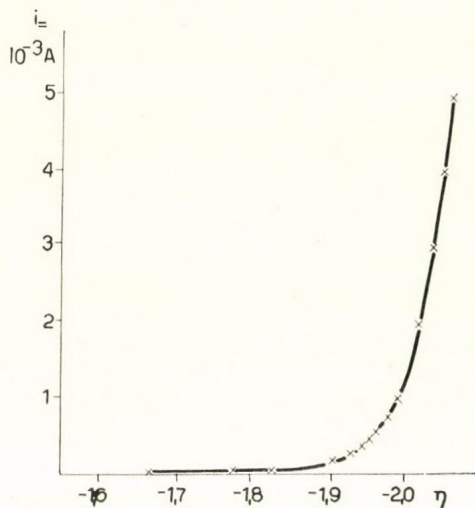


nek iránytangense és az ezekből számítható ellenállások ( $R$ ) a két esetben nem egyenlők ( $R = 296 \Omega$ , illetve  $R = 492 \Omega$ ), aminek az az oka, hogy a két kísérletsorozatban a galvanométer belső ellenállása (söntölés folytán) különböző volt.

A 6. ábrán a Hg elektród egyenáramú polarizációjakor fellépő túlfeszültség és  $i_-$  közti összefüggést tüntettük fel.



6. ábra

A Hg elektród egyenáramú polarizációs görbéje

A mérési eredményekből kitűnik, hogy a katódvezérlésű Hg—Zn galvánelem által szolgáltatott egyenáram intenzitását  $s$  ezzel együtt a Zn anód korrózióját a váltóáram azáltal növeli meg, hogy csökkenti a Hg elektród polarizációját. A hidrogénfejlődés túlfeszültségének csökkenése Hg elektródon ugyanilyen módon függ a váltóáram intenzitásától és frekvenciájától, amint azt korábban tapasztaltuk<sup>1</sup>, tehát a csökkenés oka valószínűleg ugyanaz, a Hg elektród pozitív és negatív irányú polarizálhatóságának aszimmetriája. Ez az aszimmetria tükröződik a 6. ábrán közölt egyenáramú polarizációs görbén is: a negatívabb potenciálok felé való polarizációnak határt szab az ezeken a potenciálokon egyre nagyobb mértékű depolarizáció, a

pozitív irányú polarizációkor fellépő depolarizáció viszont az alkalmazott áramerőségekre képest elhanyagolható, így a pozitív irányú potenciálváltozásokat gyakorlatilag csak az elektród kettős rétegének kapacitása szabályozza.

A Hg—Zn fém pár a lokális elemek működése modelljének tekinthető. A fentiek szerint katódvezérlésű folyamatban a katód polarizálhatóságának aszimmetriája esetében a váltóáram megváltoztathatja a korrózió sebességét.

### Összefoglalás

A Hg—Zn galvánelem által katódvezérlésű folyamat esetében szolgáltatott egyenáram intenzitása  $s$  ezzel együtt a Zn anód korróziója megnövekszik, ha váltóáramot vezetünk át a katódon. A korrózió növekedése annál nagyobb, minél nagyobb a váltóáram intenzitása és minél kisebb a frekvenciája. A jelenséget a Hg katód aszimmetrikus polarizálhatósága okozza, aminek következtében a szinuszáram hatására csökken a hidrogénfejlődés túlfeszültsége.

Die Wirkung von Sinusstrom auf Elektrodenprozesse, IV. Die Wirkung von Wechselstrom auf die Korrosion vom Galvanpaar Hg—Zn bei kathodischer Kontrolle. T. Erdey-Grúz, J. Dévay und R. Szegedi

Die Korrosion der Zn Anode und der vom Galvaneelement Hg—Zn bei kathodischer Kontrolle gelieferte Strom wird vergrößert, wenn durch die Kathode ein Wechselstrom fließt. Die Zunahme der Korrosion ist desto größer, je größer die Intensität und je kleiner die Frequenz des Wechselstromes ist. Die Erscheinung wird von der asymmetrischen Polarisierbarkeit der Kathode verursacht, infolgedessen die Wasserstoffüberspannung vom Wechselstrom herabgesetzt wird.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.

