

УДК 536.42

И.С. Александров, А.А. Герасимов, Е.Б. Григорьев

База экспериментальных данных о термодинамических свойствах галогенозамещенных бензола

Бензол и его галогенопроизводные широко используются в промышленности при производстве полимеров, органических растворителей, защитных покрытий и т.д. Таким образом, они относятся к технически важным веществам, для которых необходимо иметь надежные справочные данные о термодинамических свойствах в широком диапазоне температур и давлений. В настоящее время термодинамические свойства технически важных веществ получают на основе фундаментальных уравнений состояния. Так, для бензола разработано достаточно надежное уравнение состояния [1], однако для его производных – фтор-, хлор-, бром- и йодбензола – насколько известно, надежные уравнения состояния отсутствуют.

Следует отметить, что разработка фундаментального уравнения состояния какого-либо вещества невозможна без надежной базы экспериментальных данных для него. Настоящая работа посвящена обзору и анализу экспериментальных данных о галогенозамещенных бензола, на основе которого в последующем будут разрабатываться надежные и широкодиапазонные уравнения состояния указанных веществ.

Термические свойства

Наиболее широко PVT-зависимость фтор- и хлорбензола исследована в 1980-е гг. в Институте нефти и химии им. М. Азизбекова [2–4]. Измерения проводились методом пьезометра постоянного объема. В работе [2] – в диапазоне температур 473–648 К и при давлениях до 9 МПа, а в [3] – в диапазоне температур 298–548 К и при давлениях до 50 МПа. Для хлорбензола [4] температурный диапазон измерений составил 298–623 К при давлениях до 50 МПа. Максимальная относительная погрешность опытных данных по плотности, по оценке авторов, не превышает 0,1 %. Чистота исследуемого образца для фторбензола составляла 99,95 %. Для хлорбензола следует также отметить работу [5], в которой рассмотрена PVT-зависимость жидкого хлорбензола в диапазоне температур 293–579 К и при давлениях до 50 МПа. Имеются также расчетные данные о плотности указанных веществ [6] на основе экспериментальных данных о скорости звука.

Среди зарубежных авторов по фторбензолу следует отметить работы [7, 8]. В [7] диапазон исследований по температуре при атмосферном давлении составлял 548–623 К, погрешность измерения – 0,03 %. В работе [8] плотность исследована при атмосферном давлении в диапазоне температур 373–623 К. Для хлорбензола среди относительно новых работ следует отметить [9], в которой диапазон исследования составил 278–338 К и 0,1–300 МПа, чистота исследуемого образца – 99,5 %. Погрешность опытных данных при давлениях до 50 МПа составила 0,1 %, а при давлениях 50 МПа и выше – 0,05 %. В работе [10] представлены результаты измерения сжимаемости (и соответственно плотности) 18 веществ, в том числе жидкого хлорбензола. Все измерения выполнены на трех изотермах – 273,15; 323,15 и 368,15 К в широком диапазоне давлений – от 0,1 до 1080 МПа. Погрешность измерения плотности составляла 1,5–2,0 %.

Термические свойства бром- и йодбензола исследованы менее подробно. Для бромбензола имеется уже упоминавшееся исследование [10], а также работа [11], в которой плотность бромбензола исследована в диапазоне температур 248–473 К

Ключевые слова:

бензол,
термические
свойства,
температура,
давление,
калорические
свойства.

Keywords:

benzene,
thermal properties,
temperature,
pressure,
caloric properties.

и при давлениях до 30 МПа. Измерения проводились вибрационным денсиметром при чистоте образца свыше 0,99 %. Погрешность измерения составила 0,02 % при температурах ниже 413,15 К и 0,03 % для более высоких температур. Для йодбензола имеются только расчетные данные из [6].

Термические свойства на линии насыщения

Давление насыщенных паров и плотности на линии насыщения для всех четырех веществ рассматриваются в [12, 13]. Упругость паров фторбензола также исследовалась в работах [7] и [14]. В последней исследовании проводились в диапазоне температур 313–394 К методом сравнительной эбуллиометрии. Для хлор- и бромбензола, помимо [12, 13], имеются также достаточно устаревшие (1885 г.) данные [15]. Измерения выполнены в диапазоне температур 300–423 К, погрешность измерения авторами не заявлялась. Среди более поздних работ следует отметить [16], в которой определялось давление паров хлорбензола методом сравнительной эбуллиометрии в диапазоне температур 335–405 К. К более современным относится работа [17], в которой исследовалось парожидкостное равновесие бинарных растворов с хлорбензолом. Чистота образца хлорбензола составляла 99,99 %. Измерения проводились эбуллиометрическим методом в диапазоне температур 320–462 К. Точность измерения температуры цифровым термометром составляла $\pm 0,1$ К, а давления цифровым манометром – $\pm 0,1$ КПа. Плотность насыщенной жидкости хлор- и бромбензола была измерена в [18] в диапазоне температур 277–373 К. Среди более поздних работ по определению плотности насыщенной жидкости можно выделить следующие: [11] (бромбензол – диапазон температур – 248–413 К); [19] (хлор- и бромбензол – диапазон температур – 288–338 К); [5] (хлорбензол – диапазон температур – 292–392 К), [20] (бром- и йодбензол – диапазон температур – 233–323 К), а также расчетные данные [6]. По плотности насыщенной газовой фазы по всем исследуемым веществам имеются только данные [12, 13].

Калорические свойства

Широкодиапазонные исследования изобарной теплоемкости фтор- и хлорбензола проводились при диапазоне температур 293–633 К и давлениях до 15,0 МПа [21–23]. Изучены жидкая, паровая фазы, а также область макси-

мумов. Изобарная теплоемкость определялась методом проточного адиабатического калориметра. Чистота исследуемых образцов фтор- и хлорбензола составила 99,92 %, погрешность измерения без учета ошибок отнесения – 0,44 %. С учетом ошибок отнесения предельная погрешность экспериментального определения теплоемкости составила 0,54–1,44 %, причем верхнее значение соответствует области максимумов и значениям на линии насыщения вблизи критической точки.

Среди зарубежных исследований следует отметить [19], где рассмотрена изобарная теплоемкость хлор- и бромбензола. Измерения проводились при атмосферном давлении в диапазоне температур 283–353 К с помощью дифференциального сканирующего калориметра. Чистота исследуемых образцов составила для хлорбензола свыше 99,5 %, а для бромбензола – свыше 99 %. Погрешность экспериментального определения теплоемкости, по оценке авторов, не превышает 0,15 %. В более ранней работе [24] были исследованы теплоемкость бромбензола в твердой и жидкой фазах в диапазоне температур 11–300 К при атмосферном давлении, а также определены энтальпия плавления и параметры тройной точки. Измерения проводились в адиабатическом калориметре при чистоте исследуемого образца 99,998 %. Погрешность измерения составляет 0,2 % при температурах выше 50 К и при более низких температурах достигает 2 %. Среди работ по изучению теплоемкости йодбензола известна только [25], в которой теплоемкость исследовалась калориметрическим методом при атмосферном давлении в диапазоне температур 250–308 К.

Скорость звука

Скорость звука всех четырех веществ исследовалась в основном отечественными авторами, в лаборатории Курского государственного университета. Среди них можно выделить данные, полученные в уже упоминавшейся работе [6], а также [26, 27], где скорость звука измерялась импульсным методом фиксированного расстояния вдоль линии насыщения в температурном интервале от точки плавления до точки кипения. Температура определялась платиновым термометром с погрешностью 0,05 К. Погрешность измерения скорости звука не превышала 0,1 %. В работе [6] для фтор- и хлорбензола методом акустического пьезоме-

тра [28] исследована скорость звука в однофазной области в диапазоне температур 293–423 К и при давлениях до 600 МПа. Среди зарубежных авторов следует отметить работу [29], в которой скорость звука фтор-, хлор- и йодбензо-

ла исследовалась на линии насыщения в узком диапазоне температур – 273–323 К. В таблице представлен перечень экспериментальных работ по исследованию термодинамических свойств галогенозамещенных бензола.

