

УДК 536.71

Фундаментальное уравнение состояния хлорбензола

Е. А. БЕРКОВА¹, д-р техн. наук И. С. АЛЕКСАНДРОВ^{1*},д-р техн. наук А. А. ГЕРАСИМОВ¹, д-р техн. наук Б. А. ГРИГОРЬЕВ²¹Калининградский государственный технический университет²РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина

*E-mail: igor.aleksandrov@klgtu.ru

Решена задача построения фундаментального уравнения состояния (ФУС) хлорбензола, который является технически важным веществом и активно используется в промышленности. Массив разнородных экспериментальных данных, сформированный в ходе анализа опубликованных в литературе работ, послужил основой для оптимизации формы и определения констант уравнения. Диапазон параметров состояния, в пределах которых ФУС надежно описывает термодинамическую поверхность хлорбензола составляет по температуре — от тройной точки до 700 К, а по давлению — до 100 МПа. Термодинамическим потенциалом, в форме которого выражено уравнение состояния является свободная энергия. Структура избыточной части потенциала, которая оптимизировалась на массиве экспериментальных данных, содержит 15 членов, из которых пять полиномиальных, пять экспоненциальных и пять термов Гаусса для описания свойств в широкой окрестности критической точки. Несмотря на эмпирическую основу новое уравнение состояния физически верно описывает поведение производных термодинамического потенциала и, как следствие, поверхность состояния хлорбензола. Это достигалось применением современного оптимизационного алгоритма, преимуществом которого является совместная обработка разнородных данных в собственных переменных, исключая процедуру линеаризации, связанную с неизбежной потерей точности. Кроме этого, алгоритм позволяет обеспечивать правильный ход изолиний за пределами экспериментально исследованных областей параметров. Средние относительные отклонения расчетных данных от эксперимента: для плотности жидкой фазы — $\pm 0,34\%$, для давления насыщенных паров — $\pm 1,2\%$, плотности насыщенной жидкой фазы — $\pm 0,05\%$, изобарной теплоемкости жидкой фазы — $\pm 1,4\%$; скорость звука жидкой фазы — $\pm 0,46\%$ и скорости звука насыщенной жидкости — $\pm 0,5\%$.

Ключевые слова: хлорбензол, фундаментальное уравнение состояния, термодинамические свойства, плотность, теплоемкость.

Информация о статье:

Поступила в редакцию 14.05.2025, одобрена после рецензирования 02.09.2025, принята к печати 10.09.2025

DOI: 10.17586/1606-4313-2025-24-4-73-80

Язык статьи — русский

Для цитирования:

Беркова Е. А., Александров И. С., Герасимов А. А., Григорьев Б. А. Фундаментальное уравнение состояния хлорбензола. // Вестник Международной академии холода. 2025. № 4. С. 73–80. DOI: 10.17586/1606-4313-2025-24-4-73-80

Fundamental equation of state for chlorobenzene

E. A. BERKOVA¹, D. Sc. I. S. ALEKSANDROV^{1*},D. Sc. A. A. GERASIMOV¹, D. Sc. B. A. GRIGORIEV²¹Kaliningrad State Technical University²National University of Oil and Gas «Gubkin University»

*E-mail: igor.aleksandrov@klgtu.ru

The article solves the problem of constructing the fundamental equation of state (FES) for chlorobenzene which is a technically important substance and is actively used in industry. An array of heterogeneous experimental data, formed during the analysis of the published works, served as a basis for optimizing the form and determining the constants of the equation. The range of state parameters within which the FES reliably describes the thermodynamic surface of chlorobenzene is by temperature — from the triple point to 700 K, and by pressure — up to 100 MPa. The thermodynamic potential, in the form of which the equation of state is expressed, is free energy. The structure of the excess part of the potential, which was optimized on an array of experimental data, contains 15 terms, of which five are polynomial, five are exponential and five are Gaussian terms for describing the properties in a wide vicinity of the critical point. Despite its empirical basis, the new equation of state physically correctly describes the behavior of the derivatives of the thermodynamic potential and, as a consequence, the surface of state of chlorobenzene. This was achieved by using a modern optimization algorithm, the advantage of which is the joint processing of heterogeneous data in its own variables, excluding the linearization procedure

associated with the inevitable loss of accuracy. In addition, the algorithm allows for the correct course of isolines outside the experimentally studied parameter areas. Average relative deviations of the calculated data from the experiment: for the density of the liquid phase — $\pm 0.34\%$, for the pressure of saturated vapors — $\pm 1.2\%$, the density of the saturated liquid phase — $\pm 0.05\%$, the isobaric heat capacity of the liquid phase — $\pm 1.4\%$; the speed of sound of the liquid phase — $\pm 0.46\%$ and the speed of sound of the saturated liquid — $\pm 0.5\%$.

Keywords: chlorobenzene, fundamental equation of state, thermodynamic properties, density, heat capacity.

Article info:

Received 14/05/2025, approved after reviewing 02/09/2025, accepted 10/09/2025

DOI: 10.17586/1606-4313-2025-24-4-73-80

Article in Russian

For citation:

Berkova E. A., Aleksandrov I. S., Gerasimov A. A., Grigoriev B. A. Fundamental equation of state for chlorobenzene. *Journal of International Academy of Refrigeration*. 2025. No 4. p. 73-80. DOI: 10.17586/1606-4313-2025-24-4-73-80

Введение

Создание новых энергосберегающих технологических процессов и производств, которое является ключевым фактором экономического роста и развития, предполагает целенаправленную работу научно-исследовательских и опытно-конструкторских предприятий, для эффективной работы которых необходима достоверная информация о теплофизических свойствах (ТФС) веществ и материалов, используемых в качестве теплоносителей и сырья.

