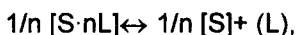


НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТОВ И АММИАКАТОВ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Известно, что термодинамический метод может дать полезную и подчас очень важную информацию о возможности и условиях практического осуществления тех или иных химических процессов, экспериментальное изучение которых может потребовать длительного времени и затраты значительных сил и средств. Однако необходимые для термодинамических расчетов исходные данные ($\Delta_f H^\circ_{298}$, S°_{298} , $C_p^\circ - T$, теплоты фазовых превращений) имеются в соответствующих справочниках подчас не для всех участников реакций. Для приближенного расчета и оценки недостающих величин широко используются методы сравнительного расчета термодинамических свойств [1; 2], которые основаны на подборе эмпирических закономерностей в изменении тех или иных свойств в рядах однотипных соединений или химических реакций. При этом весьма плодотворным часто оказывается принцип, который может быть сформулирован следующим образом [3, с. 32-37]: для однотипных химических реакций с участием газообразных веществ изменения энтропии (ΔS°) и теплоемкости (ΔC_p°) приблизительно постоянны. Давно известно и часто используется, например, правило Трутона – энтропия испарения жидких веществ приблизительно постоянна и для неполярных жидкостей в [4, с. 109] приводится значение 89.12 Дж/моль.К. Этот принцип широко использовался нами ранее при изучении различных химических процессов с участием газообразных галогенидов [5]. В частности, приблизительно постоянна энтропия (ΔS°) и теплоемкость (ΔC_p°) процессов диссоциации димерных молекул галогенидов на мономерные; как и для энтропии, соблюдается приблизительно постоянное ΔC_p° парообразования для однотипных молекул галогенидов.

В работе [3] нами было показано, что при рассмотрении процессов термической диссоциации низших гидратов хлоридов металлов можно использовать приближенные значения энтропии и теплоемкости этих процессов: $\Delta S^\circ_{298} = 146 \pm 5$ Дж/моль.К и $\Delta C_p^\circ_{p298} = -8.3 \pm 2$ Дж/моль.К. Эти величины были получены путем расчетов на основании данных термодинамических таблиц [6] для 18 реакций. К настоящему времени мы обработали практически все имеющиеся в справочнике [6] данные для гидратов, а также аммиакатов самых разнообразных солей металлов, что позволяет сделать более широкие обобщения относительно закономерностей в энтропии и теплоемкости процессов термического разложения этих соединений с отщеплением молекул воды или аммиака. Результаты этих расчетов для реакций типа



где [S] – твердая соль, [S·nL] – соответствующее твердое координационное соединение, (L) – газообразный лиганд (H₂O или NH₃), представлены в табл. 1 (H₂O) и табл. 2 (NH₃).