Magyar Tudományos Akadémia Elektrokémiai Kutató Csoportja.

Érkezett: 1961. III. 28.

## Szinuszáram hatása elektródfolyamatokra. V.

A higany katódon váltóáram által előidézett túlfeszültség-változás számítása

ERDEY-GRÚZ TIBOR, DÉVAY JÓZSEF, VAJASDY IRMA, HORÁNYI GYÖRGY és MÉSZÁROS LAJOS

Előző közleményünkben<sup>1</sup> megállapítottuk, hogy az elektródon nagy amplitudójú periódikus potenciálingadozásokat előidéző váltóáram hatására a higany elektródon  $n$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldatban fellépő hidrogén-túlfeszültség csökken. A túlfeszültség-változás annál nagyobb, minél nagyobb a váltóáram áramsűrűsége, és minél kisebb a frekvenciája. Az eltolódás első közelítésben a szinuszáram által előidézett periódikus elektródpotenciál-változás amp-

litudójának függvénye. Közelítő számításokkal igazoltuk, hogy az elektród viselkedése jól leírható egy az elektród kettős rétegének megfelelő kapacitású kondenzátorral és a vele párhuzamosan kapcsolt, a hidrogén túlfeszültségét leíró Tafel-egyenletnek<sup>2</sup> megfelelő karakterisztikájú ellenállással. Ezen modell alapján egyenletet vezettünk le<sup>3</sup> a

<sup>2</sup> J. Tafel : Z. Phys. Chem., 50. 641. 1905.

<sup>3</sup> Erdey-Grúz T., Dévay J., Horányi Gy., Vajasy I. és Mészáros L. : Magyar. Kém. Folyóirat, 67. 378. 1961.

<sup>1</sup> Erdey-Grúz T., Dévay J., Vajasy I. és Horányi Gy. : Magyar. Kém. Folyóirat, 67. 244. 1961.



periodikus túlfeszültség-változásra, amely szerint

$$\eta = a + b \ln(bC) + bB \sin \omega t - b \ln \left\{ \frac{I_0(B)}{A} + \right. \\ \left. + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k I_{2k}(B) \frac{2k \omega \sin 2k \omega t + A \cos 2k \omega t}{A^2 + (2k \omega)^2} + \right. \\ \left. + 2 \sum_{k'=1}^{\infty} (-1)^{k'+1} I_{2k'-1}(B) \cdot \right. \\ \left. \cdot \frac{A \sin(2k'-1) \omega t - (2k'-1) \omega \cos(2k'-1) \omega t}{A^2 + (2k'-1)^2 \omega^2} \right\} \quad (1)$$

ahol  $A = \frac{i_m}{Cb}$ ,  $B = \frac{i_m}{Cb \omega}$ ,  $i_m$  az egyenáramú áram-sűrűség,  $i_m$  a szinuszáram maximális áram-sűrűsége,  $C$  az elektród felületegységének kapacitása,  $\omega$  a szinuszáram körfrekvenciája ( $\omega = 2\pi f$ , ahol  $f$  a frekvencia),  $I_0(B)$ ,  $I_{2k}(B)$  és  $I_{2k'-1}(B)$  módosított elsőfajú Bessel-függvények,  $t$  az idő,  $a$  és  $b$  pedig a Tafel-egyenlet konstansai.

Az egyenlet csak közelítő érvényűnek tekinthető, mert levezetése  $C = \text{konst.}$  feltételezéssel történt, viszont a mérésekből kitűnt<sup>1</sup>, hogy  $C$  kis mértékben változik  $\eta$  függvényében. Mindazonáltal megállapítható<sup>3</sup>, hogy az (1) egyenlet a túlfeszültség időbeli periodikus változásait gyakorlatilag jól leírja.

A kapott eredményekből kiindulva megkíséreltük, hogy aszimmetrikus váltakozó árammal való polarizáció esetén a túlfeszültség időbeli középértékének a váltóáram által okozott, az egyenáramú elektrolízisnél észlelt túlfeszültséghez képest fellépő eltolódását kiszámítsuk. Az alábbiakban az erre vonatkozó vizsgálatainkat ismertetjük.

