

Засовская Мария Александровна

канд. хим. наук, декан

ФГБОУ ВО «Ухтинский государственный

технический университет»

г. Ухта, Республика Коми

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАК НОВОЕ СЛОВО В ИССЛЕДОВАНИЯХ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ НА НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Аннотация: в статье рассмотрен экологический вопрос выбросов в атмосферу опасных для окружающей среды веществ. Определена проблема, обуславливающая выбор реакций, описанных ниже, и показана её актуальность. Рассмотрены реакции с опасными веществами, выбрасываемыми нефтяной и газовой промышленностью в атмосферу: оксиды азота (NO , NO_2 , N_2O_2 , N_2O_4), оксид серы (SO_2), формальдегид (CH_2O) с комплексами, кластерами воды в атмосфере. С помощью квантово-химического метода $B3LYP/6-311++G(2d,2p)$ получены термодинамические параметры. Путём обработки результатов термодинамических параметров дана оценка вероятности реакций при утечке вредных веществ в атмосферу. Установлено, что реакции образования кластеров $NO_2(H_2O)_n$, $NO(H_2O)_n$ термодинамически выгодные процессы.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, оксиды азота, оксид серы, формальдегид, загрязнение атмосферы.

Оксид серы, оксид углерода, оксиды азота, предельные и ароматические углеводороды, углерод (сажа) – эти вредные вещества в больших количествах выбрасываются в атмосферу на нефтяных и газовых месторождениях. Эти вредные вещества весьма токсичны. До 30% загрязняющих веществ (оксиды азота (NO , NO_2 , N_2O_2 , N_2O_4), оксид серы (SO_2), формальдегид (CH_2O)), которые выбрасываются промышленностью, дает нефтегазовый комплекс [1].

Предполагая, что в газовой фазе в реакцию вступают n -ное количество молекул воды в виде кластеров $(H_2O)_n$ и в виде нескольких молекул [2].

Протекающие в газовой фазе реакции на нефтяных и газовых месторождениях можно описать следующими схемами:



где $M = N_2O_2, N_2O_4, NO, NO_2, SO_2$ и $CH_2O, n=1-3$.

Молекулярная геометрия всех комплексов, кластеров оптимизирована с помощью метода функционала плотности. Расчеты проводились с помощью программ Gaussian09. Термодинамические параметры наиболее вероятных реакций образования этих кластеров приведены в таблицах 1–2.

Все процессы образования кластеров $NO_2(H_2O)_n, NO(H_2O)_n$, характеризуются отрицательной $\Delta_r G$, отрицательными энергиями образования, как из мономеров, так и из кластеров. Положительными значениями $\Delta_r G, \Delta_r E$ характеризуются все процессы образования кластеров $N_2O_2(H_2O)_n$. Для процессов образования кластеров $N_2O_4(H_2O)_n$ характерны положительная $\Delta_r G$, отрицательные энергии образования. Реакции образования кластеров $NO(H_2O)_n, N_2O_2(H_2O)_n, N_2O_4(H_2O)_n$, описываемая схемой (1), характерны большие значения $\Delta_r G$, чем образование комплексов из кластеров воды. Всем процессам образования кластеров $HCOH(H_2O)_n$ характерны отрицательные энергии образования и положительная $\Delta_r G$. Положительные значения $\Delta_r G, \Delta_r E$ характерны для всех процессов образования кластеров $SO_2(H_2O)_n$, при этом реакции образования кластеров, протекающие по схеме (1), характеризуются меньшими значениями $\Delta_r G$, чем реакции образования кластеров, согласно схеме (2) [3].

Таблица 1

Рассчитанные термодинамические характеристики
(кДж·моль⁻¹) реакций образования нейтральных кластеров воды $NO_2(H_2O)_n,$
 $NO(H_2O)_n, N_2O_2(H_2O)_n, N_2O_4(H_2O)_n, n=1-3$

Реакция	B3LYP/6- 311++G(2d,2p)			
	$\Delta_r E,$	$\Delta_r H,$	$\Delta_r G,$	ΔS
$NO_2+H_2O \rightarrow NO_2^*H_2O$	-83,41	-83,49	-51,78	-0,11
$NO_2+2H_2O \rightarrow NO_2^*(H_2O)_2$	-568,49	-571,31	-503,36	-0,22
$NO_2+(H_2O)_2 \rightarrow NO_2^*(H_2O)_2$	-556,79	-557,48	-504,98	-0,18