Таблица 1

**Изменение энтропии и теплоемкости
при дегидратации (на моль H₂O)**

№ п/п	Реакция	ΔS_{298}^0 , Дж/К	$\Delta C_p^0_{298}$, Дж/К
1	$1/2 BaCl_2 \cdot 2H_2O \leftrightarrow 1/2 BaCl_2 + (H_2O)$	148.9 ± 0.4	-6.4 ± 0.3
2	$BaCl_2 \cdot H_2O \leftrightarrow BaCl_2 + (H_2O)$	149.2 ± 2	-
3	$1/2 CaHPO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow 1/2 CaHPO_4 + (H_2O)$	149.7 ± 0.6	-9.9 ± 0.6
4	$2 CaSO_4 \cdot 0.5H_2O \leftrightarrow 2 CaSO_4 + (H_2O)$	139.5 ± 7	-10.8 ± 5
5	$1/2 CaSO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow 1/2 CaSO_4 + (H_2O)$	145.5 ± 1.5	-9.2 ± 1
6	$CaCl_2 \cdot H_2O \leftrightarrow CaCl_2 + (H_2O)$	140.2 ± 9	-
7	$1/2 CaCl_2 \cdot 2H_2O \leftrightarrow 1/2 CaCl_2 + (H_2O)$	142.5 ± 5	-
8	$1/6 CaCl_2 \cdot 6H_2O \leftrightarrow 1/6 CaCl_2 + (H_2O)$	141.5 ± 2	-
9	$1/2 Ca_3P_2O_7 \cdot 2H_2O \leftrightarrow 1/2 Ca_3P_2O_7 + (H_2O)$	144.6 ± 1.5	-
10	$1/4 Ca_3P_2O_7 \cdot 4H_2O \leftrightarrow 1/4 Ca_3P_2O_7 + (H_2O)$	144.6 ± 1	-
11	$1/3 Ca_3H_2(P_2O_7)_{1/2} \cdot 4H_2O \leftrightarrow 1/3 Ca_3H_2(P_2O_7)_{1/2} \cdot H_2O + (H_2O)$	144.6 ± 3	-
12	$CaCO_3 \cdot H_2O \leftrightarrow CaCO_3 + (H_2O)$	149.0 (±)	-
13	$1/6 CaCO_3 \cdot 6H_2O \leftrightarrow 1/6 CaCO_3 + (H_2O)$	148.3 (±)	-
14	$1/6 CaBr_2 \cdot 6H_2O \leftrightarrow 1/6 CaBr_2 + (H_2O)$	142.0 ± 6	-
15	$1/2 Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \leftrightarrow 1/2 Ca(NO_3)_2 + (H_2O)$	149.2 ± 7	-
16	$1/3 Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O \leftrightarrow 1/3 Ca(NO_3)_2 + (H_2O)$	148.5 ± 6	-
17	$1/4 Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O \leftrightarrow 1/4 Ca(NO_3)_2 + (H_2O)$	148.1 ± 5	(-20.3 ± 0.6)
18	$1/3 MgCO_3 \cdot 3H_2O \leftrightarrow 1/3 MgCO_3 + (H_2O)$	145.2 ± 0.3	-
19	$1/5 MgCO_3 \cdot 5H_2O \leftrightarrow 1/5 MgCO_3 + (H_2O)$	145.7 ± 1.5	-3.9 ± 6
20	$MgSO_4 \cdot H_2O \leftrightarrow MgSO_4 + (H_2O)$	153.8 ± 5	-
21	$1/2 MgSO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow 1/2 MgSO_4 + (H_2O)$	148.7 ± 3	-
22	$1/4 MgSO_4 \cdot 4H_2O \leftrightarrow 1/4 MgSO_4 + (H_2O)$	146.7 ± 2	-
23	$1/5 MgSO_4 \cdot 5H_2O \leftrightarrow 1/5 MgSO_4 + (H_2O)$	146.3 ± 1	-8.3 ± 0.2
24	$1/6 MgSO_4 \cdot 6H_2O \leftrightarrow 1/6 MgSO_4 + (H_2O)$	146.0 ± 0.3	-5.8 ± 0.3
25	$1/7 MgSO_4 \cdot 7H_2O \leftrightarrow 1/7 MgSO_4 + (H_2O)$	145.6 ± 1	-10.4 ± 1
26	$MgCl_2 \cdot H_2O \leftrightarrow MgCl_2 + (H_2O)$	141.0 ± 3	-10.3 ± 0.5
27	$1/2 MgCl_2 \cdot 2H_2O \leftrightarrow 1/2 MgCl_2 + (H_2O)$	143.5 ± 1.5	-9.0 ± 0.3
28	$1/4 MgCl_2 \cdot 4H_2O \leftrightarrow 1/4 MgCl_2 + (H_2O)$	145.1 ± 1	-7.1 ± 0.2
29	$1/6 MgCl_2 \cdot 6H_2O \leftrightarrow 1/6 MgCl_2 + (H_2O)$	142.6 ± 1	-
30	$1/3 MgSO_3 \cdot 3H_2O \leftrightarrow 1/3 MgSO_3 + (H_2O)$	144.9 ± 6	-
31	$1/6 MgSO_3 \cdot 6H_2O \leftrightarrow 1/6 MgSO_3 + (H_2O)$	144.5 ± 4	-
32	$1/2 Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \leftrightarrow 1/2 Mg(NO_3)_2 + (H_2O)$	145.2 ± 5	-
33	$1/6 Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \leftrightarrow 1/6 Mg(NO_3)_2 + (H_2O)$	144.9 ± 5	-
34	$BeSO_4 \cdot H_2O \leftrightarrow BeSO_4 + (H_2O)$	146.5 ± 3	(-0.2 ± 0.5)
35	$1/2 BeSO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow 1/2 BeSO_4 + (H_2O)$	146.1 ± 0.5	-
36	$1/3 BeSO_4 \cdot 3H_2O \leftrightarrow 1/3 BeSO_4 + (H_2O)$	149.2 ± 3	(0.9 ± 0.3)
37	$1/4 BeSO_4 \cdot 4H_2O \leftrightarrow 1/4 BeSO_4 + (H_2O)$	149.9 ± 0.3	-
38	$SrCl_2 \cdot H_2O \leftrightarrow SrCl_2 + (H_2O)$	144.6 ± 8	-

