

การศึกษาสภาพนำไฟฟ้าของสารละลายเกลือเจือจางบางชนิด  
ของสังกะสีและแคดเมียมในน้ำ



นางสาวสุจิตรา อตุลเดชา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. ๒๕๖๖

ISBN 974-562-183-8

011271

i 17934229

CONDUCTIVITY STUDIES OF SOME DILUTE AQUEOUS SALT SOLUTIONS  
OF ZINC AND CADMIUM

Miss Sujittra Aduldecha

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            Conductivity Studies of Some Dilute Aqueous Salt  
                                 Solutions of Zinc and Cadmium  
By                            Miss Sujittra Aduldecha  
Department              Chemistry  
Thesis Advisor        Korbratna Indaratna, Ph.D.  
                                 Assistant Professor Sumet Vacharachaisurapol



---

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)

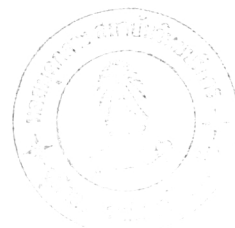
*Salag Dhabanandana*  
.....Member  
(Associate Professor Salag Dhabanandana, Ph.D.)

*Sumet Vacharachaisurapol*  
.....Member  
(Assistant Professor Sumet Vacharachaisurapol)

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

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University.

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาสภาพนำไฟฟ้าของสารละลายเกลือ เจือจางบางชนิด ของสังกะสีและแคดเมียมในน้ำ
ชื่อนิสิต	นางสาวสุจิตรา อกุลเคษา
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. กอบรัตน์ อินทร์นั ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สุเมธ วัชรชัยสุรพล
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	๒๕๒๕



บทคัดย่อ

Lee และ Wheaton ได้อนุพันธ์สมการสภาพนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ โดยใช้ Gurney cosphere model ซึ่งใช้ได้ผลดีกับ simple electrolytes แต่เมื่อนำมาใช้กับ associated unsymmetrical electrolyte อย่างแคดเมียมคลอไรด์ ปรากฏว่ายังสรุปผลที่แน่นอนไม่ได้ ด้วยเหตุนี้จึงมีการศึกษาเพิ่มเติมกับสารประกอบอื่นของแคดเมียม ซึ่งเป็นระบบที่สมการนี้ใช้สมมุติฐานน้อยลงเพื่อทดสอบผลการประยุกต์สมการของ Lee และ Wheaton นอกจากนั้นสมการนี้ยังได้นำไปประยุกต์ใช้กับสารประกอบประเภทเดียวกันของสังกะสี

สำหรับงานวิจัยนี้ได้นำข้อมูลสภาพนำไฟฟ้าของสารละลายแคดเมียมซัลเฟต, แคดเมียมเปอร์คลอเรต, ซิงค์คลอไรด์, ซิงค์ซัลเฟต และ ซิงค์เปอร์คลอเรต ซึ่งได้วัดในช่วงความเข้มข้น  $0.0002-0.1$  โมลต่อกิโลกรัมมาวิเคราะห์โดยใช้สมการของ Lee และ Wheaton ซึ่งเขียนเป็นโปรแกรมภาษาฟอร์แทรนเพื่อคำนวณค่าสภาพนำไฟฟ้าในรูปของตัวแปรต่าง ๆ ในการหาค่าคงที่การรวมตัว ( $K_A$ ), ระยะทางที่ไกลที่สุดของอออน (R) และค่าสภาพนำไฟฟ้าของอออนที่สารละลายเจือจางยวดยิ่ง ( $\lambda_{\pm}^0$ ) ได้ใช้ multiparameter manual fitting method ซึ่งผลจากการวิเคราะห์นี้ได้นำไปเปรียบเทียบกับค่าที่ได้เมื่อใช้ข้อมูลสภาพนำไฟฟ้าจากงานวิจัยอื่นมาวิเคราะห์ ผลปรากฏว่าค่าของตัวแปรเหล่านี้จะขึ้นกับประเภทของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ และข้อมูลสภาพนำไฟฟ้าที่นำมาวิเคราะห์ จึงไม่สามารถสรุปผลที่แน่ชัดได้ อย่างไรก็ตาม ผลจากงานวิจัยนี้ได้ให้ค่าประมาณของค่าคงที่การรวมตัว ( $K_A$ ), ระยะทางที่ไกลที่สุดของอออน (R) และค่าสภาพนำไฟฟ้าของอออนที่สารละลายเจือจางยวดยิ่ง ( $\lambda_{\pm}^0$ ) สำหรับสารละลายอิเล็กโตรไลต์ของแคดเมียมซัลเฟต, แคดเมียมเปอร์คลอเรต, ซิงค์คลอไรด์, ซิงค์ซัลเฟต และ ซิงค์เปอร์คลอเรต

