



РОСАТОМ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЯТЦ

О.В. Шульц,
И.Р. Макеева,
А.А. Рыкунова,
И.В. Пешкичев

Введение

- В настоящее время существует большое количество справочников и баз данных по свойствам веществ
- С другой стороны, при решении задач моделирования процессов ЯТЦ часто возникает проблема недостатка или отсутствия данных по свойствам веществ
- Для решения проблемы недостающих данных предлагается модель, обобщающая известную справочную информацию для прогнозирования неизвестных данных по свойствам веществ
- Одним из современных подходов к построению подобных моделей является QSPR/QSAR (Quantitative Structure-Property/Activity Relationship) – количественное соотношение структура-свойство/активность

СВЯЗЬ СВОЙСТВ И ПРИЗНАКОВ

- На интуитивном уровне можно сформулировать предположение:
 - Вид и количество функциональных групп определяют свойства соединения
- Более строгая формулировка:
 - Предполагается аддитивность свойств признаков, характеризующих химическое соединение; в качестве признаков выступают количество фрагментов или функциональных групп различных видов с учётом их связей, а также признаки агрегатного состояния

$$f = \sum_i n_i w_i$$

f – значение некоторого свойства

n_i – значение i -го признака у соединения

w_i – характеристика i -го признака

ПРИЗНАКИ СОСЕДСТВА

- Для учёта взаимного влияния фрагментов было предложено ввести также аддитивную поправку:

$$f = \sum_i n_i w_i + d$$

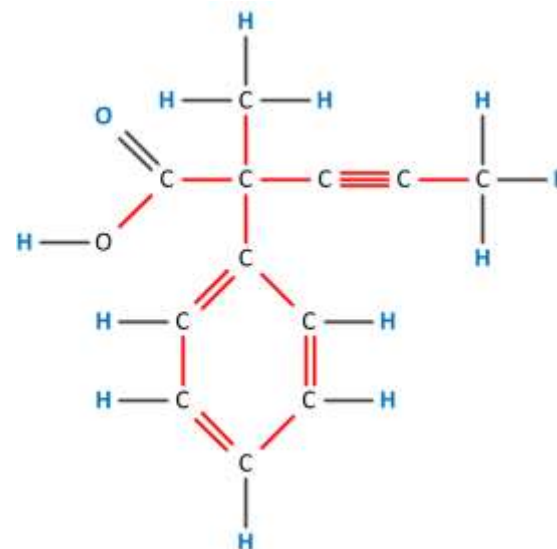
d – поправочный коэффициент
 m_j – количество пар j -го вида
 z_j – характеристика j -й пары

$$d = \sum_j m_j z_j$$

РАЗБИЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ГРАФА

- В качестве фрагментов предлагается использовать подграфы, полученные удалением всех рёбер, не связанных с концевыми вершинами

фрагмент	количество
-C(H)(H)H	2
-C(-)=O	1
-O-H	1
-C(-)(-)(-)	1
-C#	2
-C(=)H	5
-C(-)=	1



Синим обозначены концевые вершины

Красным обозначены связи, которые удаляются

- Для пакетной обработки справочных данных была использована программа OPSIN

[Daniel M. Lowe, Peter T. Corbett, Peter Murray-Rust, Robert C. Glen // Chemical Name to Structure: OPSIN, an Open Source Solution Journal of Chemical Information and Modeling 2011 51 (3), 739-753 doi 10.1021/ci100384d]

И специально разработанные Matlab-скрипты

РАСЧЁТ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИЗНАКОВ

- Для случая множества веществ формулу аддитивности свойств признаков можно записать в векторном виде:

$$F = N \cdot w$$

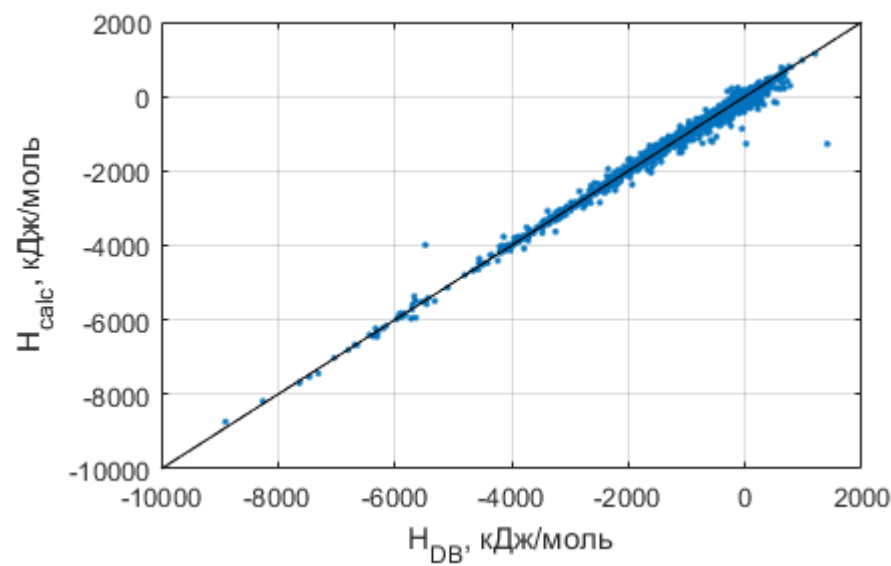
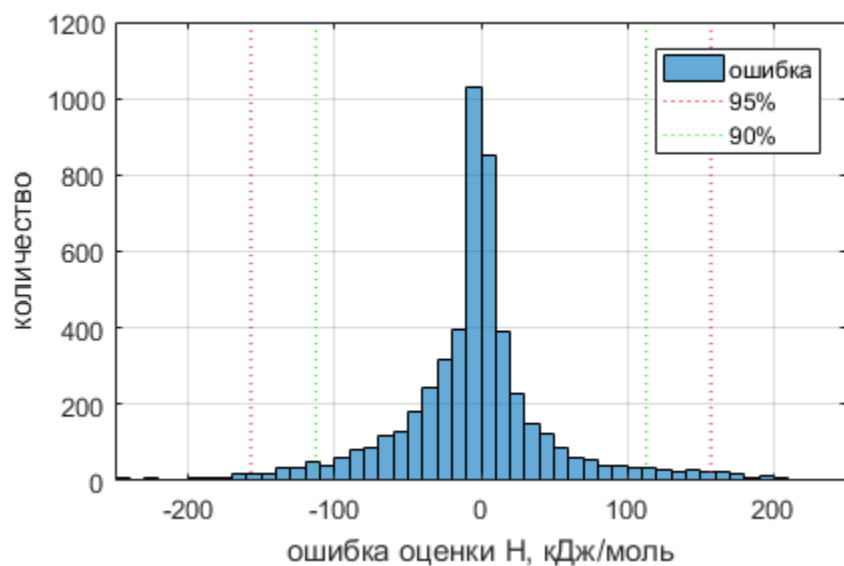
F – вектор значений выбранного свойства

N – матрица признаков, (строки соответствуют соединениям, а столбцы – признакам)

w – вектор характеристик признаков.

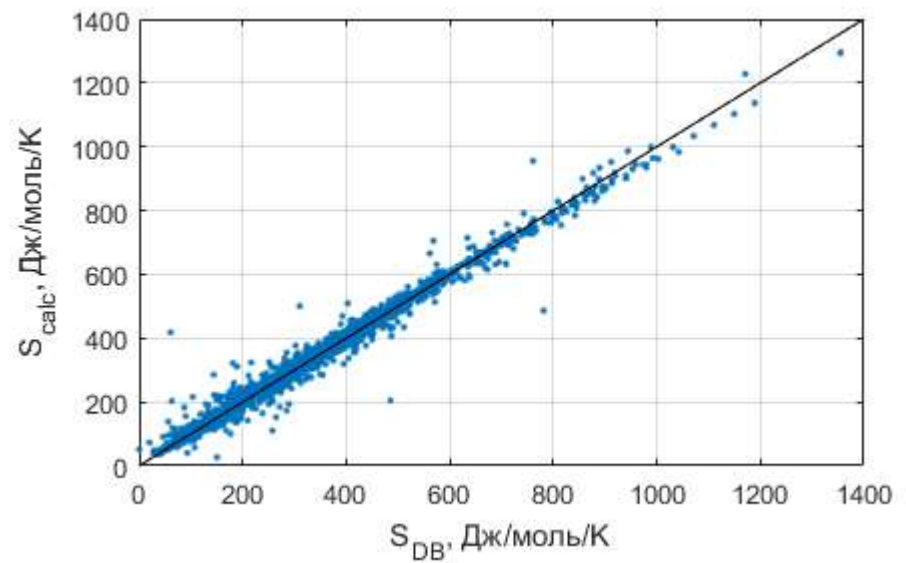
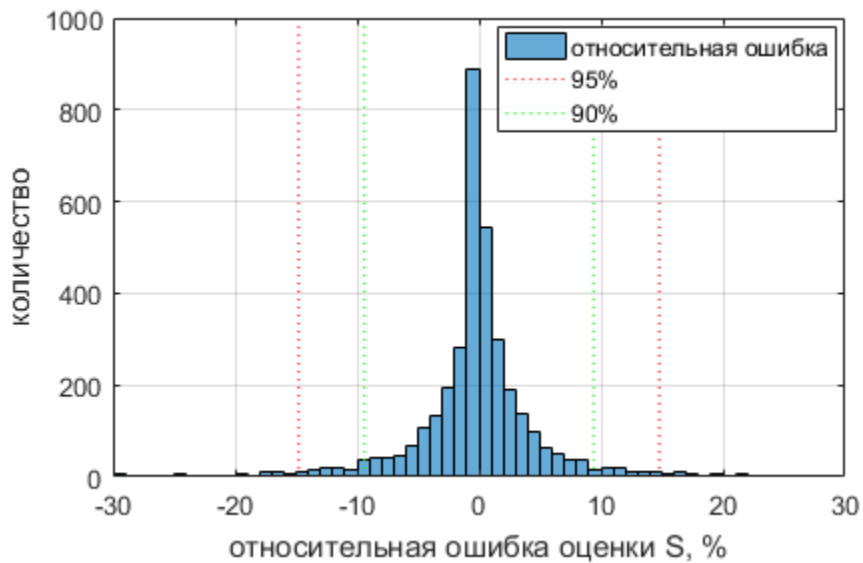
- Имея данные по свойствам (F) и значениям признаков (N) для ряда веществ, можно получить вектор характеристик (w) как решение данного уравнения

