

การหาทรานสเฟอเรนซ์นัมเบอร์ของสารละลายเจือจางของซิงค์คลอไรด์ในน้ำ
โดยวิธีอินดิเคเตอร์พวงบาวคาร์



นางสาวเบญจางค์ แสงจักร์

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


พ.ศ. 2526

ISBN 974-562-184-6

011288

±16067307

DETERMINATION OF THE TRANSFERENCE NUMBER OF DILUTE AQUEOUS
ZINC CHLORIDE SOLUTIONS BY THE INDIRECT MOVING BOUNDARY METHOD



Miss Benchang Sangchakr

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1983

Thesis Title Determination of the Transference Number of
Dilute Aqueous Zinc Chloride Solutions by the
Indirect Moving Boundary Method.

By Miss Benchang Sangchakr

Department Chemistry

Thesis Advisor Korbratna Indaratna, Ph.D.



Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University
in partial fulfillment of the requirements for the Master's degree.

.....*S. Bunnag*.....Dean of Graduate School
(Associate Professor Supradit Bunnag, Ph.D.)

Thesis Committee

.....*Maen Amorasit*..... Chairman
(Associate Professor Maen Amorasit)

.....*Salag Dhabanandana*..... Member
(Associate Professor Salag Dhabanandana, Ph.D.)

.....*Vinij Jiamsakul*..... Member
(Assistant Professor Vinij Jiamsakul, Ph.D.)

.....*Korbratna Indaratna*..... Member
(Korbratna Indaratna, Ph.D.)

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การหาทรานสเฟอเรนซ์นัมเบอร์ของสารละลายเจือจางของ
 ซิงค์คลอไรด์ในน้ำ โดยวิธีอินโคเรคมูฟวิงบาวคาร์
 ชื่อนิสิต นางสาวเบญจางค์ แสงจักร์
 อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. กอบรัตน์ อินทร์นั
 ภาควิชา เคมี
 ปีการศึกษา 2525



บทคัดย่อ

ในการทำวิทยานิพนธ์นี้ได้วัดค่าทรานสเฟอเรนซ์นัมเบอร์ของซิงค์ไอออน
 ในสารละลายซิงค์คลอไรด์ที่มีความเข้มข้นระหว่าง $0.003 - 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ ที่
 25 องศาเซลเซียส โดยใช้เทคนิค indirect moving boundary ซึ่งพัฒนาขึ้น
 โดย Indaratna จากการทดลองพบว่าวิธีนี้ให้ผลการทดลองที่มีความแม่นยำ
 0.15 % จากเคอร์ฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $T_{\text{Zn}}^{\text{ZnCl}_2}$ และ $M_{\text{ZnCl}_2}^{1/2}$ ทำให้
 สามารถหาค่าทรานสเฟอเรนซ์นัมเบอร์ของซิงค์ไอออนในสารละลายเจือจางยุคยั้งของ
 ซิงค์คลอไรด์ ($T_{\text{Zn}}^{\text{ZnCl}_2, \circ}$) ได้เท่ากับ 0.4079 ± 0.0006 นอกจากนั้นยังได้
 ทำการวิเคราะห์ข้อมูลของทรานสเฟอเรนซ์นัมเบอร์ของสารละลายซิงค์คลอไรด์ โดยใช้
 สมการสภาพนำไฟฟ้าของ Lee และ Wheaton เพื่อหาค่า $\lambda_{\text{Zn}^{2+}}^{\circ}$ และ
 $T_{\text{Zn}}^{\text{ZnCl}_2, \circ}$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Thesis Title Determination of the Transference Number of
Dilute Aqueous Zinc Chloride Solutions by the
Indirect Moving Boundary Method.

By Miss Benchang Sangchakr

Thesis Advisor Korbratna Indaratna, Ph.D.

Department Chemistry

Academic Year 1982



ABSTRACT

In this work, the zinc ion-constituent transference numbers have been measured at 25 °C for 0.003 - 0.1 mol kg⁻¹ ZnCl₂ solutions by the indirect moving boundary technique developed by Indaratna. This method was found to give results with 0.15% precision. From linear extrapolation of the $T_{\text{Zn}}^{\text{ZnCl}_2}$ vs. $M_{\text{ZnCl}_2}^{1/2}$ plot, $T_{\text{Zn}}^{\text{ZnCl}_2, 0} = 0.4079 \pm 0.0006$ was obtained. Theoretical analysis of the transference number data for ZnCl₂ solutions have also been made using the Lee and Wheaton conductance equation. This analysis has provided estimations of $\lambda_{\text{Zn}^{2+}}^{\circ}$ and $T_{\text{Zn}}^{\text{ZnCl}_2, 0}$.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express her deep gratitude to Dr.Korbratna Indaratna for her helpful guiding, advising and encouraging throughout this work. She is grateful to Associate Professor Salag Dhabanandana for her valuable suggestion. Appreciation is expressed to Archan Somchai Pisolyaboot for a current control designed. Grateful acknowledgement is also accorded to Miss Sujittra Aduldecha for a computer programme preparation. She further thanks to Mr.Choo Viyakarn for making a glass centrifugal pump. Finally, the auther also wishes to thank Dr.Thab Neelaniti Foundation for granting a scholarship.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI)	IV
ABSTRACT	V
ACKNOWLEDGEMENT	VI
LIST OF TABLES	IX
LIST OF FIGURES	X
LIST OF SYMBOLS	XII
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
1.1 General Introduction	1
1.2 Development of the Indirect Moving Boundary Technique	2
1.3 Zinc Chloride in Aqueous Solution	4
1.4 Present Work	5
II THEORY	7
2.1 Basic Theory	7
2.2 Theory of the Moving Boundary	14
2.3 Determination of the Transference Numbers by the Indirect Moving Boundary Method ..	19