$\text{NO}_2+3\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{NO}_2^*(\text{H}_2\text{O})_3$	-620,56	-625,06	-521,34	-0,33
$\text{NO}_2+(\text{H}_2\text{O})_3\rightarrow\text{NO}_2^*(\text{H}_2\text{O})_3$	-579,76	-576,41	-542,48	-0,12
$\text{NO}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{NO}^*\text{H}_2\text{O}$	-89,45	-94,05	-51,55	-0,12
$\text{NO}+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{NO}^*(\text{H}_2\text{O})_2$	-162,18	-170,55	-91,81	-0,24
$\text{NO}+(\text{H}_2\text{O})_2\rightarrow\text{NO}^*(\text{H}_2\text{O})_2$	-150,52	-156,75	-103,84	-0,18
$\text{NO}+3\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{NO}^*(\text{H}_2\text{O})_3$	-216,55	-228,09	-104,33	-0,38
$\text{NO}+(\text{H}_2\text{O})_3\rightarrow\text{NO}^*(\text{H}_2\text{O})_3$	-175,76	-179,44	-125,47	-0,16
$\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{N}_2\text{O}_2^*\text{H}_2\text{O}$	269,18	268,48	296,06	-0,09
$\text{N}_2\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{N}_2\text{O}_2^*(\text{H}_2\text{O})_2$	160,79	157,46	211,56	-0,15
$\text{N}_2\text{O}_2+(\text{H}_2\text{O})_2\rightarrow\text{N}_2\text{O}_2^*(\text{H}_2\text{O})_2$	172,47	171,26	199,52	-0,08
$\text{N}_2\text{O}_2+3\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{N}_2\text{O}_2^*(\text{H}_2\text{O})_3$	130,19	123,29	216,92	-0,28
$\text{N}_2\text{O}_2+(\text{H}_2\text{O})_3\rightarrow\text{N}_2\text{O}_2^*(\text{H}_2\text{O})_3$	170,99	171,94	195,78	-0,08
$\text{N}_2\text{O}_4+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{N}_2\text{O}_4^*\text{H}_2\text{O}$	-10,34	-9,05	23,78	-0,09
$\text{N}_2\text{O}_4+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{N}_2\text{O}_4^*(\text{H}_2\text{O})_2$	-28,68	-30,67	42,28	-0,24
$\text{N}_2\text{O}_4+(\text{H}_2\text{O})_2\rightarrow\text{N}_2\text{O}_4^*(\text{H}_2\text{O})_2$	-17,02	-16,87	30,24	-0,16
$\text{N}_2\text{O}_4+3\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{N}_2\text{O}_4^*(\text{H}_2\text{O})_3$	-55,04	-59,88	52,75	-0,34
$\text{N}_2\text{O}_4+(\text{H}_2\text{O})_3\rightarrow\text{N}_2\text{O}_4^*(\text{H}_2\text{O})_3$	-14,24	-11,24	31,61	-0,15

Таблица 2

Расчитанные термодинамические характеристики ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) реакций образования нейтральных кластеров воды $\text{HCON}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{SO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=1-3$

Реакция	<i>B3LYP/6-311++G(2d,2p)</i>			
	$\Delta_r E$,	$\Delta_r H$,	$\Delta_r G$,	ΔS
$\text{HCON}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{HCON}^*\text{H}_2\text{O}$	-11,35	-12,28	14,81	-0,07
$\text{HCON}+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{HCON}^*(\text{H}_2\text{O})_2$	-34,83	-39,33	31,16	-0,65
$\text{HCON}+(\text{H}_2\text{O})_2\rightarrow\text{HCON}^*(\text{H}_2\text{O})_2$	-23,15	-25,55	19,15	-0,57
$\text{HCON}+3\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{HCON}^*(\text{H}_2\text{O})_3$	-61,67	-68,55	40,75	-0,33
$\text{HCON}+(\text{H}_2\text{O})_3\rightarrow\text{HCON}^*(\text{H}_2\text{O})_3$	-20,88	-19,88	19,63	-0,11
$\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{SO}_2^*\text{H}_2\text{O}$	418,11	417,23	453,46	-0,10
$\text{SO}_2+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{SO}_2^*(\text{H}_2\text{O})_2$	394,88	390,15	465,34	-0,25
$\text{SO}_2+(\text{H}_2\text{O})_2\rightarrow\text{SO}_2^*(\text{H}_2\text{O})_2$	406,56	403,90	453,28	-0,15
$\text{SO}_2+3\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{SO}_2^*(\text{H}_2\text{O})_3$	364,57	356,93	471,66	-0,35
$\text{SO}_2+(\text{H}_2\text{O})_3\rightarrow\text{SO}_2^*(\text{H}_2\text{O})_3$	405,37	405,55	450,52	-0,13

В ходе расчётов было выяснено, что для кластеров $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_n$ характерна большая вероятность их образования. В дальнейшем реакции газо-фазного гидролиза пойдут через образование диммеров, триммеров. Образование этих кластеров является термодинамически выгодным процессом, происходящим при нормальных условиях.

Список литературы

1. Бузмаков С.А. Техногенные изменения компонентов природной среды в нефтедобывающих районах Пермской области / С.А. Бузмаков, С.М. Костарев. – Пермь, 2003. – 171 с.

2. Ignatov S.K. Moltran v.2.5 – Program for molecular visualization and thermodynamic calculations, 2004 [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.qchem.unn.ru/moltran/>

3. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory // J. Chem. Phys., 2007. 126: p. 84–108.