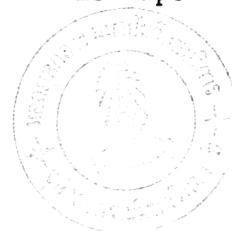
Thesis Title            Conductivity Studies of Some Dilute Aqueous  
                                  Salt Solutions of Zinc and Cadmium.

Name                     Miss. Sujittra Aduldecha

Thesis Advisor        Korbratna Indaratana, Ph.D.  
                                  Assistant Professor Sumet Vacharachaisurapol

Department            Chemistry

Academic Year        1982



#### ABSTRACT

Lee and Wheaton have derived the conductivity equation based on the model of Gurney cosphere. The validity of this equation has been illustrated for most simple electrolytes. The application to associated unsymmetrical electrolyte, viz,  $\text{CdCl}_2$  system, is however still questionable. Further investigation was considered to be carried out for some systems of cadmium which involved less assumptions in order to test the validity of the Lee and Wheaton equation. The application to the same systems of zinc were also investigated.

In the present work the analyses of conductance data using the Lee and Wheaton equation were carried out for  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$  and  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  systems. The conductance of these electrolytes were measured in the concentration range of  $0.0002\text{--}0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ . Fortran programmes for the calculation of the conductivity as a function of the fitting parameters were prepared. The multiparameter manual fitting method was used to determine the values of  $K_A$ ,  $\lambda_i^\circ$  and  $R$ . These results were compared with the values obtained from the same analysis using some literature data. The values of  $K_A$ ,  $\lambda_i^\circ$  and  $R$  were found to depend on the choice of systems and the conductance data used. Definite conclusion

could not be drawn for the values of these parameters. However, these analyses have provided the estimation of  $K_A$ ,  $\lambda_1^\circ$  and R values for  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$  and  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  systems.

## ACKNOWLEDGEMENTS



The author wishes to express her sincere appreciation to Dr. Korbratna Indaratna for her helpful guiding, advising and encouraging throughout the course of this research. She is grateful to Assistant Professor Sumet Vacharachaisurapol for the programme preparation. Special thanks go to Mr. Vitath Tachangam and Associate Professor Kraivijit Tantimadh, for their guidance and assistance in writing computer programme. She would also like to express her thanks to Associate Professor Salag Dhabanandana for her valuable suggestion. Finally, she is indebted to the University Development Commission for financial support.

# CONTENTS



	PAGE
ABSTRACT (IN THAI) .....	IV
ABSTRACT .....	V
ACKNOWLEDGEMENTS .....	VII
LIST OF TABLES .....	XI
LIST OF FIGURES .....	XIII
LIST OF SYMBOLS .....	XV
CHAPTER	
I. INTRODUCTION .....	1
1.1 General Introduction .....	1
1.2 Conductivity Equations .....	1
1.3 The Present Work .....	2
II. THEORY .....	5
2.1 Basic Theory .....	5
2.2 Ion in Solution and Ion Association.....	8
2.3 Lee and Wheaton Conductance Equation .....	13
III. EXPERIMENTAL .....	21
3.1 Materials .....	21
3.1.1 Conductivity Water .....	21
3.1.2 Chemicals .....	21
3.2 Stock Solution and Their Analyses .....	21
3.3 Preparation of Solutions .....	22
3.4 Apparatus .....	25
3.4.1 Conductivity Bridge .....	25
3.4.2 Conductivity Cells .....	25



