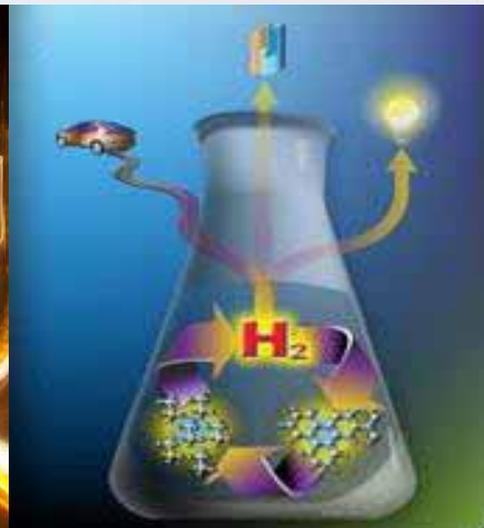
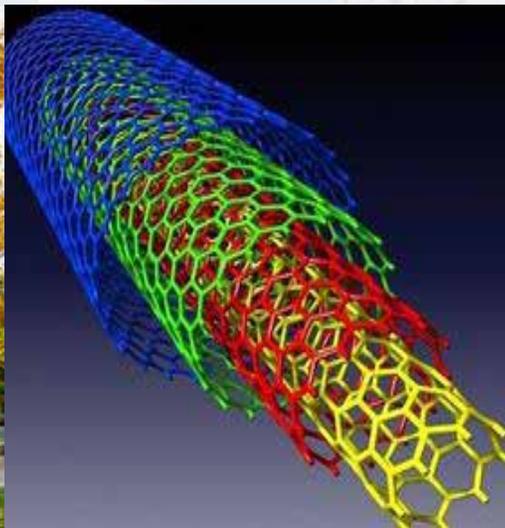




西安电子科技大学
Xidian University



配合物磁化率的测定





一、实验目的

1. 掌握古埃法测定磁化率的原理和方法。
2. 通过测定配合物的磁化率，求算未成对电子数，并判断分子的配键类型。



二、实验原理

1. 磁化率

磁化率表示物质被磁化的程度。物质的磁化可用磁化强度 I 来描述

$$I = \chi H$$

H : 外磁场强度 ;
 I : 磁化强度 ;
 χ : 体积磁化率

磁化率，还可表示为

质量磁化率 χ_m
(ρ : 密度)

$$\chi_m = \frac{\chi}{\rho}$$

摩尔磁化率 χ_M
(M : 摩尔质量)

$$\chi_M = M \cdot \chi_m = \frac{\chi M}{\rho}$$



2. 物质的原子、分子或离子在外磁场作用下的磁化现象

物质本身不呈现磁性（没有成单电子），称**反磁性物质**

$$\text{磁矩 } \mu = 0$$

在外磁场作用下，能感应出诱导磁矩，磁矩的方向与外磁场相反，并随外磁场消失而消失，反磁磁化率 $\chi_{\text{反}} < 0$ 。

物质中有成单电子时，具有永久磁矩，称为**顺磁性物质**，磁矩 $\mu \neq 0$

在外磁场作用下，永久磁矩顺着外磁场方向排列，磁化方向与外磁场相同，表现为**顺磁性**；顺磁磁化率为 $\chi_{\text{顺}}$

物质内部的电子轨道运动产生感应的磁矩，方向与外磁场相反，表现为反磁性，反磁磁化率为 $\chi_{\text{反}}$

此类物质的摩尔磁化率 χ_{M}

$$\chi_{\text{M}} = \chi_{\text{顺}} + \chi_{\text{反}}$$

对于顺磁性物质， $\chi_{\text{M}} > 0$

物质被磁化的强度随外磁场强度的增加而剧烈增加，当外磁场消失后，物质的磁性并不消失，呈现滞后的现象，这种物质称**铁磁性物质**。



3. 摩尔顺磁化率 $\chi_{\text{顺}}$ 和分子磁矩 μ 间的关系

$$\chi_{\text{顺}} = \frac{N_A \mu_0 \mu^2}{3kT}$$

N_A : 阿佛加德罗常数 ; 6.02×10^{23} ;

μ_0 : 真空磁导率 ; $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N} \cdot \text{A}^{-2}$

k : 波尔兹曼常数 ; $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$;