Перечень экспериментальных работ по исследованию термодинамических свойств галогенозамещенных бензола

Год	Авторы, источник	Число точек	Диапазон исследования	
			T, K	p, MPa
Фторбензол				
PVT-данные				
1958	D.R. Douslin et al. [7]	5	548–623	0,1
1977	B. Kausmann et al. [8]	21	373–623	0,1
1985	Ф.Г. Абдуллаев и др. [2]	117	473–648	0,1–9,0
1989	Ф.Г. Абдуллаев и др. [3]	94	298–548	1,3–50,0
1991	В.Н. Вервейко и др. [6]	120	293–423	10,0–600,0
Давление насыщенных паров p_v				
1889	S. Young [12]	79	255–553	
1956	D.W. Scott et al. [14]	14	313–394	
1958	D.R. Douslin et al. [7]	19	357–560	
Плотность насыщенной жидкой фазы ρ_l				
1896	W.H. Perkin [18]	6	277–298	
1910	S. Young [13]	28	273–553	
1991	В.Н. Вервейко и др. [6]	5	293–298	
Изобарная теплоемкость c_p				
1986	Т.С. Ахундов и др. [21]	247	293–633	0,5–15,0
1987	А.А. Гусейнов [23]	777	293–633	0,1–25,0
Скорость звука w				
1949	R.T. Lagemann et al. [29]	10	273–323	Насыщ.
1991	В.Н. Вервейко и др. [6]	121	293–423	10,0–600,0
Хлорбензол				
PVT-данные				
1931	P.W. Bridgman [10]	30	273–368	0,1–1080
1975	К.Д. Гусейнов и др. [5]	65	293–579	5,0–50,0
1984	Ф.Г. Абдуллаев и др. [4]	116	298–623	1,3–50,0
1991	В.Н. Вервейко и др. [6] (расчет)	131	293–423	10,0–600,0
1997	A.J. Eastal et al. [9]	276	278–338	0,1–300,0
Давление насыщенных паров p_v				
1885	W. Ramsay et al. [15]	45	300–423	
1889	S. Young [12]	37	276–543	
1910	S. Young [13]	31	273–632	
1952	I. Brown [16]	24	335–404	
1998	A. Dejoz et al. [17]	94	320–462	
Плотность насыщенной жидкой фазы ρ_l				
1889	S. Young [12]	32	273–543	
1896	W.H. Perkin [18]	20	277–373	
1975	К.Д. Гусейнов и др. [5]	4	292–392	
2007	P. Goralski et al. [19]	6	288–338	
1991	В.Н. Вервейко и др. [6]	6	298–373	
Изобарная теплоемкость c_p				
1986	Т.С. Ахундов и др. [22]	247	293–633	0,5–15,0
1987	А.А. Гусейнов [23]	545	293–633	0,1–25,0
2007	P. Goralski et al. [19]	35	283–353	0,1
Скорость звука w				
1949	R.T. Lagemann et al. [29]	7	273–323	Насыщ.
1991	В.Н. Вервейко и др. [6]	132	293–423	10,0–600,0
Бромбензол				
PVT-данные				
1931	P.W. Bridgman [10]	22	273–368	0,01–882,0
2008	G. Schilling et al. [11]	190	248–473	30,0

Окончание табл.

Год	Авторы, источник	Число точек	Диапазон исследования	
			T , К	p , МПа
Давление насыщенных паров p_v				
1885	W. Ramsay et al. [15]	44	315–428	
1889	S. Young [12]	31	300–543	
1910	S. Young [13]	24	303–543	
Плотность насыщенной жидкой фазы ρ_l				
1896	W.H. Perkin [18]	20	277–373	
1965	S. Mallikarjun et al. [20]	10	233–323	
2007	P. Goralski et al. [19]	6	288–338	
2008	G. Schilling et al. [11]	9	248–413	
Изобарная теплоемкость c_p				
1975	J.F. Masi et al. [24]	31	243–300	0,1
2007	P. Goralski et al. [19]	35	283–353	0,1
Скорость звука w				
1972	А.В. Корабельников и др. [26]	35	273–623	Насыщ.
2005	Ю.А. Неручев и др. [27]	29	243–433	Насыщ.
Йодбензол PVT-данные				
1991	В.Н. Вервейко и др. [6]	120	293–423	10,0–600,0
Давление насыщенных паров p_v				
1889	S. Young [12]	62	302–543	
1910	S. Young [13]	24	303–543	
Плотность насыщенной жидкой фазы ρ_l				
1965	S. Mallikarjun et al. [20]	9	233–323	
1991	В.Н. Вервейко и др. [6]	7	293–423	
Изобарная теплоемкость c_p				
1937	D.R. Stull [25]	8	250–308	0,1
Скорость звука w				
1949	R.T. Lagemann et al. [29]	8	273–323	Насыщ.
2005	Ю.А. Неручев и др. [27]	22	243–463	Насыщ.