A váltóáram hatására létrejövő túlfeszültség-eltolódás meghatározásához ki kell számítanunk (1) kifejezés időbeli átlagértékét. Ez definíció szerint

$$\bar{\eta} = \frac{1}{T} \int_a^{a+T} \eta \sim dt \quad (2)$$

ahol  $a$  a tranzienst lezáró időpontja után egy tetszőleges időpont. Ehhez az (1)-ben szereplő

$$\ln \left\{ \frac{I_0(B)}{A} + \right. \\ \left. + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k I_{2k}(B) \frac{2k \omega \sin 2k \omega t + A \cos 2k \omega t}{A^2 + (2k \omega)^2} + \right. \\ \left. + 2 \sum_{k'=1}^{\infty} (-1)^{k'+1} I_{2k'-1}(B) \cdot \right. \\ \left. \cdot \frac{A \sin(2k'-1) \omega t - (2k'-1) \omega \cos(2k'-1) \omega t}{A^2 + (2k'-1)^2 \omega^2} \right\} \quad (2a)$$

kifejezést

$$D_0 + \sum_{n=1}^{\infty} D_n \sin(n \omega t + \varphi_n) \quad (2b)$$

alakú Fourier-sorba fejtjük és (1)-be helyettesítjük.

Tekintettel arra, hogy a periodikus tagok integrálja egy periódusra 0, így a helyettesítés után  $\eta$

időbeli középértékére ( $\bar{\eta}$ ) az

$$\bar{\eta} \sim a + b \ln(Cb) - bD_0 \quad (3)$$

kifejezést kapjuk.

Alakítsuk át (2a)-t a következő módon:

$$\ln \left\{ \frac{I_0(B)}{A} + \right. \\ \left. + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k I_{2k}(B) \frac{2k \omega \sin 2k \omega t + A \cos 2k \omega t}{A^2 + (2k \omega)^2} + \right. \\ \left. + 2 \sum_{k'=1}^{\infty} (-1)^{k'+1} I_{2k'-1}(B) \cdot \right. \\ \left. \cdot \frac{A \sin(2k'-1) \omega t - (2k'-1) \omega \cos(2k'-1) \omega t}{A^2 + (2k'-1)^2 \omega^2} \right\} =$$

$$= \ln \frac{I_0(B)}{A} + \ln(1+x)$$

ahol

$$x = \frac{A}{I_0(B)} \left\{ 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k I_{2k}(B)}{A^2 + (2k \omega)^2} \cdot \right. \\ \left. \cdot (2k \omega \sin 2k \omega t + A \cos 2k \omega t) + \right. \\ \left. + 2 \sum_{k'=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k'+1} I_{2k'-1}(B)}{A^2 + (2k'-1)^2 \omega^2} \cdot \right. \\ \left. \cdot [A \sin(2k'-1) \omega t - (2k'-1) \omega \cos(2k'-1) \omega t] \right\} \quad (5)$$

helyettesítéssel éltünk.

Az elvégzett számítások szerint minden esetben  $|x| < 1$  volt, tehát  $\ln(1+x)$  Taylor-sorba fejthető:

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \quad (6)$$

A (6) Taylor-sor abszolút konvergencia, tehát  $x$  értékét (5)-ből beírva, a hatványozásokat elvégezve és a sort átrendezve, valamint  $\ln \frac{I_0(B)}{A}$  értékét hozzáadva (2a) Fourier-sorát kapjuk.