Продолжение таблицы 1

№ п/п	Реакция	ΔS_{298}° , Дж/К	$\Delta C_p^{\circ}_{298}$, Дж/К
39	$1/2 \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{SrCl}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	145.8 ± 6	-
40	$1/6 \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{SrCl}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	142.3 ± 5	-
41	$1/4 \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/4 \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + (\text{H}_2\text{O})$	146.3 ± 6	-
42	$\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnCl}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	146.7 ± 4	-
43	$1/2 \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{MnCl}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	146.8 ± 4	-
44	$1/4 \text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/4 \text{MnCl}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	140.4 ± 1.5	-
45	$1/4 \text{MnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/4 \text{MnF}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	146.9 ± 4	-
46	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	145.7 (±)	-
47	$1/5 \text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/5 \text{MnSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	137.1 (±)	-
48	$1/2 \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{H}_2\text{O})$	142.2 (±)	-
49	$\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CdSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	157.7 ± 0.2	-1.4 ± 0.2
50	$3/8 \text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3/8 \text{CdSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	148.7 ± 0.1	-9.0 ± 0.1
51	$1/2 \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{NiCl}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	140.0 (±)	-
52	$1/6 \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{NiCl}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	146.7 ± 1.5	-15.2 ± 1.5
53	$1/6 \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{NiSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	150.2 ± 0.3	-4.8 ± 0.2
54	$1/7 \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/7 \text{NiSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	149.4 ± 0.3	-4.5 ± 0.2
55	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ZnSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	153.7 (±)	(-20.9 ± 4)
56	$1/2 \text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{ZnSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	147.7 ± 3	-11.4 ± 2
57	$1/6 \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{ZnSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	147.8 ± 0.3	-9.1 ± 0.2
58	$1/7 \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/7 \text{ZnSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	149.0 ± 0.2	-6.7 ± 0.2
59	$1/4 \text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/4 \text{ZnF}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	151.0 (±)	-
60	$1/2 \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{H}_2\text{O})$	(110.6 (±))	-
61	$1/4 \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/4 \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{H}_2\text{O})$	137.6 (±)	-
62	$1/2 \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{CuCl}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	147.5 (±)	-
63	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	148.1 (±)	(1.5 ± 2.5)
64	$1/3 \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/3 \text{CuSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	152.6 (±)	-1.8 ± 1
65	$1/5 \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/5 \text{CuSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	150.5 (±)	-2.8 ± 0.5
66	$1/4 \text{AgF} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/4 \text{AgF} + (\text{H}_2\text{O})$	143.7 (±)	-
67	$1/2 \text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{AgF} + (\text{H}_2\text{O})$	146.6 (±)	-
68	$1/4 \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/4 \text{FeCl}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	156.8 (±)	-
69	$1/2 \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{FeCl}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	(165.1 (±))	-
70	$1/7 \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/7 \text{FeSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	145.6 ± 0.3	-8.4 ± 0.2
71	$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CoCl}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	(129.5 (±))	-
72	$1/2 \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{CoCl}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	141.5 (±)	-
73	$1/6 \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{CoCl}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	149.3 ± 0.7	-8.5 ± 0.7
74	$1/6 \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{CoSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	147.0 ± 0.3	-8.1 ± 0.2
75	$1/7 \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/7 \text{CoSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	147.5 ± 0.3	-7.4 ± 0.2
76	$1/2 \text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{CrCl}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	149.5 (±)	-
77	$1/3 \text{CrCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/3 \text{CrCl}_2 + (\text{H}_2\text{O})$	149.4 (±)	-
78	$1/4 \text{CrSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/4 \text{CrSO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	149.4 (±)	-
79	$1/18 \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/18 \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{H}_2\text{O})$	147.3 ± 2	-2.6 ± 1
80	$1/6 \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{AlCl}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	153.9 ± 0.5	-0.6 ± 0.4
81	$1/6 \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{H}_2\text{O})$	150.4 ± 1	-5.3 ± 0.4
82	$1/12 \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/12 \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 + (\text{H}_2\text{O})$	149.6 ± 0.2	-4.3 ± 0.1
83	$1/2 \text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{AlPO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	(166.8 ± 0.5)	-2.8 ± 0.5