Имеющиеся на данный момент банки данных о ТФС успешно взаимодействуют с различными отраслями промышленности. Однако круг веществ, применяющихся в технологических процессах, постоянно расширяется и возрастает потребность в данных о ТФС новых веществ. Наряду с этим методы прогнозирования ТФС неизученных веществ недостаточно надежны и большую часть информации приходится получать экспериментально, что связано с существенной затратой материальных и временных ресурсов. Несмотря на определяющую роль эксперимента, ему не удастся удовлетворить растущие запросы промышленности. Поэтому необходимо развитие надежных методов расчета ТФС промышленно важных веществ, с чем успешно могут справиться фундаментальные уравнения состояния, опирающиеся на комплексные экспериментальные исследования. В данной работе такая задача решена применительно к технически важному углеводороду — хлорбензолу, который активно используется в промышленности во многих органических синтезах, а также в качестве растворителя с высокой температурой кипения.

Уравнение состояния хлорбензола

Для описания ТДС хлорбензола выбрано уравнение состояния, выраженное в форме свободной энергии a (p , T). Безразмерный вид уравнения состояния α (δ , τ) определен в виде суммы идеально-газовой части α^0 (δ , τ) и избыточной части α^r (δ , τ):

$$\frac{a(p, T)}{RT} = \frac{a^0(p, T) + a^r(p, T)}{RT} = \alpha^0(\delta, \tau) + \alpha^r(\delta, \tau). \quad (1)$$

Здесь $R = 8,314472$ Дж/(моль·К); $\delta = p/p_c$; $\tau = T_c/T$ — соответственно приведенные плотность и температура; p_c , T_c — критические свойства хлорбензола: $p_c = 3,24$ кмоль/м³ и $T_c = 632,35$ К.

Оптимизированная в ходе численной процедуры форма избыточной части α^r (δ , τ) имеет следующий вид:

$$\alpha^r(\delta, \tau) = \alpha_{Pol}^r + \alpha_{Exp}^r = \sum_{i=1}^5 n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=6}^{10} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp(-\delta^{l_i}) + \sum_{i=11}^{15} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp(-\eta_i (\delta - \varepsilon_i)^2 - \beta_i (\tau - \gamma_i)^2). \quad (2)$$

Оптимизация формы и коэффициентов уравнения (2) производилось по методу [1]. Константы уравнения (2) представлены в табл. 1.

Идеально-газовая составляющая определяется по соотношению

$$\alpha^0(\delta, \tau) = \frac{h_0^0 \tau}{RT_c} - \frac{s_0^0}{R} - 1 + \ln \frac{\delta \tau_0}{\delta_0 \tau} - \frac{\tau}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau^2} d\tau + \frac{1}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau} d\tau, \quad (3)$$

где $\delta_0 = \rho_0/\rho_c$; $\tau_0 = T_c/T_0$; T_0 , p_0 — опорные точки ($T_0 = 298,15$ К; $p_0 = 101325$ Па); ρ_0 — плотность идеального газа при T_0 и p_0 ; h_0^0 , s_0^0 — соответственно энтальпия и энтропия в идеально-газовом состоянии при температуре T_0 .

Для вычисления α^0 (δ , τ) требуется информация о теплоемкости идеального газа c_p^0 . Мы предлагаем корреляцию в форме (4), полученную аппроксимацией данных, представленных в [2].

$$\frac{c_p^0}{R} = c_0 + \sum_{k=1}^3 v_k \left(\frac{u_k}{T} \right)^2 \frac{\exp(u_k/T)}{[\exp(u_k/T) - 1]^2}, \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}. \quad (4)$$

Совместное решение уравнений (3) и (4) приводит к формуле для расчета идеально-газовой части свободной энергии Гельмгольца α^0 (δ , τ) [3]

$$\alpha^0(\delta, \tau) = a_1 + a_2 \tau + \ln \delta + (c_0 - 1) \ln \tau + \sum_{k=1}^3 v_k \ln [1 - \exp(-u_k \tau / T_c)]. \quad (5)$$

Значения коэффициентов уравнений (4) и (5) для хлорбензола представлены в табл. 2.

Таблица 2
Значения коэффициентов в уравнениях (4) и (5)

Coefficients in equations (4) и (5)

c_0	4,0	u_1	4160	v_1	6,2566
a_1	9,08277	u_2	1580	v_2	16,273
a_2	-3,20299	u_3	600	v_3	7,6017

Таблица 1

Коэффициенты и показатели степени ФУС (2) хлорбензола

Table 1

Coefficients and exponents of FES (2) for chlorobenzene

i	n_i	t_i	d_i	l_i	η_i	β_i	γ_i	ε_i
1	0,036752	1	4	0	—	—	—	—
2	1,26290	0,250	1	0	—	—	—	—
3	-2,09218	0,967	1	0	—	—	—	—
4	-0,50627	1,06	2	0	—	—	—	—
5	0,182689	0,527	3	0	—	—	—	—
6	-0,97104	1,93	1	2	—	—	—	—
7	-0,32960	2,44	3	2	—	—	—	—
8	0,875721	1,28	2	1	—	—	—	—
9	-0,39804	3,06	2	2	—	—	—	—
10	-0,02049	1,013	7	1	—	—	—	—
11	1,307316	0,768	1	—	-0,815	-1,45	1,310	1,042
12	-0,07704	1,40	1	—	-1,250	-1,65	1,0	1,638
13	-0,00306	1,20	3	—	-3,760	-62,7	0,870	0,823
14	-0,21176	1,30	2	—	-0,876	-1,51	1,290	1,139
15	-0,52233	1,16	2	—	-1,034	-1,24	1,114	0,799

Анализ полученных результатов

Оценки точности в описании экспериментальных данных новым ФУС представлены в табл. 3.