T : 热力学温度。

4. 物质的分子磁矩 μ 与其所含有成单电子数 n 的关系

$$\mu = \mu_B \sqrt{n(n+2)}$$

$$\mu_B = 9.273 \times 10^{-24} \text{ 焦耳/特斯拉} = 9.273 \times 10^{-28} \text{ 焦耳/高斯}$$



5. 磁化率的测定

样品沿轴心方向受到磁力

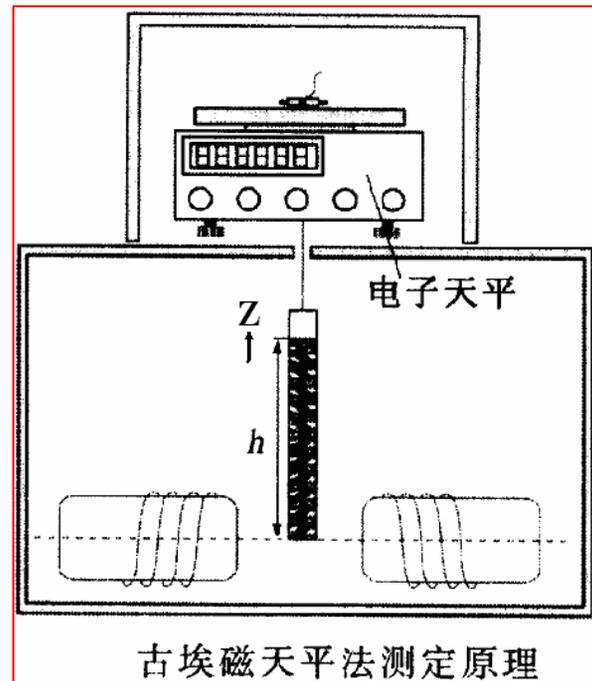
$$F = \int_H^{H_0} \mu_0 (\chi - \chi_{\text{空}}) A H \frac{dH}{dZ} dZ$$

：体积磁化率；
空：空气体积磁化率
A：样品截面积
H：中心磁场强度
 $\frac{dH}{dZ}$ ：磁场梯度

设样品管顶端磁场强度 H_0 0 , 空 0

$$F = \int_H^{H_0} \mu_0 \chi A H dH = \frac{1}{2} \chi H^2 A \mu_0$$

当样品受到磁场作用力时，利用电子天平间接测量 F 值。



顺磁性物质的作用力，指向磁场强度强的方向，向下，称量时质量增加
反磁性物质的作用力，指向磁场强度弱的方向，向上，称量时质量减少

配合物磁化率的测定



设 W_0 为空样品管在有磁场和无磁场时砝码质量(kg)的增量，
 W 为装样品后，在有磁场和无磁场时砝码质量(kg)的增量，则

$$-F = (\Delta W - \Delta W_0)g = \frac{1}{2} \chi H^2 A \mu_0 \quad \text{整理得：} \chi = \frac{2(\Delta W - \Delta W_0)g}{\mu_0 H^2 A}$$

$$\text{摩尔磁化率} \quad \chi_M = \frac{\chi M}{\rho} \quad \rho = \frac{W}{h \cdot A}$$

算出成单电子数 n ，可研究某些原子或离子的电子组态，判断络合物的配键类型。

则有

$$\chi_M = \frac{2(\Delta W - \Delta W_0)ghM}{WH^2 \mu_0} \approx \chi_{\text{顺}}$$

$$\therefore \chi_{\text{顺}} = \frac{N_A \mu_0 \mu^2}{3kT}$$

$$\therefore \mu = \mu_B \sqrt{n(n+2)}$$

h :样品的高度,m ; W :样品的质量,kg ; M :样品的摩尔质量,kg·mol⁻¹; H :磁场强度,A·m⁻¹ g:重力加速度,9.8m·s⁻¹ , N_A : 阿佛加德罗常数,6.022 × 10²³mol⁻¹; T : 热力学温度, K
 k : 波尔兹曼常数,1.38 × 10⁻²³J·K⁻¹; $\mu_B = 9.273 \times 10^{-14}$ 焦耳·特斯拉⁻¹。 μ_0 : 真空磁导率, $4\pi \times 10^{-7}$ N·A⁻²

磁场强度 H 可用已知磁化率的莫尔氏盐标定。莫尔氏盐的摩尔磁化率与热力学温度 T 的关系为：

$$\chi_M = \frac{9500}{T + 1} \times 4\pi \times M \times 10^{-9} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$



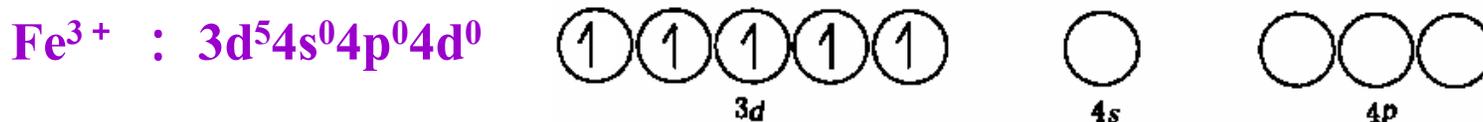
三、实验内容

- 1、用莫尔氏盐标定磁场强度。
- 2、测定 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在有无磁场时质量变化计算摩尔磁化率、未成对电子数 n ，判断配合物分子的配键类型。
- 3、测定未知盐的未成对电子数 n 。

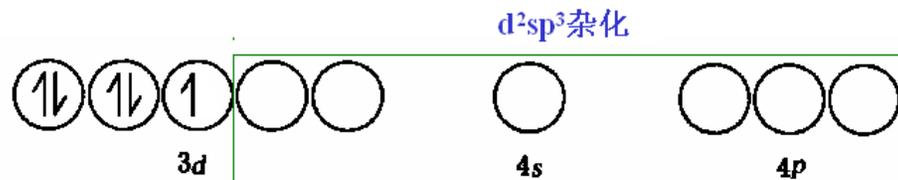
配合物磁化率的测定



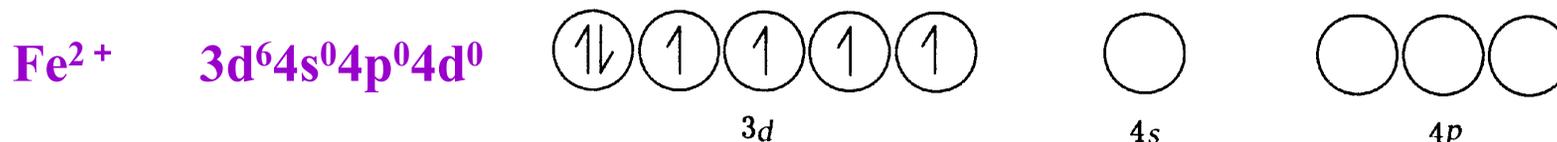
1、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (顺磁性物质)



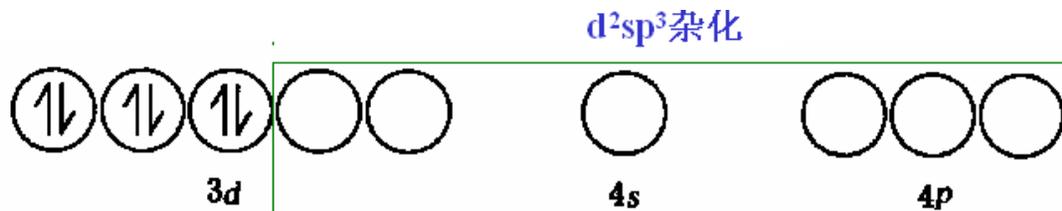
CN^- 作配体 d^2sp^3 杂化 $n = 1$



2、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (反磁性物质)



CN^- 作配体 d^2sp^3 杂化 $n = 0$





四、实验关键与注意事项

1. 所测样品应事先研细。
2. 空样品管需干燥洁净。装样时应使样品均匀填实。
3. 调节“电流调节”旋钮时，要平稳、缓慢，不宜用力过大。
4. 称量时，样品管应正好处于两磁极之间，其底部与磁极中心线齐平。悬挂样品管的悬线勿与任何物件相接触。测量时，必须关上磁极箱外面的玻璃门，以免空气流动产生对称量的影响。
5. 样品倒回试剂瓶时，注意瓶上所贴标志，切忌倒错。
6. 注意分析天平的使用规则。



五、思考题

1. 简述用古埃磁天平法测定磁化率的基本原理。
2. 本实验中为什么样品装填高度要求在15cm左右?
3. 在不同的励磁电流下测定的样品摩尔磁化率是否相同?为什么?实验结果若有不同应如何解释?
4. 从摩尔磁化率如何计算分子内未成对电子数及判断其配键类型?