

NOTA

SI E MAGNETOQUÍMICA

A adopção do «Système International d'Unités», SI, que é uma tendência recente na literatura científica (1 a 3), exige reformulação das expressões usadas em Magnetoquímica (4 a 7). Nesta nota, apresentam-se as novas fórmulas destas últimas e indica-se como se faz a conversão dos valores numéricos das grandezas magnéticas do sistema CGS electromagnético, usado até agora, para o SI, a qual será necessária, de futuro, para comparação de valores. Apresentam-se, também, tabelas de valores numéricos, no SI, de susceptibilidades magnéticas específicas de calibrantes, e das constantes de Pascal para o cálculo da correcção devida ao diamagnetismo da matéria, a fim de facilitar o uso do novo sistema.

A alteração fundamental resulta do facto de a relação entre campo magnético, H , indução magnética, B , e intensidade de magnetização, I , ter sido escrita, até agora, na forma electromagnética (baseada em três grandezas independentes) não racionalizada, ao passo que o SI exige o uso da forma racionalizada baseada em quatro grandezas independentes (8,3). Neste último caso, a permeabilidade magnética do vazio tem as dimensões [(comprimento) (massa) (tempo)⁻² (corrente)⁻²] e o seu valor no SI é $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ (Henrys/metro). No primeiro caso esta grandeza tem valor unitário e é adimensional. Na tabela I apresentam-se as equações vulgarmente usadas em Magnetoquímica (4 a 7), nas duas formas, bem como as unidades das respectivas grandezas no sistema CGS e no SI.

As equações 3 permitem fazer a conversão de valores entre os dois sistemas. Como μ_r tem o mesmo

valor numérico em ambos os sistemas, por definição, é: $\chi_{SI} = 4\pi\chi_{CGS}$. Usando esta relação na conversão dos valores das outras grandezas obtém-se os factores de conversão apresentados na tabela II. É de notar que o valor do momento magnético, quando expresso em magnetões de Bohr, como é uso em Magnetoquímica, não é afectado pela conversão.

Usando estes resultados, fez-se a conversão, para o SI, dos valores das susceptibilidades magnéticas específicas de algumas substâncias vulgarmente usadas na calibração de campo magnético e, ou, de temperatura, de balanças magnéticas. Os valores são dados na tabela III. Na tabela IV apresentam-se os valores, no SI, das constantes de PASCAL (13) para o cálculo das correcções diamagnéticas, bem como os valores destas últimas para catiões, aniões e algumas moléculas vulgarmente usadas como ligandos.

Os valores das susceptibilidades magnéticas molares de compostos inorgânicos paramagnéticos têm sido, geralmente, expressos na forma $k_M \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, com k_M entre 1 e 20.000. É interessante notar que esta forma é viciosa, pois o último algarismo, e, na maior parte dos casos, o penúltimo, não são significativos, e deveria ter sido substituída por $k_M \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (14) (a primeira forma resultou, provavelmente, de se escrever os valores da susceptibilidade específica na mesma forma $k_m \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, o que é aceitável, pois k_m raramente excederá a centena). No SI os valores da susceptibilidade magnética molar situar-se-ão no intervalo 1 a $250 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, pelo que é de preferir a unidade $\text{mm}^3 \text{ mol}^{-1}$, que se usa na tabela IV. Para exprimir as susceptibilidades magnéticas específicas pode usar-se a unidade correspondente, $\text{mm}^3 \text{ kg}^{-1}$, pois os valores destas são da mesma ordem de grandeza que os das molares, devido à ocorrência do factor 10^{-3} na definição das últimas (tabela I). Na tabela III usou-se esta unidade.

Após a preparação desta nota foram publicados dois outros artigos ^{15, 16} sobre o mesmo assunto. O primeiro ¹⁵ engloba uma discussão mais pormenorizada de certos aspectos da matéria incluindo, por exemplo, pormenores de cálculos de grandezas magnéticas a partir dos valores medidos experimentalmente. No entanto, o assunto é encarado aqui sob um ponto de vista mais pragmático (em oposição à orientação didáctica seguido nos mesmos ^{15, 16}) pelo que ainda se julga oportuna a publicação desta nota.