Продолжение таблицы 1

№ п/п	Реакция	ΔS°_{298} , Дж/К	ΔCr°_{298} , Дж/К
84	$1/7 \text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/7 \text{LaCl}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	142.3 ± 1	- 13.7 ± 1
85	$1/7 \text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/7 \text{CeCl}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	139.1 ± 3	-
86	$1/7 \text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/7 \text{PrCl}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	144.1 (±)	- 12.1 ± 1
87	$1/6 \text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{NdCl}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	144.8 ± 1	- 10.0 ± 0.7
88	$1/6 \text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{SmCl}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	139.1 ± 3	-
89	$1/6 \text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{EuCl}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	143.0 ± 3	-
90	$1/6 \text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{GdCl}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	143.1 ± 2	- 9.0 ± 0.4
91	$1/6 \text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{TbCl}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	145.1 ± 2	- 9.0 ± 0.4
92	$1/6 \text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{DyCl}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	146.6 ± 3	- 7.7 ± 1
93	$1/6 \text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{HoCl}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	147.8 ± 3	- 8.6 ± 0.3
94	$1/6 \text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{ErCl}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	147.1 ± 3	-
95	$1/6 \text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{TmCl}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	147.1 ± 3	-
96	$1/6 \text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{YbCl}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	144.0 ± 3	-
97	$1/6 \text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{LuCl}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	150.0 ± 2	-
98	$2 \text{CeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{CeF}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	147.1 ± 4	-
99	$1/5 \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/5 \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{H}_2\text{O})$	-	(- 21.3 ± 2)
100	$1/9 \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/9 \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{H}_2\text{O})$	-	- 5.9 ± 1
101	$1/8 \text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/8 \text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{H}_2\text{O})$	-	- 6.3 ± 1
102	$1/3 \text{UO}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/3 \text{UO}_2 \cdot \text{SO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	146.0 ± 5	-
103	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{H}_2\text{O})$	147.9 ± 27	-
104	$1/4 \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/4 \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{H}_2\text{O})$	144.4 ± 4	-
105	$1/6 \text{PuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{PuCl}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	147.0 ± 3	-
106	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{LiOH} + (\text{H}_2\text{O})$	(160.1 ± 0.4)	(- 3.7 ± 0.4)
107	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{LiCl} + (\text{H}_2\text{O})$	156.0 ± 8	- 5.9 ± 4
108	$1/3 \text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/3 \text{LiClO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	148.3 (±)	- 3.0 ± 5
109	$\text{LiClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{LiClO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	153.4 ± 8	(4.4 ± 8)
110	$\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{LiBr} + (\text{H}_2\text{O})$	150.2 ± 0.6	- 8.3 ± 0.6
111	$1/2 \text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{LiBr} + (\text{H}_2\text{O})$	150.5 (±)	- 2.1 ± 4
112	$\text{LiI} \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{LiI} + (\text{H}_2\text{O})$	-	- 9.1 ± 2.5
113	$1/2 \text{LiI} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{LiI} + (\text{H}_2\text{O})$	-	- 7.6 ± 1
114	$1/3 \text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/3 \text{LiI} + (\text{H}_2\text{O})$	-	- 7.0 ± 1
115	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{SO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	156.3 ± 1	(0.0 ± 1)
116	$1/3 \text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/3 \text{LiNO}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	141.9 ± 10	- 4.0 ± 1
117	$1/10 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/10 \text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	144.5 ± 0.5	- 8.5 ± 0.1
118	$1/6 \text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/6 \text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} + (\text{H}_2\text{O})$	147.8 ± 1	- 8.5 ± 1
119	$1/2 \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{Na}_2\text{HPO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	153.4 ± 1	- 4.4 ± 1
120	$1/7 \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/7 \text{Na}_2\text{HPO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	148.2 ± 0.4	- 9.7 ± 0.4
121	$1/12 \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/12 \text{Na}_2\text{HPO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	148.2 ± 0.3	- 8.2 ± 0.3
122	$1/4 \text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/4 \text{Na}_2\text{CrO}_4 + (\text{H}_2\text{O})$	142.9 (±)	-
123	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	155.5 ± 1.5	(0.3 ± 1)
124	$1/10 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/10 \text{Na}_2\text{CO}_3 + (\text{H}_2\text{O})$	145.8 ± 0.3	- 10.2 ± 0.2
125	$1/3 \text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/3 \text{NaCH}_3\text{COO} + (\text{H}_2\text{O})$	142.9 (±)	-
126	$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KOH} + (\text{H}_2\text{O})$	(150.4 ± 5)	(2.3 ± 5)
127	$1/2 \text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2 \text{KF} + (\text{H}_2\text{O})$	144.5 (±)	-
128	$1/12 \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/12 \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + (\text{H}_2\text{O})$	148.5 ± 1	- 4.6 ± 0.3