3.4.3	Temperature Control Unit .....	25
3.5	Density Measurement .....	25
3.6	Conductivity Measurement .....	26
3.6.1	Experimental Procedure .....	26
3.6.2	Determination of Cell Constant .....	27
3.6.3	Calculation of the Conductance .....	28
3.6.4	Conductivities of the Solutions .....	28
IV.	ANALYSIS OF CONDUCTANCE DATA .....	33
4.1	Graphical Analysis .....	33
4.1.1	Method of Analysis .....	33
4.1.2	Results .....	33
4.2	Theoretical Analysis .....	46
4.2.1	Method of Analysis .....	46
4.2.2	Calculations .....	50
4.2.3	Results .....	51
V.	DISCUSSIONS AND CONCLUSIONS .....	62
5.1	Discussions .....	62
5.1.1	Zinc perchlorate system .....	62
5.1.2	Zinc sulfate system .....	63
5.1.3	Zinc chloride system .....	64
5.1.4	Cadmium perchlorate system .....	65
5.1.5	Cadmium sulfate system .....	66
5.2	Conclusions .....	67
REFERENCES	.....	70
APPENDIX A	RESULTS OF THE DENSITY OF SOLUTIONS .....	74
APPENDIX B	CORRECTION TO THE LEE AND WHEATON	
	EQUATIONS .....	79

APPENDIX C	THE CALCULATION OF THE SHEDLOVSKY EXTRAPOLATION FUNCTION .....	81
APPENDIX D	THE CALCULATION OF IONIC SPECIES OF ZINC CHLORIDE SOLUTIONS .....	83
APPENDIX E	PROGRAMME (1) ANALYSIS BY THE LEE AND WHEATION EQUATIONS FOR $ZnCl_2$ SYSTEM .....	85
APPENDIX F	PROGRAMME (2) ANALYSIS BY THE LEE AND WHEATION EQUATIONS FOR $ZnSO_4$ AND $CdSO_4$ SYSTEMS .....	89
APPENDIX G	PROGRAMME FOR CALCULATING THE IONIC SPECIES OF ZINC CHLORIDE SOLUTIONS .....	94
APPENDIX H	THE FINAL CONDUCTANCE EQUATION BY LEE AND WHEATON .....	95
VITA	.....	98

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Density equations of some dilute electrolyte solutions .....	26
3.2 Specific Conductance of Potassium chloride Solutions .....	28
3.3 Cell Calibration .....	28
3.4 Equivalent Conductance of $Zn(ClO_4)_2$ in Water at $25^\circ C$ .....	29
3.5 Equivalent Conductance of $ZnSO_4$ in Water at $25^\circ C$ .....	30
3.6 Equivalent Conductance of $ZnCl_2$ in Water at $25^\circ C$ .....	31
3.7 Equivalent Conductance of $CdSO_4$ in Water at $25^\circ C$ .....	32
4.1 Parameter Estimation Lee and Wheaton equation-Aqueous $Zn(ClO_4)_2$ , $ZnSO_4$ , $ZnCl_2$ , $Cd(ClO_4)_2$ , $CdSO_4$ , $CdCl_2$ .....	52
4.2 Conductance-Concentration Data of Aqueous $ZnSO_4$ .....	54
4.3 Conductance-Concentration Data of Aqueous $ZnCl_2$ .....	55
4.4 Conductance-Concentration Data of Aqueous $CdSO_4$ .....	56
4.5 Observed and Predicted Conductances, Lee and Wheaton equation-Aqueous $Zn(ClO_4)_2$ .....	57
4.6 Observed and Predicted Conductances, Lee and Wheaton equation-Aqueous $ZnSO_4$ .....	58
4.7 Observed and Predicted Conductances, Lee and Wheaton equation-Aqueous $ZnCl_2$ .....	59

TABLE	PAGE
4.8 Observed and Predicted Conductances, Lee and Wheaton equation-Aqueous $\text{ZnCl}_2$ .....	60
4.9 Observed and Predicted Conductances, Lee and Wheaton equation-Aqueous $\text{CdSO}_4$ .....	61
5.1.1 Summary of Parameter Estimation-Aqueous $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ .....	62
5.1.2 Summary of Parameter Estimation-Aqueous $\text{ZnSO}_4$ .....	63
5.1.3 Summary of Parameter Estimation-Aqueous $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ .....	64
5.1.4 Summary of Parameter Estimation-Aqueous $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ .....	65
5.1.5 Summary of Parameter Estimation-Aqueous $\text{CdSO}_4$ .....	66