Tabela I

Equações e unidades em Magnetoquímica (1)

Grandeza	Equações na forma electromagnética não racionalizada/Unidades no sistema CGS electromagnético	Equações na forma racionalizada/Unidades no SI
1. Relação entre a indução magnética, \underline{B} , e a intensidade de magnetização, \underline{I} :		
	$\underline{B} = \underline{H} + 4\pi \underline{I}$	$\underline{B} = \mu_0(\underline{H} + \underline{I})$
\underline{B}	gauss, G	tesla, T (kg s ⁻² A ⁻¹)
\underline{H}	oersted, Oe	ampere/metro, A m ⁻¹
\underline{I}	G	A m ⁻¹
μ_0	1 (adimensional)	$4\pi \times 10^{-7}$ henry/metro, H m ⁻¹
2. Relação entre permeabilidade magnética, $\mu = B/H$, e susceptibilidade magnética, $\kappa = I/H$ (2)		
	$\mu = 1 + 4\pi \kappa$	$\mu = \mu_0 (1 + \kappa)$
μ	adimensional	H m ⁻¹
κ	adimensional	adimensional
3. Relação entre a permeabilidade magnética relativa, $\mu_r = \mu/\mu_0$, e susceptibilidades magnética, κ		
	$\mu_r = \mu = 1 + 4\pi \kappa$	$\mu_r = 1 + \kappa$
μ_r	adimensional	adimensional
4. Definição de susceptibilidade magnética específica		
	$\chi_m = \kappa/\rho$	$\chi_m = \kappa/\rho$
χ_m	cm ³ g ⁻¹	m ³ kg ⁻¹
5. Definição de susceptibilidade magnética molar		
	$\chi_M = \chi_m \times M = \kappa M/\rho$	$\chi_M = 10^{-3} \chi_m \times M = 10^{-3} \kappa M/\rho$ (3)
χ_M	cm ³ mol ⁻¹ (4)	m ³ mol ⁻¹
M	g mol ⁻¹	g mol ⁻¹
6. Definição de momento magnético, μ_{ef} (equação de Langevin-Debye)		
	$\mu_{ef} = (3 k/N)^{1/2} (\chi_M T)^{1/2}$	$\mu_{ef} = (3 k/N\mu_0)^{1/2} (\chi_M T)^{1/2}$
N	mol ⁻¹	mol ⁻¹
k	erg K ⁻¹	joule/kelvin, J K ⁻¹
T	K	K
μ_{ef}	erg G ⁻¹	A m ²
7. Momento magnético em magnetões de Bohr (M.B.)		
	$\mu_{ef}/\beta = (3 k/N \beta^2)^{1/2} (\chi_M T)^{1/2}$	$\mu_{ef}/\beta = (3 k/N \mu_0 \beta^2)^{1/2} (\chi_M T)^{1/2}$
β , M. B.	$0,92732 \times 10^{-20}$ erg G ⁻¹	$0,92732 \times 10^{-23}$ A m ²
μ_{ef}/β	adimensional	adimensional
	$(3 k/N \beta^2)^{1/2} = 2,828$	$(3 k/N \mu_0 \beta^2)^{1/2} = 797,8$

(1) N, constante de Avogadro. k, constante de Boltzmann.

(2) As relações que se seguem referem-se a substâncias isotrópicas.

(3) O aparecimento do factor 10^{-3} nesta expressão resulta de a unidade de quantidade de substância, no SI, a mole, ser baseada em 12 g, e não 12 kg, de ¹²C (ver a discussão na ref.³, p. 15).

(4) Há uma tendência geral para omitir o nome desta unidade e indicar apenas que o sistema usado é o CGS.

Tabela II

Factores para conversão de valores de grandezas magnéticas no sistema CGS electromagnético para valores no SI

Grandeza	Factor de conversão
Susceptibilidade magnética	4π
Susceptibilidade magnética específica	$4\pi \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Susceptibilidade magnética molar	$4\pi \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
Momento magnético	$10^{-3} \text{ A m}^2 / \text{erg gauss}^{-1}$
Momento magnético em M.B.	1

Tabela III

Valores de susceptibilidades magnéticas específicas de calibrantes no SI

Calibrante	$\chi_m(293 \text{ K})$ $\text{mm}^3 \text{ kg}^{-1}$	$\eta^{(1)}$ K	Ref.
HgCo(NCS) ₄	206,6 ($\pm 0,5\%$)	10 (90-300 K)	9
Ni(en ₃)S ₂ O ₃	136,0 ($\pm 1\%$)	— 43 (274-323 K)	10
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	406	1 (?)	11,6
CuSO ₄ ·5H ₂ O	76,03 ($\pm 1,5\%$)	0,7 (90-300 K)	12

⁽¹⁾ Da lei de Curie-Weiss, $\chi_m = \text{Const}/(T + \eta)$; os intervalos de temperatura dados são os que foram usados experimentalmente.

Tabela IV

Constantes de Pascal e correcções constitutivas ⁽¹⁾. Correcções diamagnéticas para iões e ligandos.