Выполненный анализ показал, что имеются достаточно надежные и широкодиапазонные данные о термодинамических свойствах фтор- и хлорбензола, на базе которых могут быть раз-

работаны фундаментальные уравнения состояния.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 13-08-00421-а.

Список литературы

- Sun L. Universal equation of state for engineering application: algorithm and application / L. Sun, J.E. Ely // Fluid Phase Equilibria. – 2004. – V. 222–223. – P. 107–118.
- Абдуллаев Ф.Г. P-V-T зависимость фторбензола / Ф.Г. Абдуллаев, И.А. Джабиев // Журнал физической химии. – 1985. – Т. 59. – С. 305–307.
- Абдуллаев Ф.Г. Плотность фторбензола в жидкой фазе / Ф.Г. Абдуллаев, Т.С. Ахундов, И.А. Джабиев // Известия высших учебных заведений. – 1989. – № 4. – С. 47–50. – (Нефть и газ).
- Абдуллаев Ф.Г. Экспериментальное исследование зависимости давление-объем-температура и уравнение состояния хлорбензола / Ф.Г. Абдуллаев, И.А. Джабиев // Известия высших учебных заведений. – 1984. – № 27. – № 8. – С. 58–63. – (Нефть и газ).
- Гусейнов К.Д. Экспериментальное определение теплопроводности и P-V-T зависимости жидких хлор- и изопропилбензола / К.Д. Гусейнов, Б.М. Мирзоев // Известия высших учебных заведений. – 1975. – № 18. – № 12. – С. 57–60. – (Нефть и газ).
- Вервейко В.Н. Акустические и PVT свойства бензола и толуола в широком диапазоне температур и давлений (до 600 МПа) / В.Н. Вервейко, Г.А. Мельников, Я.Ф. Мелихов // Теплофизические свойства веществ и материалов – Ультразвук и термодинамические свойства вещества. – 1991. – Т. 30. – С. 5–16.
- Douslin D.R. The Pressure-Volume-Temperature Properties of Fluorobenzene / D.R. Douslin, R.T. Moore, J.P. Dawson, G. Waddington // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – Vol. 80, № 9. – P. 2031–2038.