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Organisation of solvent at site of an ion .....	9
2.2 Ion-pair formation .....	10
2.3 Potential of forces vs. distance $r$ curves for a pair of oppositely charged ion $i$ and $j$ .....	10
2.4 Potential of average force $W_{ji}$ vs. distance $r$ for ion-pairing .....	12
2.5 Reference frame for distribution of ion $i$ , $j$ and $k$ with respect to solvent in solution .....	12
2.6 Pair distribution function $f_{ji}$ vs. distance $r$ for ion-pairing .....	14
3.1 Weight pipette .....	23
3.2 Diagrams of conductivity cells .....	24
3.3 Results of density measurements for $0.0002 - 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ aqueous $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ at $25^\circ \text{C}$ .....	75
3.4 Results of density measurements for $0.0003 - 0.1$ $\text{mol dm}^{-3}$ aqueous $\text{ZnSO}_4$ at $25^\circ \text{C}$ .....	76
3.5 Results of density measurements for $0.0003 - 0.1$ $\text{mol dm}^{-3}$ aqueous $\text{ZnCl}_2$ at $25^\circ \text{C}$ .....	77
3.6 Results of density measurements for $0.0003 - 0.1$ $\text{mol dm}^{-3}$ aqueous $\text{CdSO}_4$ at $25^\circ \text{C}$ .....	78
4.1 Concentration dependence of conductance, $\Lambda_{\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2}$ vs. $C_{\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2}^{1/2}$ for $0.0002 - 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ aqueous $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ solution at $25^\circ \text{C}$ .....	34

4.2	Concentration dependence of conductance, $\Lambda_{\text{ZnSO}_4}$ vs. $C_{\text{ZnSO}_4}^{1/2}$ for 0.0003 - 0.1 mol dm <sup>-3</sup> aqueous ZnSO <sub>4</sub> solution at 25° C .....	35
4.3	Concentration dependence of conductance, $\Lambda_{\text{ZnCl}_2}$ vs. $C_{\text{ZnCl}_2}^{1/2}$ for 0.0003 - 0.1 mol dm <sup>-3</sup> aqueous ZnCl <sub>2</sub> solution at 25° C .....	36
4.4	Concentration dependence of conductance, $\Lambda_{\text{CdSO}_4}$ vs. $C_{\text{CdSO}_4}^{1/2}$ for 0.0003 - 0.1 mol dm <sup>-3</sup> aqueous CdSO <sub>4</sub> solution at 25° C .....	37
4.5	$\Lambda_{\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2}$ vs. $C_{\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2}^{1/2}$ for $M_{\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2}$ < 1.3702 x 10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> .....	38
4.6	$\Lambda_{\text{ZnSO}_4}$ vs. $C_{\text{ZnSO}_4}^{1/2}$ for $M_{\text{ZnSO}_4}$ < 1.0639 x 10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> .....	39
4.7	$\Lambda_{\text{ZnCl}_2}$ vs. $C_{\text{ZnCl}_2}^{1/2}$ for $M_{\text{ZnCl}_2}$ < 4.7239 x 10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> .....	40
4.8	$\Lambda_{\text{CdSO}_4}$ vs. $C_{\text{CdSO}_4}^{1/2}$ for $M_{\text{CdSO}_4}$ < 1.0439 x 10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> .....	41
4.9	$\Lambda_{\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2}$ vs. $M_{\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2}$ (< 1.0672 x 10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> ) at 25° C .....	42
4.10	$\Lambda_{\text{ZnSO}_4}$ vs. $M_{\text{ZnSO}_4}$ (< 1.0639 x 10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> ) at 25° C ....	43
4.11	$\Lambda_{\text{ZnCl}_2}$ vs. $M_{\text{ZnCl}_2}$ (< 3.4341 x 10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> ) at 25° C ....	44
4.12	$\Lambda_{\text{CdSO}_4}$ vs. $M_{\text{CdSO}_4}$ (< 1.0439 x 10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> ) at 25° C ....	45