Felhasználva az

$$a \sin n \omega t + \beta \cos n \omega t = \sqrt{a^2 + \beta^2} \sin(n \omega t + \varphi_n) \quad (7)$$

(ahol  $\varphi_n = \arctg \frac{\beta}{a}$ ) trigonometrikus összefüggést,  $x$  a következő alakba írható:

$$x = \frac{A}{I_0(B)} \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k d_{2k} \sin(2k \omega t + \varphi_{2k}) + \right. \\ \left. + \sum_{k'=1}^{\infty} (-1)^{k'+1} d_{2k'-1} \sin[(2k'-1) \omega t + \varphi_{2k'-1}] \right\} \quad (8)$$

ahol (7) alapján a következő jelöléseket vezettük be:

$$d_{2k} = 2 I_{2k}(B) \frac{\sqrt{A^2 + (2k \omega)^2}}{A^2 + (2k \omega)^2} + \frac{2 I_{2k}(B)}{\sqrt{A^2 + (2k \omega)^2}} \\ (k = 1, 2, 3, \dots)$$

$$d_{2k'-1} = 2 I_{2k'-1}(B) \frac{\sqrt{A^2 + (2k'-1)^2 \omega^2}}{A^2 + (2k'-1)^2 \omega^2} = \\ = \frac{2 I_{2k'-1}(B)}{\sqrt{A^2 + (2k'-1)^2 \omega^2}} \quad (k' = 1, 2, 3, \dots) \quad (9)$$



Közös jelöléssel (8) egyenlőség a következő alakba írható:

$$x = \frac{A}{I_0(B)} \sum_{n=1}^{\infty} d_n \sin(n\omega t + \varphi_n) \quad (10)$$

ahol

$$d_n = \left( \cos n \frac{\pi}{2} + \sin n \frac{\pi}{2} \right) \frac{2 I_n(B)}{\sqrt{A^2 + (n\omega)^2}} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (11)$$

A (6) összefüggés másodfokúnál magasabb tagjait elhanyagolva számítjuk ki a túlfeszültség időbeli középértékének (2a)-ból adódó részét.

$x$  kifejezését (10)-ből (6)-ba helyettesítve megfigyelhetjük, hogy a túlfeszültség időbeli középértékét leíró egyenletben szereplő konstans tag csak a négyzetes tagból adódik, tekintettel arra, hogy a szinusz függvény integrálja egy periódusra 0. (10) alapján:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{I_0(B)}{A} \right]^2 x^2 &= \left[ \sum_{n=1}^{\infty} d_n \sin(n\omega t + \varphi_n) \right]^2 = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 \sin^2(n\omega t + \varphi_n) + \\ &+ 2 \sum_{l \neq m} d_l d_m \sin(l\omega t + \varphi_l) \cdot \sin(m\omega t + \varphi_m) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 \cos 2(n\omega t + \varphi_n) + \\ &+ 2 \sum_{l \neq m} d_l d_m \sin(l\omega t + \varphi_l) \cdot \sin(m\omega t + \varphi_m) \quad (12a) \end{aligned}$$

(12a) integrálását egy periódusra elvégezve (amikor a periodikus függvények integrálja 0) a Taylor-sor  $x^2$ -es tagjából a túlfeszültség időbeli középértékében részt vevő tag

$$- \frac{1}{4} \left[ \frac{A}{I_0(B)} \right]^2 \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 \quad (12b)$$

lesz. Mivel a Taylor-sor 2-nél magasabb fokú, tagjait elhanyagoltuk, a (3)-ban szereplő  $D_0$  közelítő értéke a következő lesz:

$$D_0 \approx \ln \frac{I_0(B)}{A} - \left\{ \frac{1}{4} \left[ \frac{A}{I_0(B)} \right]^2 \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 \right\} \quad (13)$$

Végül  $D_0$  értékét (3)-ba helyettesítve, a túlfeszültség időbeli átlagértékére kapjuk:

$$\begin{aligned} \bar{\eta}_{\sim} &\approx a + b \ln(Cb) - b \ln \frac{I_0(B)}{A} + \\ &+ b \left\{ \frac{1}{4} \left( \frac{A}{I_0(B)} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 \right\} \quad (14) \end{aligned}$$

Még egyszer leszögezzük, hogy ez az összefüggés  $C = \text{konst.}$  feltételezéssel és a (6) Taylor-sor harmad- és annál magasabb fokú tagjainak elhanyagolásával adódott.

