



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:

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

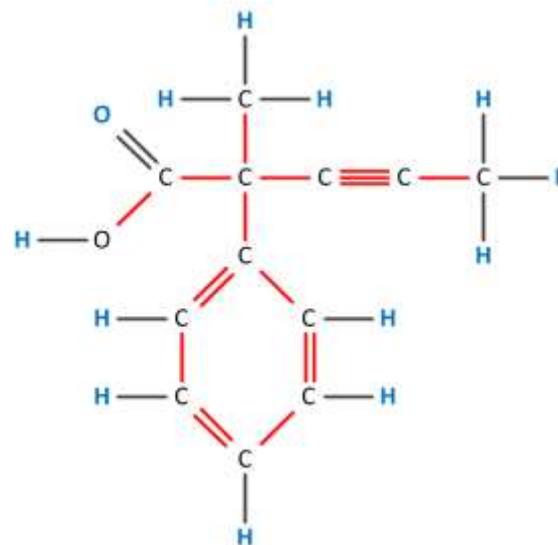
$d$  – поправочный коэффициент  
 $m_j$  – количество пар  $j$ -го вида  
 $z_j$  – характеристика  $j$ -й пары

$$d = \sum_j m_j z_j$$

# 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:

$$F = N \cdot w$$

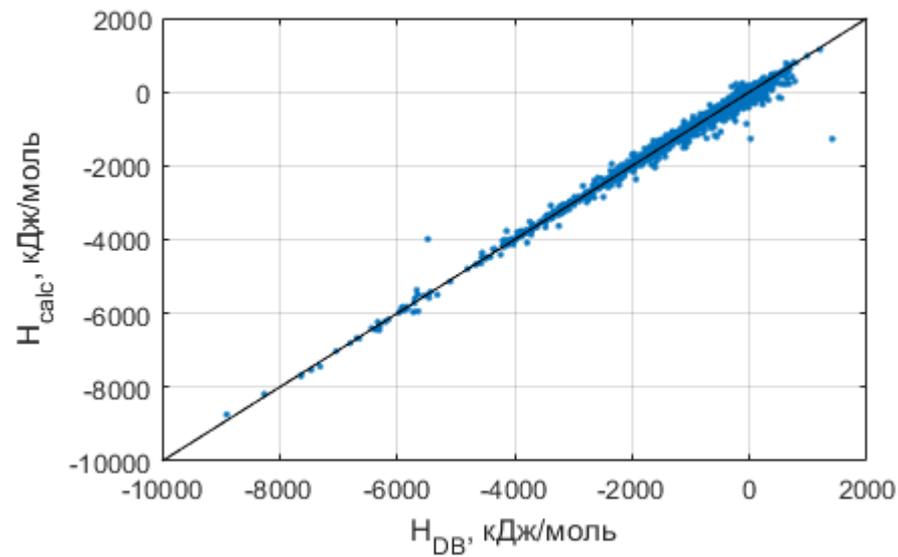
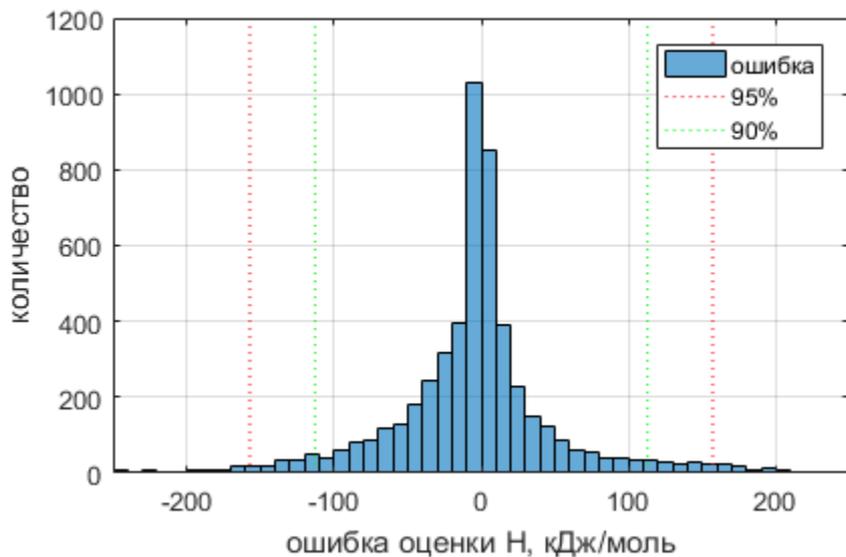
$F$  – вектор значений выбранного свойства

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

$w$  – вектор характеристик признаков.

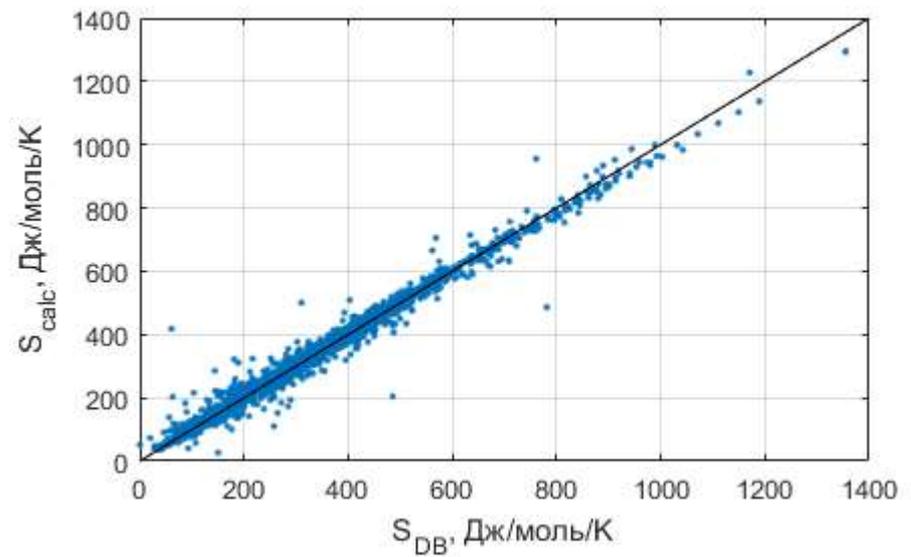
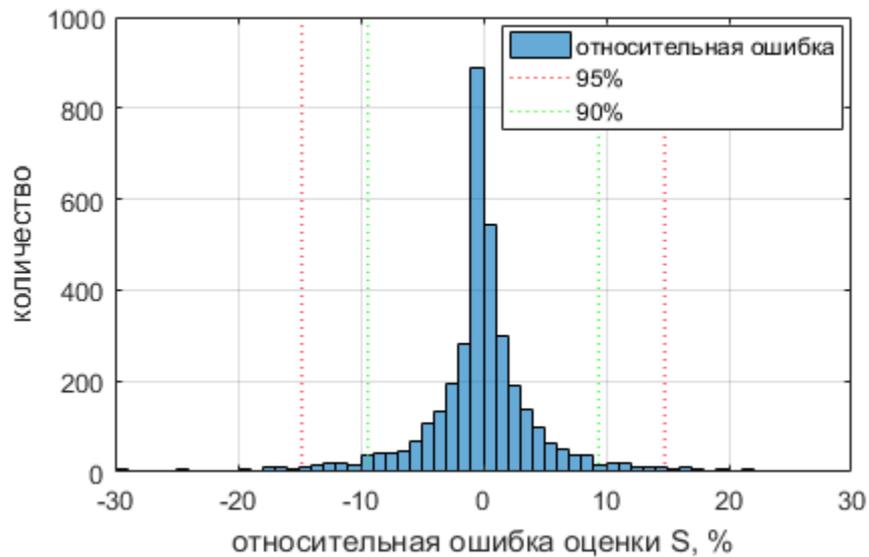
- Имея данные по свойствам ( $F$ ) и значениям признаков ( $N$ ) для ряда веществ, можно получить вектор характеристик ( $w$ ) как решение данного уравнения