Широкодиапазонные исследования плотности хлорбензола проводились в советские годы Абдуллаевым [5] и Гусейновым [6]. В работе [5] пьезометрическим методом плотность измерялась в диапазоне температур 298–623 К и давлений 1,3–50 МПа с погрешностью 0,1%. В [6] плотность хлорбензола исследовалась, практически, в тех же диапазонах параметров, что и в работе Абдуллаева [5]. Данные этих авторов включались в массив данных для разработки ФУС. Отклонения данных [5, 6] от расчетов по ФУС варьируются в диапазоне от 0,17 до 0,27%. Данные, полученные косвенно из экспериментального исследования скорости звука [7], описываются с отклонением, не превышающим 0,247%.

Зарубежными авторами также проводились исследования плотности хлорбензола. Внимания заслуживает работа Эстила [8]. Эстил проводил измерения диапазоне температур 278–338 К и давлений 0,1–300 МПа. Погрешность экспериментального определения плотности заявлена автором [8] в 0,1% при давлениях до 50 МПа и 0,05% при давлениях свыше 50 МПа. Комплексное измерение плотности 18 веществ, включая хлорбензол, выполнялось Бриджменом [9]. Характер изменения плотности хлорбензола в [9] исследовался на трех изотермах –273,15; 323,15 и 368,15 К в интервале барических условий — от 0,1 до 1080 МПа. Данные [9] описываются ФУС с отклонениями близкими к погрешности эксперимента, которые, по оценке экспериментаторов, составили 1,5–2,0%.

Исследования давления насыщенных паров хлорбензола проводились еще в начале прошлого века. Это данные Янга [11, 12] и Рамсея [13]. Температурный диапазон исследования в этих работах узкий и составляет 299–403 К, а информация о погрешности измерения отсутствует. Поздние исследования Брауна [14], где применялся метод компаративной эбуллиометрии, проводились в диапазоне температур 335–405 К. Деос [15] исследовал параметры на пограничной кривой «жидкость — газ»

в бинарных смесях с хлорбензолом. Реализован же метод, что и в работе [14] в диапазоне температур 320–462 К. Точность фиксирования параметров состояния по температуре составляла 0,1 К, а по давлению — 0,1 кПа. Лучшее согласование с ФУС имеют данные Юнга [11, 12] и Рамсея [13].

Плотность жидкой фазы на пограничной кривой исследовалась Янгом [11, 12] и Перкеным [16] в диапазоне температур 277–373 К. Среди отечественных авторов имеются расчетные данные Вервейко [7], а также экспериментальная работа Гусейнова [6]. Согласно результатам табл. 3 данные всех авторов хорошо согласуются с ФУС и описываются с отклонениями близкими к погрешностям эксперимента. Плотность насыщенной газовой фазы исследовалась только Юнгом [11]. Эти данные описываются с отклонением в 1%.

Широкодиапазонные исследования изобарной теплоемкости проводились отечественными учеными в советские годы. Прежде всего, это работы Ахундова и Гусейнова с соавторами [18, 20], где измерения проводились в диапазонах 301–632 К и 0,5–15,0 МПа методом проточного адиабатического калориметра. Авторы [18, 20] оценивали погрешность эксперимента в 0,54–1,44%. Верхнее значение диапазона погрешностей соответствует значениям на линии насыщения вблизи критической точки и области максимумов теплоемкости. Этим данным отдавалось предпочтение при разработке ФУС, так как имела полная информация об эксперименте. В зарубежном исследовании [17] измерения теплоемкости проводились при 0,101 МПа методом дифференциальной сканирующей калориметрии с погрешностью не более 0,15%. Диапазон по температуре составил 283–353 К. В [19] также применялся калориметрический метод при давлении 0,101 МПа и в диапазоне температур 230–320 К. Суммарные отклонения по всем вышеприведенным данным составили для жидкой фазы — 1,39%, для паровой — 2,55%.

Отечественные исследования скорости звука представлены в работах Вервейко [7] и Неручева [21]. В [21]

Таблица 3

Результаты сравнения данных о термодинамических свойствах хлорбензола со значениями, рассчитанными по ФУС (1) — (5)

Table 3

Results of Comparison of Thermodynamic Properties Data For chlorobenzene with the values calculated according to FES (1) — (5)