8. Kaussmann B. Second virial coefficient and viscosity coefficient of fluorobenzene vapor and their calculation from Lennard-Jones-(m-n) equations for the intermolecular potential / B. Kaussmann, R. Matzky, G. Opel, E. Vogel // *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*. – 1977. – Vol. 258. – P. 730–742.
9. Easteal A. J. PVT Property Measurements for Liquid Chlorobenzene and 1,2-Dichlorobenzene from (278 to 338) K and (0.1 to 300) MPa / A.J. Easteal, P.J. Back, L.A. Woolf // *J. Chem. Eng. Data*. – 1997. – Vol. 42. – P. 1261–1265.
10. Bridgman P.W. The Volume of Eighteen Liquids as a Function of Pressure and Temperature / P.W. Bridgman // *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* – 1931. – Vol. 66. – P. 185–233.
11. Schilling G. Measurement and correlation of the (P, V, T) relation of liquid n-heptane, n-nonane, 2,4-dichlorotoluene and bromobenzene in the temperature range from (233.15 to 473.15) K at pressures up to 30 MPa for use as density reference liquids / G. Schilling, R. Kleinrahm, W. Wagner // *J. Chem. Thermodyn.* – 2008. – Vol. 40. – P. 1095–1105.
12. 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 / S. Young // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1889. – Vol. 55. – P. 486–521.
13. Young S. The vapour-pressures, specific volumes, heats of vaporisation, and critical constants of thirty pure substances / S. Young // *Sci. Proc. R. Dublin Soc.* – 1910. – Vol. 12, № 31. – P. 374–443.
14. Scott D.W. Fluorobenzene: thermodynamic properties in the solid, liquid and vapor states; a revised vibrational assignment / D.W. Scott, J.P. McCullough, W.D. Good et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – Vol. 78. – P. 5457–5463.
15. Ramsay W. A method for obtaining constant temperature / W. Ramsay, S. Young // *J. Chem. Soc.* – 1885. – Vol. 47. – P. 640.
16. Brown I. Liquid-vapour equilibria. III. The systems benzene-n-heptane, n-hexane-chlorobenzene, and cyclohexane-nitrobenzene / I. Brown // *Aust. J. Sci. Res.* – 1952. – Vol. A5. – P. 530–540.
17. Dejoz A. Phase equilibria and variation of the azeotropic composition with pressure for binary mixtures of 1-propanol+chlorobenzene and 1-butanol+chlorobenzene / A. Dejoz, V. Gonzalez-Alfaro, F.J. Llopis, M. I. Vazquez // *Fluid Phase Equilib.* – 1998. – Vol. 145. – P. 287–299.
18. Perkin W.H. LXIX. On Magnetic Rotatory Power, Especially of Aromatic Compounds / W.H. Perkin // *J. Chem. Soc.* – 1896. – Vol. 69. – P. 1025–1257.
19. Goralski P. Heat Capacities and Densities of Some Liquid Chloro-, Bromo- and Bromochloro-Substituted Benzenes / P. Goralski, H. Piekarski // *J. Chem. Eng. Data*. – 2007. – Vol. 52. – P. 655–659.
20. Mallikarjun S. Temperature dependence of viscosity and dielectric relaxation time in simple polar liquids / S. Mallikarjun, N.E. Hill // *Trans. Faraday Soc.* – 1965. – Vol. 61. – P. 1389–1398.
21. Ахундов Т.С. Изобарная теплоемкость жидкого фторбензола при 293.15–633.15 К и до 15.0 МПа / Т.С. Ахундов, Ф.Г. Абдуллаев, А.А. Гусейнов // *Известия высших учебных заведений. – 1986. – № 29. – С. 78. – (Нефть и газ)*.
22. Ахундов Т.С. Изобарная теплоемкость жидкого хлорбензола при 293.15–633.15 К и давлениях до 15 МПа / Т.С. Ахундов, Ф.Г. Абдуллаев, Р.Т. Ахундов и др. // *Известия высших учебных заведений. – 1986. – № 29. – С. 56. – (Нефть и газ)*.
23. Гусейнов А.А. Изобарная теплоемкость фторбензола и хлорбензола: автореф. дис. ... канд. тех. наук / А.А. Гусейнов. – Баку, 1987. – 24 с.
24. Masi J.F. Some thermodynamic properties of bromobenzene from 0 to 1500 K / J.F. Masi, R.B. Scott // *J. Res. Natl. Bur. Stand. – Sect. A. – Vol. 79, № 5. – P. 619–628.*
25. Stull D.R. A semi-micro calorimeter for measuring heat capacities at low temperatures / D.R. Stull // *J. Am. Chem. Soc.* – 1937. – Vol. 59. – P. 2726–2733.
26. Корабельников А.В. Акустические и термодинамические свойства некоторых монозамещенных бензола / А.В. Корабельников, Н.Ф. Отпущенников, О.П. Иванова // *Курский государственный педагогический институт: сб. тр. – 1972. – Т. 7. – С. 89–106.*
27. Неручев Ю.А. Исследования скорости ультразвука в органических жидкостях на линии насыщения / Ю.А. Неручев, М.Ф. Болотников, В.В. Зотова // *ТВТ. – 2005. – Т. 43. – № 2. – С. 274–316.*
28. Вервейко В.Н. Исследование ароматических углеводородов и их галогенозамещенных методом акустического пьезометра при высоких давлениях / В.Н. Вервейко, Г.А. Мельников // *Ультразвук и термодинамические свойства вещества: сб. ст. – 1991. – Т. 30. – С. 5–16.*
29. Lagemann R.T. Temperature variation of ultrasonic velocity in liquids / R.T. Lagemann, D.R. McMillan, W.E. Woolf // *J. Chem. Phys.* – 1949. – Vol. 17. – № 4. – P. 369–373.