Ezek alapján az egyenáramú elektrolízis esetén észlelt túlfeszültség ( $\eta_{\sim}$ ), valamint  $\bar{\eta}_{\sim}$  különbsége adja a váltóáram által létrehozott túlfeszültség-változást:

$$\Delta \bar{\eta} \approx \bar{\eta}_{\sim} - \eta_{\sim} \quad (16)$$

Láttuk, hogy  $A = \frac{i_{\sim}}{Cb}$ , ebből  $i_{\sim}$ -t kifejezve és (14)-be helyettesítve:

$$\begin{aligned} \bar{\eta}_{\sim} &\approx a + b \ln i_{\sim} - b \ln I_0(B) + \\ &+ b \left\{ \frac{1}{4} \left( \frac{A}{I_0(B)} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 \right\} \quad (17) \end{aligned}$$

Mivel

$$\eta_{\sim} = a + b \ln i_{\sim} \quad (18)$$

tehát (16) értelmében a túlfeszültség-változásra kapjuk:

$$\Delta \bar{\eta} \approx -b \ln I_0(B) + b \left\{ \frac{1}{4} \left( \frac{A}{I_0(B)} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 \right\} \quad (19)$$

A levezetett (17), illetve (19) összefüggések alkalmazhatóságát az 1. táblázat szemlélteti néhány  $i_{\sim}$ ,  $i_m$  és  $f$  érték esetében. A kísérletileg mért és számított  $\bar{\eta}_{\sim}$ , illetve  $\Delta \bar{\eta}$  értékeket a táblázat a „mért” és „számított” megjelölésű oszlopokban tünteti fel. A számításokat néhány olyan kísérletileg meghatározott  $C$  értéknél végeztük el, amely a túlfeszültség periodikus változása folyamán előforduló néhány túlfeszültség-értékhez tartozik. A számításokor  $n = 5$  maximális értékkel dolgoztunk, azaz a (17) és (19) összefüggés utolsó tagjában szereplő szummázást az ötödik tagig végeztük el.

Láthatjuk, hogy  $\bar{\eta}_{\sim}$  és  $\Delta \bar{\eta}$  számított értékei eléggé nagymértékben függnek  $C$ -től. Mivel a túlfeszültségnek a szinuszáram hatására fellépő periodikus változása során  $C$  értéke folyamatosan változik, bizonytalan az, hogy a (17) és (19) összefüggésekben milyen  $C$  értékekkel kell számolni. Ezt a bizonytalanságot figyelembe véve a mért és számított adatok egyezése kielégítőnek mondható. Itt figyelembe kell venni azt is, hogy a számítás csak közelítő értékeket adhat a (17) és (19) levezetésnél alkalmazott egyszerűsítések: a Taylor-sor harmad- és magasabb fokú tagjainak elhanyagolása, valamint  $C = \text{konst.}$  feltételezése miatt, ezenkívül azért, mert a számolásnál  $n$  maximális értékét 5-re korlátoztuk.

Durvább közelítést is alkalmazhatunk  $\bar{\eta}_{\sim}$  és  $\Delta \bar{\eta}$  kiszámítására, ha (17) és (19)-ben az utolsó tagot elhanyagoljuk. Ekkor:

$$\bar{\eta}_{\sim} \approx a + \ln i_{\sim} - b \ln I_0(B) \quad (20)$$

és

$$\Delta \bar{\eta} \approx -b \ln I_0(B) \quad (21)$$

egyenleteket kapjuk. Az ezek segítségével kiszámolt értékeket a táblázat „durván számított” megjelölésű oszlopai tartalmazzák. Láthatjuk, hogy (20) és (21) is alkalmazható a közelítő számításokra. Az utóbbi két összefüggés azért érdemel figyelmet, mert ezeknek értelmében a túlfeszültség-változás adott  $b$  érték esetén kizárólag  $B = \frac{i_m}{Cb\omega}$  függvénye. Ebből nyilvánvalóan látszik, hogy a túlfeszültség-változás szempontjából a váltóáram által létrehozott periodikus potenciál-változások amplitúdója döntő jelentőségű. Ha ugyanis az elektród viselkedését első közelítésben csak a  $C$