Год	Автор, источник	Точки	Диапазон параметров состояния		Среднее относительное отклонение, %	
			p , МПа	T , К	жидкость	газ
Плотность в однофазной области						
1984	Абдуллаев [5]	123	1,3–50	298–623	0,164	
1975	Гусейнов [6]	66	5–50	293–579	0,269	
1991	Вервейко [7]	133	10–600	293–423	0,247	
1997	Эстил [8]	138	0,101–300	278–338	0,036	
1931	Бриджмен [9]	30	0,101–1080	273–368	0,990	
2008	База NIST [10]	8	0,101	445–623		0,079
Давление паров						
1889	Янг [11]	34		276–543		0,798
1910	Янг [12]	32		272–632		0,330
1885	Рамзи [13]	39		300–403		1,788
1952	Браун [14]	25		355–405		1,208
1998	Деос [15]	95		320–462		1,915
Плотность насыщенной жидкости						
1975	Гусейнов [6]	4		292–392	0,069	
1991	Вервейко [7]	7		298–398	0,050	
1889	Янг [11]	32		273–544	0,061	
1910	Янг [12]	30		273–633	0,065	
1896	Перкен [16]	21		277–375	0,045	
2007	Горальский [17]	6		288–338	0,018	
Плотность газовой фазы в состоянии насыщения						
1889	Янг [11]	15		403–543		1,018
Изобарная теплоёмкость						
2007	Горальский [17]	36	0,101	283–353	1,118	
1986	Ахундов [18]	240	0,5–15	478–632	1,338	
1937	Сталл [19]	10	0,101	230–320	1,705	
1991	Ахундов [20]	45	0,5–3,0	301–632		2,55
Теплоемкость на линии насыщения жидкой фазы						
2008	База NIST [10]	20	Насыщен.	230–600	0,975	
Скорость распространения звука						
1991	Вервейко [7]	138	10–600	293–423	0,732	
2005	Неручев [21]	18	Насыщен.	233–403	0,724	
1949	Лагеман [23]	7	Насыщен.	273–333	0,283	
1984	Такаги [24]	43	0,101–100	293–313	0,178	

исследовалась линия насыщения хлорбензола от точки плавления до точки кипения. Применялся импульсный метод с погрешностью измерения не более 0,1%. В [7] для исследования скорости звука хлорбензола авторами использовался метод акустического пьезометра [22]. Параметры состояния, в пределах которых проводился эксперимент: 293–423 К и 10–600 МПа. Зарубежные работы характеризуются существенно более узкими интервалами исследования. В [23] изучалась линия насыщения в диапазоне температур 273–333 К. В [24] измерения выполнялись в диапазонах параметров 293–313 К и 0,1–100 МПа. Скорость звука описывается уравнением (1) в жидкой фазе с отклонением 0,46%, а на линии насыщения — 0,5%.

Помимо высокой точности описания поверхности состояния, новое ФУС характеризуется хорошими экстраполяционными возможностями, что подтверждают-

ся диаграммами состояния, представленными на рис. 1–4. В первую очередь, следует отметить, что показатели степени при приведенной плотности в избыточной части свободной энергии (2) должны иметь целочисленные значения, иначе уравнение состояния не будет приобретать вид вириального разложения при низких плотностях и возникнут проблемы с описанием поверхности состояния в газовой фазе. Поэтому в процессе оптимизации формы и параметров ФУС это условие нами учитывалось. На диаграмме «давление–объем», показанной на рис. 1, показан характерный ход изотерм, которые асимптотически сходятся при высоких давлениях и плотностях, но не пересекаются. Рис. 2 демонстрирует физически верное описание уравнением состояния максимумов теплоемкости на различных изобарах в координатах «изобарная теплоемкость — температура». Изобары на рис. 3, где представлена диаграмма «скорость звука — темпе-

ратура», имеют характерный отрицательный наклон, а левая и правая пограничные кривые сходятся в точке минимума — критической точке.

Важным маркером, характеризующим качество уравнения состояния и его экстраполяционные возможности, является поведение идеальных кривых. На рис. 4 представлены идеальные кривые рассчитанные по разработанному уравнению состояния хлорбензола и имеющие характерный гладкий вид. Это достигалось включением в минимизируемый функционал соответствующих ограничений, ответственных за физически верное поведение идеальных кривых. Надо сказать, что контролю правильного знака и поведения производных термодинамического потенциала при описании поверхности состояния новым уравнением уделялось отдельное внимание. Максимально точное описание имеющихся экс-

периментальных данных — это необходимое, но недостаточное условие для получения надежного фундаментального уравнения состояния. Поэтому, помимо контроля выполнения ряда классических условий — условий критической точки, правила Максвелла, правила Планка — Гиббса, правила прямолинейного диаметра, также исследовалось и контролировалось поведение различных изолиний на поверхности состояния. Это касалось правильного описания температурной зависимости второго и третьего вириальных коэффициентов, максимумов теплоемкости и т. д. Соблюдение всех вышеперечисленных условий дает возможность эмпирическим уравнениям состояния (2) успешно конкурировать со строго теоретически обоснованными моделями, при этом, достигая более высокой точности расчета термодинамических свойств.