КАЧЕСТВО АППРОКСИМАЦИИ ЭНТАЛЬПИИ



- Объём выборки **5000**
- $\Delta H_{95\%} = 157$ кДж/моль
- $\Delta H_{90\%} = 113$ кДж/моль
- СКО (без учёта соседства) **93,5** кДж/моль
- СКО (с учётом соседства) **89,2** кДж/моль

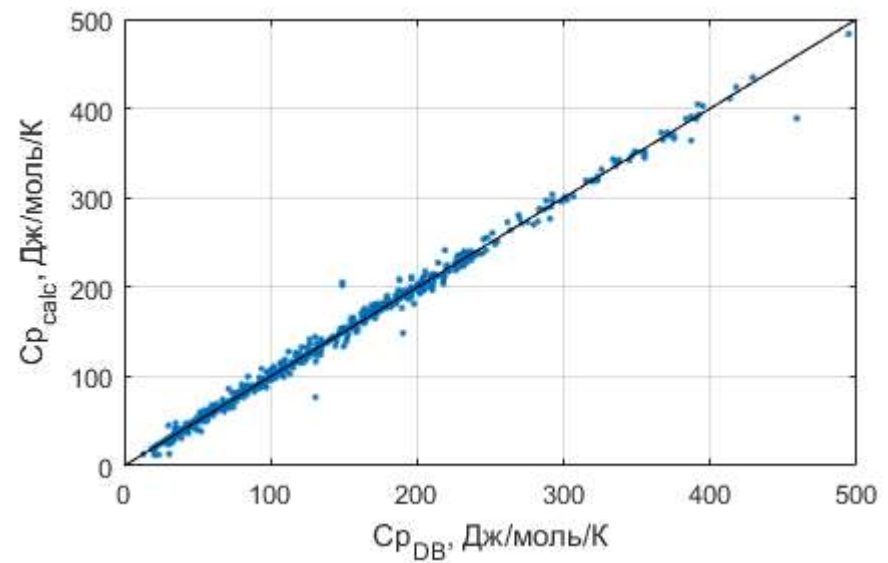
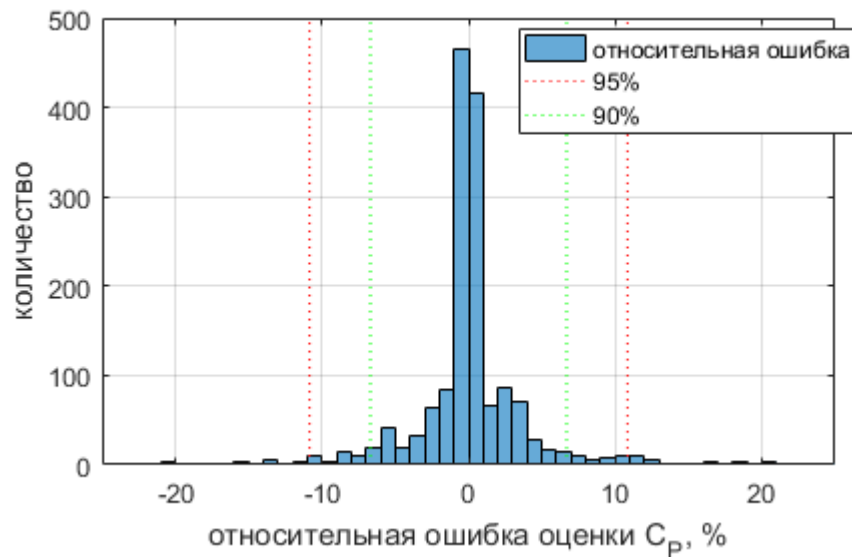
КАЧЕСТВО АППРОКСИМАЦИИ ЭНТРОПИИ