I. táblázat

$i_m$ $10^{-3}$ A/cm <sup>2</sup>	$i_m$ $10^{-3}$ A/cm <sup>2</sup>	$f$ Hz	$C$ $10^{-5}$ F/cm <sup>2</sup>	$U_{\sim}$ V			$\Delta\eta$ , $10^{-3}$ V		
				mért	számított	durván számított	mért	számított	durván számított
6	14,1	1000	2,5	-1,124	-1,140	-1,131	39	23	32
			1,8		-1,123	-1,105		40	58
2	14,1	1000	2,1	-1,042	-1,064	-1,059	68	46	51
			1,7		-1,043	-1,039		67	71
0,4	14,1	1000	1,9	-0,961	-0,974	-0,974	71	58	58
			1,8		-0,969	-0,969		63	63
			1,7		-0,969	-0,968		63	64
2	14,1	500	2,4	-0,960	-1,003	-0,994	150	107	116
			1,9		-0,971	-0,957		139	153
			1,7		-0,946	-0,927		164	183
0,4	14,1	500	1,9	-0,854	-0,876	-0,875	178	156	157
			1,7		-0,851	-0,850		181	182
0,4	7,05	500	2,0	-0,968	-0,981	-0,980	64	51	52
			1,7		-0,970	-0,969		62	63

kapacitású kondenzátorral jellemezzük, akkor ezen az  $i_m$  áramerősség hatására fellépő feszültség amplitudója  $\frac{i_m}{C\omega}$  volna, vagyis  $B$ , s így (20) és (21) értelmében  $\Delta\eta$  is arányos az ily módon számított amplitudóval. Ez a körülmény a kísérleti tapasztalatokkal megegyezik<sup>1</sup>.

### Összefoglalás

Közelítő képletet vezetünk le a szinuszáram által a higany elektródon fellépő hidrogén-túlfeszültségre kifejtett hatás leírására annak alapján, hogy az elektród viselkedését egy a kettős réteg kapacitásának megfelelő kondenzátor és egy vele párhuzamosan kapcsolt, a Tafel-egyenletnek megfelelő karakterisztikájú ellenállás írja le. Az aszimmetrikus szinuszárammal való polarizáció esetén kapott periodikus túlfeszültség-ingadozás időbeli középértéke és az egyenáramú polarizáció esetében észlelt túlfeszültség közti különbség, azaz a szinuszáram hatására fellépő túlfeszültség-csökkenés mért és számított értékei megfelelő egyezést mutatnak. A túlfeszültség-változás leírására levezetett közelítő összefüggés helyességét alátámasztja az a kísérleti tény, hogy a túlfeszültség-csökkenés elsősorban a váltóáram által előidézett periodikus elektródpotenciál-változások amplitudójának függvénye.

**Die Wirkung von Sinusstrom auf Elektrodenprozesse, V. Die Berechnung der vom Wechselstrom verursachten Änderung der Wasserstoffüberspannung an einer Quecksilberkathode.**  
T. Erdey-Grúz, J. Dévay, I. Vajasy, Gy. Horányi und L. Mészáros

Es wurde eine annähernde Formel für die Wasserstoffüberspannung an einer Quecksilberkathode bei der Elektrolyse mit asymmetrischem Wechselstrom abgeleitet. Die Ableitung wurde nach dem Modell gemacht, in welchem die Elektrode durch parallel geschalteten Kondensator und Widerstand ersetzt wurde. Die Kapazität des Kondensators entspricht der Kapazität der elektrolytischen Doppelschicht und die Charakteristik des Widerstandes ist durch die Tafel'sche Gleichung gegeben. Die gemessenen und berechneten Werte der Änderung der Überspannung stimmen entsprechend überein. Die Richtigkeit der abgeleiteten Formel wird auch durch die Tat unterstützt, daß die Abnahme der Überspannung hängt in erster Annäherung von der Amplitude der durch Wechselstrom verursachten Potentialschwankungen ab.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,  
Magyar Tudományos Akadémia Elektrokémiai Kutató Csoportja.

Érkezett: 1961. III. 29.