# КАЧЕСТВО АППРОКСИМАЦИИ ЭНТАЛЬПИИ



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

# КАЧЕСТВО АППРОКСИМАЦИИ ЭНТРОПИИ



- Объём выборки **3500**

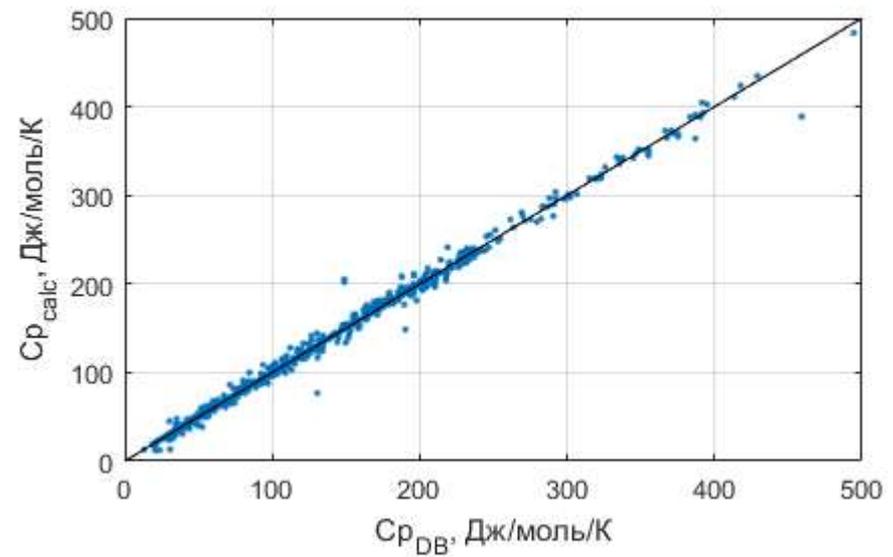
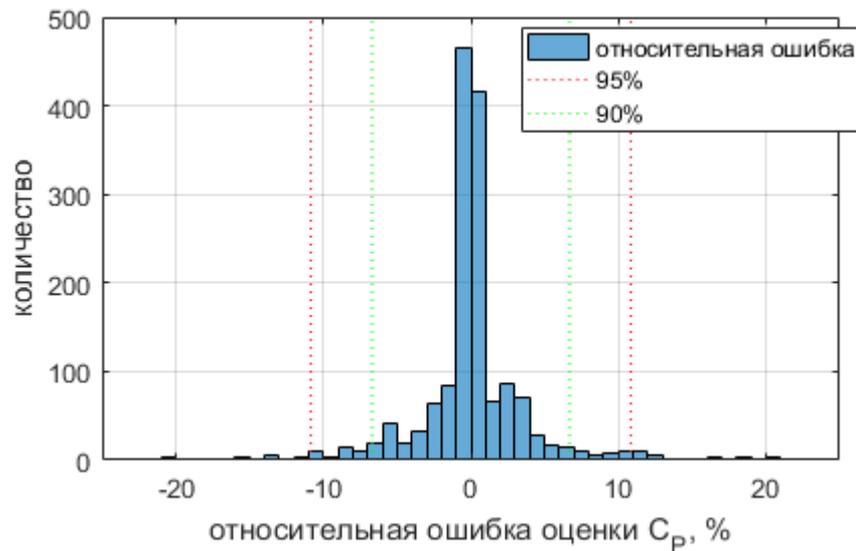
- $\Delta S_{95\%} = 15\%$

- $\Delta S_{90\%} = 9,4\%$

- СКО (без учёта соседства) **22,7 Дж/моль/К**

- СКО (с учётом соседства) **20,4 Дж/моль/К**

# КАЧЕСТВО АППРОКСИМАЦИИ ТЕПЛОЁМКОСТИ

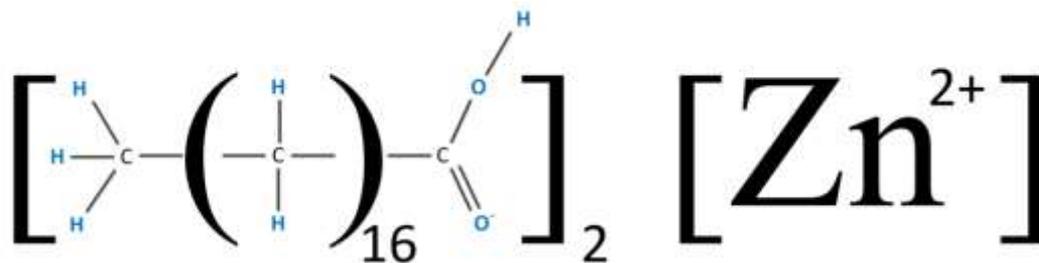


- Объём выборки **1500**
- $\Delta C_p$  95% = **11%**
- $\Delta C_p$  90% = **6,7%**

- 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 <sub>3</sub>	2	-84,95	51,71
CH <sub>2</sub>	32	-29,48	34,93
COO <sup>-</sup>	2	-497,09	31,67
Zn <sup>2+</sup>	1	10,33	44,67
оценка		<b>-2097,16</b>	<b>1329,18</b>

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

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.

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

признак	$w_H$ , кДж/моль	$w_S$ , Дж/моль/К
$\text{NO}_3^-$	-291,23	79,09
$\text{Am}^{3+}$	-377,37	47,15
$\text{Cm}^{3+}$	-379,54	66,86
$\text{Np}^{6+}$	-161,27	80,68
$\text{O}^{2-}$	-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

