $C_p^\circ(298.15) (> 20 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)})$. В обоих случаях причиной является плохая оценка данных $\Delta_f H^\circ(298.15) = -753 \text{ кДж/моль}$ и $C_p^\circ(298.15) = 86 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, которые заимствованы для HSC из [12]. Между тем, уже давно имеются надежные экспериментальные данные о теплоте образования ($\Delta_f H^\circ(298.15) = -992.3 \text{ кДж/моль}$, [13]) и теплоемкости ($C_p^\circ(298.15) = 63.18 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, [14]), которые были использованы для ИВТАНТЕРМО.

Влияние ошибок термодинамических данных на результаты расчета равновесного состава

Достоверность результатов термодинамического моделирования, как отмечалось выше, в значительной степени определяется качеством сведений о термодинамических свойствах веществ. Возможности использования сведений о погрешностях термодинамических данных для оценивания степени достоверности результатов термодинамических расчетов рассмотрены в работах [21–23]. В настоящей работе мы приведем лишь несколько примеров, демонстрирующий тот факт, что использование в расчетах недостоверной информации о термодинамических свойствах индивидуальных веществ может служить причиной заметных расхождений между вычисляемыми и экспериментально определяемыми параметрами исследуемой системы.

В табл. 1 приводятся полученные расчетным путем данные о составе продуктов разложения ZrI₄ при давлении 0.01 атм в диапазоне температур 1600–1800 К. Эти параметры соответствуют условиям проведения процесса получения высокочистого циркония [15]. В числителе находятся результаты, полученные с использованием данных ИВТАНТЕРМО, а в знаменателе – полученные с использованием HSC. Как можно видеть из таблицы 1 при использовании в расчетах данных из базы HSC цирконий в указанном диапазоне параметров содержится в соединениях йода и не восстанавливается до металла. В то же время, результаты, полученные с использованием данных ИВТАНТЕРМО, находятся в качественном согласии с применяемой схемой технологического процесса. Причиной такого серьезного расхождения являются ошибочные данные по теплоте образования ZrI₂(г) (–66.9 кДж/моль) и ZrI₃ (–221.7 кДж/моль), принятые в HSC. Более надежные данные (123.3 кДж/моль и –125.7 кДж/моль соответственно) содержатся в базе ИВТАНТЕРМО. Использование ошибочных данных приводит к фиктивной стабилизации ди- и трииодида циркония, в результате образование металлического циркония подавляется.

Таблица 1

Равновесный состав (моль) продуктов разложения тетраиодида циркония при давлении 0.01 атм (числитель – ИВТАНТЕРМО, знаменатель – HSC).

T, К	Zr(кр)	ZrI ₄ (г)	I(г)	ZrI ₃ (г)	I ₂ (г)	ZrI ₂ (г)
1600	<u>0.0437</u>	<u>0.8994</u>	<u>0.2316</u>	<u>0.0568</u>	<u>0.0001</u>	<u>0.0001</u>
	0	0.0318	1.5505	0.38	0.0029	0.588
1700	<u>0.1350</u>	<u>0.7665</u>	<u>0.6380</u>	<u>0.0982</u>	<u>0.0004</u>	<u>0.0004</u>
	0	0.0056	1.806	0.18	0.0018	0.815
1800	<u>0.3934</u>	<u>0.4745</u>	<u>1.705</u>	<u>0.1310</u>	<u>0.0010</u>	<u>0.012</u>
	0	0.001	1.92	0.076	0.0010	0.923

В табл. 2 представлена расчетная зависимость парциального давления $O_2(g)$ от температуры над $SrSO_4(kp)$, которая получена с использованием данных HSC и ИВТАНТЕРМО, а также результаты эксперимента [16]. Из таблицы видно, что использование в расчетах ошибочных значений термодинамических свойств $SrSO_4(kp)$ в базе HSC приводит к нереалистично большим давлениям кислорода в системе. Иными словами, по данным HSC существование сульфата стронция в конденсированной фазе в исследуемом диапазоне температур невозможно, что противоречит данным эксперимента.

Таблица 2

Экспериментальные значения давления кислорода (атм)
над сульфатом стронция и результаты расчета

T, K	ИВТАНТЕРМО	HSC	Эксперимент, [16]
1000	0.46×10^{-16}	1.8×10^6	0.37×10^{-16}
1100	0.88×10^{-4}	6.1×10^6	0.71×10^{-14}
1200	0.69×10^{-12}	1.8×10^7	0.57×10^{-12}
1300	0.27×10^{-10}	4.5×10^7	0.24×10^{-10}

Экспериментальные исследования СВС-процесса получения силицидов титана [17] показывают, что во всем диапазоне температур дисилицид титана более стабилен, чем силицид титана. Этот же результат был получен при проведении термодинамического расчета с использованием данных ИВТАНТЕРМО. Однако при проведении аналогичного расчета с данными HSC оказалось, что вместо $TiSi_2(k)$ в равновесной системе появились $TiSi(k)$ и $Si(k)$. Причиной такого результата явилось принятое в HSC устаревшее значение $\Delta_f H^\circ(298.15) = -134$ кДж/моль для дисилицида титана. В более современной работе [18] получено значение -170.9 ± 8.3 кДж/моль, которое и было принято в ИВТАНТЕРМО.

