Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Фрицький І.О., Голеня І.О.

Методичні вказівки до практичних занять з магнетохімії для студентів хімічного факультету

Київ-2021

Фрицький І.О., Голеня І.О. Методичні вказівки до практичних занять з магнетохімії для студентів хімічного факультету. – К., 2021. – 10 с.

Методичне видання підготовлене згідно програми спеціального курсу «Магнетохімія» для студентів спеціалізацій «неорганічна хімія» та «фізична хімія». В ньому представлені практичні роботи з цього спецільного курсу.

Методичне видання розраховано для студентів та аспіртантів хімічних та хіміко-технологічних навічальних закладів.

© Фрицький І.О., Голеня І.О., 2021.

ЗМІСТ

Практична робота № 1	4
Практична робота № 2	5
Практична робота № 3	6
Практична робота № 4	8
Додаток	10

Практична робота № 1

Розрахувати діамагнітну сприйнятливість речовини з використанням адитивної схеми Паскаля (див. Додаток).

Приклад. Розрахунок молярної діамагнітної сприйнятливості комплексу нікелю(II) з 2,9-дихлорофенантроліном (**L**) [Ni**L**$_2$](ClO$_4$)$_2$.

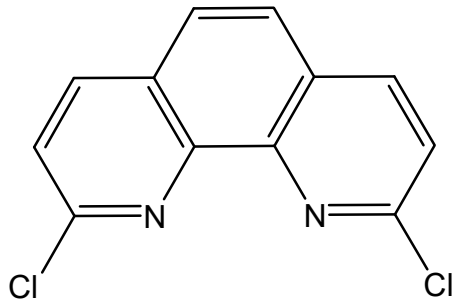

Рис. 6.42. Ліганд 2,9-дихлорофенантролін

Користуючись константами Паскаля (Додаток 5), розрахуємо діамагнітну сприйнятливість комплексу як суму атомних сприйнятливостей та структурних поправок:

$\chi_M^{dia} = \sum n_A \chi_A + \sum \lambda$,

де n_A – кількість атомів або іонів, χ_A – їх діамагнітна сприйнятливість, $\sum\lambda$ - сума структурних поправок, пов'язаних з присутністю у молекулі кратних зв'язків або зв'язків карбон-галоген.

Спочатку розрахуємо діамагнітну сприйнятливість ліганду. Вона дорівнює:

$\chi_M^{dia}(L)$ = 12×χ_A(C) + 2×χ_A(N(цикл)) + 2×χ_A(Cl) + 12×λ(C(бензол)) + 2×λ(C-Cl) =

[12×(-6.00) + 6×(-2.93) + 2×(-4.61) + 2×(-20.10) + 12×0.24 + 2×3.10]×10^{-6} = -142.32×10^{-6} см^3·моль$^{-1}$.

Далі розраховуємо діамагнітну сприйнятливість комплексу як суму сприйнятливостей йону металу, лігандів та аніонів, що його складають:

χ_M^{dia} = χ_A(Ni^{2+}) + 2× $\chi_M^{dia}(L)$ + $\chi_M^{dia}(ClO_4^-)$ = -12.00 + (2×(-142.32)) + (2×(-32.00)) =

-218.32×10^{-6} см^3·моль$^{-1}$.

Практична робота № 2

Розрахувати магнітний момент координаційної сполуки, виходячи з результатів вимірювання вагової сприйнятливості при T = 300 K. Врахувати діамагнітну сприйнятливість з використанням адитивної схеми (константи Паскаля). Порівняти одержану величину з чисто спіновим значенням очікуваного магнітного моменту, у разі відхилення експериментального значення від очікуваного проаналізувати можливі причини розбіжності.

Практична робота № 3

Дослідження температурної залежності магнітної сприйнятливості для парамагнетиків, що підпорядковуються законам Кюрі або Кюрі-Вейса

Хід роботи.

Студент отримує ASCII файл з результатами вимірювання магнітної сприйнятливості парамагнітної речовини в температурному діапазоні 2 – 300 К. Файл містить дві колонки – дані вимірювання температур та магнетизації зразка при відповідній температурі. Крім того, дається інформація про склад (формулу) зразка, а також масу наважки зразка.

При виконання роботи необхідно:

1. Перевести вихідний файл у програму “Origin”, “Excel”, “MATHCAD”або будь-яку іншу програму для проведення чисельних розрахунків і побудови графіків.
2. Створити третю колонку, в якій розрахувати значення молярної магнітної сприйнятливості для кожної дослідженої температури (для цього треба розрахувати молекулярну масу дослідженої речовини).
3. Створити четверту колонку, в якій розрахувати кореговане значення молярної парамагнітної сприйнятливості (χ_M), віднявши від молярної магнітної сприйнятливості розраховане значення молярної діамагнітної сприйнятливості. Побудувати графік залежності молярної парамагнітної сприйнятливості від температури.
4. Створити п’яту колонку, в якій розрахувати значення добутку молярної парамагнітної сприйнятливості на температуру ($\chi_M T$). Побудувати графік залежності добутку молярної парамагнітної сприйнятливості на температуру від температури.
5. Створити шосту колонку, в якій розрахувати значення ефективного магнітного моменту. Побудувати графік залежності магнітного моменту від температури.