Окончание таблицы 1

№ п/п	Реакция	ΔS_{298}° , Дж/К	$\Delta C_p^{\circ}_{298}$, Дж/К
129	$1/3 K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O \leftrightarrow 1/3 K_4Fe(CN)_6 + (H_2O)$	(130.8 ± 1)	$- 16.5 \pm 1$
130	$NaOH \cdot H_2O \leftrightarrow NaOH + (H_2O)$	(153.7 ± 0.6)	(3.0 ± 0.5)
131	$1/2 RaCl_2 \cdot 2H_2O \leftrightarrow 1/2 RaCl_2 + (H_2O)$	149.0 ± 9	–
132	$2 K_2CO_3 \cdot 0.5H_2O \leftrightarrow 2 K_2CO_3 + (H_2O)$	(156.7 ± 9)	(3 ± 9)
133	$CsF \cdot H_2O \leftrightarrow CsF + (H_2O)$	147.8 ± 8	(1.0 ± 8)
134	$2 NaCN \cdot 0.5H_2O \leftrightarrow 2 NaCN + (H_2O)$	148.1 ± 3	$- 3.0 \pm 16$
135	$1/2 NaBr \cdot 2H_2O \leftrightarrow 1/2 NaBr + (H_2O)$	144.5 ± 6	(18.5 ± 2)
136	$1/2 NaJ \cdot 2H_2O \leftrightarrow 1/2 NaJ + (H_2O)$	$151.0 (\pm)$	–

В отношении приведенных в табл. 1 данных необходимо сделать следующие пояснения. Для реакции 4 представлены средние величины для α - и β -модификаций. Величины, для которых погрешность неизвестна, отмечены знаком (\pm). Погрешность остальных величин, по-видимому, не включает возможные систематические ошибки за счет неточности состава изучаемых соединений. Дело в том, что синтез таких координационных соединений, в особенности промежуточных форм, связан с особыми трудностями, так как они часто являются термодинамически устойчивыми лишь в узкой области температур или парциальных давлений лиганда. Поэтому реальная точность термодинамических величин может быть значительно ниже, чем это следует из данных [6]. Результаты, полученные из измерений химического равновесия, также часто содержат значительные и трудно учитываемые погрешности, например, за счет малой скорости установления равновесия или за счет протекания побочных процессов, например, гидролиза. Некоторые примеры явных и грубых ошибок в некоторых термодинамических величинах, приведенных в справочнике [6], обсуждаются в связи с данными табл. 2.

Представленные в табл. 1 результаты по энтропии для 130 реакций были обработаны методом наименьших квадратов, при этом было получено среднее значение ΔS_{298}° , равное 146.8 Дж/моль.К; стандартное отклонение составило ± 6.1 Дж/моль.К, а доверительный интервал (0.95) ± 1.1 Дж/моль.К. В результате на основании критерия 3σ были отброшены четыре результата – для реакций 60, 69, 71 и 83.

Обращает на себя внимание систематическое отклонение от среднего значения величин для моногидратов LiOH, NaOH и KOH – строго говоря, они и не входят в число рассматриваемых соединений (солей). Можно думать, что здесь проявляются какие-то особенности химической связи молекул воды в этих координационных соединениях (водородная связь). Поэтому при дальнейших расчетах эти данные не учитывались. Были также исключены из рассмотрения еще 2 величины – для реакций 129 и 132, все эти данные в табл. 1 заключены в скобки.