- Объём выборки **3500**
- $\Delta S_{95\%} = 15\%$
- $\Delta S_{90\%} = 9,4\%$

- СКО (без учёта соседства) **22,7 Дж/моль/К**
- СКО (с учётом соседства) **20,4 Дж/моль/К**

КАЧЕСТВО АППРОКСИМАЦИИ ТЕПЛОЁМКОСТИ

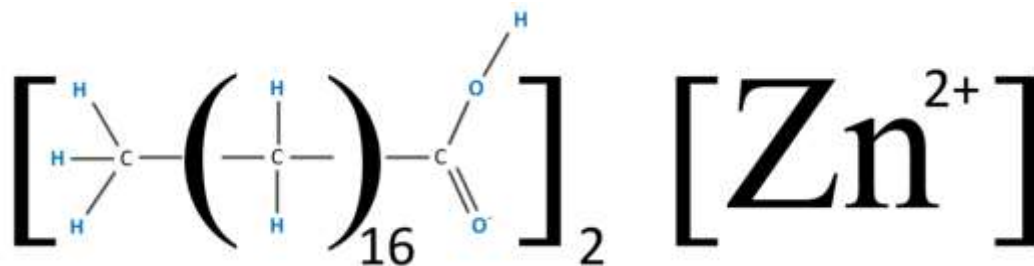


- Объём выборки **1500**
- ΔC_p 95% = **11%**
- ΔC_p 90% = **6,7%**

- СКО (без учёта соседства) **28,2 Дж/моль/К**
- СКО (с учётом соседства) **23,0 Дж/моль/К**

ОЦЕНКА СВОЙСТВ СТЕАРАТА ЦИНКА

Пример органического соединения, используемого в технологии фабрикации ядерного топлива – стеарат цинка. Он добавляется в качестве связующего в смесь порошков для синтеза нитридов. Термодинамические свойства в литературе не найдены.



признак	значение	w_H , кДж/моль	w_S , Дж/моль/К
CH ₃	2	-84,95	51,71
CH ₂	32	-29,48	34,93
COO ⁻	2	-497,09	31,67
Zn ²⁺	1	10,33	44,67
оценка		-2097,16	1329,18

фр.1	фр.2	значение	w_H , кДж/моль	w_S , Дж/моль/К
CH ₃	CH ₂	2	2,57	-7,46
CH ₂	CH ₂	30	-1,22	0,43
CH ₂	COO ⁻	2	-22,89	-
поправка			-77,29	-2,02

Оценочные значения термодинамических функций для стеарата цинка:

энтальпия **-2170** кДж/моль
 энтропия **1330** Дж/моль/К

ОЦЕНКА СВОЙСТВ НИТРАТОВ АКТИНОИДОВ

Пример неорганических соединений, используемых при рефабрикации ядерного топлива – нитраты актиноидов. Их термодинамические свойства определяют оптимальный режим процесса СВЧ-денитриации, при этом подробная информация по ним в литературе отсутствует.

	$\text{Am}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$	$\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2$
NO_3^-	3	3	2
Am^{3+}	1	0	0
Cm^{3+}	0	1	0
Np^{6+}	0	0	1
O^{2-}	0	0	2
Оценка H, кДж/моль	-1251,06	-1253,23	-1365,20
Оценка S, Дж/моль/К	284,42	304,12	253,26

признак	w_H , кДж/моль	w_S , Дж/моль/К
NO_3^-	-291,23	79,09
Am^{3+}	-377,37	47,15
Cm^{3+}	-379,54	66,86
Np^{6+}	-161,27	80,68
O^{2-}	-310,73	7,20

Заключение

- Разработана модель для оценки термодинамических свойств химических соединений
- Получены значения параметров модели
- Определена погрешность оценок по модели
 - СКО для энтальпии составило 89,2 кДж/моль
 - СКО для энтропии составило 20,4 Дж/моль/К
 - СКО для теплоёмкости составило 23,0 Дж/моль/К
- В качестве примера приведены оценки термодинамических свойств стеарата цинка и нитриатов актиноидов.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта
№ 17-01-00873*

*Подробное описание модели и значения коэффициентов будут опубликованы в статье:
О. В. Шульц. Оценка термодинамических свойств химических соединений на основе
количественных соотношений структура – свойство.
Журнал физической химии, 2019, том 93, № 7, с. 1–8 DOI: 10.1134/S0044453719070264*

Соотношение органики и неорганики в рассмотренной выборке

- В рассмотренной выборке представлено около 5,5 тыс. уникальных веществ, из которых примерно 3 тыс. не содержат углерод