6. Створити сьому колонку, в якій розрахувати значення оберненої молярної парамагнітної сприйнятливості (χ_M^{-1}). Побудувати графік залежності оберненої молярної парамагнітної сприйнятливості від температури.
7. Проаналізувати чотири побудовані залежності і зробити висновок, чи підпорядкуються досліджені речовини законам Кюрі або Кюрі-Вейса і на якому температурному інтервалі.
8. Зробити лінійну апроксимацію графіку залежності оберненої молярної парамагнітної сприйнятливості від температури на ділянці, протягом якої спостерігається підпорядкування законам Кюрі або Кюрі-Вейса. Із знайдених параметрів апроксимації визначити константи Кюрі (C) і Вейса (θ).
9. У випадку, коли $\theta \neq 0$, зробити висновок про наявність феро- або антиферомагнітної взаємодії.
10. На підставі величини магнітного моменту при кімнатній температурі зробити висновок про спіновий стан речовини (*S*).
11. З використанням величин константи Кюрі і спінового стану розрахувати значення спектроскопічного параметра розщеплення Ланде (*g*-фактора).

Практична робота № 4

Дослідження магнетизації насичення та розрахунок кривої магнетизації з використанням функції Брілюена

Хід роботи.

Студент отримує ASCII файл з результатами вимірювання магнетизації парамагнітної речовини при температурі 2 К в діапазоні напруженості магнітного поля 100 – 60000 Ое (тобто 0,1 – 6 Тл). Файл містить дві колонки – дані вимірювання напруженості поля (колонка А) та магнетизації зразка при відповідному значенні напруженості поля (колонка В). Крім того, дається інформація про склад (формулу) зразка, а також масу наважки зразка.

При виконання роботи необхідно:

1. Перевести вихідний файл у програму “Origin”, “Excel”, “MATHCAD”або будь-яку іншу програму для проведення чисельних розрахунків і побудови графіків.
2. Створити третю колонку, в якій розрахувати значення молярної магнетизації для кожної дослідженої напруженості поля (для цього треба розрахувати молекулярну масу дослідженої речовини). Побудувати графік залежності молярної магнетизації від напруженості магнітного поля.
3. Проаналізувати характер отриманого графіку. Встановити, чи підпорядковується він функції Брілюена. Визначити ділянки прямо пропорційної залежності молярної магнетизації від напруженості магнітного поля і насичення. Оцінити величину магнетизації насичення.
4. Створити четверту колонку, в якій розрахувати значення добутку *g*-фактору на спін (g^*S), розділивши значення молярної магнетизації для кожної дослідженої напруженості поля на добуток числа Авогадро на магнетон Бора ($N^*\mu_B$). У системі СГС цей добуток дорівнює 5584,78

ерг·Ое$^{-1}$. Побудувати графік залежності добутку *g*-фактору на спін (*g***S*) від напруженості поля.

5. Створити п’яту колонку, в якій розрахувати значення повного спіну сполуки, розділивши величину добутку *g*-фактору на спін (*g***S*) на величину *g*-фактору, визначену у попередній лабораторні роботі. На ділянці насичення за допомогою екстраполяції на нескінченість визначити величину повного спіну.

Нагадаємо: залежність магнетизації від напруженості магнітного поля для парамагнетиків описується функцією Брілюена *B(J)*

$M = N g\mu_B S \cdot B(J)$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J}\coth\left[\frac{2J+1}{2J}x\right] - \frac{1}{2J}\coth\left[\frac{x}{2J}\right]$$

, де

$$x = \frac{g\mu_B BJ}{k_B T}$$

ДОДАТОК

Константи Паскаля ($\times 10^6$ см^3·моль$^{-1}$) (див. підрозділ 6.5)

Катіони		Аніони	
Li^+	-1.00	F^-	-9.10
Na^+	-6.80	Cl^-	-23.40
K^+	-14.90	Br^-	-34.60
Rb^+	-22.50	I^-	-50.60
Cs^+	-35.00	NO_3^-	-18.90
Hg^{2+}	-40.00	ClO_4^-	-32.00
Co^{3+}	-10.00	CN^-	-13.00
Co^{2+}	-12.00	NCS^-	-31.00
Cu^{2+}	-11.00	OH^-	-12.00
Fe^{3+}	-10.00	SO_4^{2-}	-40.10
Ni^{2+}	-12.00	O^-	-12.00
Cr^{3+}	-11.00	$C_2O_4^{2-}$	-25.00
Атоми			
H	-2.93	As(III)	-20.90
C	-6.00	Sb(III)	-74.00
N(цикл)	-4.61	F	-6.93
N(відкр. ланцюг)	-5.57	Cl	-20.10
O(етери, спирти)	-4.61	Br	-30.60
O(карбоніл)	-1.73	I	-44.60
P	-26.3	S	-15.00
As(V)	-43.0	Se	-23.00
Молекули			
H_2O	-13.00	Ацетилацетон	-52.00
NH_3	-18.00	Піридин	-49.00
C_2H_4	-15.00	Дипіридил	-105.00
Етилендіамін	-46.00	Фенантролін	-128.00
Структурні поправки			
C=C	5.0	N=N	1.80
C=C-C=C	10.0	C=N-R	8.20
C≡C та C≡N	0.80	C-Cl	3.10
C(бензол)	0.24	C-Br	4.10