Были получены следующие окончательные результаты обработки данных табл. 1 для 121 реакции: $\Delta S_{298}^{\circ} = 146.8$ Дж/моль.К, то есть среднее значение осталось прежним; стандартное отклонение равно ± 3.9 Дж/моль.К, а доверительный интервал (0.95) равен ± 0.8 Дж/моль.К. Из числа рассмотренных реакций 41 включает в себя хлориды металлов, 5 – бромиды и иодиды, 7 – фториды, 36 – сульфаты, 11 – нитраты, 8 – фосфаты, 7 – карбонаты и 6 – другие соли. При этом гидраты имеют самый разнообразный состав – от 0.5 моля до 18 молей воды на моль соли. Для всех этих солей энтропия дегидратации ΔS_{298}° оказывается самым удивительным образом почти постоянной. При современном уровне точности термодинамических данных она представляется не зависящей ни от характера катиона (про-

стой или оксо-ион, одно-, двух- или трехзарядный), ни от характера аниона (одноатомный или кислородсодержащий, кислый или комплексный).

Учитывая сказанное выше относительно возможной неточности имеющихся термодинамических данных, можно думать, что отличие экспериментальной величины ΔS°_{298} процесса дегидратации от среднего значения 146.8 Дж/моль.К более, чем на 5 Дж/моль.К, может рассматриваться как указание на возможное наличие каких-то неучтенных погрешностей измерений и на необходимость дополнительной проверки этих результатов.

Данных по теплоемкости гидратов еще меньше, чем по энтропии, а точность многих из них, по-видимому, еще ниже, чем для энтропии. Эти данные для 71 реакции (табл. 1) были обработаны методом наименьших квадратов и было получено среднее значение ΔCr°_{298} , равное -6.2 Дж/моль.К; стандартное отклонение равно ± 6.1 Дж/моль.К, а доверительный интервал (0.95) равен ± 1.5 Дж/моль.К. Как и в случае энтропии, при дальнейшей обработке этих данных были исключены из рассмотрения некоторые величины, которые заключены в скобки. Были получены следующие окончательные результаты для 56 реакций: $\Delta Cr^{\circ}_{298} = -7.3$ Дж/моль.К, стандартное отклонение равно ± 3.4 Дж/моль.К, а доверительный интервал (0.95) равен ± 0.9 Дж/моль.К.

Поскольку данных по теплоемкости гидратов мало, полученная величина ΔCr°_{298} может использоваться при обработке тензиметрических данных по термической диссоциации гидратов, так как ΔCr° обычно зависит от температуры гораздо меньше, чем сами теплоемкости. Такое приближение оказывается значительно более точным, чем принятие $\Delta Cr^{\circ} = 0$, как это часто приходится делать из-за отсутствия сведений по теплоемкости.

Данных по энтропии и теплоемкости аммиакатов солей металлов крайне мало, все они практически ограничиваются несколькими хлоридами и представлены в табл. 2. В отношении этих данных необходимо сделать следующие пояснения.

Таблица 2

Изменение энтропии и теплоемкости при отщеплении аммиака
(на моль NH_3)

№ п/п	Реакция	ΔS°_{298} , Дж/К	ΔCr°_{298} , Дж/К
1	$0.5 \text{ Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \leftrightarrow 0.5 \text{ цис-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + (\text{NH}_3)$	149.6 ± 3	-5.6 ± 1
2	$0.5 \text{ Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \leftrightarrow 0.5 \text{ транс-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + (\text{NH}_3)$	151.5 ± 3	-6.7 ± 1
3	$0.5 \text{ цис-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 \leftrightarrow 0.5 \text{ PtCl}_2 + (\text{NH}_3)$	142.8 ± 1	-6.2 ± 1
4	$0.5 \text{ транс-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 \leftrightarrow 0.5 \text{ PtCl}_2 + (\text{NH}_3)$	140.9 ± 1	-5.1 ± 1
5	$0.25 \text{ Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \leftrightarrow 0.25 \text{ PtCl}_2 + (\text{NH}_3)$	146.1 ± 1	-5.9 ± 1
6	$1/6 \text{ ZnCl}_2 \cdot 6 \text{ NH}_3 \leftrightarrow 1/6 \text{ ZnCl}_2 + (\text{NH}_3)$	$147.0 (\pm)$	—