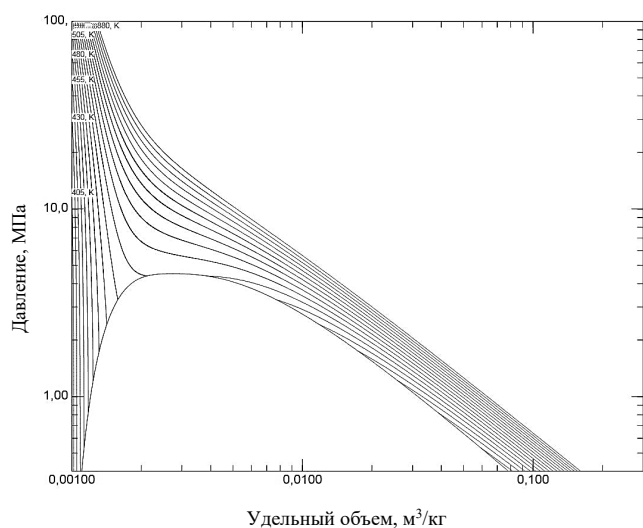


Рис. 1. Диаграмма давление-объем для хлорбензола

Fig. 1. Pressure-volume diagram for chlorobenzene

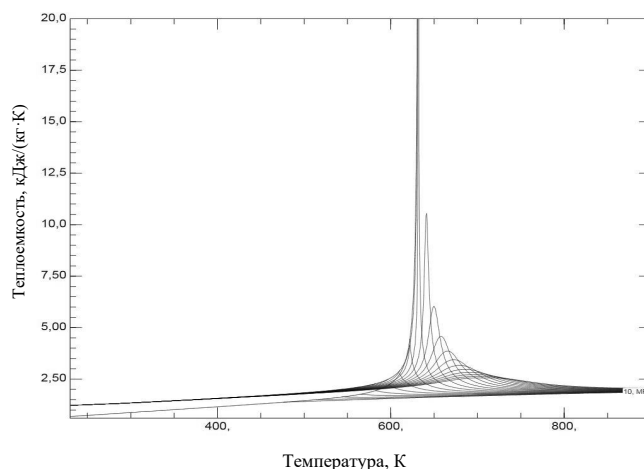


Рис. 2. Диаграмма теплоемкость-температура для хлорбензола

Fig. 2. Isobaric heat capacity-temperature diagram for chlorobenzene

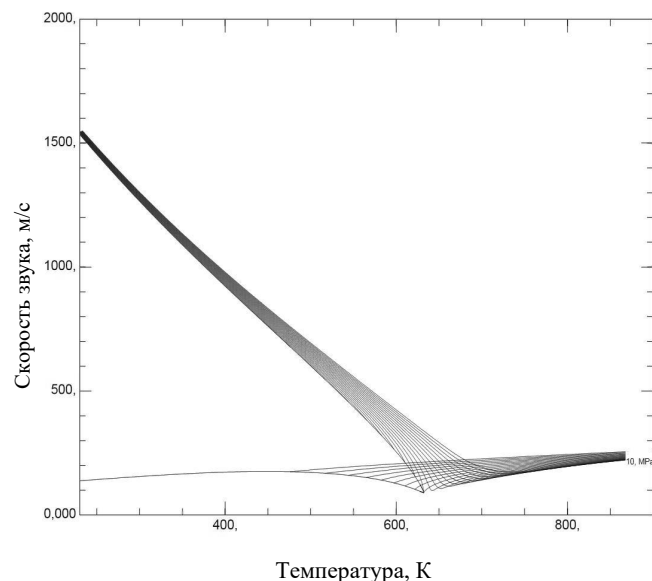


Рис. 3. Диаграмма скорость звука — температура для хлорбензола

Fig. 3. Sound velocity — temperature chart for chlorobenzene

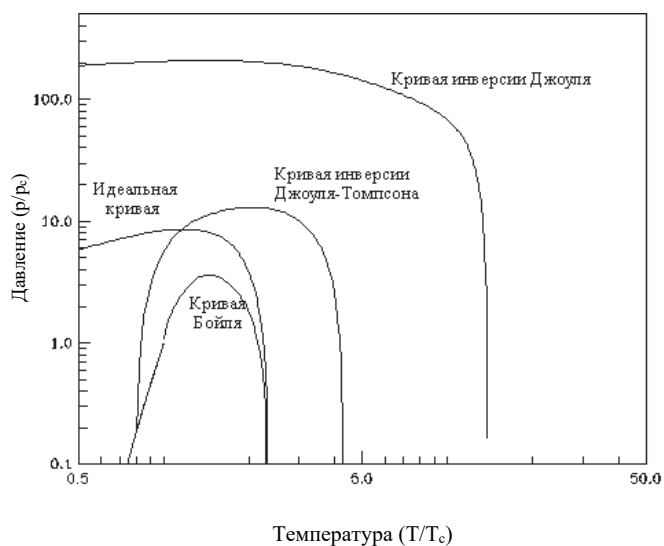


Рис. 4. Поведение идеальных кривых хлорбензола

Fig. 4. Behavior of ideal curves of chlorobenzene

Особое внимание к экстраполяционным возможностям эмпирических уравнений состояния обусловлено не только необходимостью их разработки на ограниченном массиве данных из-за глобального сокращения экспериментальных исследований. Дополнительным фактором является активное применение таких уравнений для расчета свойств многокомпонентных смесей, когда уравнение применяется для расчета свойств компонента вне экспериментально исследованных диапазонов параметров. Современные тенденции ведут к поиску универсальных ограничений на поверхность состояния, представляющих собой комбинацию производных термодинамического потенциала различных порядков по собственным переменным. Определенные успехи в этом направлении достигнуты в работах [25, 26]. Данный подход требует дальнейшего развития, так как на данный момент альтернатива применения данных молекулярного моделирования для повышения устойчивости уравнения состояния ограничена отсутствием оптимизированного потенциала межмолекулярного взаимодействия для сложных молекул углеводородов различного строения.