CHAPTER		PAGE
III	EXPERIMENTAL	28
	3.1 Materials	28
	3.2 Apparatus	28
	3.3 Solution Preparation and Concentration Determination	34
	3.4 Preparation of Electrodes	35
	3.5 Conductivity Measurements	37
	3.6 Determination of the Transference Numbers	39
IV	RESULTS AND THEORETICAL ANALYSIS OF TRANSFERENCE NUMBER DATA FOR DELUTE AQUEOUS ZINC CHLORIDE SOLUTIONS	44
	4.1 Conductivity Measurements of Aqueous ZnCl ₂ Solutions	44
	4.2 Transference Numbers of Zinc Ion- Constituent	45
	4.3 Theoretical Analysis of Transference Number Data for Dilute Aqueous ZnCl ₂ Solutions	60
V	DISCUSSION AND CONCLUSIONS	64
	REFERENCES	72
	APPENDICES	79
	VITA	85

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Dimension of the Transference Number Cell	33
3.2	Specific Conductivities of KCl Solutions	38
3.3	Cell Calibration	38
4.1	Equivalence Conductance of Zinc Chloride in Water at 25° C	46
4.2	Results of the Transference Numbers	50
4.3	Cation Transference Numbers in Aqueous Zinc Chloride Solutions	55
4.4	Cation Transference Numbers in Aqueous Zinc Chloride Solutions	57
4.5	Predicted $T_{\text{Zn}}^{\text{ZnCl}_2}$ vs. M_{ZnCl_2}	62
5.1	Summary of Results	69

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Schematic Flow Diagram	8
2.2	Schematic Diagram of Rising Boundary Experiment	15
2.3	Distribution of e.m.f. in the Region of a Moving Boundary	21
3.1	Diagram of Conductance Cells	30
3.2	Diagram of the Complete Transference Number Cell	31
3.3	The Stopcock (showing circulation)	32
3.4	The Cathode Unit	32
3.5	The Zinc Anode Unit	36
4.1	Concentration Dependence of Conductance, Λ_{ZnCl_2} vs. $C_{\text{ZnCl}_2}^{1/2}$ for 0.001 - 0.1 mol dm ⁻³ aqueous ZnCl ₂ solutions at 25° C	47
4.2	Plot of Λ_{ZnCl_2} vs. $C_{\text{ZnCl}_2}^{1/2}$ for $M_{\text{ZnCl}_2} <$ 1×10^{-2} mol dm ⁻³	48
4.3	Plot of $T_{\text{Zn}}^{\text{ZnCl}_2}$ vs. $M_{\text{ZnCl}_2}^{1/2}$ for 0.003 - 0.1 mol dm ⁻³ ZnCl ₂ solutions	56
4.4	Comparison of $T_{\text{Zn}}^{\text{ZnCl}_2}$ vs. m_{ZnCl_2} results for 0.003 - 0.4 mol kg ⁻¹ ZnCl ₂ solutions	59
4.5	Experimental and Predicted $T_{\text{Zn}}^{\text{ZnCl}_2}$ vs. M_{ZnCl_2} for 0.0003 - 0.01 mol dm ⁻³ ZnCl ₂ solutions at 25° C	63

FIGURE	PAGE
5.1 Plot of T_{Zn} vs. $m^{1/2}$ for $Zn(ClO_4)_2$, ZnI_2 , $ZnBr_2$ and $ZnCl_2$ system	65
5.2 Comparison of $T_{Zn}^{ZnCl_2}$ vs. m_{ZnCl_2} with $T_{Cd}^{CdCl_2}$ vs. m_{CdCl_2}	67



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



LIST OF SYMBOLS

b	Cell constant	cm^{-1}
B_1	Coefficient of the relaxation term	$\text{mol}^{-1/2} \text{dm}^{3/2}$
B_2	Coefficient of the electrophoretic term	$\text{mol}^{-1/2} \text{dm}^{3/2}$
C	Equivalent concentration	equiv. dm^{-3}
D	Dielectric constant	
e	Electronic charge	e.s.u.
F	Faraday constant	C equiv^{-1}
I	Current	A
	Ionic strength (section 2.1.2)	mol dm^{-3}
k	Boltzmann's constant	$\text{erg K}^{-1} \text{molecule}^{-1}$
K	Specific conductivity of solution	cm^{-1}
m	Molal concentration	mol kg^{-1}
M	Molar concentration	mol dm^{-3}
M _w	Molar mass	g mol^{-1}
N	Avogadro's number	
q	Mobility function in relaxation effect	
R	Resistant	
t	Time	s
T	Transference number	
\mathcal{T}	Absolute temperature	K

u	Electrical mobility of ions	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
v	Velocity of ions	cm s^{-1}
V	Volume	cm^3
W	Weight percent	%
Z_i	Algebraic valency of ion i	
Λ	Equivalent conductance of electrolyte solution	$\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{equiv}^{-1}$
Λ°	Limiting equivalent conductance of electrolyte solution	$\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{equiv}^{-1}$
λ	Ionic equivalence conductance	$\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{equiv}^{-1}$
λ°	Limiting ionic equivalent conductance	$\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{equiv}^{-1}$
\bar{V}	Apparent molar volume of solute	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
\bar{V}_i	Partial molar volume	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
\bar{V}_i°	Molar volume of pure solvent	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$

ศูนย์วิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย