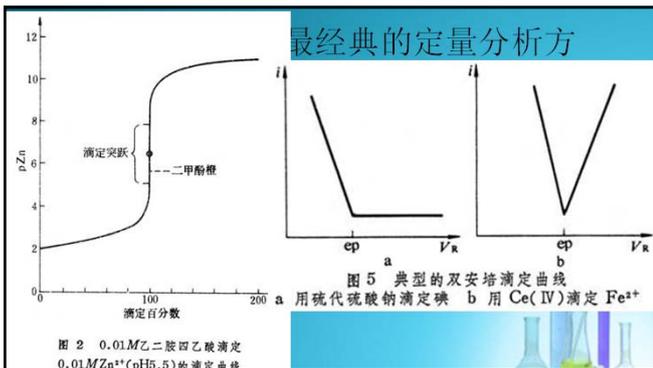




### Three parts to go

- 想法的提出
- 原理推导
- 优缺点总结



鉴于电和磁的对称性，磁学在化学分析中也应能有一席之地，问题是如何选择和磁相关的量

离子

电学 → 磁学

电导 (电位) → 磁矩

核磁矩方向

外磁场方向

### 磁矩滴定法的主要思想

- 不同离子的单电子数目不同，因而磁矩也不同。
- 在滴定过程中，溶液的总磁矩随着加入滴定剂的体积而变化，在未到终点时，总磁矩的变化是遵循一定规律的，但到达终点后，加入的滴定剂不再造成离子的转换，此时总磁矩的变化将会和之前不同。
- 如果用磁天平来测量磁矩的变化，将会发现示数M在终点前是一条直线，终点处出现跳变转向另一条直线，这样就实现了对滴定终点的指示。

## 原理推导:

- 滴定剂体积V

溶液中离子组成与V的关系



溶液总磁矩与V的关系



溶液总磁化率与V的关系



磁力F与V的关系



天平示数与V的关系



- 若一个离子的单电子数目为n, 那么通过下面公式可以得到它们的摩尔磁矩:

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

$\mu_B$ 为玻尔磁子, 其物理意义是单个自由电子自旋所产生的磁矩。

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9.273 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

- 这里的 $\mu_m$ 和分子固有磁矩 $m_0$ 是一个概念, 两者量纲不同

$$m_0 = K\mu_m$$

- 已知锰的 $\chi_m = 12.4 \times 10^{-5}$ , 其摩尔体积为 $7.39 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , 换算后得

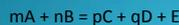
$n_0 = 8.15 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ , 再代入磁化率表达式:  $\chi_m = \frac{\mu_0 n_0 m_0^2}{3kT}$ , 得:

$$m_0 = 3.82 \times 10^{-24} \text{ (单位略)}$$

- 由此看出 $m_0$ 和 $\mu_m$ 是一个数量级的, 故可近似将K取成1, 在后面的推导中, 将不会再出现K。



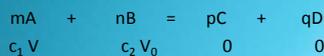
- 假设滴定反应如下:



其中A、B、C、D是略去了电荷(因为它们的电荷不重要)的离子。E是反应中生成的气、液、固体, 这里认为它们对溶液总磁矩没有贡献。水分子是逆磁性分子, 对溶液总磁矩的贡献也可以忽略。

- 分别记A、B、C、D的单电子数为a、b、c、d。不妨设A是滴定剂, 浓度为 $c_1$ ; B是被分析溶液, 起始体积为 $V_0$ , 浓度是 $c_2$ 。

- 当滴入的A的体积是V时:



- $\begin{array}{cccc} 0 & (c_2 V_0 - nc_1 V/m) & pc_1 V/m & qc_1 V/m \end{array}$



- 对于溶液中的C离子, 它的数密度为其物质的量乘以阿伏伽德罗常数 $N_A$ 再除以溶液的总容积:

$$n_{c,0} = \frac{pc_1 V \times N_A}{m(V+V_0)} = \frac{pc_1 V N_A}{m(V+V_0)}$$

- 将 $n_{c,0}$ 和 $\mu_{m,c} = \sqrt{c(c+2)}\mu_B$ 代入磁化率表达式:  $\chi_m = \frac{\mu_0 n_0 m_0^2}{3kT}$

$$\chi_{m,c} = \frac{\mu_0 pc_1 N_A c(c+2) \mu_B^2 V}{3kT m(V+V_0)}$$

- 取温度 $T=298.15 \text{ K}$ , 将 $\mu_B$ 、 $\mu_0$ 、 $N_A$ 和k的值代入得:

$$\begin{aligned} \chi_{m,c} &= \frac{\mu_0 pc_1 N_A c(c+2) \mu_B^2 V}{3kT m(V+V_0)} \\ &= \frac{5.269 \times 10^{-9} p c_1 c(c+2) V}{m(V+V_0)} \end{aligned}$$



- 同理可得:

$$\chi_{m,D} = \frac{5.269 \times 10^{-9} q c_1 d(d+2) V}{m(V+V_0)}$$

$$\chi_{m,B} = \frac{5.269 \times 10^{-9} (m c_2 V_0 - n c_1 V) b(b+2)}{m(V+V_0)}$$

- 此时溶液没有A, 故溶液的总磁化率为:

$$\chi_m = \chi_{m,B} + \chi_{m,c} + \chi_{m,D}$$

- 观察到磁化率只是V的函数。



## 几个假设:

1. 在均匀磁场中变化的磁化率也会使物质受到磁力, 而且应该和非均匀磁场中磁化率一定的物质的受力规律一致, 都满足 $F = (m \cdot \nabla) B$ 。在这里以 $\mu_m$ 替换 $m$ 。
2. 滴定剂的加入是微量、连续、匀速的。
3. 化学反应进行时间十分短, 滴定剂一加入马上转变成生成物。



- 在均匀磁场  $H$  中，自由离子的  $\mu_m$  应和  $H$  方向一致。滴定过程中单个离子，以离子 C 为例，所受磁力为：

$$\begin{aligned} F_C &= (\mu_{m,C} \cdot \nabla) B \\ &= (\mu_{m,C} \cdot \nabla) (\mu_0 (1 + \chi_m) H) \\ &= \mu_0 \mu_{m,C} H \nabla \chi_m \end{aligned}$$

- 在滴定过程中， $\chi_m$  仅随  $V$  变化而变化，故  $\nabla \chi_m$  应代之以  $d\chi_m/dV$ 。
- 溶液受到的磁力应为全部离子所受磁力的总和，求和后只需将溶液总磁矩代替单个离子的磁矩即可。

$$\mu_s = \mu_B N_A (p c_1 V/m \times \sqrt{c(c+2)} + q c_2 V/m \times \sqrt{d(d+2)} + (c_2 V_0 - n c_1 V/m) \times \sqrt{b(b+2)})$$

- 故溶液受到的磁力：

$$\begin{aligned} F &= \mu_0 \mu_s (d\chi_m/dV) \\ &= \mu_0 H \mu_s \times \frac{5.269 \times 10^{-9} V_0}{(V+V_0)^2} \times \left[ \frac{p c_1 c(c+2) + q c_1 d(d+2) - n c_1}{m} - C_2 \right] \end{aligned}$$

- 将  $\mu_s$  代入后，会观察到  $F$  表达式中会出现  $\frac{V}{(V+V_0)^2}$  和  $\frac{1}{(V+V_0)^2}$  这样的项，这给我们获得简单明了的图线带来麻烦。

$$V + V_0 \rightarrow 2V_0$$

$$\begin{aligned} F &= \frac{3.697 \times 10^{-14} H}{4V_0} \times \left[ \frac{p c_1 c(c+2) + q c_1 d(d+2) - n c_1}{m} - C_2 \right] \\ &\times \left\{ \left[ \frac{p c_1}{m} \times \sqrt{c(c+2)} + \frac{q c_1}{m} \times \sqrt{d(d+2)} - \frac{n c_1}{m} \times \sqrt{b(b+2)} \right] V + c_2 V_0 \sqrt{b(b+2)} \right\} \\ &= s_1 V + t_1 \end{aligned}$$

- 至此， $F-V$  关系已被化简为一次函数。

### 滴定终点处：

- 滴定终点之后，当滴定剂 A 过量的体积不多时，溶液总体积近似不变。
- 而此时 B 已经反应完毕，加入的 A 不发生反应，即溶液中的 C 和 D 的量不变，故 C 和 D 的数密度不变， $\chi_{m,C}$  和  $\chi_{m,D}$  也就是一定值， $\chi_{m,B} = 0$ ，所以有：

$$d\chi_m/dV = d\chi_{m,A}/dV$$

- 过量的体积为  $V - (V_{ep} - V_0) = V - V_0$ ，同前边推导，得：

$$\chi_{m,A} = \frac{5.269 \times 10^{-9} C_1 a(a+2)(V - V_0)}{2V_0}$$

- 溶液的总磁矩为：

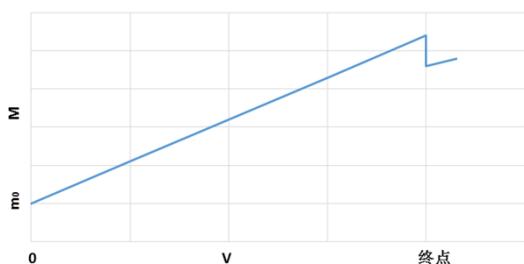
$$\mu_s = \mu_B N_A (p c_1 V_0/m \times \sqrt{c(c+2)} + q c_2 V_0/m \times \sqrt{d(d+2)} + c_1 (V - V_0) \times \sqrt{a(a+2)})$$

- 故溶液受到的磁力：

$$\begin{aligned} F_{ep} &= \mu_0 H \mu_s (d\chi_m/dV) \\ &= \mu_0 H \mu_s \times \frac{5.269 \times 10^{-9} C_1 a(a+2)}{2V_0} \\ &= \frac{3.697 \times 10^{-14} H}{2V_0} \times C_1 a(a+2) \\ &\times \left\{ C_1 a(a+2) V + \frac{p c_1 V_0}{m} \times \sqrt{c(c+2)} + \frac{q c_2 V_0}{m} \times \sqrt{d(d+2)} - c_1 V_0 \times \sqrt{a(a+2)} \right\} \\ &= s_2 V + t_2 \end{aligned}$$

- 可看出  $F$  和  $V$  的关系同样是一条直线，但是斜率和截距均和终点前不同。

M-V 图线



### 优缺点与总结：

#### 优点：

- 不需要使用化学指示剂。
- 用机器代替人来判断终点，消除主观误差。
- 适用范围广，只要滴定方程式两边离子的磁矩之和不同，即可用此法。
- 不需人一旁监督操作，允许滴过，只需拿到最后的  $M-V$  图线就能知道终点时加入的体积。

**缺点：**

- 第三条假设——化学反应时间可忽略，在实际中无法做到。
- 溶液受到的磁力是个十分小的值。V前面的系数中含有  $3.697 \times 10^{-14}H$ ，余下部分约等于1，这意味着即便是在强磁场下，磁力换算成的质量也会远远小于天平的测量精度。这是溶液中离子的数密度远小于固体中离子的数密度所导致的结果。
- 相比起经典的滴定方法，此法原理复杂，设备要求高，耗电电能，明显不划算。

# Thank you