Заключение

Решена задача разработки уравнения состояния хлорбензола. Сформированный авторами массив различных экспериментальных данных о термодинамических свойствах данного вещества, имеющихся в литера-

туре, послужил основой для получения уравнения состояния индивидуальной формы. Уравнение точно и физически корректно описывает поверхность состояния хлорбензола в диапазоне температур от 227,9 К (тройная точка вещества) до 700 К и при давлениях до 100 МПа. Структура избыточной части свободной энергии в уравнении состояния — количество полиномиальных, экспоненциальных членов и термов Гаусса оптимизировалась в процессе разработки. Устойчивое поведение уравнения состояния в экспериментально не исследованных областях параметров обеспечивалось применением различных ограничений, включаемых в минимизируемый функционал, для контроля поведения изолиний на поверхности состояния.

Высокая точность нового уравнения состояния подтверждается выполненным сравнением с экспериментальными данными. Отклонения значений ТДС, рассчитанных по новому уравнению состояния, от их экспериментальных значений минимальны и, как правило, близки к погрешностям эксперимента. Корректность описания поверхности состояния хлорбензола предлагаемым уравнением состояния анализировалась посредством расчета и анализа различных диаграмм состояния и идеальных кривых. Результаты такого анализа позволяют сделать вывод о физически верном описании термодинамической поверхности в широком диапазоне параметров, включая экспериментально не исследованные области.

Литература

References

1. Александров И. С., Григорьев Б. А., Герасимов А. А. Современный подход к разработке фундаментальных уравнений состояния технических важных рабочих веществ // В сб. научн. статей: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов в 2-х ч. Ч. 1. М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. С. 124–137.
2. Marsh K. N., Wilhoit R. C., Frenkel M., Yin D. TRC Thermodynamic Properties of Substances in the Ideal Gas State. Thermodynamics Research Center. 1994.
3. Span R. Multiparameter Equation of State: An Accurate Source of Thermodynamic Property Data. Berlin: Springer, 2000. 367 p.
4. Александров И. С., Григорьев Б. А., Герасимов А. А. База экспериментальных данных о термодинамических свойствах галогенозамещенных бензола // Вести газовой науки. 2013. №1 (12). С. 199–203.
5. Абдуллаев Ф. Г., Джабиев И. А. Экспериментальное исследование зависимости давление–объем–температура и уравнение состояния хлорбензола // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 1984. Т. 27, № 8. С. 58–63.
6. Гусейнов К. Д., Мирзоев Б. М. Экспериментальное определение теплопроводности и p - v - t зависимости жидких хлор- и изопропилбензола // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 1975. Т. 18, № 12. С. 57–60.
7. Вerveiko В. Н., Мельников Г. А., Мелихов Я. Ф. Акустические и PVT свойства бензола и толуола в широком диапазоне температур и давлений (до 600 МПа) // Теплофизические свойства веществ и материалов — Ультразвук и термодинамические свойства вещества. 1991. Т. 30. С. 5–16.
8. Eastal A. J., Back P. J., Woolf L. A. PVT Property Measurements for Liquid Chlorobenzene and 1,2-Dichlorobenzene from
1. Aleksandrov I. S., Gerasimov A. A., Grigoriev B. A. A modern approach to the development of fundamental equations of state of technically important working substances. In the collection of scientific articles: Topical issues of research of reservoir systems of hydrocarbon deposits in 2 parts. Part 1. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2011. pp. 124–137. (in Russian)
2. Marsh K. N., Wilhoit R. C., Frenkel M., Yin D. TRC Thermodynamic Properties of Substances in the Ideal Gas State. Thermodynamics Research Center. 1994.
3. Span R. Multiparameter Equation of State: An Accurate Source of Thermodynamic Property Data. Berlin: Springer, 2000. 367 p.
4. Aleksandrov I. S., Grigoriev B. A., Gerasimov A. A. Experimental data base on thermodynamic properties of halogen-substituted benzenes. *News of gas science*. 2013. №1 (12). pp. 199–203. (in Russian)
5. Abdullaev F. G., Dzhabiev I. A. Experimental study of the pressure-volume-temperature relationship and the equation of state of chlorobenzene. *News of Higher Education Institutions. Oil and Gas*. 1984. V. 27, № 8. pp. 58–63. (in Russian)
6. Guseinov K. D., Mirzoev B. M. Experimental determination of thermal conductivity and p - v - t dependence of liquid chloro- and isopropylbenzene. *News of Higher Education Institutions. Oil and Gas*. 1975. V. 18, № 12. pp. 57–60. (in Russian)
7. Verveiko V. N., Melnikov G. A., Melikhov Ya. F. Acoustic and PVT properties of benzene and toluene in a wide range of temperatures and pressures (up to 600 MPa). *Thermophysical properties of substances and materials — Ultrasound and thermodynamic properties of matter*. 1991. V. 30. pp. 5–16. (in Russian)
8. Eastal A. J., Back P. J., Woolf L. A. PVT Property Measurements for Liquid Chlorobenzene and 1,2-Dichlorobenzene from