## LIST OF SYMBOLS



v	Velocity of ions	cm s <sup>-1</sup>
w	Solvent velocity	cm s <sup>-1</sup>
ω	Absolute mobility of ions	cm s <sup>-1</sup> dyne <sup>-1</sup>
u	Electrical mobility of ions	cm <sup>2</sup> v <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
	Electrophoretic velocity	cm s <sup>-1</sup>
μ	Ionic strength fraction	
η*	Solvent viscosity	poise
τ*	Absolute temperature	K
D*	Dielectric constant of solvent	
k*	Boltzmann's constant	erg K <sup>-1</sup> molecule <sup>-1</sup>
e*	Electronic charge	e.s.u.
β	Equal to e <sup>2</sup> /Dkτ	
B <sub>1</sub>	Coefficient of the relaxation term (equation 2, Chapter 2)	mol <sup>-1/2</sup> dm <sup>3/2</sup>
B <sub>2</sub>	Coefficient of the electrophoretic term (equation 2, Chapter 2)	mol <sup>-1/2</sup> dm <sup>3/2</sup> cm <sup>2</sup> Ω <sup>-1</sup> equiv. <sup>-1</sup>
q	Mobility function in relaxation effect (equation 2, Chapter 2)	
κ	Conductivity of solution	Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
	A reciprocal of ionic radii in Onsager equations (Chapter 2)	cm <sup>-1</sup>
I	Ionic strength	mol dm <sup>-3</sup>
C	Equivalent concentration	equiv dm <sup>-3</sup>
M	Molar concentration	mol dm <sup>-3</sup>
m	Molal concentration	mol kg <sup>-1</sup>

W	Weight percent	%
n	Ionic concentration in microscopic unit	
M <sub>w</sub>	Molar mass	g mol <sup>-1</sup>
N <sup>*</sup>	Avogadro number	
V	Volume	cm <sup>3</sup>
F <sup>*</sup>	Faraday constant	C equiv. <sup>-1</sup>
	Forces	
X	Electric field strength	V cm <sup>-1</sup>
ΔX	Relaxation field	
ψ	Electrostatic potential	V cm <sup>-1</sup>
i, j	Ionic species with opposite charges	
f( )	Function of ( )	
f <sub>ji</sub>	Pair distribution function (Chapter 2)	
a	Crystallographic radius of an ion	cm
a <sub>o</sub>	Sum of the crystallographic radii of ions i and j	cm
R	Resistance (Chapter 3)	Ω
	Distance of closest approach between two solvated ions (Chapter 2) (= R <sub>ji</sub> )	cm
Λ	Equivalent conductance of electrolyte solution	cm <sup>2</sup> Ω <sup>-1</sup> equiv. <sup>-1</sup>
Λ <sup>o</sup>	Limiting equivalent conductance of electrolyte solution	cm <sup>2</sup> Ω <sup>-1</sup> equiv. <sup>-1</sup>



$\Lambda$	The Shedlovsky Extrapolation function	$\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{equiv.}^{-1}$
$\lambda$	Ionic equivalent conductance	$\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{equiv.}^{-1}$
$\lambda^\circ$	Limiting ionic equivalent conductance	$\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{equiv.}^{-1}$
$Z_i$	Algebraic valency of ion i	
r	Distance in spherical polar coordinates	cm
x,y,z	Distance in Cartesian coordinate	cm
$K_A$	Stability or association constant	$\text{kg mol}^{-1}$ or $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
$\gamma$	Activity Coefficient	
$\delta(\Lambda)$	Standard deviation function of $\Lambda$	$\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{equiv.}^{-1}$
$\Delta$	Mean percentage deviation	%
$\xi$	Conversion factor (V $\rightarrow$ e.s.u.) = 1/299.7925	
b	Cell constant (Chapter 3)	$\text{cm}^{-1}$
	Hydrodynamic radius ( $b_{ji}$ ) (Chapter 2)	cm

\* Numerical values of these constants are those listed in reference (24)