Приведенные примеры демонстрируют, что использование ошибочных и ненадежных данных может привести к серьезным ошибкам при проведении термодинамических расчетов. Во многих других случаях не столь очевидные ошибки в информации о термодинамических свойствах веществ могут привести к не вполне очевидным ошибкам термодинамического моделирования, что в свою очередь приводит к потере времени и неэффективному использованию ресурсов.

Некоторые критерии для автоматизации проверки информации в термодинамической базе данных

В связи с изложенным выше возникает вопрос, как избежать ошибок в термодинамических свойствах и улучшить качество информации, хранящейся в базе данных. Разумеется, наиболее очевидным путем является экспертный анализ всех новых данных, завершающийся получением рекомендованных величин и оценкой их погрешностей. Исторический опыт создания критически оцениваемых справочных изданий и баз данных в России ([19, 20], ИВТАНТЕРМО) и США ([4], NBSTHERMO) продемонстрировал, что высококачественные наборы данных могут быть получены только группами квалифицированных специалистов. Следует подчеркнуть, что появление баз данных не привело к повышению качества данных о термодинамических свойствах веществ. Применение компьютеров расширило возможности расчетного определения сведений о термодинамических свойствах веществ, которые не были изучены экспериментально. Компьютеры облегчают доступ к данным и их обработку, предоставляют широкие возможности для моделирования процессов. Отсутствие ощутимого прогресса в повышении качества информации в термодинамических базах данных объясня-

ется главным образом тем, что до сих пор основным источником сведений для них являются справочники, содержащие, часто, вторичную и третичную информацию.

Банк данных ИВТАНТЕРМО так же создавался на основе третьего издания справочника «Термодинамические свойства индивидуальных веществ». Четвертое издание [19] публикуется в США уже на основе ИВТАНТЕРМО. Тем не менее, несмотря на высокий уровень автоматизации работы экспертов и возможность публикации таблиц термодинамических свойств непосредственно из программно создаваемых файлов, избежать ошибок не удалось. Причиной этого, так же как причиной упомянутых ошибок в базе NCS является по нашему мнению недостаточный уровень использования автоматического контроля вводимых данных и данных, получающихся в результате проведения расчетов. Контроль такого рода мог бы существенно снизить количество случайных ошибок, и в некоторых случаях помочь избежать предметно-обусловленных ошибок.

Рассмотрим общий подход к разработке правил, позволяющих проконтролировать информацию о термодинамических свойствах. Представляется целесообразным разбить все правила на три группы:

- 1) простые неравенства, основанные на физическом смысле параметров;
- 2) количественные неравенства, которые отражают возможные связи между новыми данными и информацией, уже хранящейся в базе;
- 3) проверка соответствий различного рода корреляциям типа «состав»-«свойство» для аналогичных веществ с учетом положения в периодической таблице, типам кристаллической решетки и т.д.

В качестве примера правил первой группы могут послужить неравенства вида

$$S^{\circ}(T) > 0; C_p^{\circ}(T) > 0; \Delta_a H^{\circ}(T) > 0; \Delta_s H^{\circ}(T) > 0 \text{ и т.д.,}$$

где a обозначает атомизацию, s – сублимацию.

Примеры правил второй группы:

$$S^{\circ}(A_n) > S^{\circ}(A); S^{\circ}(M(\text{кр})) > S^{\circ}(M(\text{г})) \text{ и т.д.,}$$

где A_n – газообразный кластер; A – фрагмент кластера; M – индивидуальное вещество.

Пример проверки данных [2] при помощи построения корреляций приведен на рис. 5. Как можно видеть из рисунка существенное отклонение свойств одного из фторидов водорода от линейной зависимости позволяет обнаружить ошибку.

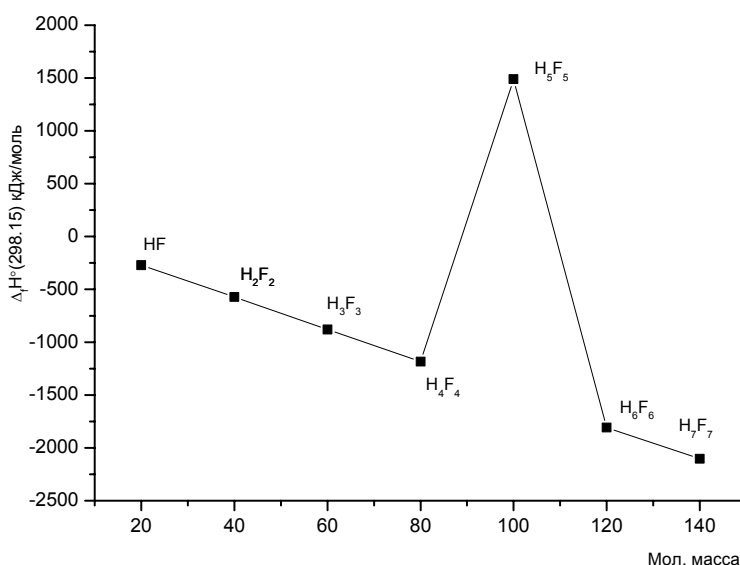


Рис. 5. Зависимость энтальпии образования газообразных фторидов водорода от молекулярной массы

Заключение

В заключение хотелось бы отметить следующее:

- качество принятых значений в базах данных по термодинамическим свойствам веществ необходимо улучшать;
- ошибки в термодинамических базах данных могут приводить как к количественным, так и качественным ошибкам моделирования физико-химических процессов;
- значительное число ошибок в термодинамических базах данных можно обнаружить и устранить, используя процедуру автоматизированного контроля данных;
- предпочтение следует отдавать базам данных, создаваемым экспертами по термодинамическим свойствам веществ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 04-07-90098-в и 05-03-32963) и федеральной целевой научно-технической программы (грант 2006-РИ-112.0/001/052).

Литература

1. Gurvich L.V. The reference books and data banks on the thermodynamic properties of substances at high temperatures // *Rev. Int. Hautes Temper. Refract.* -1991. - Vol. 27. – pp.167–179.
2. Chemical Reaction and Equilibrium Software <http://www.outokumpu.ru/hsc/brochure.htm>
3. Белов Г.В., Иориш В.С., Юнгман В.С. Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВТАНТЕРМО для Windows // *Теплофизика высоких температур.* – 2000. - №2. - С.209–214.
4. Chase M.W., Curnutt J.L., Hu A.T., et al. JANAF Thermochemical Tables. Third Edition, 1985.
5. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Berlin: Springer-Verlag, 1977.
6. Hultgren R., Orr R.L. Anderso D. et al. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. New York: John Wiley & Sons, 1963.
7. Pankratz L.B. Thermodynamic Properties of Elements and Oxides. Washington, D.C.: Bulletin (US Bureau of Mines), 872, 1982.
8. JANAF Thermochemical Tables. Second Edition. Stull D.R., Prophet H (Eds.), NSRDS-NBS, N37, Washington, 1971.
9. Koerner W.E., Daniels F. // *J. Chem. Phys.* - 1952. - Vol.20. – P.113.
10. Hartley S.B., McCoubrey J.C. // *Nature.* - 1963.-Vol.198. – P.476.
11. Smoes S., Drowart J. // *Faraday Sympos. Chem. Soc.* – 1973. – P.139.
12. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. - М.: Металлургия, 1975. – 416 с.
13. Kent R.A., Zmbov K., McDonald J.D. et al. // *Proc. Conf. Nucl. Appl. Nonfissionable Ceramics,* Washington, D.C. - 1966.
14. Stout J.W., Boo O.J. // *J. Chem. Phys.* – 1979. – Vol.71. – P.1.
15. Евстюхин А.И. Металлы высокой чистоты. М.: Наука. – 1976. – С.114.
16. Fredriksson M., Rosen E. // *Chem. Scr.* – 1980 – Vol.16. – P.34.
17. Азатян Т.С., Мальцев В.М., Мержанов А.Г. Некоторые закономерности горения смесей титана с кремнием // *Физика горения и взрыва.* - 1979. - Т.15, № 1. - С.43–49.
18. Topor L., Kleppa O.J. // *Metallurgical Transactions A.* – 1986. – Vol. 17A. – P.1217.
19. Gurvich, L.V., Veitz, I.V., et al. Thermodynamic Properties of Individual Substances. Fourth edition in 5 volumes, Hemisphere Pub Co. NY, L., Vol.1 in 2 parts, 1989.
20. Термические константы веществ. Справочное издание в 10т. Ред. В.А. Медведев и др. М.: ВИНТИ. – 1967–1982.
21. Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Ляшев А.С. Влияние погрешностей термодинамических величин и термодинамических свойств веществ на расчеты параметров продуктов сгорания // *ИВУЗ. Авиационная техника.* - 1977. - № 1. - С.5–10.
22. Гаранин А.В., Шапкин А.И. Анализ точности математических моделей природных процессов на основе метода Монте-Карло // *Геохимия.* – 1984. - №11. - С. 1775-1783.
23. Русин А.Д. О погрешностях термодинамического расчета равновесного состава // *Вестник Моск. университета. Химия.* - 1972. - Т. 13, № 6. - С.714-715.