- (278 to 338) K and (0.1 to 300) MPa // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1997. V. 42. pp. 1261–1265.
9. Bridgman P. W. The Volume of Eighteen Liquids as a Function of Pressure and Temperature // *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*. 1931. V. 66. pp. 185–233.
10. Frenkel M., Chirico R. D., Diky V., Muzny C., Lemmon E. W., Yan X., Dong Q. NIST Standard Reference Database 103, NIST ThermoData Engine, version 3.0; Standard Reference Data, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2008.
11. Young S. On the vapor pressures and specific volumes of similar compounds of elements in relation to the position of those elements in the periodic table // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1889. V. 55. pp. 486–521. <https://doi.org/10.1039/CT8895500486>
12. Young S. The vapour-pressures, specific volumes, heats of vaporisation, and critical constants of thirty pure substances // *The Scientific proceedings of the Royal Dublin Society*. 1910. V. 12, № 31. pp. 374–443.
13. Ramsay W., Young S. A method for obtaining constant temperature // *Journal of the Chemical Society*. 1885. V. 47. pp. 640. <https://doi.org/10.1039/CT8854700640>
14. Brown I. Liquid-vapour equilibria. III. The systems benzene-n-heptane, n-hexane-chlorobenzene, and cyclohexane-nitrobenzene // *Australian Journal of Scientific Research*. 1952. V. A5. pp. 530–540.
15. Dejoz A., Gonza-lez-Alfaro V., Llopis F. J., Vazquez M. I. Phase equilibria and variation of the azeotropic composition with pressure for binary mixtures of 1-propanol+chlorobenzene and 1-butanol+chlorobenzene // *Fluid Phase Equilib*. 1998. V. 145. pp. 287–299.
16. Perkin W. H. On magnetic rotatory power, especially of aromatic compounds // *Journal of the Chemical Society*. 1896. V. 69. pp. 1025–1257. <https://doi.org/10.1039/CT8966901025>
17. Goralski P., Piekarski H. Heat Capacities and Densities of Some Liquid Chloro-, Bromo-, and Bromo-chloro-Substituted Benzenes // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2007. V. 52. pp. 655–659. DOI: 10.1021/je600573w
18. Ахундов Т. С., Абдуллаев Ф. Г., Ахундов Р. Т., Гусейнов А. А., Мордухаев Н. М. Изобарная теплоемкость жидкого хлорбензола при 293,15–633,15 К и давлениях до 15 МПа // *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ*. 1986. Т. 29. С. 56.
19. Stull D. R. A semi-micro calorimeter for measuring heat capacities at low temperatures // *Journal of the American Chemical Society*. 1937. V. 59. pp. 2726–2733.
20. Ахундов Т. С., Абдуллаев Ф. Г., Гусейнов А. А., Ахундов Р. Т. Изобарная теплоемкость хлорбензола в паровой фазе. В кн.: *Теплофизические свойства веществ и материалов*. 1991. С. 41–50.
21. Неручев Ю. А., Болотников М. Ф., Зотова В. В. Исследования скорости ультразвука в органических жидкостях на линии насыщения // *Теплофизика высоких температур*. 2005. Т. 43, № 2. С. 274–316.
22. Вerveiko В. Н., Мельников Г. А. Исследование ароматических углеводородов и их галогенозамещенных методом акустического пьезометра при высоких давлениях. В сб.: *Ультразвук и термодинамические свойства вещества*. 1991. Т. 30. С. 5–16.
23. Lagemann R. T., McMillan D. R., Woolf W. E. Temperature variation of ultrasonic velocity in liquids // *Journal of Chemical Physics*. 1949. V. 17, № 4. pp. 369–373. DOI: 10.1063/1.1747261
- (278 to 338) K and (0.1 to 300) MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1997. V. 42. pp. 1261–1265.
9. Bridgman P. W. The Volume of Eighteen Liquids as a Function of Pressure and Temperature. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*. 1931. V. 66. pp. 185–233.
10. Frenkel M., Chirico R. D., Diky V., Muzny C., Lemmon E. W., Yan X., Dong Q. NIST Standard Reference Database 103, NIST ThermoData Engine, version 3.0; Standard Reference Data, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2008.
11. Young S. On the vapor pressures and specific volumes of similar compounds of elements in relation to the position of those elements in the periodic table. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1889. V. 55. pp. 486–521. <https://doi.org/10.1039/CT8895500486>
12. Young S. The vapour-pressures, specific volumes, heats of vaporisation, and critical constants of thirty pure substances. *The Scientific proceedings of the Royal Dublin Society*. 1910. V. 12, № 31. pp. 374–443.
13. Ramsay W., Young S. A method for obtaining constant temperature. *Journal of the Chemical Society*. 1885. V. 47. pp. 640. <https://doi.org/10.1039/CT8854700640>
14. Brown I. Liquid-vapour equilibria. III. The systems benzene-n-heptane, n-hexane-chlorobenzene, and cyclohexane-nitrobenzene. *Australian Journal of Scientific Research*. 1952. V. A5. pp. 530–540.
15. Dejoz A., Gonza-lez-Alfaro V., Llopis F. J., Vazquez M. I. Phase equilibria and variation of the azeotropic composition with pressure for binary mixtures of 1-propanol+chlorobenzene and 1-butanol+chlorobenzene. *Fluid Phase Equilib*. 1998. V. 145. pp. 287–299.
16. Perkin W. H. On magnetic rotatory power, especially of aromatic compounds. *Journal of the Chemical Society*. 1896. V. 69. pp. 1025–1257. <https://doi.org/10.1039/CT8966901025>
17. Goralski P., Piekarski H. Heat Capacities and Densities of Some Liquid Chloro-, Bromo-, and Bromo-chloro-Substituted Benzenes. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2007. V. 52. pp. 655–659. DOI: 10.1021/je600573w
18. Akhundov T. S., Abdullaev F. G., Akhundov R. T., Guseinov A. A., Mordukhaev N. M. Isobaric heat capacity of liquid chlorobenzene at 293.15–633.15 K and pressures up to 15 MPa. *News of Higher Education Institutions. Oil and Gas*. 1986. V. 29. pp. 56. (in Russian)
19. Stull D. R. A semi-micro calorimeter for measuring heat capacities at low temperatures. *Journal of the American Chemical Society*. 1937. V. 59. pp. 2726–2733.
20. Akhundov T. S., Abdullaev F. G., Guseinov A. A., Akhundov R. T. Isobaric heat capacity of chlorobenzene in the vapor phase. In the book: *Thermophysical properties of substances and materials*. 1991. pp. 41–50. (in Russian)
21. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F., Zotova V. V. Studies of the speed of ultrasound in organic liquids on the saturation line. *Thermophysics of High Temperatures*. 2005. V. 43, № 2. pp. 274–316. (in Russian)
22. Verveiko V. N., Melnikov G. A. Study of aromatic hydrocarbons and their halogen-substituted derivatives by the method of acoustic piezometer at high pressures. In the collection: *Ultrasound and thermodynamic properties of matter*. 1991. V. 30. pp. 5–16. (in Russian)
23. Lagemann R. T., McMillan D. R., Woolf W. E. Temperature variation of ultrasonic velocity in liquids. *Journal of Chemical Physics*. 1949. V. 17, № 4. pp. 369–373. DOI: 10.1063/1.1747261

24. Takagi T., Hiroshi T. Ultrasonic speed in (chlorobenzene+nitrobenzene) under high pressures // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1984. V. 16. pp. 591–595. DOI: 10.1016/0021-9614 (84) 90011-9
25. Venkatarathnam G., Oellrich L. R. Identification of the phase of a fluid using partial derivatives of pressure, volume, and temperature without reference to saturation properties: Applications in phase equilibria calculations. // *Fluid Phase Equilib.* 2011. V. 301. pp. 225. DOI: 10.1016/j. fluid. 2010.12.001
26. Venkatarathnam G. Density marching method for drawing phase envelopes: 3. P-xy diagrams of binary mixtures // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56, № 46. pp. 13894–13904. DOI: 10.1021/acs. iecr. 7b03188
24. Takagi T., Hiroshi T. Ultrasonic speed in (chlorobenzene+nitrobenzene) under high pressures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1984. V. 16. pp. 591–595. DOI: 10.1016/0021-9614 (84) 90011-9
25. Venkatarathnam G., Oellrich L. R. Identification of the phase of a fluid using partial derivatives of pressure, volume, and temperature without reference to saturation properties: Applications in phase equilibria calculations. *Fluid Phase Equilib.* 2011. V. 301. pp. 225. DOI: 10.1016/j. fluid. 2010.12.001
26. Venkatarathnam G. Density marching method for drawing phase envelopes: 3. P-xy diagrams of binary mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56, № 46. pp. 13894–13904. DOI: 10.1021/acs. iecr. 7b03188

Сведения об авторах

Беркова Елена Анатольевна

Старший преподаватель кафедры энергетики Калининградского государственного технического университета, 236022, Калининград, Советский пр-т, 1, elena.berkova@klgtu.ru, ORCID ID: 000-0003-2990-9800

Александров Игорь Станиславович

Д. т. н., доцент, директор института морских технологий, энергетики и строительства Калининградского государственного технического университета, 236022, Калининград, Советский пр., 1, igor.aleksandrov@klgtu.ru, ORCID: 0000-0002-6486-7389

Герасимов Анатолий Алексеевич

Д. т. н., профессор, профессор кафедры строительства Калининградского государственного технического университета, 236022, Калининград, Советский пр., 1, anatoliy.gerasimov@klgtu.ru, ORCID: 0000-0002-1993-5207

Григорьев Борис Афанасьевич

Д. т. н., член-корреспондент РАН, профессор, заведующий кафедрой (базовой) исследования нефтегазовых пластовых систем (на базе ООО «Газпром ВНИИГАЗ») РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 119991, Москва, Ленинский пр., 65, кор. 1, B_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru, ORCID: 0000-0002-8691-6962

Information about authors

Berkova Elena A.

Senior Lecturer of Department of Energy of Kaliningrad State Technical University, 236022, Kaliningrad, Sovetsky pr-t, 1, elena.berkova@klgtu.ru, ORCID ID: 000-0003-2990-9800

Alexandrov Igor S.

D. Sc., Associate professor, Director of the Institute of Marine Technologies, Energy and Construction of Kaliningrad State Technical University, Russia, 236022, Kaliningrad, Sovetsky pr., 1, igor.aleksandrov@klgtu.ru, ORCID: 0000-0002-6486-7389

Gerasimov Anatoly A.

D. Sc., Professor, Professor of the Department of Construction of Kaliningrad State Technical University, Russia, 236022, Kaliningrad, Sovetsky pr., 1, anatoliy.gerasimov@klgtu.ru, ORCID: 0000-0002-1993-5207

Grigoriev Boris A.

D. Sc., Corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Professor, Head of the Department of (Basic) Research of Oil and Gas Reservoir Systems (on the basis of Gazprom VNIIGAZ LLC) of National University of Oil and Gas «Gubkin University», Russia, 119991, Moscow, Leninsky pr., 65, bld. 1, B_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru, ORCID ID: 0000-0002-8691-6962



Статья доступна по лицензии
Creative Commons «Attribution-NonCommercial»