Величины изменения энтропии в реакциях 3 – 5, рассчитанные по данным справочника [6], сильно отличаются от приведенных в табл. 2, они равны, соответственно, 202, 200 и 176 Дж/моль.К. Это связано с тем, что приведенная в [6] величина $S^{\circ}_{298} [\text{PtCl}_2]$, равная 52.490 кал/моль.К (219.6 Дж/моль.К), явно сильно завышена. В работе [7] были экспериментально определены стандартная энтропия и теплоемкость PtCl_2 , равные, соответственно, 24.11 кал/моль.К ($100.9 \pm \pm 0.3$ Дж/моль.К) и 16.95 кал/моль.К (79.9 Дж/моль.К). Полученная в этой работе величина $S^{\circ}_{298} [\text{PtCl}_2]$ отличается от табличной более, чем вдвое, она и использована нами при расчетах ΔS°_{298} реакций 3 – 5 в табл. 2. Несмотря на то, что результаты работы [7] опубликованы еще в 1977 году, даже в последнем издании справочника [4] приводится устаревшая величина энтропии PtCl_2 .

В справочнике [6] приведена также величина S_{298}^0 [$\text{CdCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$] = 65.817 кал/моль.К (275.4 Дж/моль.К), однако использовать ее мы не смогли, так как она явно сильно занижена – более, чем на 100 Дж/моль.К. Это следует, например, из сравнения этой величины с энтропией аналогичного соединения цинка: S_{298}^0 [$\text{ZnCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$] = 92.241 кал/моль.К (385.9 Дж/моль.К). Одно из следствий Периодического закона применительно к термодинамике подобных соединений состоит в том, что энтропия однотипного соединения кадмия должна быть несколько выше, чем цинка.

Приведенные в справочнике [6] величины S_{298}^0 нескольких аммиакатов CeCl_3 мы также не могли использовать, поскольку они явно ошибочны. Например, S_{298}^0 [$\text{CeCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$] = -34.945 кал/моль.К, а S_{298}^0 [$\text{CeCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$] = -59.937 кал/моль.К – тогда как энтропия твердых кристаллических веществ не может быть отрицательной, так сказать, по определению. Не смогли мы также использовать и некоторые, имеющиеся в [6] данные для аммиакатов трихлорида кобальта.

Полученные в результате статистической обработки данных табл. 2 величины ΔS_{298}^0 = 146.3 Дж/моль.К (стандартное отклонение ± 4.0 Дж/моль.К) и $\Delta C_p^0_{298}$ = -5.9 Дж/моль.К (стандартное отклонение ± 0.6 Дж/моль.К) удивительным образом практически совпадают с приведенными выше величинами для гидратов солей металлов. Причины такого совпадения, как и наблюдающегося постоянства ΔS_{298}^0 и $\Delta C_p^0_{298}$, пока что не ясны. Однако очевидно, что полученные закономерности могут быть эффективно использованы в качестве критерия надежности экспериментальных термодинамических результатов для гидратов и аммиакатов, а также при обработке дериватографических или тензиметрических данных ограниченной точности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Карапетьяни М.Х.** Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. – М.: Наука, 1965. – 404 с.
2. **Киреев В.А.** Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975. – 536 с.
3. **Поляченко О.Г., Поляченко Л.Д., Дудкина Е.Н.** Хлориды металлов как осушители газов и проблема устойчивости их низших гидратов // Веснік МДУ імя А. А. Куляшова. – 1999. – № 4.
4. Краткий справочник физико-химических величин. – 9-е изд. / Под ред. **А. А. Равделя, А.М. Пономаревой.** – СПб: Специальная Литература, 1999. – 232 с.
5. **Поляченко О.Г.** "Некоторые вопросы энергетики и устойчивости парообразных галогенидов". Дисс. ... докт. хим. наук. – Л., 1972.
6. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / Отв. ред. **В.П. Глушко.** – М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1965 – 1982. – Вып. 1-10.
7. **Суховой К.С., Засорина З.И., Пауков И.Е.** Теплоемкость, энтропия и энтальпия дихлорида платины в интервале температур 11 – 300 К. Деп. в ВИНТИ, № 470 – 77. Деп. – М., 1977.

SUMMARY

The values of entropy and heat capacity change in the processes of thermal decomposition of metal salt hydrates and amines, producing gaseous water or ammonia, are calculated. It is found that these values of ΔS_{298}^0 and $\Delta C_p^0_{298}$ are wonderfully constant for complexes of very different composition. The derived mean values (for hydrates 146.8 ± 3.9 J/mole.K and -7.3 ± 3.4 J/mole.K, accordingly) may be used for treating the experimental results and as a criterion of their reliability.