Constantes de Pascal				Correcções constitutivas	
$\text{mm}^3 \text{ mol}^{-1}$				$\text{mm}^3 \text{ mol}^{-1}$	
H	— 0,036	F	— 0,079	C = C	0,069
C	— 0,075	Cl	— 0,252	C \equiv C	0,010
C (anel)	— 0,072	Br	— 0,384	C = N	0,103
N	— 0,070	I	— 0,560	C \equiv N	0,010
N (anel)	— 0,058	S	— 0,189	N = N	0,022
N (amida)	— 0,019	Se	— 0,289	N = O	0,021
N (imida)	— 0,026	P	— 0,331	C = C — C = C	0,133
O (éter, álcool)	— 0,058	As (V)	— 0,540		
O (cetona)	+ 0,022	As (III)	— 0,262		
O ₂ (carboxilato)	— 0,042	Si	— 0,251		

⁽¹⁾ A correcção diamagnética para uma molécula é $-\Sigma(\text{constantes de Pascal}) - \Sigma(\text{correcções constitutivas})$

Tabela IV (continuação)

Correcções diamagnéticas para iões e ligandos/mm ³ mol ⁻¹							
Catiões		Aniões		Ligandos			
Li ⁺	0,01	F ⁻	0,11	BF ₄ ⁻	0,47	H ₂ O	0,16
Na ⁺	0,09	Cl ⁻	0,29	BeF ₄ ⁻	0,47	NH ₃	0,23
K ⁺	0,19	Br ⁻	0,44	NO ₂ ⁻	0,13	CO	0,13
Rb ⁺	0,29	I ⁻	0,64	NO ₃ ⁻	0,24	Formato	0,21
Cs ⁺	0,44	CN ⁻	0,16	PtCl ₆ ²⁻	1,86	Acetato	0,38
NH ₄ ⁺	0,16	NCS ⁻	0,39	SO ₄ ²⁻	0,50	Glicinato	0,47
Mg ²⁺	0,06	ClO ₃ ⁻	0,38	C ₂ O ₄ ²⁻	0,31	Malonato	0,57
Ca ²⁺	0,13	ClO ₄ ⁻	0,40	CO ₃ ²⁻	0,35	Ureia	0,43
Ba ²⁺	0,30	BrO ₃ ⁻	0,49	OH ⁻	0,15	Tioureia	0,53
Zn ²⁺	0,19	IO ₃ ⁻	0,64	O ²⁻	0,09	Etilenodiamina	0,58
Hg ²⁺	0,50	IO ₄ ⁻	0,65			Propilenodiamina	0,73
Ag ⁺	0,35					Piridina	0,62
Tl ⁺	0,45					2,2'-dipiridil	1,32
M ²⁺ (1)	0,16					1,10-fenantrolina	2,44
						Acetilacetato	0,69

(1) Catiões da primeira série de transição.

AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão de uma bolsa de estudo; e ao Doutor D. M. L. Goodgame, do Departamento de Química do Imperial College, a hospitalidade recebida no seu laboratório.

BIBLIOGRAFIA

- The Chemical Society, Notice to Authors N.º 5/1969, *J. Chem. Soc.* (1969).
- Mullin, J. W., *Chem. Eng.* 176 (1967).
- McGlashan, M. L., «Physico-Chemical Quantities and Units», The Royal Institute of Chemistry, London, 1968.
- Figgis, B. N. e Lewis, J., «The Magnetochemistry of Complex Compounds», in «Modern Coordination Chemistry», ed. Lewis, J. e Wilkins, R. G., Interscience, New York, 1960, p. 400.
- Figgis, B. N. e Lewis, J., *Progr. Inorg. Chem.*, **6**, 37 (1964).
- Figgis, B. N. e Lewis, J., *Techn. Inorg. Chem.*, **4**, 137 (1964).
- Earnshaw, A., «Introduction to Magnetochemistry», Academic Press, New York, 1968.
- Page, C. H., *Am. J. Phys.*, **38**, 421 (1970).
- Figgis, B. N. e Nyholm, R. S., *J. Chem. Soc.*, 4190 (1958).
Figgis, B. N. e Nyholm, R. S., *J. Chem. Soc.*, 338 (1959).
- Curtis, N. F., *J. Chem. Soc.*, 3147 (1961).
- Selwood, P. W., «Magnetochemistry», Interscience, New York, 1956, p. 26.
- Figgis, B. N. e Nyholm, R. S., *J. Chem. Soc.*, 331 (1959).
- Pascal, P., *Ann. Chem. Phys.*, **19**, 5 (1910).
Pascal, P., *Ann. Chem. Phys.*, **25**, 289 (1912).
Pascal, P., *Ann. Chem. Phys.*, **29**, 218 (1913).
- Machado, A. A. S. C., «Ph. D. Thesis», University of London, 1971.
- G. Pass e H. Sutcliffe, *J. Chem. Ed.*, **48**, 181 (1971).
- N. H. Davies, *Chem. Brit.*, **7**, 331 (1971).

A. A. S. C. MACHADO (1)

Chemistry Department
Imperial College of Science and Technology
Londres S. W. 7

(1) Ausente, como bolsheiro, do Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto, Portugal.